

STRUKTURY I REAKTYWNOŚĆ DROBIN JEDNOPIERWIASTKOWYCH

2.1. Drobiny jednordzeniowe

2.1.1. Drobiny jednordzeniowe pierwiastków bloku *s*

Najprostszymi drobinami jednopierwiastkowymi są drobiny jednordzeniowe. Przedstawiają one sobą układy rdzeni atomowych z elektronami walencyjnymi, a w granicznym przypadku nagie rdzenie atomowe. Drobiny o zerowym bilansie ładunku, rdzeń-elektrony walencyjne, są zdolne do tworzenia układów makroskopowych bez udziału innych drobin, jak to ma miejsce w przypadku helu i neonowców. Drobiny naładowane zaś, stanowią niezależne elementy soli tworzonych przez nie z udziałem odpowiednich przeciwjonów kationowych lub anionowych, jak np. chlorków czy soli sodu.

Różnorodność i budowa elektronowa drobin jednordzeniowych jest uwarunkowana strukturą walencyjną tworzącego je pierwiastka, a więc jego przynależnością do określonego bloku – *s*, *sp*, *dsp*, *fdsp*.

Dziedzina jednordzeniowych drobin bloku *s*, składającego się z dwóch pierwiastków, sprowadza się jedynie do dwóch rodzajów drobin o identycznej strukturze elektronowej $1s^2$ – elektroobojętnych atomów helu He^0 , tworzących makroukłady gazowego helu, oraz anionów wodorkowych H^- , wchodzących w skład soli, którymi są jonowe wodorki metali. Rozkład gęstości elektronowej wokół jąder wodoru i helu w drobinach He^0 i H^- ma kształt kulisty. Dwudodatni ładunek jądra atomowego oraz wysoka symetria, przy mini-

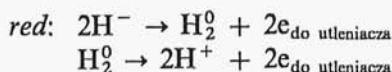
malnej odkształcalności, bezpośrednio położonych przy jądrze elektronów $1s$ sprawiają, że atomy helu tworzą gazowe układy makroskopowe o nikłych oddziaływaniach skupiających. Są one najbliższe, w danych warunkach, modelowi gazu doskonałego o najniższej temperaturze skraplania wynoszącej, przy zwykłym ciśnieniu, zaledwie 4K.

Znaczna przewaga ładunku ujemnego nad mniejszym o połowę ładunkiem jądra sprawia, że przy tej samej strukturze $1s^2$, aniony wodorkowe H^- są bez porównania łatwiej odkształcalne od atomów He^0 . Jako niezależne elementy struktury soli mogą one występować jedynie z przeciwjonami o małych ładunkach dodatnich i znacznym promieniu, słabo oddziaływającymi na elektrony powłoki $1s^2$ anionu wodorkowego. Silniejsze oddziaływanie kationów na elektrony $1s^2$ anionu H^- prowadzi do powstania wiązania kowalencyjnego i do zaniku drobiny jednordzeniowej.

Układy bezelektronowe tych pierwiastków nie występują jako samodzielne drobin w związkach chemicznych. Ich wybitna zdolność do wiązania elektronów powoduje, że rdzenie H^+ i He^{2+} mogą zaistnieć jedynie wówczas, gdy są odpowiednio przyspieszone w akceleratorach lub tworzą się w wyniku rozpadu niestabilnych jąder atomowych pierwiastków. Z chwilą wyhamowania wiążą one natychmiast elektrony z otoczenia, w którym się znalazły. Heliony He^{2+} przekształcają się wówczas w tworząc fazę gazową, stabilne atomy He^0 . Wodór natomiast, nie napotykając, z reguły, dostępnych elektronów walencyjnych słabo związanych z jedno- czy dwudodatnimi rdzeniami (z którymi mógłby utworzyć jonowy wodorek zawierający niezależne aniony H^-), wnika w orbitale walencyjne drobin anionowych, przez co powstają wodorowe drobin dwupierwiastkowe, jak np. OH^- , H_2O i H_3O^+ . Należy jednak podkreślić, że kationy wodorowe, nie występujące w stanie niezwiązany w strukturach chemicznych, pojawiają się jako cząstki przenoszone w reakcjach, jak np. w reakcji między gazowym amoniakiem i chlorowodorem: $NH_3 + HCl \rightarrow (NH_4^+ + Cl^-)$.

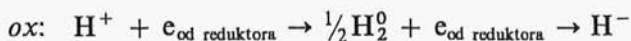
Warunkiem istnienia stabilnych drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku s jest zatem wypełnienie powłoki $1s$ dwoma elektronami, umożliwiające łączenie się drobin ze sobą w bardziej złożone układy. Przekształcenia drobin jednordzeniowych pierwiastków bloku s w układach chemicznych sprowadzają się do reakcji z elektronami.

Trwale drobiny He^0 nie biorą udziału w procesach chemicznych. Ze względu na najwyższe z możliwych pierwsze energie jonizacji tych atomów, nie mogą one być donorami elektronów. Wiązanie zaś dalszych elektronów uniemożliwia im wypełnienie stanów walencyjnych $1s$ dwoma elektronami. Izoelektronowe z nimi drobiny H^- są już dość silnymi reduktorami

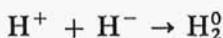


Powstające drobiny dwurdzeniowe H_2^0 opuszczają układ w postaci gazowej, a kationy wodorowe, produkty następnego etapu reakcji, zostają związane przez elektrony sfer walencyjnych bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku sp .

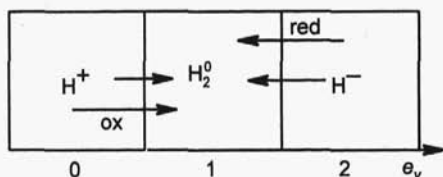
Pojawiające się jako elementy mechanizmów reakcji kationy wodorowe H^+ są zdolne do wiązania elektronów i mogą brać udział w reakcjach chemicznych jako utleniacze



Szczególnym przypadkiem reakcji jednordzeniowych drobin wodoru jest *synproporcjonacja* H^+ i H^- prowadząca do wolnego wodoru H_2^0

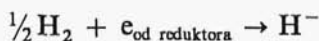


Przekształcenia jednordzeniowych drobin wodoru przedstawiono na rys. 17.



Rys. 17. Przekształcenia jednordzeniowych drobin wodoru

Drobiny jednordzeniowe wodoru można uzyskać z dwurdzeniowych drobin H_2^0 w reakcji z reduktorem – donorem elektronów



W reakcji z utleniaczem – akceptorem elektronów – otrzymuje się kation wodorowy lokujący się w walencyjnych sferach elektronowych innych pierwiastków A



2.1.2. Drobiny jednordzeniowe pierwiastków bloku *sp*

Różnice w budowie zewnętrznej powłoki rdzeni pierwiastków bloku *sp* skłaniają do wyróżnienia wśród nich trzech typów:

- pierwiastków o rdzeniach dwuelektronowych K^2 (${}_3\text{Li}$ – ${}_{10}\text{Ne}$),
- pierwiastków o ośmioelektronowej skrajnej powłoce elektronowej rdzenia L^8 (${}_{11}\text{Na}$ – ${}_{18}\text{Ar}$),
- pierwiastków o osiemnastoelektronowej skrajnej powłoce rdzenia: M^{18} (${}_{30}\text{Zn}$ – ${}_{36}\text{Kr}$), N^{18} (${}_{48}\text{Cd}$ – ${}_{54}\text{Xe}$) i O^{18} (${}_{80}\text{Hg}$ – ${}_{86}\text{Rn}$) – rys. 18.

Okres n_r	Ładunek rdzeni Q_r							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	<u>Li</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
2	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
3		<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>
4		<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>
5		<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>

Rys. 18. Podział pierwiastków bloku *sp* wg budowy elektronowej zewnętrznej powłoki rdzeni; A – rdzenie o dwuelektronowej powłoce, *A* – rdzenie z ośmioelektronową skrajną powłoką, *A* – rdzenie z osiemnastoelektronową skrajną powłoką

Oddziaływanie rdzeni pierwiastków o budowie K^2 na elektrony jest na tyle silne, że w związkach chemicznych, nawet litu i berylu, o jedno- i dwudodatnich ładunkach rdzeni, nie zawsze można mówić o istnieniu niezależnych kationów Li^+ i Be^{2+} .

Halogenki litu w fazie gazowej występują w postaci polimerycznej $(\text{LiX})_n$, gdzie $n = 2, 3, 4$, tworząc płaskie struktury pierścieniowe. Trudno rozpuszczalny fluorok litu rozтворя się dopiero w ciekłym fluorowodorze z utworzeniem fluorowodorku LiHF_2 . Tlenek litu reaguje z tlenkiem potasu z utworzeniem soli KLiO , w której występuje warstwowa podsieć anionowa LiO^- z kationami litu o płaskim trójkątnym otoczeniu anionami tlenkowymi. Te i inne fakty doświadczone świadczą o większym udziale wiązania kowalencyjnego pomiędzy kationami Li^+ a przeciwjonami anionowymi w solach. Dopiero w układach ze złożonymi przeciwjonami anionowymi, jak