

cząstek o dużej energii – strumieni protonów H^+ , deuteronów D^+ lub helionów (cząstek α) – He^{2+} . Energie wiązania elektronów przez jądra wodoru i helu, które wyrażają elektroujemność tych pierwiastków, podano w tabl. 11.

3.1.2. Wodór

Metoda orbitali molekularnych pozwala w formalny sposób przedstawić możliwości tworzenia drobin jednopierwiastkowych wodoru.



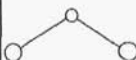
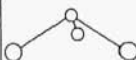
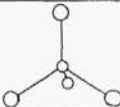
Tablica 12
Drobiny wodoru

Liczba e	0	1	2	3	4
Orbitale drobinowe	δ_b^0, δ_a^0	δ_b^1, δ_a^0	δ_b^2, δ_a^0	δ_b^2, δ_a^1	δ_b^2, δ_a^2
Drobina	$2H^+$	H_2^+	H_2^0	H_2^-	$2H^-$
Odległość H-H [pm]		106	75		
Energia wiązań [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]		255	436		

Wodór tworzy dwie stabilne drobiny H^- i H_2 oraz krótko żyjące, identyfikowane w ekstremalnych warunkach, drobiny – H_2^+ i H_3^+ . Powszechnie znana drobina wodoru, kation wodorowy H^+ , pojawiający się jako element przenoszony w reakcjach chemicznych, jest niezdolny jako kation do odrębnego istnienia w strukturach chemicznych. Istnienie drobin H_2^- nie zostało dotychczas stwierdzone. Trwale i ważne z chemicznego punktu widzenia drobiny wodoru, tj. H^+ , H_2 i H^- , możemy ująć za pomocą klasyfikacji morfologicznej, zestawiając je w funkcji liczby e_v

H^+	H_2	H^-	\rightarrow
0	1	2	e_v

Kationy wodorowe, zapisywane w równaniach reakcji chemicznych w postaci H^+ , jako drobiny bezelektronowe o niezwykle małych rozmiarach ($\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ pm), mają szczególną i niepowtarzalną zdolność penetracji w obszary elektronów walencyjnych drobin innych pierwiastków. Lokują się one w dwuelektronowych orbitalach, powodując daleko idącą ich deformację. Na rysunku 80

X^{q-8}	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	
XH^{q-8+1}	(CH^{3-})	NH^{-} 98pm	OH^{-} 93,1pm	HF^0 93,2pm	
XH_2^{q-8+2}	(CH_2^{2-})	NH_2^{-} 104pm 104,5°	H_2O 97,3pm 103,8°	H_2F^{+}	
XH_3^{q-8+3}	(CH_3^{-})	NH_3^0 105,5 119,7°	H_3O^{+} 96,5pm 117,2°		
XH_4^{q-8+4}	CH_4 109,5°	NH_4^{+} 97,6pm 109,5°			

Rys. 80. Wodorowe drobiny pierwiastków I okresu (q — ładunek rdzeni)

przedstawiono ciąg drobin z wodorem wywodzących się z ośmioelektronowych anionów tworzonych przez pierwiastki pierwszego okresu rdzeniowego.

Pełne obsadzenie wszystkich orbitali sp^3 kationami wodorowymi, jakie ma miejsce w NH_4^{+} , prowadzi do symetrycznego rozkładu sfery elektronowej i kationów H^{+} , analogicznie do rozkładu orbitali sp^3 w wyjściowym anionie N^{3-} . Niepełne natomiast obsadzenie kationami H^{+} , prowadzi do odchyleń od czworościennej symetrii, wyrażające się zmniejszeniem kątów między wiązaniami w stosunku do $109^{\circ} 27'$ (rys. 80). Wyjaśnienie tego wymaga znalezienia sił powodujących skupianie się kationów H^{+} , rozmieszczonych w orbitalach pierwiastka centralnego. Niewątpliwie występuje tu znaczne prawdopodobieństwo napotkania elektronów między kationami wodorowymi, które mogą oddziaływać na nie skupiająco, w odróżnieniu od sytuacji wolnych orbitali walencyjnych.

Bezelektronowe kationy wodorowe wykazują znaczną ruchliwość i mogą przeskakiwać między orbitalami danej drobiny, jak i między orbitalami różnych drobin. Ruch ten jest w pełni chaotyczny. Czas przebywania kationu H^{+} w konkretnym orbitalu, określane jako

czas relaksacji, może być wyznaczony i wynosi on np. dla drobin wody około 10^{-13} s.

Bezelektronowość kationów H^+ i ich ruchliwość w sferach walencyjnych może powodować wystąpienie oddziaływań międzdrobinowych określanych mianem *wiązania wodorowego*. Polega ono w zasadzie na lokalizacji kationów H^+ w układzie dwóch orbitali walencyjnych należących do dwóch łączących się drobin. Wiązanie stanowi zatem układ dwóch par elektronowych (najczęściej pochodzących od dwóch różnych drobin) i kationu H^+ i jest często określane jako *trójcentryczne-czteroelektronowe*. Wiazania wodorowe są słabsze od wiązań kowalencyjnych – dla porównania, energia wiązania w cząsteczce H_2 wynosi 436 kJ/mol, a najbardziej typowe wiązania wodorowe mają energie od kilku do kilkudziesięciu kJ/mol (tabl. 13).

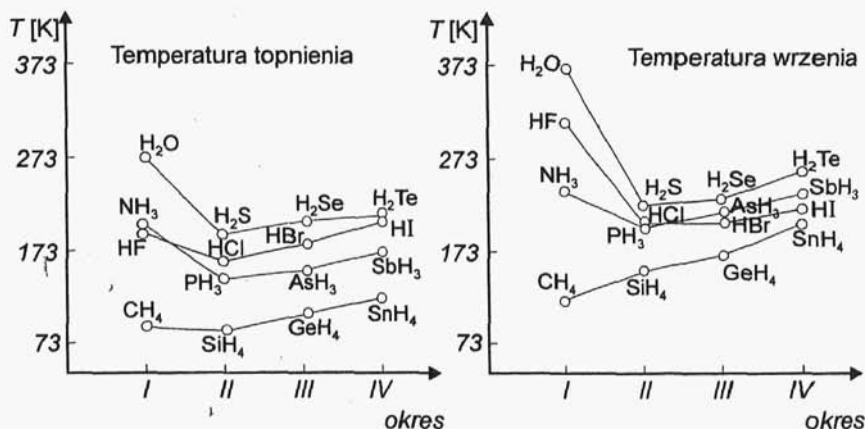
Tablica 13

Energie wiązań wodorowych

Wiązanie wodorowe	Energia wiązania [kJ · mol ⁻¹]	Wiązanie wodorowe	Energia wiązania [kJ · mol ⁻¹]
$H_2OH^+ \dots OH_2$	151	$HOH \dots OH_2$	22
$HOH \dots F^-$	98	$MeOH \dots OHMe$	19
$HCO_2H \dots OCHOH$	59	$H_2NH \dots NH_3$	17
$HCONH_2 \dots OCHNH_2$	59	$NCH \dots NCH$	16
$FH \dots FH$	29	$HSH \dots SH_2$	7

Wiązanie wodorowe jest wiązaniem krótkiego zasięgu i występuje głównie w układach skondensowanych, ciekłych oraz stałych; jest ono przyczyną łączenia się drobin w układy wielodrobinowe – wyspowe, łańcuchowe, warstwowe i przestrzenne.

Szczególnie wyraźne są efekty wynikające z obecności wiązań wodorowych w układach zawierających drobinę wodorową najbardziej elektroujemnych pierwiastków I okresu rdzeniowego, których rdzenie zawierają jedynie dwa elektrony przesłaniające ładunek jądra. Wyraźny jest wpływ wiązania wodorowego na temperaturę topnienia i wrzenia oraz ciepła topnienia i parowania połączeń wodorowych, takich jak HF , H_2O i NH_3 w porównaniu z ich analogami położonymi dalej w układzie okresowym (rys. 81).



Rys. 81. Wpływ wiązania wodorowego na temperatury topnienia i wrzenia wodor-
ków

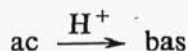
Kationy wodorowe w postaci swych połączeń z elektroobojętnymi cząsteczkami polarnych związków: H_2F^+ , H_3O^+ czy NH_4^+ , stanowią podstawę rozpuszczalnikowej definicji kwasów i zasad dla reakcji przebiegających odpowiednio w roztworach HF , H_2O i NH_3 . Kwas jest tu definiowany jako związek będący donorem kationów wodorowych do drobin rozpuszczalnika



W reakcjach „bezroztwarzalnikowych” kwasem jest donor kationów H^+ do zasady, określanej jako akceptor H^+

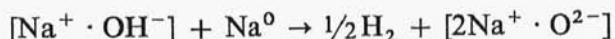
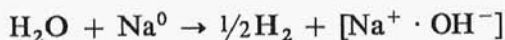
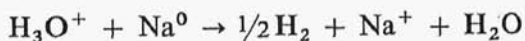


Ogólnie w definicjach kwasów i zasad przeniesienie kationów H^+ od kwasu do zasady stanowi jeden z istotnych przypadków reakcji kwasowo-zasadowej

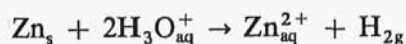


Kationy wodorowe H^+ , ukryte w parach elektronowych silniej elektrojemnych pierwiastków, mogą w reakcjach chemicznych brać udział również jako akceptory elektronów (utleniacze), nadając cechy utleniacza całej drobinie. Aktywne metale, np. sód, wypierają

wodór zarówno z kationów oksoniowych H_3O^+ , elektroobojętnych cząsteczek wody H_2O , jak i anionów wodorotlenowych OH^-



Metale o mniejszej aktywności reagują w roztworach wodnych dopiero przy znacznym stężeniu jonów oksoniowych (w środowisku kwaśnym)



a tzw. metale szlachetne, np. miedź, srebro czy złoto, nie są utleniane przez kationy oksoniowe.

Drugą, rzeczywiście już niezależnie istniejącą w związkach chemicznych, drobiną tworzoną przez wodór, jest anion wodorkowy H^- , z całkowicie wypełnionymi stanami walencyjnymi 1s. Dwa elektrony w anionie wodorkowym są związane z jądrem wodoru niezbyt silnie, nie tyle ze względu na ich odległość od jądra, ile ze względu na dwukrotną przewagę ładunku ujemnego sfery walencyjnej nad jednododatnim ładunkiem jądra. Stąd też aniony H^- , które tworzą makroskopowe układy chemiczne z przeciwjonami kationowymi (tzw. wodorki jonowe), mogą współistnieć jedynie z kationami o niskich właściwościach elektronoakceptorowych, do których należą przede wszystkim kationy pierwiastków I grupy układu okresowego. W miarę wzrostu elektroujemności przeciwjonu kationowego, maleje udział wiązania jonowego na korzyść pojawiającej się więzi kowalencyjnej, dzięki czemu aniony H^- zaczynają pełnić funkcję ligandów otaczających wytwarzające się centrum koordynacji, np. w BeH_2 , B_2H_6 , AlH_3 czy SiH_4 . Przy dalszym wzroście elektroujemności pierwiastka stanowiącego centrum koordynacji, elektrony ligandów wodorkowych zostają silniej związane przez centrum koordynacji niż przez jądro wodoru i tracą charakter ligandów wiążących swoje elektrony walencyjne silniej niż centrum koordynacji. Prowadzi to do przekształcenia się drobin w układ – centrum koordynacji z przynależnymi do niego elektronami walencyjnymi, wśród których są zlokalizowane kationy wodorowe H^+ . Dochodzi zatem do zmiany polaryzacji w drobinie od wodoru ujemnego do

wodoru dodatniego. Zmiana kierunku polaryzacji dwuelektronowych wiązań w elektroobojętnych wodorkach pierwiastków bloku *sp* następuje w I okresie przy przejściu od $\text{CH}_4(\text{H}^+)$ do $\text{B}_2\text{H}_6(\text{H}^-)$, w II okresie zaś od $\text{PH}_3(\text{H}^+)$ do $\text{SiH}_4(\text{H}^-)$.

Do jednopierwiastkowych drobin jednordzeniowych wodoru należą więc jedynie aniony wodorkowe, występujące w wodorkach o budowie jonowej. W wodorkach MH z kationami I grupy, aniony wodorkowe H^- mają regularne otoczenie ośmiościenne (struktury typu NaCl), a odległości M-H wynoszą odpowiednio: 204 pm w LiH, 244 pm w NaH, 298 pm w RbH i 319 pm w CsH. W wodorkach MH_2 z kationami wapniowców, połowa anionów H^- ma zdeformowane otoczenie czworościenne, a połowa, również zdeformowane, otoczenie w kształcie piramidy o podstawie kwadratowej. Odległości H-M są krótsze w otoczeniu czworościennym niż piramidalnym i wynoszą dla obu grup anionów odpowiednio

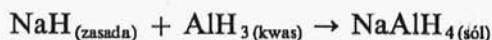
– w BaH_2 , dla $lk_{\text{H}} = 4$ od 257 do 270 pm i dla $lk_{\text{H}} = 5$ od 283 do 298 pm,

– w SrH_2 , dla $lk_{\text{H}} = 4$ od 243 do 248 pm i dla $lk_{\text{H}} = 5$ od 258 do 281 pm,

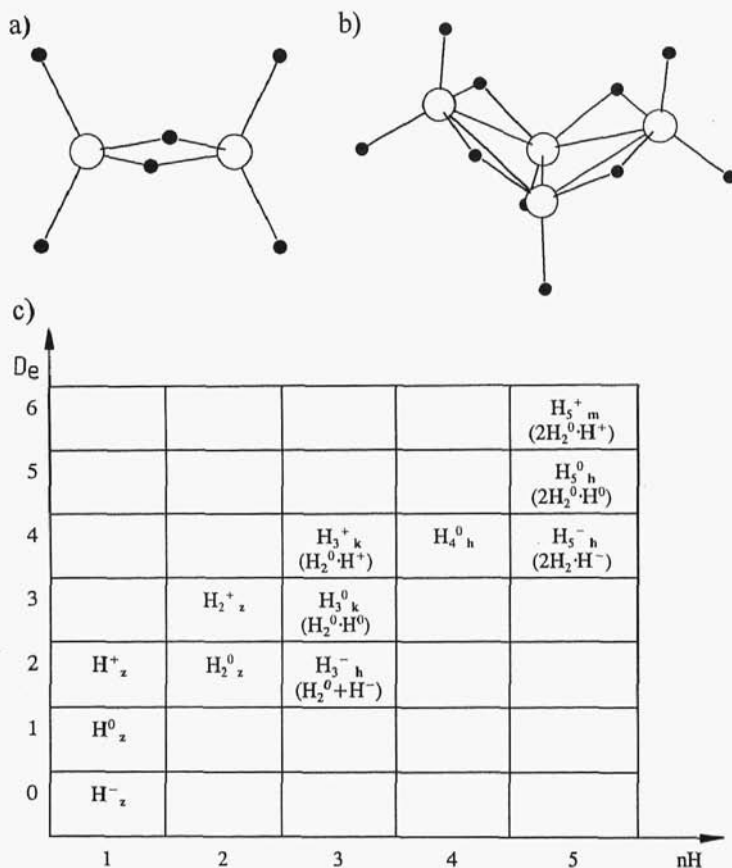
– w CaH_2 , dla $lk_{\text{H}} = 4$ od 231 do 232 pm i dla $lk_{\text{H}} = 5$ od 232 do 285 pm.

Ligandy wodorkowe H^- , w wodorkach lub drobinach wodorowych bardziej elektroujemnych pierwiastków (np. boru czy glinu), tworzą interesujące układy wiązań zwane *wiązaniami dwuelektronowymi-trójdcentrycznymi* ($2e3c$), w których ligand H^- pełni rolę mostka wiążącego dwa rdzenie pierwiastka centralnego. Tego typu wiązania występują najczęściej w borowodorach i anionach borowodorowych (np. w B_2H_6 czy B_4H_{10}), w których obok wiązań dwuelektronowych σ , występują wiązania dwuelektronowe-trójdcentryczne (rys. 82a,b).

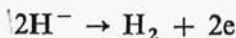
Zgodnie z jednolitą definicją kwasów i zasad, utleniaczy i reduktorów, jonowe wodorki mogą być zasadami (donorami anionów H^-) w reakcjach z wodorkami o większym udziale wiązania kowalencyjnego jako kwasami (akceptorami anionów H^-)



Inną możliwością wchodzenia anionów H^- w reakcje jest ich oddziaływanie jako reduktorów (donorów elektronów)



Rys. 82. Drobin wodoru z wiązaniami dwuelektrownymi – trójcentrycznymi: a) B_2H_6 , b) B_4H_{10} oraz c) klasyfikacja złożonych drobin wodoru

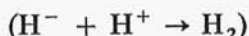


Szczególnymi przypadkami takiej reakcji są – rozkład termiczny wodorków, np.:



oraz synproporcjonacja red-ox z ukrytymi w sferach walencyjnych kationami wodorowymi H^+





prowadząca do wydzielenia dwurdzeniowych elektroobojętnych drobin H_2 , mogących samodzielnie tworzyć makroskopowy układ związku jednopierwiastkowego, jakim jest *dwuwodór*.

W odróżnieniu od naładowanych drobin wodoru – H^{+} i H^{-} , które tworzą układy z innymi pierwiastkami albo jako kowalennie związane ligandy, albo jako niezależne aniony soli, drobiny H_2 mogą samodzielnie tworzyć układ makroskopowy w postaci związku jednopierwiastkowego o określonych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Właściwości fizyczne i fizykochemiczne dwuwodoru, z uwzględnieniem jego izotopów i wynikających stąd różnic, zestawiono w tabl. 14.

Tablica 14

Właściwości fizykochemiczne dwuwodoru (* z uwzględnieniem składu izotopowego)

Drobina		H_2^*	D_2	T_2	HD
Właściwości					
Topnienie	temp. [K]	13,96	18,73	20,62	16,60
	ΔH^0 [kJ·mol ⁻¹]	0,117	0,197	0,250	0,159
Wrzenie	temp. [K]	20,39	23,67	25,04	22,13
	ΔH^0 [kJ·mol ⁻¹]	0,904	1,226	1,393	1,075
Parametry krytyczne	$T_{kryt.}$ [K]	33,19	38,35	40,6 _{obl.}	35,91
	$P_{kryt.}$ [MPa]	1,31	1,66	1,83 _{obl.}	1,48
Ciepło dysocjacji X_2 na atomy w 298 K [kJ·mol ⁻¹]		435,88	443,35	446,9	439,3
Gęstość	gaz w 273 K [g·dm ⁻³]	0,08987			
	ciecz w 20 K [g·cm ⁻³]	0,0708			
	stały w 11 K [g·cm ⁻³]	0,0760			
Przenikalność magnetyczna [m ³ ·kg ⁻¹]		$-2,50 \cdot 10^{-8}$			
Ciepło właściwe [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		28,82			
Entropia (gaz. H_2) [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]		130,7			
Przewodnictwo cieplne w 300 K [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]		0,181			

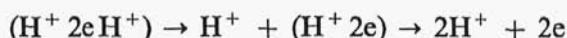
Cząsteczki dwuwodoru (H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT i DT) występują w dwóch odmianach izomerycznych – tzw. *orto*- i *parawodor*. Izomeria ta jest związana z ukierunkowaniem spinów jądrowych dwóch jąder w cząsteczkach wodoru. Spiny jądrowe są ustawione równolegle w ortowodorze, antyrównolegle zaś w parawodorze. Przemiana jednej odmiany w drugą jest wolna i wymaga użycia katalizatorów (Pd , Pt , Fe_2O_3 i in.). W określonych temperaturach dwuwodor jest równowagową mieszaniną obu odmian, wynikającą z naturalnego składu izotopowego wodoru. Dla takiego składu podaje się wszystkie właściwości fizyczne i fizykochemiczne dwuwodoru. Dla H_2 z jądrami protonowymi, parawodor ma niższą energię i ten stan jest uprzywilejowany w niskich temperaturach, tak więc w pobliżu 0 K składa się w 100% z parawodoru. W miarę wzrostu temperatury wzrasta udział ortowodoru aż do ustalenia się w temperaturze około 20°C równowagi na poziomie 75% odmiany orto i 25% odmiany para. Odmianą deuteru stabilniejszą w niskich temperaturach jest odmiana orto i w takiej postaci występuje D_2 w temp. 0 K, w wyższych temperaturach zwiększa się udział odmiany para, osiągając w temp. 25°C skład – 66,6% formy orto i 33,4% para. Równowagi pomiędzy odmianami trytu T_2 są podobne jak H_2 .

Trwałe, mające wysoką energię wiązania, pozbawione trwałego momentu dipolowego i słabo polaryzowalne cząsteczki H_2 , tworzą w zwykłej temperaturze układ gazowy, który ulega kondensacji do fazy ciekłej w temp. 20,39 K, a zestaleniu w temp. 13,96 K (są to najniższe temperatury topnienia i wrzenia spośród związków chemicznych zbudowanych z dwurdzeniowych drobin). H_2 krystalizuje w układzie heksagonalnym ($P6_3/mmc$), z parametrami komórki elementarnej wynoszącymi w temp. 4,5 K: $a = 377,6$ pm, $c = 616,2$ pm, rotacja cząsteczek H_2 w układzie utrzymuje się prawdopodobnie aż do temp. 0 K.

Znaczne zainteresowanie związane z budową Wszechświata składającego się głównie z wodoru wzbudzają przekształcenia dwuwodoru w ekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury.

W wysokich temperaturach (rzędu 10^4 K) drobin H_2 tworzą plazmę składającą się początkowo z jednoprotonowych (jednodeuteronowych) nuklidów i elektronów oraz powstających z nich, przy udziale nierozłożonych drobin H_2 , różnych krótkotrwałych połączeń, a w wyższych temperaturach już tylko jąder wodoru i elektronów.

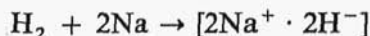
Wysokie ciśnienie, zgodnie z od dawna przedstawianymi obliczeniami, powinno prowadzić do przekształcenia się fazy molekularnej dwuwodoru w fazę metaliczną. B. Baranowski [10] zebrał dane pozwalające na postawienie hipotezy o etapowym przebiegu metalizacji polegającym na kolejnym wyzwalaniu się jąder wodoru z układu dwuelektronowego wiązania σ_b



Etap pośredni stanowi tu faza nazywana przez Baranowskiego *wodorkiem wodoru*.

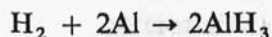
W układach kosmicznych wodór występuje w warunkach albo bardzo niskich, albo bardzo wysokich temperatur i ciśnień. W rozważaniach uwzględnia się obok znanych drobin również i postulowane hipotetycznie. Wszystkie drobinny zestawiono w ujęciu klasyfikacyjnym w układzie osi liczby rdzeni wodoru w drobinach i osi deficytu elektronowego w stosunku do drobin H^- na rys. 82a. Trwałe i od dawna znane drobinny oznaczono literą – z, odkryte w kosmosie literą – k, a postulowane literą – h. Sensacją było odkrycie obecności drobin H_3^+ w widmie podczerwonym południowego bieguna Jowisza. Osobnym zagadnieniem jest problem istnienia różnicy między stanem metalicznym a plazmowym wodoru w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury.

Właściwości chemiczne dwuwodoru są obojętne, w przeciwieństwie do właściwości chemicznych H^+ i H^- . Cząsteczki H_2 w reakcjach chemicznych mogą wiązać elektrony, czyli wykazywać cechy utleniaczy (ox)

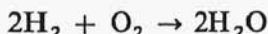


jak też mogą być donorami elektronów, czyli wykazywać cechy reduktorów (red).

Jeśli utworzone w akcie ox aniony wodorkowe zostają połączone wiązaniem kowalencyjnym jako ligandy, to wiązaniu elektronów towarzyszy sprzężony z nim akt donacji ligandów anionowych H^- i dwuwodór reaguje jak reagent *oxbas*.



Powstające w akcie red kationy H^+ są zawsze wiązane w parach elektronowych produktów i dlatego procesowi red towarzyszy zawsze akt ac w sprzężonym procesie redac



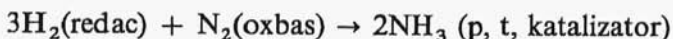
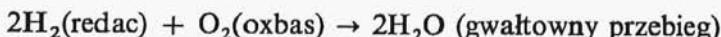
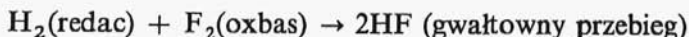
Cząsteczki H_2 w zwykłych warunkach ciśnienia i temperatury nie są reaktywne, wchodzi w reakcje dopiero w podwyższonych temperaturach lub po zainicjowaniu procesu. Znacznie bardziej reaktywny jest wodór atomowy. Rozbicie cząsteczek H_2 na atomy jest trudne; wymaga dostarczenia dużej ilości energii (436 kJ/mol), ogrzanie dwuwodoru do temp. 2000 K powoduje dysocjację zaledwie w 0,081%, do 3000 K w 7,85%, dopiero w 5000 K dysocjacja osiąga 95,5%.

Znacznie bardziej reaktywny od dwuwodoru, który w roztworach wodnych odznacza się znaczną biernością, jest tzw. wodór *in statu nascendi*, tworzący się w reakcji pomiędzy fazami metalicznymi i kationami wodorowymi H^+ związanymi w drobinach wody, bądź w kationach oksoniowych H_3O^+ . Reakcje z wodorem cząsteczkowym ułatwiają również różnego rodzaju katalizatory (fazy metaliczne, tlenki metali), aktywujące niereaktywne cząsteczki H_2 i ułatwiające przebieg reakcji.

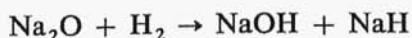
Cechy utleniające, na ogół w podwyższonych temperaturach, H_2 wykazuje w reakcjach z fazami metalicznymi pierwiastków o najmniejszej elektroujemności (Li-Cs, Ca-Ba). W podwyższonych temperaturach cząsteczki H_2 wiążą swobodne elektrony na orbitale σ_a , przekształcając się w aniony wodorkowe H^- związane wiązaniem jonowym w tworzącym się wówczas jonowym wodorku



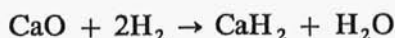
Cechy redukująco-kwasowe wykazują drobinę H_2 w reakcjach ze związkami jednopierwiastkowymi pierwiastków bloku *sp* o większej elektroujemności (VII grupa – fluorowce, VI grupa – tlen, siarka, V grupa – azot), np.:



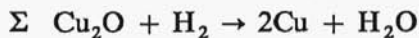
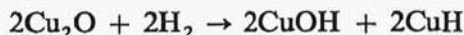
W reakcjach tlenków metali z dwuwodorem można wyróżnić trzy grupy reakcji ze względu na tworzące się produkty. W reakcji z silnie zasadowymi tlenkami cząsteczki H_2 ulegają jedynie dysproporcjonacji red-ox, aniony tlenkowe wiążą kation wodorowy z cząsteczki H_2 , tworzy się wówczas anion wodorkowy H^- , a produktami tej reakcji są – wodorotlenek i wodorek, np.:



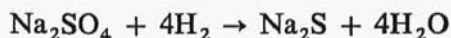
Na ogół w wyższej temperaturze dochodzi do reakcji odwrotnej (synproporcjonacji wodoru) z utworzeniem z powrotem tlenku. Tlenki o słabszych właściwościach zasadowych reagują z H_2 tworząc wodorki, np.:



Reakcja z dwuwodorem prawdopodobnie przebiega przez etap dysproporcjonacji, jak w poprzednim przypadku, jednak ze względu na odwodnienie wodorotlenku w temperaturze reakcji do tlenku, produktem końcowym jest wodorek. Wreszcie duża grupa tlenków, głównie pierwiastków bloku *dsp*, w wyniku reakcji z wodorem redukuje się do faz metalicznych. Również i w tym przypadku można założyć, że początkowym etapem jest dysproporcjonacja dwuwodoru, zarówno zaś wodorotlenek, jak i wodorek są w temperaturze reakcji niestabilne, utworzone aniony OH^- dysproporcjonują z utworzeniem H_2O i O^{2-} , aniony H^- redukują kationy do fazy metalicznej



Dwuwodór jest również reagentem redac w reakcjach z tlenkami i solami tlenowymi pierwiastków bloku *sp*, np.:



jak również w szeregu reakcji uwodornienia w syntezie związków organicznych (najczęściej z użyciem odpowiednich katalizatorów), np. z tlenku węgla(II) i dwuwodoru (tzw. gazu syntezowego) otrzymuje się różnorodne związki organiczne.