

الفصل الثالث

الهيدروجين

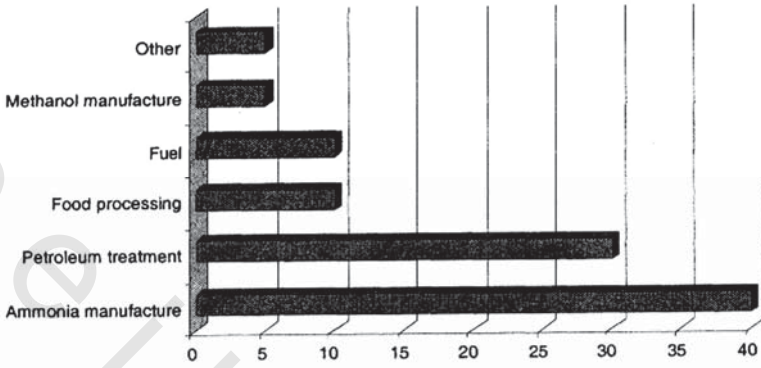
HYDROGEN

(٣, ١) العنصر

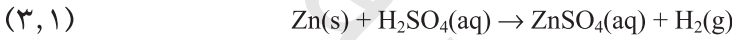
The Element

يُعد الهيدروجين أكثر العناصر وفرة في الكون، وحقاً، جميع العناصر الكيميائية الأخرى مكونة منه. وبأساليب عديدة، يُعد الهيدروجين فريداً على الرغم من أنه يصعب وجوده على الأرض كعنصر حر، وسوف تكون الحياة مستحيلة بدونها (الشكل رقم ٣, ١). ويُعد الهيدروجين فعلياً مصدراً لجميع طاقاتنا، إما مباشراً على شكل ضوء الشمس وإما غير مباشر عن طريق الوقود الحجري. بدون الهيدروجين لن نجد الماء الذي نشربه ولن تُشكّل جزيئات الحمض النووي DNA الشكل البنائي ثنائي الحلزون (اللولب) والذي يسمح بمرورنا الوراثية بأن تُنسخ لكي تنتقل إلى الأجيال المستقبلية.

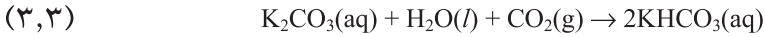
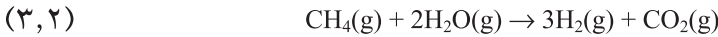
بينما تحتوي ذرات معظم العناصر على نيوترونات داخل أنويتها، فإن النظير الرئيسي للهيدروجين، ^1H ، يحتوي فقط على بروتون واحد. يتكون غاز الهيدروجين من جزيئات ثنائية الذرة، H_2 ، مع ذرات مرتبطة بواسطة رابطة تساهمية أحادية. يُحضّر الغاز تقليدياً في المختبر بإضافة فلز فعّال إلى حد ما لحمض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك المخفف (المعادلة رقم ٣, ١).



الشكل رقم (٣,١). بعض الاستخدامات الصناعية الهامة جدا للهيدروجين.



في المملكة المتحدة، يبلغ الإنتاج السنوي لغاز الهيدروجين حوالي 1×10^9 م^٣ (حوالي ١٠٠ ٠٠٠ طن). بعضها يتكون خلال "التكسير" البترولي. ويمكن الحصول على الهيدروجين أيضاً خلال تصنيع الكلور وهيدروكسيد الصوديوم عبر التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام. ومع ذلك، فإن المصدر الصناعي الرئيسي للهيدروجين في التفاعل بين الميثان والبخار عند درجة حرارة عالية وفي وجود الحفاز. ويمكن تمثيل التفاعل الكلي بالمعادلة رقم (٣,٢). يُزال ثاني أكسيد الكربون بتقنية الناتج مع كربونات البوتاسيوم (المعادلة رقم ٣,٣). بعد الاستخدام، يُعاد توليد كربونات البوتاسيوم بالتسخين مع البخار لعكس التفاعل.



(٣, ٢) المركبات الثنائية - الهيدريدات

Binary Compounds - The Hydrides

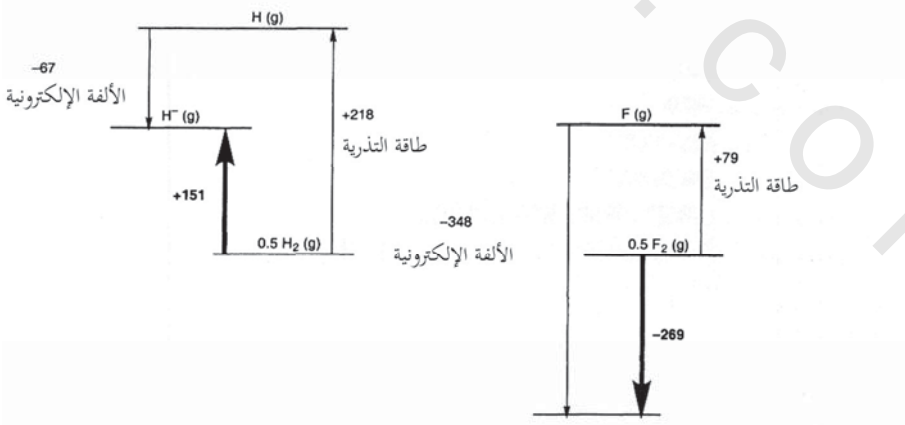
طبقاً لترتيبها الإلكتروني، كلا العنصرين من الطبقة الأولى، الهيدروجين ($1s^1$) والهيليوم ($1s^2$)، ومن عناصر القطاع-s، ولكن في أي مجموعة ينبغي وضعهما؟ على الرغم من أن الهليوم له نفس الترتيب الإلكتروني الخارجي مثل فلزات المجموعة الثانية، إلا أن هناك إحساساً عاماً لتأكيد أنه ينبغي وضعها مع الغازات الخاملة غير المتفاعلة في المجموعة الثامنة عشرة. يستطيع الهيدروجين أن يكون أيوناً موجباً مثل فلزات المجموعة الأولى، ولكن حيث إن بينه وبين تركيب الغاز الخامل إلكترونات واحداً، فإنه يستطيع أيضاً أن يكون أيوناً سالباً ورابطة تساهمية أحادية، مثل هالوجينات المجموعة السابعة عشرة. ربما يكون هناك حالة أيضاً لوضع الهيدروجين مع الكربون في المجموعة الرابعة عشرة حيث إن كلا العنصرين يحتوي على مدار خارجي نصف ممتلئ بالإلكترونات وسالبة كهربية متشابهة. لهذه الأسباب، يوضع الهيدروجين والهيليوم أحياناً في قطاع منفصل عند قمة الجدول الدوري، وليست ضمن تصنيف المجموعات العادي. يُظهر الجدول الدوري (على الغلاف الخلفي) الهيدروجين كما يُعتاد وضعه. تُظهر جداول أخرى أحياناً الهيدروجين في المجموعتين الأولى والسابعة عشرة. يُقارن الجدول رقم (٣, ١) بعض خواص الهيدروجين مع خواص عناصر المجموعة الثانية، الليثيوم والكربون والفلور.

يكون الهيدروجين مركبات مع العديد من العناصر الأخرى، ولكن خواص هذه الهيدريدات تتغير إلى حد بعيد. تتحد بعض الفلزات مباشرة عند التسخين مع النيتروجين لتعطي مركبات صلبة أيونية تحتوي على أيون الهيدريد، H^- . يوضح الشكل رقم (٣, ٢) أن تكوين أيون الهيدريد يتطلب طاقة أكثر وأقل تفضيلاً من أيون الفلوريد، F^- . ويعني ذلك أنه فقط الفلزات التي تتأين بسهولة جداً يمكنها أن تكون

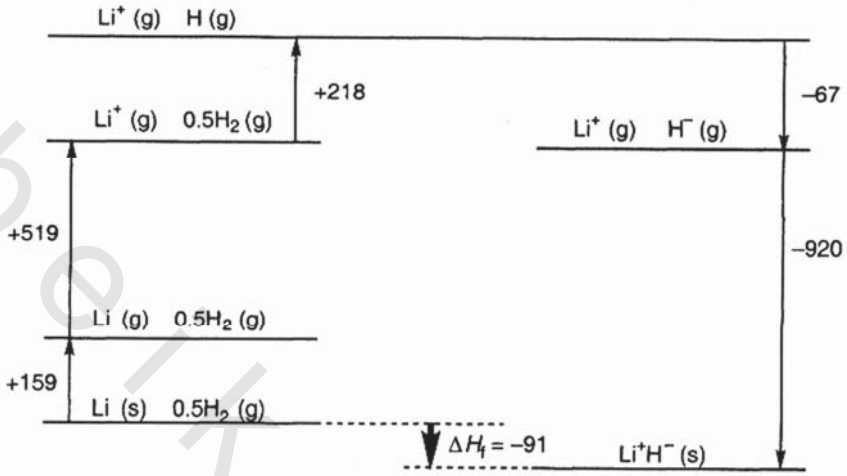
هيدريدات أيونية. وبالتالي، هذا السلوك مقيد بالفلزات الموجبة كهربياً، مثل فلزات المجموعة الأولى وناحية قاع المجموعة الثانية. بل إن الناتج يكون أكثر استقراراً من ناحية الطاقة عن العناصر المنفصلة، كما هو موضح في دورة بورن-هابر لتكوين هيدريد الليثيوم (الشكل رقم ٣، ٣).

الجدول رقم (٣، ١). مقارنة بعض خواص الهيدروجين مع الليثيوم والكربون والفلور.

الخاصية	الهيدروجين	الليثيوم	الكربون	الفلور
	(المجموعة ١)	(المجموعة ١)	(المجموعة ١٤)	(المجموعة ١٧)
الترتيب الإلكتروني	$1s^2$	$[\text{He}] 2s^1$	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
طاقة التأين الأولى/ kJ mol^{-1}	+1310	+519	+1090	+1680
الألفة الإلكترونية/ kJ mol^{-1}	-67	-52	-120	-348
السالبية الكهربائية (باولينج)	2.1	1.0	2.5	4.0
الشكل البنائي	جزيئات ثنائية الذرة	نظام تقاطعي فلزي	جزيء ضخم تساهمي	جزيئات ثنائية الذرة
طاقة التذرية/ kJ mol^{-1}	+218	+161	+715	+79

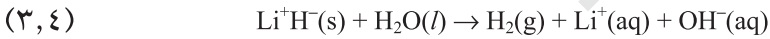


الشكل رقم (٣، ٢). طاقات تكوين H⁻(g) و F⁻(g) (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

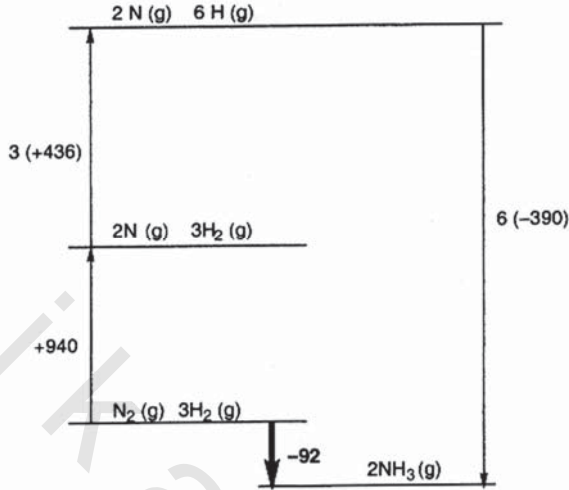


الشكل رقم (٣, ٣). دورة بورن-هابر لتكوين هيدريد الليثيوم من عناصره (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

كما هو متوقع، الهيدريدات الأيونية غير مستقرة عموماً، وتُعد مواد فعالة. جميعها يتفاعل بعنف مع الماء معطياً محلولاً قاعدياً وغاز هيدروجين (المعادلة رقم ٣, ٤).



الغالبية العظمى من الهيدريدات البسيطة تساهمية، حيث تشارك ذرة الهيدروجين بالكترون من ذرة أخرى للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للهليوم. دورة الطاقة مرسومة في الشكل رقم (٣, ٤) للنشادر، NH_3 ، مصورة عملية تكوين هيدريد تساهمي من عناصره. أصناف من الهيدريدات التساهمية البسيطة المتكونة بواسطة عناصر القطاع-p موضحة معاً مع خواصها المنتقاة في الجدول رقم (٣, ٢).



الشكل رقم (٤، ٣). تغيرات الطاقة التي يشملها تكوين النشادر، NH_3 ، من عناصرها (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

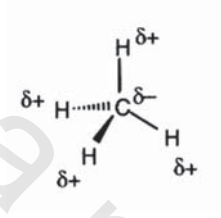
تُظهر قيم ΔH_f° أن ثبات الطاقة للهيدريدات يميل إلى الزيادة مروراً من اليسار إلى اليمين خلال الدورة، ولكن يقل عند الانتقال لأسفل أي مجموعة. السبب الرئيسي في ذلك هو التغير في قوة الرابطة X-H الموضح بأشكال المحتوى الحراري للرابطة في الجدول رقم (٢، ٣). يزداد جذب أي ذرة للزوج المشترك من الإلكترونات خلال الدورة، كما تزداد شحنة النواة ويقل نصف قطر الذرة، ولكن أسفل المجموعة، كما يزداد كلٌّ من حجم الذرة وعدد الإلكترونات المحجوبة الداخلية.

على الرغم من أن جميع الهيدريدات الموضحة في الجدول رقم (٢، ٣) موصوفة على أنها تساهمية، إلا أن الرابطة قطبية لمدى معين. وتعتمد درجة تلك القطبية على فرق السالبية الكهربية بين العنصرين المعنيين. ومع ذلك، في حالة هيدريدات المجموعة ١٤، لا ينتج عن قطبية هذه الرابطة جزيء قطبي. في حالة XH_4 رباعي السطوح، لا يوجد عزم ثنائي القطب كلي، حيث إن مركز الشحنات الموجبة δ^+ يتوافق مع مركز الشحنة δ^- ، على سبيل المثال في الميثان.

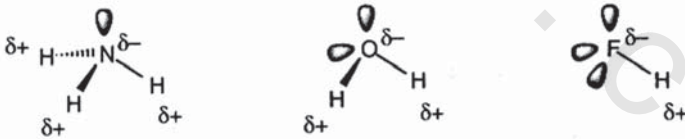
الجدول رقم (٢, ٣). بعض الهيدريدات التساهمية الشائعة للدورة الثانية. تؤكد فروق السالبة الكهربائية أن الهيدروجين أكثر سالبة من عنصر القطاع-p وأن قطبية الرابطة تكون $H^{\delta+}-X^{\delta-}$.

مجموعة ١٧	مجموعة ١٦	مجموعة ١٥	مجموعة ١٤	
HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	الدورة الثانية
-271	-286	-46	-74	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+574	+494	+431	+436	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
293	373	238	112	نقطة الغليان/K
1.78	1.24	0.84	0.35	فرق السالبة الكهربائية (باولينج)
HCl	H ₂ S	PH ₃	SiH ₄	الدورة الثالثة
-92	+20	-10	34	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+432	+364	+323	+323	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
188	213	185	161	نقطة الغليان/K
0.96	0.38	(0.01)	(0.3)	فرق السالبة الكهربائية (باولينج)
HBr	H ₂ Se	AsH ₃	GeH ₄	الدورة الرابعة
-36	+73	+66	+91	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+363	-	-	289	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
206	232	211	185	نقطة الغليان/K
0.76	0.35	(0.02)	(0.19)	فرق السالبة الكهربائية (باولينج)
HI	H ₂ Te	SbH ₃	SnH ₄	الدورة الخامسة
+26	+100	+145	+163	$\Delta H_f/kJ mol^{-1}$
+295	-	-	253	المحتوى الحراري للرابطة/ $kJ mol^{-1}$
238	269	256	221	نقطة الغليان/K
0.46	(0.1)	(0.2)	(0.24)	فرق السالبة الكهربائية (باولينج)

حيث إنه لا يوجد استقطاب ثنائي كلي، فإن القوى الوحيدة للتجاذب بين جزيئات XH_4 عبارة عن قوى فان دير فال ضعيفة نسبياً بسبب الاستقطاب الثنائي المؤقت، وحيث إن تلك القوى ناشئة عن التنافر المتبادل للسحابات الإلكترونية للجزيئات المجاورة، فإنها تزداد كلما زاد حجم الجزيء، وبالتالي مسبباً الزيادة الثابتة في نقطة غليان الهيدريدات عند المرور لأسفل المجموعة ١٤.

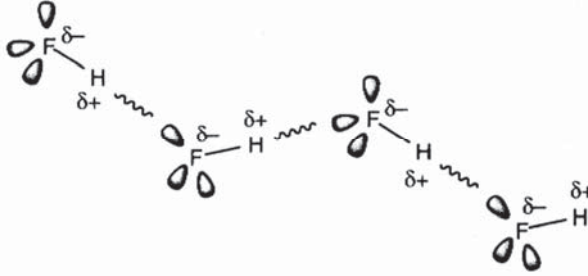


في حالة هيدريدات المجموعات ١٥، ١٦، ١٧ ينتج عن قطبية الرابطة استقطاب ثنائي جزيئي دائم (الشكل رقم ٣،٥).



الشكل رقم (٣،٥). أقطاب ثنائية دائمة في هيدريدات المجموعة الثانية.

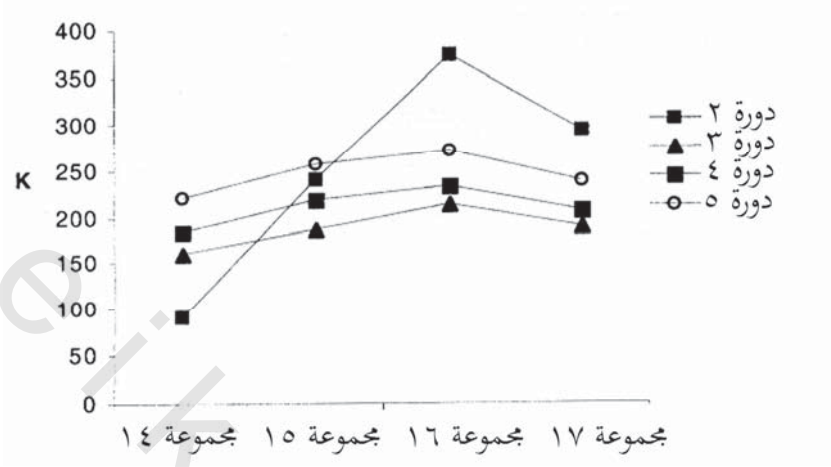
في تلك الحالات، كما أن هناك تجاذباً بسبب الأقطاب الثنائية المؤقتة، هناك تجاذب إضافي بسبب الاستقطاب الثنائي الجزيئي الدائم. سوف تجذب ذرة الهيدروجين موجبة الشحنة زوجاً منفرداً من الإلكترونات على ذرة القطاع-p للجزيء المجاور (انظر الشكل رقم ٣،٦ للموقف في فلوريد الهيدروجين).



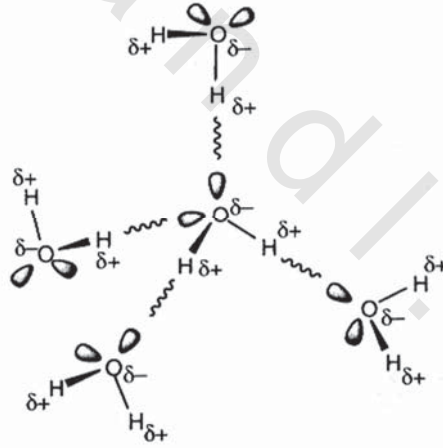
الشكل رقم (٦، ٣). الربط الهيدروجيني في فلوريد الهيدروجين.

ونتيجة للتجاذب ثنائي القطب الدائم الإضافي، في أي دورة تكون نقاط الغليان لهيدريدات المجموعات ١٥، ١٦، ١٧ أعلى منها لهيدريد المجموعة ١٤ غير القطبي. هذا التأثير أعظم في الدورة الثانية عنه في الدورات الأقل (الشكل رقم ٣،٧)، حيث إن التجاذب الناتج عن وجود الروابط N-H أو O-H أو F-H أقوى بكثير من الاستقطاب الثنائي الدائم، في هذه الحالات، يعود التأثير فقط إلى الربط الهيدروجيني *hydrogen bonding*. إجمالاً، مثل هذه "الروابط الهيدروجينية" حوالي ٥-١٠٪ من قوة الرابطة التساهمية وفي حالة الماء فإنه كافٍ لجعله سائلاً في درجة حرارة الغرفة.

نندهش من النظرة الأولى عندما نجد أن لفلوريد الهيدروجين نقطة غليان أقل من الماء، على الرغم من أنه يحتوي على رابطة H-F أكثر قطبية. بينما الروابط الهيدروجينية المنفردة في HF أقوى منها في الماء، فإن الأخير يمكن أن يكون روابط هيدروجينية أكثر. كل جزيء ماء يحتوي على ذرتين H^+ وكل $O^{\delta-}$ لديه زوجان من الإلكترونات المنفردة؛ وبالتالي يكون أربع روابط هيدروجينية مع جيرانه (الشكل رقم ٨، ٣).



الشكل رقم (٣,٧). نقطة الغليان للهيدريدات التساهمية مرسومة بواسطة الدورة.



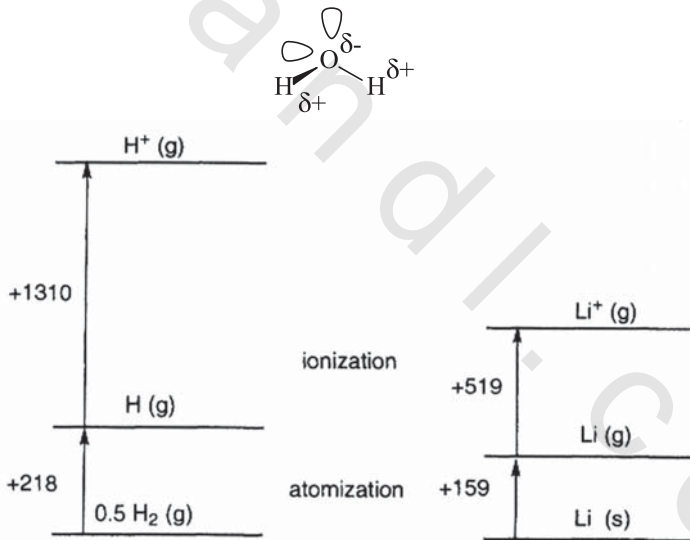
الشكل رقم (٣,٨). يستطيع الماء أن يكوّن روابط هيدروجينية مع العديد من جزيئات الماء الأخرى.

في العادة، يستطيع كلٌّ من HF و NH₃ أن يكوّن رابطتي هيدروجين مع الجزيئات المجاورة، وكما هو متوقع، ينتج عن الربط الهيدروجيني بين جزيئات NH₃ الأقل قطبية نقص في نقطة غليان النشادر عن فلوريد الهيدروجين. سوف نغطي الخواص الحمضية-القاعدية في الفقرة القادمة.

(٣,٣) أيون الهيدروجين - الأحماض والقواعد

The Hydrogen Ion - Acids and Bases

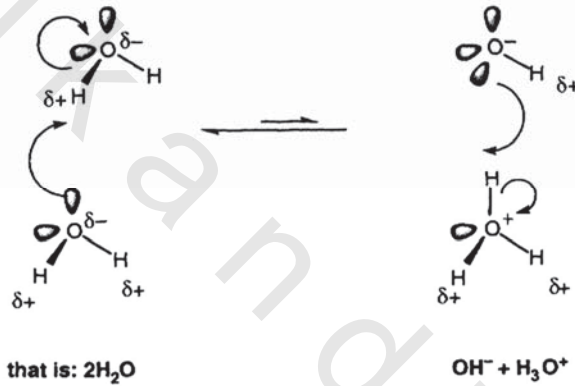
كما يتضح من الشكل رقم (٣,٩)، فإنه يأخذ أكثر من ضعف الطاقة لتكوين البروتون الحر، H^+ ، من غاز الهيدروجين عن تكوين Li^+ من الليثيوم. نتيجة لذلك، وعلى خلاف فلزات المجموعة الأولى، لا يكون الهيدروجين مركبات مثل الموجودة بشكل كاتيون بسيط. ومع ذلك، من الواضح في الفقرة الأخيرة أن ذرات الهيدروجين ترتبط تساهمياً بالذرات الأكثر سالبية كهربية مؤدية لشحنة موجبة جزئياً، على سبيل المثال في الماء.



الشكل رقم (٣,٩). طاقات تكوين $H(g)$ و $Li^+(g)$ من العناصر (جميع القيم بوحدة كيلو جول لكل مول).

تجذب ذرات $H^{\delta+}$ زوجاً منفرداً من الإلكترونات على الجزئيات المجاورة. ومع ذلك، بالإضافة إلى تكوين رابطة هيدروجينية، من الممكن للزوج المنفرد من الإلكترونات أن يكون رابطة تناسقية بالرابطة الهيدروجينية. إذا حدث ذلك، ينبغي

كسر الرابطة التساهمية الأصلية كما هو موضح في الشكل رقم (٣, ١٠). بالطبع، من الممكن لتحركات تلك الإلكترونات أن تعكس نفسها، ولكن، لمدى بسيط على الأقل، يتأين الماء ذاتياً، ويحتوي على كميات صغيرة من $\text{OH}^-(\text{aq})$ و $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. يمكن اعتبار أيون الهيدروكسونيوم، H_3O^+ ، الشكل المعقد المتكون من أيون H^+ الحر وجزيء الماء والذي يعمل كمانح للزوج الإلكتروني.



الشكل رقم (٣, ١٠). التأين الذاتي للماء.

هذا السلوك للتأين الذاتي غير مقصور على الماء، بل إنه محتمل أيضاً في فلوريد الهيدروجين والنشادر السائلة (المعادلة رقم ٣, ٥ و ٣, ٦).



عرّف برونستد ولوري Brönsted & Lowry الحمض بأنه مانح البروتون والقاعدة بأنها مستقبلة للبروتون. على هذا الأساس، يمكن النظر إلى التأين الذاتي للماء على أنه تفاعل حمض وقاعدة مع جزيء واحد من الماء يعمل كحمض والآخر كقاعدة. ثابت التوازن للتأين الذاتي مكتوب كما في المعادلة رقم (٣, ٧).

$$(٣,٧) \quad K_c = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]^2}$$

ومع ذلك ، حيث إن القليل جداً من الماء يوجد بشكل أيونات ، فإن تركيز الماء يمكن اعتباره ثابتاً. يمكن أن يُكتب الأيون H_3O^+ مثل $H^+(aq)$ (ولكن ليس H^+ تماماً). يسمح ذلك باستخدام المعادلة رقم (٣,٨) حيث يعود K_w إلى الحاصل الأيوني للماء ، كتعبير مبسّط مطبق لجميع المحاليل المائية المخففة.

$$(٣,٨) \quad K_w = [H^+(a)][OH^-(aq)]$$

مثل أي ثابت توازن ، تعتمد قيمة K_w على درجة الحرارة ، ولكن عند ٢٥°م تكون القيمة $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ (المعادلة رقم ٣,٩). في الماء النقي عند ٢٥°م ، ينبغي أن تكون تراكيز $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ متساوية (المعادلة رقم ٣,١٠) مؤدية إلى قيمة $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ بالنسبة إلى $H^+(aq)$. من الملائم استخدام التدرج اللوغاريتمي للعديد من هذه الكميات. عموماً ، لأي كمية X ، يمكن تعريف التدرج pX (المعادلة رقم ٣,١١). ويؤدي ذلك إلى تدرجات مثل pH و pOH و pK_w (المعادلة رقم ٣,١٢ و ٣,١٣ و ٣,١٤). للماء النقي عند ٢٥°م فإن $pH = pOH = 7$ و $pK_w = 14$.

$$(٣,٩) \quad K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = [H^+(aq)][OH^-(aq)]^2 = [H^+(aq)]^2$$

$$(٣,١٠) \quad \text{So } \sqrt{K_w} = [H^+(aq)] = [OH^-(aq)] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

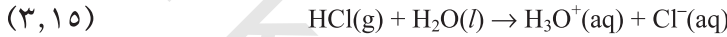
$$(٣,١١) \quad pX = -\log_{10} X$$

$$(٣,١٢) \quad pH = -\log_{10} [H^+(aq)]$$

$$(٣,١٣) \quad pOH = -\log_{10} [OH^-(aq)]$$

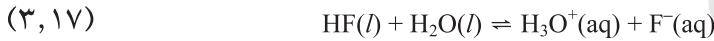
$$(٣,١٤) \quad pK_w = -\log_{10} K_w$$

الماء النقي *pure* متعادل، بغض النظر عن درجة الحرارة، حيث إن التركيزين $[H^+(aq)]$ و $[OH^-(aq)]$ متساويان. ومع ذلك، حينما يُثبت K_w بواسطة درجة الحرارة فإن الجزئين $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ في محلول مائي يمكن أن يكونا مختلفين تماماً. أي محلول فيه $[H^+(aq)] > [OH^-(aq)]$ يكون حمضياً، بينما في المحلول القاعدي $[H^+(aq)] < [OH^-(aq)]$ يذوب كلوريد الهيدروجين في الماء معطياً محلولاً حمضياً بسبب تفاعله مع الماء (المعادلة رقم ٣، ١٥، أو المعادلة رقم ٣، ١٦ الأكثر بساطة).



يعمل HCl كحمض برونستد-لوري يمنح H^+ إلى H_2O الذي يعمل كقاعدة برونستد-لوري. ونتيجة لذلك يرتفع $[H^+(aq)]$ بينما ينخفض $[OH^-]$ للمحافظة على قيمة K_w . ويُعد حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً، حيث إنه عند التوازن يتأين كله فعلياً ليمنح البروتونات.

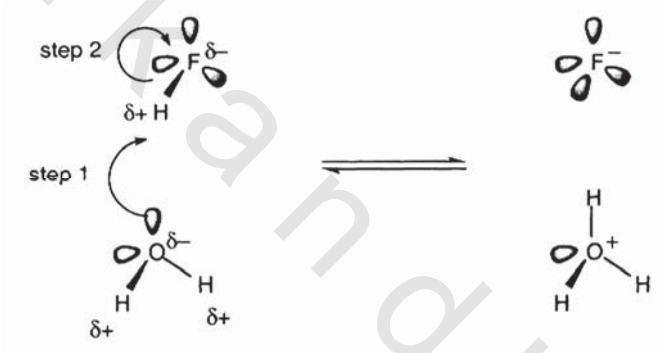
يتفكك فلوريد الهيدروجين أيضاً في الماء، ولكنه يعطي محلولاً أقل حمضية (المعادلة رقم ٣، ١٧، أو المعادلة رقم ٣، ١٨ الأكثر بساطة).



المدى الذي يعمل عنده HF كمانح للبروتون، أي قوة الحمض، يعطى بقيمة ثابت تفكك الحمض، K_a (المعادلة رقم ٣، ١٩).

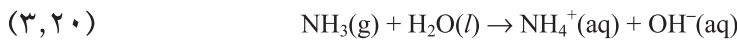
$$(٣, ١٩) \quad K_a = \frac{[H^+(aq)][F^-(aq)]}{[HF(aq)]^2}$$

ميكانيكية أي من هذه التفاعلات موضحة في الشكل رقم (٣،١١)، وتتضمن الخطوة الأولى تكوين رابطة تناسقية، حيث إن الشحنة δ^+ على ذرة الهيدروجين في HF أكبر، فإن ذلك لا يفسر لماذا HCl حمض أقوى. ومع ذلك، تتضمن الخطوة الثانية تكسير الرابطة التساهمية في جزيء هاليد الهيدروجين. قيم طاقة الرابطة معطاة في الجدول رقم (٣،٢) موضحة أن الرابطة H-Cl أضعف من الرابطة H-F ويفسر ذلك لماذا يتأين الأول بسهولة أكثر في المحلول المائي.



الشكل رقم (٣،١١). تفاعل فلوريد الهيدروجين في الماء.

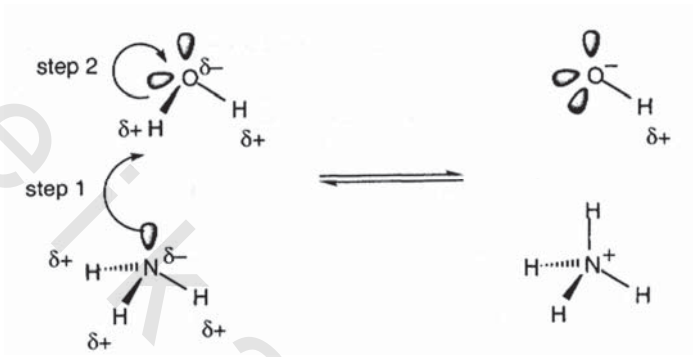
تذوب النشادر في الماء لتعطي محلولاً قاعدياً (المعادلة رقم ٣،٢٠، أو المعادلة رقم ٣،٢١ الأكثر بساطة).



النشادر مانح فقير للبروتون عن الماء؛ ولهذا يعمل في هذه الحالة كقاعدة برونستد-لوري. قوة النشادر كقاعدة، بمدى قبوله للبروتونات من الماء، وتعطى بثابت تفكك القاعدة K_b dissociation constant (المعادلة رقم ٣،٢٢). ميكانيكية تفاعل النشادر مع الماء موضحة في الشكل رقم (٣،١٢).

(٣, ٢٢)

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)][OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]}$$



الشكل رقم (٣, ١٢). تفاعل النشادر مع الماء.

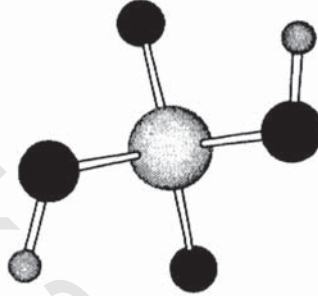
الفوسفين، PH₃، له شكل بنائي مشابه للنشادر NH₃، ولكن ليس له خاصية قاعدية فعلياً. لا يكون ذلك بسبب الخطوة الثانية (الشكل رقم ٣, ١٢) والتي تتشابه في هذه الحالة. ومع ذلك، تتطلب الخطوة الأولى منح زوج من الإلكترونات المنفردة من هيدريد المجموعة ١٥ إلى ذرة الهيدروجين على جزيء الماء. يوضح الجدول رقم (٣, ٢) أن السالبية الكهربية للفسفور والهيدروجين نفسها تماماً، ولهذا فإن ذرات الفسفور في PH₃ لها شحنة جزئية مهملة؛ ولهذا لا تستطيع أن تمنح الزوج المنفرد من الإلكترونات إلى جزيء الماء.

(٣, ٤) حمض الكبريتيك

Sulphuric Acid

ربما يُعد حمض الكبريتيك H₂SO₄ (الشكل رقم ٣, ١٣) المادة الكيميائية الصناعية الأكثر أهمية. إنه يُصنَّع بكميات ضخمة حول العالم. ففي عام ١٩٨٠م، صنَّع حوالي ٥ ميجا طن سنوياً من حمض الكبريتيك في المملكة المتحدة وحوالي

ثمانية أضعاف هذه الكمية في الولايات المتحدة الأمريكية. صُنِعَ في أوروبا في القرن السادس عشر.



الشكل رقم (١٣، ٣). الشكل البنائي لحمض الكبريتيك في الطور الغازي.

حمض الكبريتيك اللامائي سائل زيتي القوام وكثيف ولزج. إنه يتحول إلى الحالة الصلبة عند حوالي ١١ م°. إنه يمتزج مع الماء وعملية تذيوبه في الماء طاردة جداً للحرارة. إضافة الحمض إلى الماء أمر خطير، حيث إن التصاعد السريع للحرارة ينتج عنه ترشيش (طرطشة). عندما يكون من الضروري مزج حمض الكبريتيك مع الماء، ينبغي أن يُضاف الحمض إلى الماء بعناية ومع التقليب.

يُعد الحمض اللامائي موصلاً كهربياً؛ وهذا بسبب تأينه ذاتياً* (المعادلة رقم (٣، ٢٣).

(٣، ٢٣)



ثابت التآين الذاتي المعطى بواسطة $[\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-]$ عند ٢٥ م° حوالي 3×10^{-4} ، والذي يمكن مقارنته مع القيمة المكافئة 10^{-14} للماء.

* يسمى الأنيون HSO_4^- بأيون ثاني كبريتات أو كبريتات هيدروجينية.

يذوب العديد من الفلزات في حمض الكبريتيك ؛ ولهذا فإن إضافة الحديد لحمض الكبريتيك (معروف أساساً بزيت الزاج) ينتج عنه كبريتات الحديد الثنائي، $FeSO_4$. أيون الكبريتات، SO_4^{2-} ، رباعي السطوح. إضافة وجوده على شكل رباعي السطوح، فإنه يرتبط بفلزات القطاع d-كليجانداً أحادي السن أو ثنائي السن (الفصل السادس).

المسارات الحديثة إلى حمض الكبريتيك كبيرة عبر ثاني أكسيد الكبريت، SO_2 ، ويتم ذلك بالتحكم في أكسدة الكبريت أو بتحميمص معادن الكبريتيد. الأكسدة التالية لثاني أكسيد الكبريت في وجود حفاز تنتج ثالث أكسيد الكبريت، SO_3 ، والذي يتفاعل مع الماء تحت ظروف محكمة ليكون حمض الكبريتيك. العملية الإجمالية لإنتاج حمض الكبريتيك طاردة جداً للحرارة والاستخدام الفعّال للطاقة المتصاعدة هام للاحتفاظ بتكلفة الحمض منخفضة. ليس هناك أي عملية بكفاءة ١٠٠٪ على الإطلاق، وسوف يهرب بعض SO_2 من المصنع. تُحدّ التحكّيمات البيئية من هروبه ولكن تنطلق كميات معتبرة من SO_2 إلى الغلاف الجوي. هناك مصادر أخرى عديدة لثاني أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي، وخصوصاً محطات القوى التي تعمل بالفحم والزيت المحترق، ومصافي الزيوت ومصاهر معدن النحاس. يدمر ثاني أكسيد الكبريت في الغلاف الجوي الحياة النباتية عند تراكيز منخفضة جداً (١-٢ جزء من المليون^٥) عن المستويات المسموح بها في الغلاف الجوي، وهو أحد أهم أسباب الأمطار الحمضية.

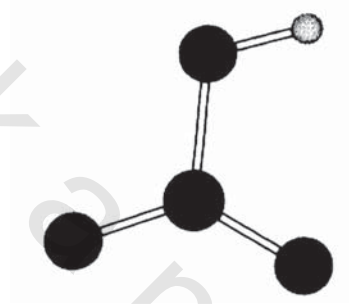
(٣,٥) حمض النيتريك

Nitric Acid

يُصنّع حمض النيتريك، HNO_3 بتوسع (الشكل رقم ٣,١٤) بواسطة الأكسدة المحفزة للشاد. تحت هذه الظروف يتكون أكسيد النيتروجين NO وتتأكسد بالتالي إلى

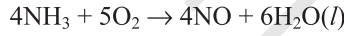
^٥ جزء من المليون (ppm) par per million.

ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 قبل معاملة NO_2 الناتج مع الماء لتكوين حمض النيتريك (المعادلة رقم ٣,٢٤ و ٣,٢٥ و ٣,٢٦). يتحول حمض النيتريك إلى اللون البني عندما يستمر راكداً؛ وذلك بسبب تفككه في ضوء النهار، وتكوين NO_2 (المعادلة رقم ٣,٢٧). يتأين حمض النيتريك ذاتياً بسرعة جداً (المعادلة رقم ٣,٢٨) لتكوين النترات.

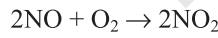


الشكل رقم (٣,١٤). الشكل البنائي لحمض النيتريك في الطور الغازي.

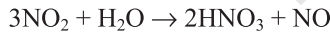
(٣,٢٤)



(٣,٢٥)



(٣,٢٦)



(٣,٢٧)



(٣,٢٨)

