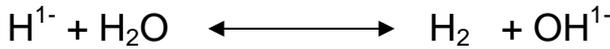


مركبات الهيدروجين :-

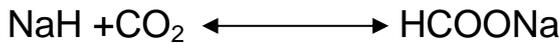
١- الهيدريدات :- يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري الا اننا لو اردنا ان نكون دقيقين لوجب ان نطلق هذا الاسم على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع العناصر الأقل كهروسالبية من الهيدروجين فقط . تقسم الهيدريدات الى ثلاث أصناف اعتماد على نوع الاصرة في كل منها .

أولا :- الهيدريدات الايونية Ionic Hydrides

تشمل الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدروجين في درجات الحرارة العالية من فلزات الزمريت (al, all) فيما عدا فلزي المغنسيوم والبرليوم تتصف هذه الهيدريدات بوجود ايون (H^{1-}) فيها ونستطيع اثبات وجوده بإجراء التحليل الكهربائي لمنصهر الهيدريد حيث يتولد غاز الهيدروجين عند الانود (القطب الموجب) يفضل استعمال LiH نظرا لان هيدريدات باقي الفلزات القلوية تكون اقل استقرار في درجات الحرارة العالية اللازمة لصهرها حيث ان الاستقرار الحراري لهذه الهيدريدات يقل تدريجيا من LiH وحتى CsH كما وان الاستقرار اهيدريدات فلزات الاتربة القلوية يتناقص تدريجيا من CaH_2 الى BaH_2 للهيدريدات الايونية الخواص المميزة للمركبات الايونية فدرجات انصهارها وجليانها عالية ومنصهراتها موصله جيدة للكهربائية كما ان الفلزات القلوية بنية بلورية تشابه بنية كلوريد الصوديوم اما هيدريدات الاتربة القلوية فبنيتها البلورية اكثر تعقيدا. تتحلل الهيدريدات الايونية مائيا مولدة الهيدروجين والهيدروكسيد



تسلك سلوك عوامل مختزله قوية في درجات الحرارة العالية فيختزل هيدريد الصوديوم مثلا أو أكسيد الحديد Fe_2O_4 الى فلز الحديد ويختزل أيضا ثاني أكسيد الكربون الى فورمات الصوديوم



تفقد الهيدريدات الايونية خواصها الاختزالية في درجة حرارة الغرفة مما يدل على التفكك الحراري للهيدريدات هو خطوة ضرورية من خطوات عملية الاختزال

ثانيا :- الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides

تكون عناصر الزمر (٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧) هيدريدات غير متبلورة يظهر العنصر في كل منها التكافؤ المميز لزمريته . وتكون غالبيتها (عدا الماء وبعض الهيدريدات الأخرى) غازية في الظروف الاعتيادية . يقل استقرار الهيدريدات ضمن الزمرة الواحدة بازدياد العدد الذري وتصبح هيدريدات العناصر الأكثر فلزية في الزمرة قليلة الاستقرار جدا الا ان هناك ادله تشير الى وجود هيدريدات مثل PbH_4 و BiH_3 .

تكون ابسط الهيدريدات المتكونة من عناصر الزمرة (٣ب) متبلورة مثل B_2H_6 و Ga_2H_4 و $(AlH_3)_n$ وتعتبر هذه الجزيئات ناقصة الكترونات وتوصف احتوائها على أوامر متعددة المركز . كما وتتكون الهيدريدات المتبلورة من قبل عناصر أخرى أيضا (من بينها العناصر الخفيفة في الزمرة ٤ب) حيث تتكون الهيدروكاربونات والسيلانات

والجرمانات ومن بينها أيضا النتروجين الذي يكون الهيدرازين H_2NNH_2 والاكسجين الذي يكون بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

تحضر الهيدريدات بطرق متعددة منها :-

أ- الاتحاد المباشر مع العناصر كما في H_2O , NH_3 , HF

ب- اختزال بعض المركبات بوجود الهيدروجين ، كما في تحضير AsH_2 , SbH_3

ج- الاختزال بواسطة التحليل الكهربائي كما في SnH_4

د- التحلل المائي لبيودات وكاربيدات الفلزات وبعض المركبات الاخرى المماثلة

هـ- اختزال الهاليدات بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم كما في تحضير SiH_4 , GaH_4 , SnH_4

ثالثا :- الهيدريدات الخالية Interstitial Hydrides

من المعروف ان الخواص المميزة لفلز البلاديوم هو امتصاصه لغاز الهيدروجين ويتم ذلك بدخول غاز الهيدروجين ضمن فجوات الشبكة البلورية للفلز وفي هذه الحالة لا يمكن اعطاء صيغة نسبية للمركب كما هو الحال في المركبات الاعتيادية فيوصف الهيدريد المتكون في حالة البلاديوم بالصيغة PdH_{6-7} ويقال عندئذ ان للهيدريد صيغة لانسبية وينطبق الشيء ذاته على جميع الهيدريدات الخالية فتعطي الصيغة التالية لهيدريد التيتانيوم TiH_{1-73} ويمكن تحضير هيدريدات هذا النوع بنسب مختلفة من الهيدروجين بواسطة تغيير الضغط ودرجة الحرارة .

تشابه الهيدريدات الخالية في خواصها الفلزات المتكونة منها فهي غير متطايرة ولها صفات فلزية بينما تكون كثافة الهيدريد اقل من كثافة الفلز نظرا لان امتصاص الهيدروجين يولد تمدد في حجم الشبكة البلورية . تكون فلزات اللانثانات الاكثر قاعدية هيدريدات خالية صغيرة نسبيا ايضا مثل LaH_{2-76} و CeH_{2-7} و PrH_{2-9} الا ان حرارة تكوين هذه الهيدريدات مقارنة لحرارة تكوين الهيدريدات الايونية ، هذا تمتلك هذه الهيدريدات كثافة اقل من كثافة فلزاتها .

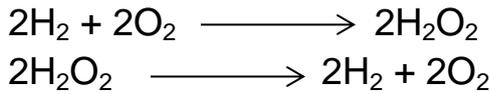
٢- اوكسيدات الهيدروجين Hydrogen Oxides

اولا:- الماء (H_2O) تتكون جزيئة الماء من اتحاد ذرتي هيدروجين بذرة اوكسجين واحدة حيث تتجه المدارات الاربعية المهجنة في ذرة الاوكسجين من نوع SP^3 الى اركان الشكل الهرمي المنتظم (Tetrahedral) حيث ان اثنان من هذه المدارات تكون مشغولة بزواج من الالكترونات المنفردة الغير متداخلة في الاواصر والاثنان الباقية مع ذرتي الهيدروجين وتكون الزاوية بين كل مدار والاخر 104.5 درجة وذلك نتيجة للتناثر الشديد بين المدارات المحتوية على الالكترونات غير المرتبطة وتلك التي تحتوي على الكترونات مرتبطة (bonding electron) . يتجمد الماء عند درجة $0^{\circ}C$ ويغلي عند $100^{\circ}C$ تحت ضغط جوي مقداره واحد جو كثافة الماء عند درجة $4^{\circ}C$ تبلغ $(1g/cm^3)$ وحرارة الانصهار الكامنة عند $0^{\circ}C$ تبلغ $80cal/g$. وبسبب وجود فرق كبير في السالبية الكهربائية بين الاوكسجين والهيدروجين فيحدث استقطاب لالكترونات الاواصر بين الذرتين في جزيئة الماء مما يؤدي الى ظهور شحنات جزئية على ذرات جزيئة الماء ، ان هذا الاستقطاب يؤدي الى ظهور ما يعرف بالأصرة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) والتي تعمل فيها ذرة الهيدروجين كقطرة بين ذرتي اوكسجين اعلى في الكثافة الالكترونية ويؤدي ذلك الشكل الى ما يسمى بالتجمع الجزيئي للماء (Molecular Association) تعتمد هذه التجمعات على درجة الحرارة وذلك لتحطم الاواصر الهيدروجينية بارتفاع درجة الحرارة وبالتالي يقل عدد الجزيئات الموجودة في هذه التجمعات وبالعكس فان انخفاض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة درجة التجمع وترتبط جزيئات اكثر بالأصرة الهيدروجينية مما يؤدي الى انخفاض في حجم الماء الجزيئي (زيادة كثافة الماء) ويستمر انخفاض حجم الماء مع انخفاض درجة الحرارة الى ان تصل الكثافة الى النهاية العظمى . ان استمرار الانخفاض في درجة الحرارة (اقل من $4^{\circ}C$) يبداء الحجم بالزيادة مرة اخرى (تقل الكثافة) وتدل هذه الزيادة في

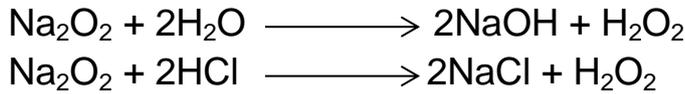
الحجم الى حدوث تغير في تركيب وترتيب الجزيئات .ومن خلال دراسة بلورات الثلج تبين ان هذه البلورات تكون مجتمعة بحيث تحاط كل ذرة اوكسجين بأربع ذرات من الهيدروجين موزعة على شكل هرمي يرتبط اثنان منها بأواصر تساهمية وترتبط الاثنان الاخرى بأواصر هيدروجينية .

يشمل هذا التركيب على فراغات كبيرة ففي درجات الحرارة المنخفضة (اقل من ٤م⁰) تتحول التجمعات الجزيئية الخطية (Linear Association) الى تجمعات هرمية (Tetrahedral) تتميز بكون حجم الجزيئي مقارنة بالتجمعات الخطية وهذا هو السبب رواء كبر كثافة الثلج بالمقارنة مع الماء السائل .

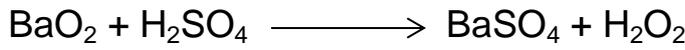
ثانيا :- فوق الاوكسيد (بيروكسيد الهيدروجين) Hydrogen Peroxide H₂O₂ اثبتت التحاليل الكمية والوصفية التي قام بها (Thenard) ان الرمز الجزيئي لبيروكسيد الهيدروجين هو H₂O₂ .
يتكون بيروكسيد الهيدروجين اثناء تفاعل الاوكسجين مع الهيدروجين لتكوين الماء ويعتقد انه يتكون اولاً ثم يتفكك معطياً الماء كما في التفاعلات



كما يحضر في المعمل من اضافة فوق اوكسيد الصوديوم الى الماء او حامض الهيدروكلوريك المخفف البارد .



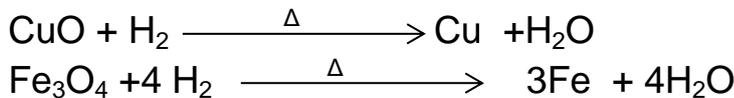
كما انه يحضر صناعياً من تفاعل اوكسيد الباريوم مع حامض الكبريتيك



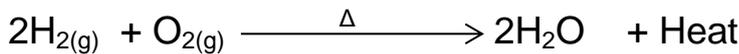
يسلك بيروكسيد الهيدروجين سلوك حامض ضعيف ويتاين بمرحلتين ويعتبر عامل مؤكسد قوي خاصة في المحاليل الحامضية ، ونظراً لعدم ثباته وتحلله الى جزيئة ماء و ذرة اوكسجين فانه يستخدم في تحضير الاوكسجين في المعامل .

تفاعلات الهيدروجين :-

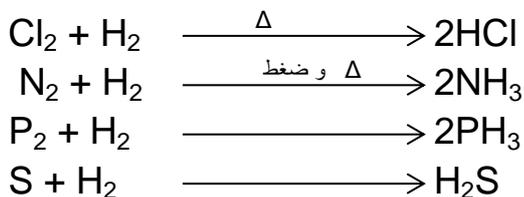
١- يتفاعل كعامل مختزل



٢- يتفاعل مع الاوكسجين

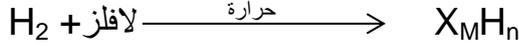


٣- يتفاعل مع اللافلزات





٥- مع اللافلزات يكون التفاعل العام كما يلي



٦- يتفاعل الهيدروجين مع العناصر الانتقالية على شكل H^{1-} (ينتج من تكسر الاصرة بين ذرتي الهيدروجين في جزيئة الهيدروجين بشكل غير متساوي H-H لينتج H^{1-} و H^{1+}).

بعض استخدامات غاز الهيدروجين

- يدخل غاز الهيدروجين في عدد كبير من الصناعات الكيميائية والنفطية، مثل صناعة الأمونيا، وعمليات تصنيع الوقود الأحفوري، وعمليات الهدرجة.
- يعتبر الهيدروجين عامل اختزال للعناصر المعدنية من خاماتها.
- يستخدم في العديد من التطبيقات الفيزيائية والهندسية؛ حيث يتم استخدامه كغاز واقٍ أثناء عملية اللحام، ويُستخدم في التبريد العميق، مثل تبريد المولدات التوربينية، وذلك بسبب لزوجته القليلة.
- يُستخدم غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين للكشف عن التسرب الدقيق الحاصل في محطات توليد الطاقة، وفي الصناعات المتعددة.

انواع الاواصر التي يكونها الهيدروجين :- تعتمد كيمياء الهيدروجين على ثلاث عمليات الكترونية

١- فقدان الكترون التكافؤ: يمكن ان تفقد ذرة الهيدروجين الكترون التكافؤ مكونة ايون الهيدروجين (H^{1+}) (البروتون) حجمة صغير جدا ($r \approx 1.5 \times 10^{-13} \text{ Cm}$) مقارنة مع الحجم الذرية مع شحنة موجبة مما يجعله ذو خاصية فريدة في التأثير على السحابة الالكترونية المحيطة بالذرات الاخرى ، لذا فهو لا يوجد بصورة مفردة دائما يتحد مع غيره من الذرات او الجزيئات .

٢- اكتساب الكترون : يمكن لذرة الهيدروجين ان تكتسب الكترون فيصبح لها الترتيب (1S^2) وتكون ايون الهيدريد (H^{1-}) حيث يوجد هذا الايون في الهيدريدات الملحية .

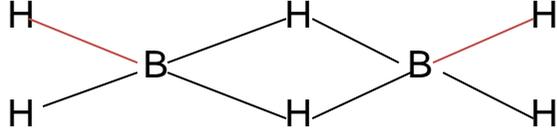
٣- تكوين اصرة تساهمية : تحتوي اغلب مركبات الهيدروجين على اصرة تساهمية ومن اهم المركبات هي مركبات الهيدروجين مع الكربون تليها مركباته مع العناصر اللافلزية او العناصر التي لها خواص فلزية ضعيفة . يؤثر الترتيب الالكتروني وعدد التناسق في الجزيئة ككل على الخواص الكيميائية ويتضح ذلك من سلوك الهيدريدات التساهمية التالية OH_2 , CH_4 , NH_3 , BH_3 , HF .

عند امتلاء اوربتالات BH_3 يكون ذلك سبب وراء وجوده بصيغة دايمر (dimer) وهو نفس السبب الذي يجعله يسلك سلوك حامض لويس ، في حين ان الميثان CH_4 الممتلئ الاوربتالات بالالكترونات التساهمية يكون متعادلا وغير فعال كيميائيا اما الامونيا التي تحتوي على زوج منفرد من الالكترونات فتعمل كقاعدة ، بينما

يسلك الماء مرة سلوك قاعدة ضعيفة ومرة اخرى سلوك حامض ضعيف ، بينما يسلك فلوريد الهيدروجين حامض قوي .

٤- خواص أصريه فريدة : ان طبيعة البروتون بشحنة نووية عارية من الاغلفة الالكترونية ادت الى اشكال مختلفة من الفعالية الكيميائية ينفرد ويختص بها الهيدروجين منها

أ- تكوين مركبات عديدة مع الفلزات وهي غالبا من النوع غير المتزن كيميائيا
ب- تكوين اواصر بمثابة جسور هيدروجينية وتتكون هذه الجسور في المركبات التي فيها نقص الكتروني



ج - الاصرة الهيدروجينية : يطلق هذا الاصطلاح على الاواصر الثانوية الضعيفة نسبيا بين الهيدروجين المرتبط بذرة عنصر ذات سالبية كهربائية عالية وبين ذرة اخرى ذات سالبية كهربائية مرتفعة ايضا وتحتوي على زوج او اكثر من الازواج المنفردة من الالكترونات التي تمكنها من ان تسلك كقاعدة . ترجع اهمية هذه الاواصر الى الاهمية القصوى لها في الماء والمحاليل المائية والمذيبات الهيدروكسيلية وبصورة عامة الفصائل التي تحتوي على (OH) لذلك فهي مهمة في الانظمة البيولوجية وخاصة الاحماض النووية .