الخواص الفيزيائية للهيدروجين الجزيئي

1. غاز عديم اللون والطعم والرائحة.

2. عديم الذوبان بالماء وهو أقل الغازات كثافة.

3. درجة غليانه -252.77 درجة مئوية ويتجمد عند -259.23 درجة مئوية.

الخواص الكيميائية للهيدروجين (الخواص الاختزالية)

يكون الهيدروجين الجزيئي عديم الفعالية أو خامل نسبياً في درجات الحرارة الاعتيادية بسبب طاقة الآصرة المرتفعة التي تكون بحدود +436 كيلوجول/مول أي تفاعل ماص للحرارة.

$$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)} \qquad \Delta H^\circ = +436\ KJ/mol$$

بينما يتحد الهيدروجين مباشرة أو بوجود عوامل مساعدة مع معظم العناصر عند درجات الحرارة العالية مكوناً مركبات معها (ما عدا الغازات النبيلة) كاختزال الهيدروجين للكثير من الأكاسيد الفلزية في درجات الحرارة العالية إلى أكاسيد أوطأ مثل:

$$Fe_2^{+3}O_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe^0 + 3H_2O$$

طرق تحضير الهيدروجين الذري

1. باستخدام أقواس كهربائية عالية الشدة ويكون الهيدروجين الذري شديد الفعالية وقصير العمر ويستخدم في عمليات اللحام حيث يعاد ارتباط الذرات على سطح الفلز مكوناً حرارة تفكك وفي نفس الوقت يمنع التأكسد.

2. بتشعيع الهيدروجين الجزيئي بالأشعة فوق البنفسجية (U.V).

$$H_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2H.$$

$H \rightarrow 2H.$ (هيدروجين ذري H

طرائق تحضير غاز الهيدروجين مختبرياً

1. من التحلل للماء كهربائياً:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

2. من إحلال بعض الفلزات محل هيدروجين الماء مثل:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

ويتفاعل البوتاسيوم مع الماء فتتولد حرارة تكفي لإشعال الهيدروجين الناتج.

ويتفاعل المغنيسيوم والخارصين والحديد مع بخار الماء محرراً الهيدروجين.

$$Mg + H_2O_{(v.)} \rightarrow MgO + H_2\uparrow$$

$$Zn + H_2O_{(v.)} \rightarrow ZnO + H_2\uparrow$$

$$3Fe + 4H_2O_{(v.)} \rightarrow Fe_3O_4 + H_2\uparrow$$

3. من إحلال الفلزات محل الهيدروجين للحوامض المخففة مثل:

$$Zn + dil.\ H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

4. من تفاعلات الفلزات الأمفوتيرية مع القلويات مثل:

$$Zn + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2\uparrow$$

(potassium zincate)

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$

(sodium aluminate)

تحضير الهيدروجين الجزيئي تجارياً

يحضر وعلى نطاق واسع من التكسير الحراري للهيدروكاربونات من إزالة أول أوكسيد الكاربون من غاز الماء وتسمى بطريقة بوش.

ولتحضير غاز الماء من إمرار بخار الماء فوق فحم الكوك المسخن إلى درجة الإحمرار كما في المعادلة الآتية:

$$\underbrace{C + H_2O_{(v.)} = CO + H_2}$$

(water gas)

ولإزالة CO من غاز الماء يضاف إلى الخليط كمية من بخار الماء بعد إمراره فوق برادة الحديد المسخن كعامل مساعد حيث يتأكسد CO إلى CO_2 كالآتي:

$$CO + H_2 + H_2O_{(v.)} \xrightarrow[\text{(كعامل مساعد)}]{\text{برادة حديد}} CO_2 + 2H_2\uparrow$$

لمعرفة الفرق بين جزيئة H_2 وجزيئة HF من حيث نوع الآصرة

تمتلك جزيئة الهيدروجين آصرة تساهمية غير مستقطبة (H–H) لكون الارتباط لنفس الذرة التي لها نفس الكهروسالبية بينما جزيئة HF تكون آصرة تساهمية مستقطبة لكون الفلور له كهروسالبية عالية مقارنة مع الهيدروجين $H^{\delta+}$ $\ddot{F}:^{\delta-}$ مع احتوائه على ثلاث مزدوجات إلكترونية وبالتالي يحدث سحب إلكتروني من قبل الفلور لذرة الهيدروجين بحيث أن إلكترون الهيدروجين يقضي معظم وقته في ذرة الفلور وبذلك فإن المركبات من نوع HX لها خواص مستقطبة بحيث تعتمد درجة الاستقطاب (القطبية) على فرق السالبية الكهربائية للهالوجين مع الهيدروجين.

خواص آصرية مميزة (فريدة) (Unique bonding features)

1. تكوين مركبات مع فلزات من النوع غير المتزن كيميائياً

(non-stoichiometric) مثل الهيدريدات البينية مع العناصر الانتقالية مثل:

$ZrH_{1.98}$ و $LaH_{2.87}$

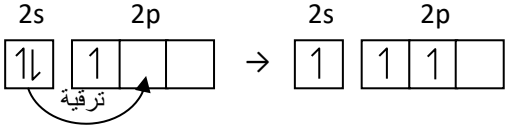
الهيدريدات البينية

يمثل الهيدروجين مكاناً بين ذرات العناصر بدون أن يغير كثيراً في المسافات بين الذرات والذي يمكن اعتبارها لمحلول بحيث يمثل الهيدروجين المذاب والعنصر الانتقالي المذيب وتستخدم مثل هذه الهيدريدات كعوامل مساعدة في بعض العمليات الصناعية.

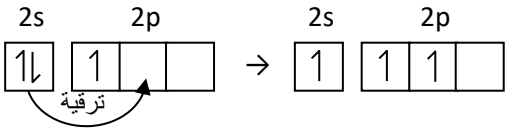
2. تكوين أواصر بمثابة جسور هيدروجينية (Hydrogen bridge bonds)

وتظهر هذه الأواصر في المركبات التي تعاني نقصاً في الإلكترونات كما في ثنائي البورين (B_2H_6)

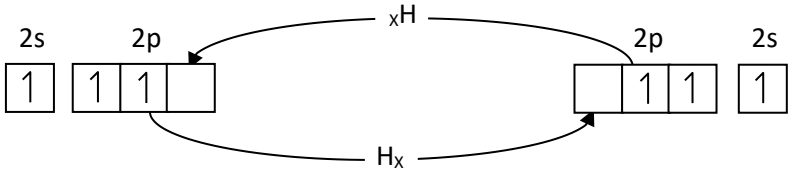
$$B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$$

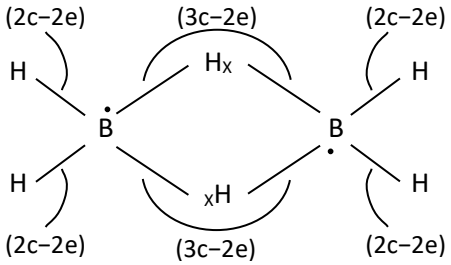


(1) $_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$



(2) $_5B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$





ورسم بهذا الشكل (الصيغة) وذلك يكون البورون ناقص إلكترونياً فتم عمل جسور هيدروجينية متكونة من ثلاث مراكز لسد النقص الإلكتروني (BHB) أي (3c–2e) (3 center–2 electron) بينما الاواصر الطرفية (BH) من نوع (2c–2e) وتكون عملية التهجين للذرة المركزية من نوع (sp^3).

3. الاواصر الهيدروجينية

وهي آصرة ضعيفة نسبياً تتكون ما بين ذرة الهيدروجين في جزيئة وذرة في جزيئة أخرى على أن تكون هذه الذرة ذات سالبية عالية ومحتوية على مزدوج إلكتروني منفرد (غير متآصر) أي يمكنها أن تسلك كقاعدة.

$$\ddot{Y} - - - - H^{\delta+} - X^{\delta-}$$

(آصرة هيدروجينية)

(H–X) واهب للبروتون بينما Y متقبلة للبروتون وذات سالبية عالية.

ويمكن أن يكون كل من P–H و S–H و B–H و H–Cl تعمل كمانح للبروتون وكذلك C–H يعمل كمانح للبروتون عندما تكون قطبية نوعاً ما من خلال ارتباط C بمجموعة ذات سالبية عالية مثل HCN أو عندما يحصل تهجين للكاربون من نوع sp مثل الاستيلين HC≡CH.

الأدلة على وجود الآصرة الهيدروجينية

1. ارتفاع درجة الغليان إذا كانت سائلة وانخفاض درجة الانصهار إذا كانت صلبة مثل NH_3 و H_2O و HF.

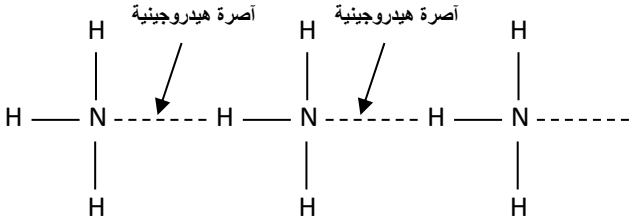
2. تكون الآصرة الهيدروجينية أقوى من قوى فاندرفال وأضعف من الآصرة الآيونية والتساهمية الاعتيادية.

3. إذا قلت المسافة بين X و Y عن 20 بيكوميتر فإن الآصرة هي هيدروجينية وليست قوى فاندرفال.

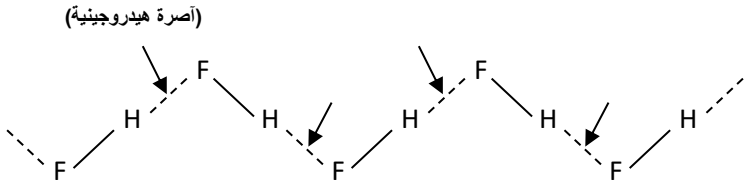
4. استخدام الطرائق الفيزيائية مثل الأشعة السينية (وهي لمعرفة مدى الاقتراب بصورة تقريبية للذرات) والحيود النيوتروني (Scattering neutron) للمواد الصلبة (الذي يعطي المواقع المضبوطة للذرات) والرنين النووي المغناطيسي (Nuclear magnetic resonance) n.m.r وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) حيث تتغير مواقع حزم الامتصاص التابعة للآصرة (X–H) عند وجود الآصرة الهيدروجينية (X–H----Y) حيث نجد أن المركبات الحاوية على مجاميع (O–H) تظهر حزمتي امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء فالأولى عند ($3300\ cm^{-1}$) والثانية عند ($3600\ cm^{-1}$) في حين نجد أن المركبات التي لا تحتوي على الآصرة الهيدروجينية تعطي حزمة واحدة عند $3300\ cm^{-1}$ فقط وبذلك تكون حزم الامتصاص عند $3600\ cm^{-1}$ مشخصة لوجود الآصرة الهيدروجينية.

أمثلة للآواصر الهيدروجينية بين التجمع الجزيئي للهيدريدات الآتية:

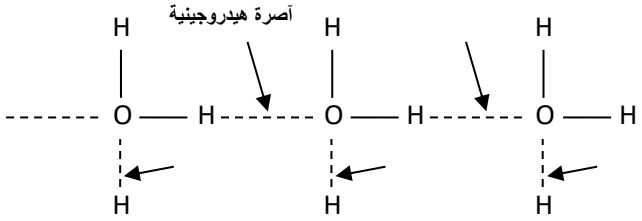
1. جزيئة الأمونيا (NH_3)



2. جزيئة فلوريد الهيدروجين (HF)

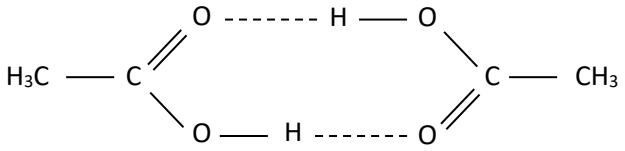


3. جزيئة الماء (H_2O)

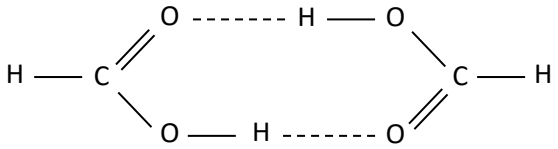


الأواصر الهيدروجينية في نفس الجزيئة

في المركبات الحاوية على مجموعة $(OH)^-$ مثل حامض الخليك وحامض الفورميك التي تتواجد بشكل دايمر في الحالة الغازية (البخارية) وفي درجات الحرارة الواطئة وكذلك في محاليل المذيبات الخاملة مثل البنزين وذلك لقابليتها على تكوين أواصر هيدروجينية مع نفسها.



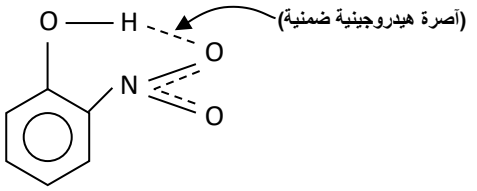
(جزيئة حامض الخليك CH_3COOH)



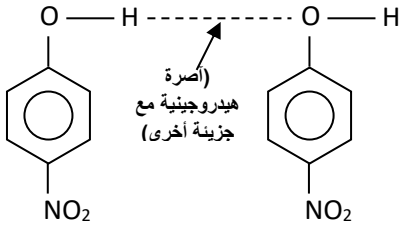
(جزيئة حامض الفورميك $HCOOH$)

وعند المقارنة بين المركبين و (paranitro phenol)

يلاحظ أن المركب أورثو يكون آصرة هيدروجينية مع نفس الجزيئة (آصرة هيدروجينية ضمنية)



بينما مع المركب بارا يكون أواصر هيدروجينية مع مركبات أخرى.



وبذلك يلاحظ أن تطاير مركب الأورثو أسرع من المركب بارا. ويكون نفس الحالة مع المركبين ortho chlorophenol و para chlorophenol.

الهيدريدات

وهي المركبات التي يكونها آيون الهيدريد السالب ($H:^-$) مع عناصر الجدول الدوري وتقسم هذه الهيدريدات إلى:

1. الهيدريدات الملحية (الهيدريدات الآيونية) (Ionic hydride)

وهي الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدريد مع الفلزات لعناصر الزمرة القلوية (IA) مثل NaH وزمرة القلوية الترابية (IIA) مثل CaH_2.

وتحضر من التفاعل المباشر بين الفلز وغاز الهيدروجين بدرجة حرارية 300-700 °م كما في المعادلة الآتية:

$$2Na + H_2 \xrightarrow{300-700\,C^\circ} 2NaH$$

من صفاتها وهي بلورات صلبة فعالة وتشتعل بالهواء تلقائياً، يكون لونها أبيض إذا كانت نقية ورمادي إذا كانت حاوية على الشوائب وكذلك لها صفات آيونية موصلة للكهربائية، وعند التحلل الكهربائي يتحلل الهيدروجين عند القطب الموجب.

2. الهيدريدات التساهمية (Covalent hydrides)

وتكون هذه الهيدريدات أكثر تساهمية مثل BeH_2 و MgH_2 و AlH_3 و BH_3. وكذلك تشمل هيدريدات العناصر الفلزية من الزمرة الرابعة والخامسة ذات طبيعة تساهمية متطايرة.

3. هيدريدات العناصر الانتقالية (The transition elements hydrides)

وتحضر من تفاعل الهيدروجين بالتسخين مع الكثير من العناصر الانتقالية وسبائكها وكذلك يكون هذا النوع من الهيدريدات معقدة حيث تتكون عند امتصاص الفلزات مثل Ti و Zr و Hf للهيدروجين محررة حرارة.

وهذا النوع من الهيدريدات مكونة هيدريدات غير متزنة كيميائياً مثل $TiH_{1.7}$ و $ZrH_{1.98}$ إضافة إلى هيدريدات V و Nb و Ta. ومن صفاتها تكون هذه الهيدريدات مواد صلبة ذات لون رمادي أسود، متوسط الثبات بالهواء ويستعمل بعضها كعوامل مختزلة مثل هيدريدات Ti و Zr.

4. هيدريدات اللانثانيدات (Lanthanides hydrides)

تحضر من تفاعل اللانثانيدات مثل La و Nd مع غاز الهيدروجين تحت ضغط وحرارة الغرفة أو أعلى قليلاً.

صفاتها: هي مواد صلبة، تتوهج بالهواء وتتفاعل بشدة بالماء وكذلك تغلب الصفة الآيونية لهذه الهيدريدات وتحتوي على آيونات (M^{+3}) وتتواجد بصورة أطوار مثل MH_2 و MH_3 وكذلك يوجد طور غير متزن كيميائياً مثل $LaH_{2.8}$ و $YbH_{2.55}$.

5. هيدريدات الأكتنيدات (Actinides hydrides)

ويكون هذا النوع من الهيدريدات مع Th وكذلك مع غيره من الأكتنيدات مكونة أنظمة معقدة مع الهيدروجين بأطوار متزنة أو غير متزنة كيميائياً مثل UH_3.