

ВСИЧКО ЗА
КАНДИДАТ-СТУДЕНТИТЕ
ПО

ХИМИЯ

за специалности
медицина
стоматология
фармация

H_2O

H

CO_2

CH_4

Пламен Пейков
Людмила Михова

Александър Златков
Кирил Атанасов

ВСИЧКО ЗА
КАНДИДАТ-СТУДЕНТИТЕ
ПО
ХИМИЯ

за специалности
медицина
стоматология
фармация

ПРОСВЕТА
София

СЪДЪРЖАНИЕ

СТРОЕЖ НА АТОМА /5	
ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА НА	
ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ /17	
ХИМИЧНА ВРЪЗКА /25	
КОМПЛЕКСНИ СЪЕДИНЕНИЯ /51	
ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ. ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА И	
СЪЕДИНЕНИЯТА ИМ /55	
ТЕРМОХИМИЯ /84	
ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ /90	
СКОРОСТ НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ /100	
СОРБЦИЯ /111	
КАТАЛИЗА /116	
ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ /123	
ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ. ИСТИНСКИ РАЗТВОРИ /130	
РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ /145	
КОЛОИДНО-ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ /169	
ТЕОРИЯ ЗА СТРОЕЖА НА ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ. СТРУКТУРНА	
ТЕОРИЯ /180	
АЛКАНИ /190	
ЦИКЛОАЛКАНИ /200	
АЛКЕНИ /202	
АЛКАДИЕНИ /212	
АЛКИНИ /214	
АРЕНИ /221	
ХАЛОГЕНОПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ /233	
ХИДРОКСИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ /240	
АМИНИ /255	
КАРБОНИЛНИ ПРОИЗВОДНИ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИТЕ. АЛДЕХИДИ	
И КЕТОНИ /267	
КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ. ПРОИЗВОДНИ НА КАРБОКСИЛНИТЕ	
КИСЕЛИНИ /278	
АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ /301	
БЕЛТЪЦИ /307	
ВЪГЛЕХИДРАТИ /310	

Уважаеми кандидат-студенти,

С това помагало ще направите първата стъпка към осъществяване на една ваша мечта – да станете лекар, стоматолог, фармацевт или химик.

Акцент при написването на темите са изпитните програми по химия и опазване на околната среда на медицинските университети в София, Варна, Пловдив и Плевен. При разработването им са взети предвид изискванията към кандидат-студентите и особеностите на изпитите на всяко от висшите медицински училища. Някои от темите, като например „Комплексни съединения“, „Сорбция“, „Циклоалкани“, „Диени“ и др., са заложили имплицитно в конспектите, поради което те също са намерили място в помагалото (отпечатани с по-малък шрифт).

Теоретичните въпроси от изпитните програми по химия и опазване на околната среда на медицинските университети се препокриват с кандидатстудентските програми на висшите училища, в които се изучават и химически специалности, което прави помагалото широкоспектрно.

„Всичко за кандидат-студентите по химия за специалностите медицина, стоматология, фармация“ се разглежда и като продължение на „Всичко за матурата по химия и опазване на околната среда“. С настоящото помагало ще усвоите по-голямата част от знанията, уменията и компетентностите, заложили в документите на МОМН за профилирана подготовка (ПП) по химия и опазване на околната среда. Ето защо то може да се използва и от учениците в гимназиалния етап, които изучават химия като профилиращ предмет или проявяват интерес към природните науки.

Сигурни сме, че упоритата и системна подготовка с помагалото ще ви донесе желанния резултат на приемните изпити! Успех!

Авторите

СТРОЕЖ НА АТОМА

Атомът е сложна частица, изградена от атомно ядро и електронна обвивка.

АТОМНО ЯДРО

Гравивните частици на атомното ядро се наричат нуклони или нуклеони. В атомното ядро се съдържат два вида гравивни частици:

Протони – материални частици с относителна маса приблизително единица (1,007 27 u) и носители на един положителен заряд. Броят на протоните определя порядния номер (Z) на елемента в периодичната система.

брой $p^+ = Z$

Неутрони – материални частици с относителна маса приблизително единица (1,008 66 u). Не притежават заряд.

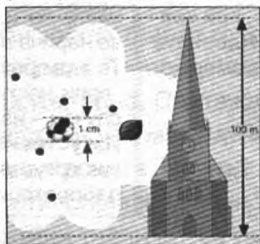
Химичният елемент е съвкупност от атоми с еднакъв брой протони в ядрата.

Атомното ядро се характеризира с:

- Размери** – около 100 000 пъти по-малко е от размерите на атома. Радиусът на атома е от порядъка на 10^{-10} cm, а на ядрото – 10^{-15} cm.
- Маса** – в него е съсредоточена почти цялата маса на атома.
- Плътност** – огромна, около 10^8 t/cm³, тъй като там се намират тежките частици.
- Ядрен заряд** – атомното ядро е с положителен заряд. Той се определя от протоните, които са положително заредени. Колкото по-голям е броят на протоните в атомното ядро, толкова по-голям е ядреният заряд.
- Масово число (A)** – основна характеристика на атомното ядро и на самия атом. То представлява сумата от броя на протоните и броя на неутроните.

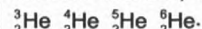
$$A = \text{брой } p^+ (Z) + \text{брой } n^0 (N)$$

Поредният номер се записва като долен индекс пред знака на елемента, а масовото число – над него: ${}^A_Z\text{E}$.



Изотопите са атоми на един и същ химичен елемент с еднакъв брой протони в ядрата, но с различен брой неутрони и следователно с различни **масови числа**. Изотопите заемат едно и също място в периодичната система (ПС). Техните електронни обвивки са еднакви. Еднакви са и химичните свойства на тези атоми.

Елементът водород има три изотопа: ${}^1_1\text{H}$ – протий, или „лек“ водород; ${}^2_1\text{H}$ – деутерий, или „тежък“ водород; и ${}^3_1\text{H}$ – тритий, или „свърхтежък“ водород, а елементът хелий – четири изотопа с масови числа 3, 4, 5 и 6:



Процентното съдържание на изотопите на даден елемент в природата има постоянна стойност (закон за постоянния изотопен състав) и заедно с масовото число се използват за изчисляване на относителната атомна маса на елементите.

$$A_r = w_1 \cdot A_1 + w_2 \cdot A_2 + \dots$$

w_n – масова част на изотопа

Например елементът хлор има два изотопа – ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,4 %) и ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,6 %). Относителната атомна маса на хлора се изчислява по следния начин:

$$A_r(\text{Cl}) = 35 \cdot 0,754 + 37 \cdot 0,246 = 35,453$$

Повечето от химичните елементи се състоят от различен брой изотопи – 2, 3, 4 и т.н., а за някои елементи този брой е още по-голям: Hg – 7, Sn – 10, и т.н.

Ядрени сили

Природата на ядрените сили, които свързват нуклоните (p^+ , n^0), е недостатъчно изяснена. Те се наричат **обменни**, защото се свързват с непрекъснатото превръщане на нуклоните едни в други. Смята се например, че p^+ може да се превърне в n^0 , като при това се отделя позитрон: $p^+ = n^0 + e^+$.

От спектрални данни е установено, че нуклоните в ядрото се намират на точно определени енергетични нива, т.е. атомните ядра имат слоеста структура. С нарастване на броя на нуклоните стабилността на атомните ядра намалява.

Особено стабилни са ядрата на елементите с брой на протоните, равен на 2, 8, 14, 20, 28, 50, 80, и с брой на неутроните – 126, 152. Тези числа са получили названието „магически числа“. Смята се, че при тях се постигат устойчиви конфигурации на ядрените слоеве и подслоеви.

Изобарите са атоми на различни химични елементи с едно и също масово число. Те имат различни химични свойства, определени от броя на протоните и електроните. Например изобари са $^{40}_{19}\text{Ca}$, $^{40}_{18}\text{Ar}$ и $^{40}_{20}\text{Ca}$ – имат еднакви масови числа, но са атоми на различни химични елементи.

Ядрата на химичните елементи са стабилни и не се променят при химичните реакции.

Атомните ядра търпят промени само при **ядрените реакции**. При ядрените реакции става промяна на броя на протоните, получава се друг химичен елемент или се променя броят на неутроните, при което се получава изотоп на същия елемент. Ядрените реакции са съпроводени с отделяне на огромно количество енергия.

Радиоактивност

Самovolното разпадане на ядрата на атомите на някои тежки елементи, при което се излъчват радиоактивни лъчи, се нарича **естествена радиоактивност**. То е съпроводено с отделяне на елементарни частици, хелиеви ядра и в някои случаи – на електромагнитни вълни.

Изкуствена радиоактивност проявяват изкуствено получените в ядрените лаборатории радиоактивни изотопи.

Видове радиоактивно разпадане

α -разпадане

α -лъчите са поток от хелиеви ядра (йони). Те са частици с масово число 4, носители са на два положителни заряда и затова се отклоняват към отрицателния електрод в електрично поле. Движат се със скорост до 30 000 km/s и като тежки частици притежават голяма кинетична енергия.

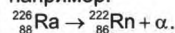
β -лъчи

Представяват поток от електрони. Те имат много малка маса и единица отрицателен заряд. Затова се отклоняват силно към анода в електрично поле. Движат се със скорост от 100 000 до 270 000 km/s.

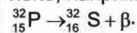
γ -лъчи

Поток от фотони с малка дължина на вълната. Движат се със скоростта на светлината – 300 000 km/s. Фотоните са неутрални частици и не се влияят нито от магнитно, нито от електрично поле.

Когато един атом излъчи α -частица, неговата маса намалява с 4 атомни единици и губи 2 положителни заряда. Това води до образуването на нов химичен елемент, чийто атомен номер намалява с 2, например:



Когато атом на един химичен елемент излъчи една β -частица (e^-), новополученият нуклид е на химичен елемент, който е с единица по-голям атомен номер. Масовото число на елемента остава непроменено, например:



За γ -разпадането е характерно, че не се променят нито атомният номер, нито масовото число на радиоактивния нуклид. Намалява само енергията на ядрото със стойност, равна на енергията на излъчените γ -квант. При γ -излъчването атомите преминават от възбудено в основно състояние и затова по-често то се нарича γ -преход, а не разпадане.

Естествената радиоактивност е характерна за тежките елементи, намиращи се след бисмута. При делене на техните ядра се получават други радиоактивни елементи. Процесът продължава до получаването на стабилен изотоп на по-лек елемент. В резултат се оформят радиоактивни редове, например редът на урана.

ЕЛЕКТРОННА ОБВИВКА

В електронната обвивка се намират **електроните (e^-)**. Електроните са материални частици с маса, 1837 пъти по-малка от масата на протона ($0,000\ 55\ u$), и са носители на един отрицателен заряд (-1). И електронът, и протонът имат един и същ заряд (елементарния заряд $1,6 \cdot 10^{-19}\ C$), но с противоположен знак.

Атомът като цяло е електронеутрален, тъй като **брой p^+ = брой e^-** .

Електронът, подобно на протона и неутрона, е елементарна частица, а елементарните частици притежават и някои особени свойства. Едно такова особено свойство, което не е характерно за макротелата, е **спинът**.

Формално спинът се свързва с въртене на електрона около собствената му ос. Известно е, че ако една електрически заредена частица извършва такова въртене, то около нея възниква електромагнитно поле, характеризиращо се с определена насоченост на силовите линии. Величината спин отчита магнитните свойства на електрона, които се проявяват при взаимодействието му с външно магнитно поле. Проведените по-късно експерименти показват, че представата за електрона като за въртящо се около оста си топче е несъстоятелна. Притежанието на **собствен магнитен момент (спин)** произтича непосредствено от математически уравнения, с помощта на които се описва движението на електроните. Спинът на електрона се означава със стрелка. Когато електроните са с противоположни спинове, те се означават така: $\uparrow\downarrow$, и могат да образуват **електронни двойки** (наричат се още **сдвоени електрони**). По-голямата част от електроните в електронната обвивка на атомите са като електронни двойки. Електроните с еднакви спинове се означават така: $\uparrow\uparrow$. Такива електрони не могат да се сдвояват – наричат се **единични** или **несдвоени електрони**.

● Енергия на електроните

Всеки електрон в електронната обвивка на атома притежава енергия. Тя се определя от движението му и от взаимодействието му с ядрото, а при многоелектронните атоми – и от взаимодействието между самите електрони.

Според съвременната теория за строежа на атома енергията на електрона може да има само определени стойности. Казва се, че електронът може да заема само определени енергетични нива. Затова при преминаване на електрона от по-ниско енергетично ниво на по-високо енергетично ниво той поглъща енергия под формата на един енергетичен квант, а при обратния процес излъчва енергетичен квант.

● Двойствена природа на електрона

През 1923 г. Луи дьо Бройл изказва хипотезата, че **електроните имат двойствена природа – те имат свойствата и на вълна, и на частица**. Това негово предположение е продиктувано от натрупаните опитни факти и научни доказател-

ства, които показват двойствената природа на светлината – дифракция, интерференция (вълнови свойства на светлината); линеен спектър, фотоелектричен ефект (частичкови свойства на светлината). Той предполага, че всички материални обекти проявяват двойствени свойства. Съотношението вълна/частица е такова, че с намаляване на масата на микрочастиците нейните вълнови свойства се засилват, а корпускуларните отслабват. Това означава, че освен че притежава свойствата на частица – маса (m), скорост (v), импулс ($p = m \cdot v$), енергия (E), електронът се отнася и като вълна – може да интерферира, дифрактира, съответства му дължина на вълната. Количествената зависимост между вълновите и корпускуларните свойства на частиците се дава от уравнението на Дьо Бройл.

Теорията на Дьо Бройл е опитно доказана от двама американци – Дейвисън и Джърмър. Въвеждането на представите на Дьо Бройл слага край на възприемането на електрона само като частица. Става невъзможно да се говори за едновременно и точно определяне на величините импулс и място (точните координати на електрона в пространството).

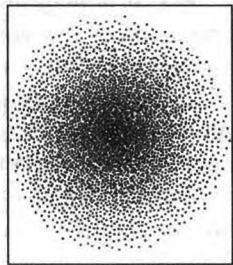
Във връзка с това през 1927 г. немският физик Вернер Хайзенберг публикува своя **принцип на неопределеността**. Принципът на неопределеността гласи, че **не може да се измерят с точност и едновременно позицията (координатите) и скоростта (импулсът $p = m \cdot v$) на електрон**. С други думи, не може да се твърди, че в даден момент електронът с определена скорост се намира на определено място около ядрото. Електронът може да бъде във всяка точка на пространството около ядрото. Тогава физичен смисъл има да се говори само за определена **вероятност** за намиране на електрона в определена точка в пространството в даден момент.

Вероятността за намиране на електрона в определени точки или области от пространството около ядрото се нарича **електронна плътност**. Ако се каже, че електронната плътност в дадена част от пространството е 50 %, това означава, че в 50 % от случаите електронът ще бъде регистриран там, а в останалите – не.

Принципът на неопределеността допуска представата за **области от пространството около ядрото, наречени електронни облаци, в които електронната плътност е голяма – електроните може да бъдат намерени там с голяма вероятност (90 – 95 %)**.

Ако се представи електронният облак на единствения електрон на водородния атом, то той би изглеждал така:

Вероятността за намиране на електрона в различни участъци на този електронен облак не е една и съща, т.е. електронната плътност не е еднаква навсякъде. Затова се налага да се говори за **разпределение на електронната плътност вътре в рамките на самия електронен облак**. Там, където облакът е по-плътен (електронната плътност е по-голяма), вероятността за намирането му е по-голяма. Например при водородния атом електронната плътност е най-голяма на разстояние 0,053 nm от ядрото. **Облакът не е образ на електрона, а е нагледна представа за вероятността за намирането му около ядрото.**



Електронният облак е реален физичен обект с определени размери. Електронните облаци имат размери, форма, а някои от тях – и пространствена насоченост. В електронния облак електронната плътност е разпределена неравномерно.

● Състояние на електрона в електронната обвивка

За да се характеризира състоянието на електрона (неговата енергия и координати) в атомите и молекулите, австрийският физик Ервин Шрьодингер разработва математически модел за строежа на атома. Моделът се описва с т.нар. **уравнение на Шрьодингер**, което взема предвид принципа на неопределеността и двойствената природа на електрона. Съгласно уравнението на Шрьодингер състоянието на електрона се описва чрез математичната функция $\Psi_{nlm}(x, y, z)$, или само Ψ . До нея се достига след решаване на уравнението на Шрьодингер. При неговото решаване за водородния атом се получават набор от стойности на енергията – $E_1, E_2, E_3 \dots E_\infty$, и свързан с него набор от конкретни функции – $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots$. Всяка от тези функции е функция на пространствените координати и се нарича **атомна орбитала (АО)**. Атомните орбитали са дискретни (точно определени) и са намерени за конкретен набор от n, l, m , които се наричат **квантови числа**. Квадратът на $\Psi_{nlm}(x, y, z)$, умножен по даден малък обем от пространството около ядрото (ΔV), дава разпределението на електронната плътност – вероятността за намиране на електрона около ядрото:

$$\Delta W = \Psi^2 \cdot \Delta V,$$

където ΔW е вероятността за намиране на електрона около ядрото (електронната плътност). Това означава, че на всяка орбитала съответства точно определен електронен облак.

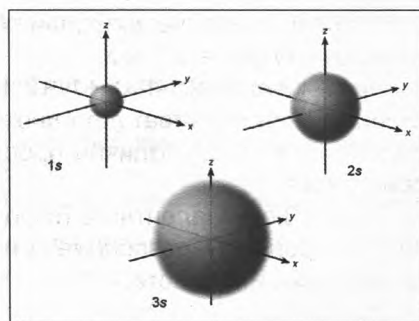
■ Понятието орбитала е понятие от квантовата механика. То обаче не трябва да се смесва с използваното от квантовата теория понятие орбита. Орбитата е реално съществуваща траектория, по която се движи дадена частица или тяло. Орбиталата е функция на пространствените координати, с чиято помощ може да се изчисли разпределението на електронната плътност. Ако се изчисли това разпределение, се получава електронният облак, който съответства на това състояние на електрона. Електронният облак, а не орбиталата, е частта от пространството, в която се намира електронът.

● Квантови числа

1. Главно квантово число (n)

Главното квантово число теоретично може да приема стойности от 1 до ∞ – всички положителни целочислени стойности. На практика то заема стойности от 1 до 7.

Свързано е с енергията на електрона и с размерите на електронния облак. Определя и характеризира енергетичните нива, на които може да се намира електронът. $n = 1$ отговаря на най-ниска стойност на енергията. По-големите стойности на n отговарят на по-висока енергия на електрона. В същия ред нарастват



и размерите на електронните облаци. Електрони, които имат еднакво главно квантово число, образуват електронен слой.

Конкретната стойност на n определя вида на слоя – $K, L, M,$

Броят на числените стойности на n е равен на броя на електронните слоеве.

2. Орбитално квантово число (l)

Стойностите на l зависят от стойностите на n . Орбиталното квантово число е цяло число. При дадена стойност на главното квантово число (n) орбиталното квантово число (l) заема всички стойности от 0 до $(n - 1)$.

Орбиталното квантово число също е свързано с енергията на електрона, с формата и размера на електронните облаци, съответно на АО. Конкретната стойност на l определя вида на подслоя и вида (формата) на АО, съответно на електронния облак, а броят на числените стойности на l (за дадено квантово число n) определя броя на подслоеве за дадения слой. Прието е стойностите на l : 0, 1, 2, 3 и т.н., да се означават с латински букви: s, p, d, f .

При $l = 0$ електронните облаци имат форма на сфера и се наричат s -облаци (s -АО); при $l = 1$ формата е пространствена осморка и съответно облакът е p -облак (p -АО); при $l = 2$ – съответно пространствена четирилистна детелина и d -облак (d -АО); $l = 3$ – f -облаци с по-сложна форма (f -АО), и т.н.

3. Магнитно квантово число (m)

Магнитното квантово число отчита формата и пространствената ориентация на електронните облаци в пространството, съответно на еднотипните (еквивалентни, изродени) АО.

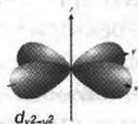
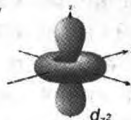
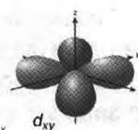
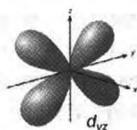
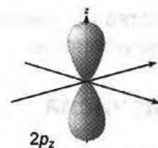
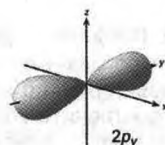
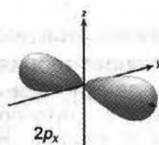
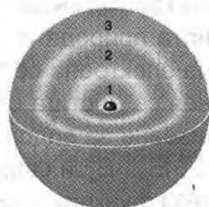
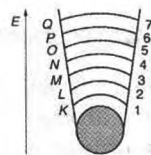
За всяко орбитално квантово число (l) магнитното квантово число (m) приема стойности от $-l \dots, 0, \dots, +l$, през единица.

При $l = 0$ $m = 0$, затова s -облакът е един, сферичен е и не е насочен в пространството.

При $l = 1$ $m = -1, 0, +1$. На тези три стойности отговарят три p -електронни облака, ориентирани по осите x, y и z .

При $l = 2$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$. На тези пет стойности съответстват пет еднотипни (еквивалентни) d -АО с различна пространствена ориентация.

При $l = 3$ еквивалентните (изродените) АО са 7 на брой f -АО, разположени по различен начин в пространството.



Тези три квантови числа посочват какъв точно е видът на функцията $\Psi_{nlm}(x, y, z)$, с помощта на която може да се изчисли разпределението на електронната плътност на електрона около ядрото, и коя точно е енергията, която му съответства, т.е. те описват напълно атомната орбитала: енергия, форма, размери и насочеността ѝ в пространството.

4. Спиново квантово число (s)

Оказва се, че познаването на енергията и на разпределението на електронната плътност не е напълно достатъчно, за да се характеризира състоянието на електрона в електронната обвивка. На една и съща орбитала и с една и съща енергия могат да се намират два електрона, които се различават по своите спинове. Има две възможни стойности за спина на електрона и те са: $s = +1/2$ и $s = -1/2$. Двете състояния се различават по собствения магнитен момент на електрона.

Различните разрешени състояния на електроните в електронната обвивка може да се групират, като се имат предвид четирите квантови числа.

● Групиране на позволените състояния

1. Групиране според главното квантово число (n)

Основното групиране на състоянията (електроните) е според главното квантово число.

Всички състояния с едно и също главно квантово число n принадлежат на един и същ електронен слой.

Стойността на n определя номера на слоя, а освен с цифри тези слоеве може да се означават и с букви от латинската азбука.

Номер на слоя (n)	1	2	3	4
Електронен слой	K	L	M	N
Максимален брой електрони	2	8	18	32

Електроните с еднакво n имат приблизително еднаква енергия и се разполагат на приблизително еднакви разстояния от ядрото. Най-малка е енергията на електроните в първия слой. Те се привличат най-силно от ядрото. Във всеки следващ слой енергията нараства. Максималният брой електрони за даден слой се изчислява по формулата $2n^2$.

2. Групиране на състоянията според орбиталното квантово число (l)

Всички състояния с едно и също главно и орбитално квантово число принадлежат на един и същ подслой.

Броят на подслоеве във всеки слой е точно определен – равен е на номера на слоя. Възприето е и буквено означение на подслоеве, което се свързва със стойността на l . Ако $l = 0$, то подслой е s ; $l = 1$ – p -подслой; $l = 2$ – d -подслой; $l = 3$ – f -подслой.

Тъй като l е ограничено от n , се получава:

$n = 1$ $l = 0$ 1s-подслой

$n = 2$ $l = 0$ 2s-подслой

$l = 1$ 2p-подслой

$n = 3$ $l = 0$ 3s-подслой

$l = 1$ 3p-подслой

$l = 2$ 3d-подслой – в третия слой има три подслоя, и т.н.

3. Групиране на състоянията според магнитното квантово число (m)

Състояния (електрони), които се характеризират с еднакви стойности на n , l и m , принадлежат на една и съща орбитала.

В зависимост от стойностите на магнитното квантово число всеки подслой на даден слой съдържа определен брой АО.

Броят на числените стойности на m , зададени за всяко l , определя броя на АО в даден подслой: s-подслой – една $s = AO$, p-подслой – три $p = AO$, d-подслой – пет $d = AO$, f-подслой – седем $f = AO$.

4. Групиране на електроните в електронни двойки

На всяка орбитала може да има по две състояния (два електрона) с противоположни спинови квантови числа.

Това въвеждане на понятието орбитала не пречи на основното му определение като математична функция. То дава по-ясна физична картина, като показва, че всяка функция всъщност характеризира една двойка разрешени състояния.

Двете състояния на една и съща орбитала имат еднаква енергия. Например 3d-подслоят има 5 орбитали в зависимост от $m = -2, -1, 0, +1, +2$ и съответно 10 състояния в зависимост от $s = \pm 1/2$.

n	Слой	l	Подслой	m	Електронни облаци	s	Брой състояния (електрони) в даден слой	Електронна формула
1	K	0	1s	0	1s	$\pm 1/2$	2	$1s^2$
2	L	0	2s	0	2s	$\pm 1/2$	8	$2s^2 2p^6$
		1	2p	0 ± 1	$2p_z$ $2p_x, 2p_y$			
3	M	0	3s	0	3s	$\pm 1/2$	18	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
		1	3p	0 ± 1	$3p_z$ $3p_x, 3p_y$			
				0	$3d_z^2$			
		2	3d	± 1	$3d_{xz}, 3d_{yz}$			
				± 2	$3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$			

● Основни правила при изграждане на електронната обвивка и запълване на атомните орбитали с електрони

✓ Принцип за минимум енергия

Запълването на атомните орбитали с електрони става по възходящ ред на тяхната енергия. Всеки новопостъпващ електрон заема възможно най-ниското енергетично ниво, съответно атомът ще има минимум енергия и ще бъде стабилен. Изискването за минимум енергия е напълно в съответствие с правилото на Клечковски.

✓ Правило на Клечковски

Електроните се стремят да заемат винаги онова състояние, което има най-ниска енергия. С енергията на отделните състояния са свързани главното и орбиталното квантово число.

Според правилото на Клечковски енергията на електронните състояния нараства по реда, по който нараства сумата от главното и орбиталното квантово число ($n + l$). Ако за две групи състояния тази сума е еднаква, то групата, която има по-малко главно квантово число, е с по-ниска енергия. Например сумата $n + l$ за $4d$ -, $5p$ -, $6s$ -АО е една и съща (за $4d$ $n + l = 4 + 2 = 6$, за $5p$ $n + l = 5 + 1 = 6$, за $6s$ $n + l = 6 + 0 = 6$), но $E_{4d} < E_{5p} < E_{6s}$, защото това е редът, в който расте n .

От представеното правило следва, че всички състояния и всички орбитали, които принадлежат на един и същ подслоей, се характеризират с една и съща енергия. Такива са например трите $3p$ -АО, петте $3d$ -АО и т.н.

В съответствие с правилото на Клечковски енергията на състоянията на различните подслоеве нараства в реда:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \text{ и т.н.}$$

✓ Принцип на Паули

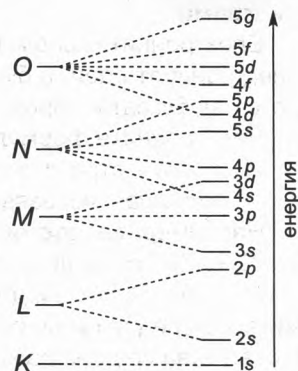
В една атомна система няма два електрона в еднакво състояние, което може да се каже и така: в една атомна система няма два електрона, чиито състояния да се характеризират с четири еднакви квантови числа. Те трябва да се различават поне по спиновото си квантово число.

Това показва, че два електрона могат да заемат една орбитала (еднакви стойности на n, l, m), но трябва да бъдат с противоположни спинове. Следователно максималният брой електрони в една АО е равен на 2.

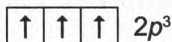
✓ Правило на Хунд

Правилото важи за еквивалентни (изродени) АО (АО с еднаква енергия). То гласи, че еквивалентните АО се заемат първоначално от единични електрони с паралелни спинове, след което се вдвояват с електрони с антипаралелни спинове.

Например при азотния атом трите $2p$ -АО се заемат от трите електрона с паралелни спинове.



Разпределение на слоевете и подслоеве по енергия



С особена стабилност се отличават състоянията, при които всички орбитали на даден подслой са заети с единични или с електронни двойки. Такива са например конфигурациите: p^3 и p^6 , d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14} .

● Електронни конфигурации на атомите

Разпределението на електроните по слоеве, подслоеви и атомни орбитали определя т.нар. **електронна конфигурация на атомите**.

Електронната конфигурация на атомите на един химичен елемент е различна от електронната конфигурация на атомите на друг химичен елемент. Електронните конфигурации на атомите се означават с **електронни формули и енергетични диаграми**.

Електронните формули се записват по следния начин: с цифра се означава електронният слой, с буква (s , p , d , f) – електронният подслой, с горен десен индекс над буквата – броят на електроните в подслоя, например: $1s^2$.

Електронните формули биват:

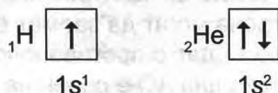
- *пълна* – отразява цялата конфигурация на даден атом;
- *непълна* – изразява част от електронната конфигурация на даден атом.

Например за атомите на елемента $_{15}\text{P}$ пълната електронна формула е $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, а непълната може да включва само електроните във външния слой $3s^2 3p^3$. Приет е и друг съкратен запис на електронната конфигурация на атомите – в средни скоби се записва знакът на предхождащия елемент инертен газ, а след това се доизгражда конфигурацията на елемента. За фосфора: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.

Енергетичните диаграми показват разпределението на електроните по слоеве, подслоеви и атомни орбитали, затова информацията е по-богата. Атомните орбитали в тях може да се изразят с квантови клетки, а електроните – със стрелки, символизиращи спина на електрона.

● Основно състояние на атомите

Моделът на електронната обвивка, който се изгражда по посочените по-горе правила, отговаря на **основното състояние на атома – най-бедното на енергия състояние**. Изграждането на първия електронен слой (с най-ниска енергия) започва при атомите на химичния елемент водород с един електрон в s -подслоя, s -АО. Доизграждането на s -подслоя завършва при хелия. Атомите на двата елемента имат следните електронни конфигурации:



При хелия двата електрона са с противоположни спинове (според принципа на Паули) и слойът е запълнен и устойчив.

След първия електронен слой започва изграждането на втория електронен слой. При лития новопостъпилият трети електрон заема $2s$ -подслоя. При атомите на следващите химични елементи се изграждат $2s$ - и $2p$ -подслоят. Това се извършва в съответствие с посочените правила. Еквивалентните (изродените) АО: $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$, първоначално се заемат от единични електрони с паралелни спинове (според правилото

на Хунд), след което се образуват електронни двойки (според правилото на Паули). Изграждането на втория електронен слой завършва при неона. Енергетичните диаграми и електронните формули на елементите от втори период са следните:

След втория електронен слой, съдържащ осем електрона, започва изграждането на третия електронен слой. От натрия до аргона последователно се запълват s - и p -подслоеве. Спазват се същите закономерности, посочени при изграждането на втория слой.

При калия ($Z = 19$) и калция ($Z = 20$) се изгражда $4s$ -подслоят, без да е изграден $3d$ -подслоят. Електронната конфигурация на атомите на двата елемента е: К – $[\text{Ar}]4s^1$ и Са – $[\text{Ar}]4s^2$.

При скандия ($Z = 21$) започва изграждането на $3d$ -подслоя. Конфигурацията на скандия е $[\text{Ar}]4s^23d^1$. Това е така, защото електроните заемат състоянията по възходящ ред на тяхната енергия (правило на Клечковски). d -подслоят съдържа пет еквивалентни (изродени) АО. Запълването им с електрони е в съответствие с правилата (на Хунд и на Паули). Отклонения се наблюдават при хрома и медта. При Cr вместо конфигурация $4s^23d^4$ се осъществява $4s^13d^5$, а при Cu вместо $4s^23d^9$ тя е $4s^13d^{10}$. И в двата случая се осъществява преход на електрон от $4s$ -АО на $3d$ -АО. Изграждането на $3d$ -подслоя завършва при цинка ($3d^{10}$), след което се запълва $4p$ -подслоят. Конфигурация $4p^6$ се достига при криптона, като последователността е: $4s < 3d < 4p$.

Изграждането на петия електронен слой започва при рубидия ($5s^1$). И тук между $5s$ - и $5p$ -подслоя се изгражда $4d$ -подслоят. Последователността е: $5s < 4d < 5p$.

Изграждането на шестия електронен слой започва при цезия ($6s^1$). След лантана ($Z = 57$) с конфигурация $6s^25d^1$ се изгражда $4f$ -подслоят. Той съдържа седем еквивалентни (изродени) орбитали (14 електрона). След $4f$ - се изграждат $5d$ - и $6p$ -подслоят. Последователността е: $6s < 5d^1 < 4f < 5d < 6p$.

Запълването на седмия електронен слой започва при франция ($7s^1$). След актиния ($Z = 89$) започва изграждането на $5f$ -подслоя. Последователността е: $7s < 6d^1 < 5f < 6d$.

Следователно електронната конфигурация на атомите само условно има слоест строеж. Изграждането на подслоеве се извършва по възходящ ред на тяхната енергия (правило на Клечковски). Отделните слоеве се преплитат (мултиплетност).

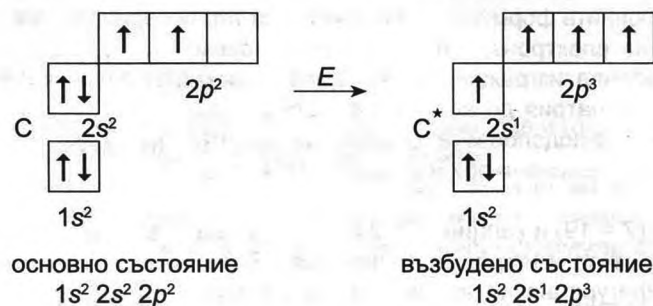
● Възбудено състояние на атомите

Ако атомите на елементите погълнат по някакъв начин енергия (например в хода на химичното взаимодействие), те преминават във **възбудено състояние**. Тогава един или няколко електрона се оказват в по-високо енергетично със-

Li	$1s^2 2s^2$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>↑</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p</td><td></td></tr></table>				↑			2s ²	2p				
↑															
2s ²	2p														
Be	$1s^2 2s^2$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p</td><td></td></tr></table>				↑↓			2s ²	2p				
↑↓															
2s ²	2p														
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑</td><td></td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p¹</td><td></td></tr></table>		↑		↑↓			2s ²	2p ¹				
	↑														
↑↓															
2s ²	2p ¹														
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑</td><td>↑</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p²</td><td></td></tr></table>		↑	↑	↑↓			2s ²	2p ²				
	↑	↑													
↑↓															
2s ²	2p ²														
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p³</td><td></td><td></td></tr></table>		↑	↑	↑	↑↓				2s ²	2p ³		
	↑	↑	↑												
↑↓															
2s ²	2p ³														
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑↓</td><td>↑</td><td>↑</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p⁴</td><td></td><td></td></tr></table>		↑↓	↑	↑	↑↓				2s ²	2p ⁴		
	↑↓	↑	↑												
↑↓															
2s ²	2p ⁴														
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>		↑↓	↑↓	↑	↑↓				2s ²	2p ⁵		
	↑↓	↑↓	↑												
↑↓															
2s ²	2p ⁵														
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$n = 2$	<table><tr><td></td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td></tr><tr><td>↑↓</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>2s²</td><td>2p⁶</td><td></td><td></td></tr></table>		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				2s ²	2p ⁶		
	↑↓	↑↓	↑↓												
↑↓															
2s ²	2p ⁶														

Запълване на АО във външния слой на атомите от II период на периодичната система

тояние. Например основното и възбуденото състояние на въглеродния атом са следните:



Един от електроните от $2s$ -АО преминава на близката по енергия $2p$ -АО. Във възбудено състояние въглеродният атом има четири единични електрона.

Преходът на електрони от основно във възбудено състояние не може да се извърши от един слой върху друг, т.е. с промяна на главното квантово число, защото такъв преход изисква голяма енергия, много по-голяма от енергията на химичното взаимодействие. Възможността за преходи от основно във възбудено състояние е причина някои химични елементи да проявяват **променлива валентност**.

ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

● Периодичен закон

Към средата на XIX век са натрупани доста опитни данни за известните по онова време химични елементи (ХЕ). Създадени са методи и са определени техните относителни атомни маси. Сравнително големият брой ХЕ и необходимостта да бъдат изучени съединенията им пораждат идеята за тяхната прегледна класификация.

Опити за класификация на елементите са правили редица учени – Дьоберайнер, Шанкуртуа, Нюландс и др. Несъмнено главната заслуга за откриването на периодичната система (ПС) и периодичния закон (ПЗ) принадлежи на Дмитрий Менделеев и Юлиус Лотар Майер.

През 1869 г. Д. Менделеев в Русия и Ю. Майер в Германия изграждат таблици въз основа на относителната атомна маса на елементите. В тях елементите със сходни свойства са подредени по групи. Знанието за отделните ХЕ (единичното) Менделеев успява да издигне до знание за групите от сходни елементи (особено то) и да изведе общото, т.е. да разкрие закона, който отразява обективното единство между всички ХЕ.

Формулираният от Менделеев ПЗ гласи: **Свойствата на химичните елементи и на техните съединения се намират в периодична зависимост от техните атомни тегла (маси).**

Менделеев използва закона като метод за научно предвиждане. При подреждане на ХЕ по нарастване на относителната им атомна маса се образува естествен ред, в който свойствата на елементите се повтарят периодично. Менделеев поставя елементите със сходни свойства един под друг, при което се оформят групи и периоди. Така той създава ПС на ХЕ. На някои места в системата зависимостта като че ли прекъсва. Там Менделеев оставя свободни места и предсказва, че те ще се заемат от все още неоткрити ХЕ.

Грешно определените относителни атомни маси на някои елементи (Be, Os, Pt и др.) затрудняват изграждането на ПС. Менделеев определя предварително стойността на относителните атомни маси на 12 неоткрити ХЕ.

Менделеев съзнателно не подрежда някои двойки елементи (K и Ar, Co и Ni, I и Te) по нарастване на относителните им атомни маси, въпреки че не може да обясни защо това е така.

Менделеев работи почти 40 години върху усъвършенстването на ПС и през 1905 г. представя вариант, много близък до съвременния. Той предвижда и откриването на трансурановите елементи. Поразен е от дълбочината на ПЗ и от безкрайните перспективи за неговото приложение, но сам съзнава, че законът не може да бъде обяснен със съществуващите представи за строежа на веществото.

В началото на XX век (1913 г.), изследвайки рентгеновите спектри на елементите, английският физик Хенри Мозли стига до извода, че поредният номер на елементите е равен на броя на положителните заряди (p^+) в ядрото на атомите им. Тази величина се оказала по-важна от атомната маса и станало възможно по-точно да се предвиждат местата на неизвестните елементи, а също така това дало обяснение на подреждането на двойките елементи: Ar – K, Te – I, Co – Ni.

Съвременната формулировка на ПЗ е дадена от Мозли и гласи:

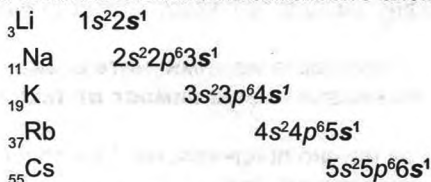
Свойствата на ХЕ и на техните съединения са в периодична зависимост от броя на протоните в ядрата на атомите им.

● Връзка между строежа на атома и структурата на ПС

Благодарение на развитието на съвременната наука става ясно, че най-голяма роля за определяне на свойствата на елементите има електронната им конфигурация. Теорията за строежа на атома дава възможност да се обясни периодичното изменение в свойствата на ХЕ със слоестото изграждане на електронната обвивка на атомите. За химичните свойства е важен не толкова общият брой електрони, а само тези електрони, които се намират на най-външните електронни слоеве. Това е така, тъй като само тези електрони участват в образуването на химични връзки.

✓ Сходство в свойствата на някои елементи

Елементи, чиито атоми съдържат съответно 1, 2, 3 и т.н. електрони във външния си електронен слой, при аналогично запълнени подвъншни слоеве, показват сходни химични свойства. Например електронните конфигурации на външните два слоя на атомите на алкалните елементи са следните:



Във външния слой всички елементи от алкалната група имат по един s -електрон. При химичните взаимодействия те лесно го отдават и се проявяват като силни редуктори.

Елементите от халогенната група пък имат електронни конфигурации на външния електронен слой $ns^2 np^5$, където n е номерът на външния електронен слой. Този строеж определя техните неметални свойства. В химичните реакции те лесно приемат по 1 e^- и доизграждат p -подслоя на външния си слой. Халогенните елементи са силни окислители.

Следователно: **Сходството в химичните свойства на някои елементи се обуславя от сходството в строежа на електронните обвивки на техните атоми.**

✓ Периодичност в свойствата на елементите

Периодично се изменят химичните и отчасти физичните свойства на ХЕ при преминаване от един към друг период. Подобна е зависимостта и при съединенията, които образуват елементите.

Периодичното изменение на свойствата на елементите и на техните съединения се дължи на периодичността в изграждането на слоестата структура на електронната обвивка на атомите.

Строежът на атомите на химичните елементи определя техните места в ПС. Ако се проследи изграждането на електронните обвивки на елементите, ще се забележи тази периодичност.

✓ Периоди

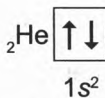
Период в ПС се нарича ред от химични елементи, чиито атоми имат еднакъв брой електронни слоеве.

Периодите биват **малки** и **големи**. Малки са първи, втори и трети. Те съдържат 2 (само в първия) или 8 елемента. Четвърти, пети и шести са големи периоди, а седмият е незавършен.

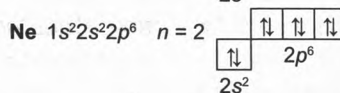
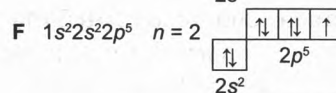
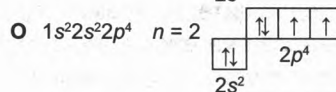
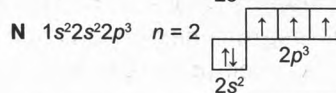
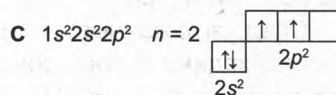
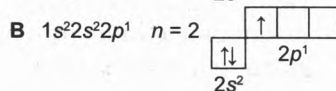
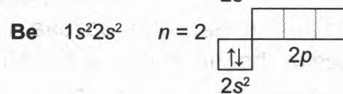
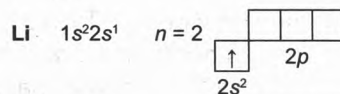
В най-късия първи период се намират само два елемента – водород (H) и хелий (He). В атома на водорода единствената $1s$ -АО има един електрон.



При хелия двата електрона са свързани в електронна двойка. Те запълват K -слоя.

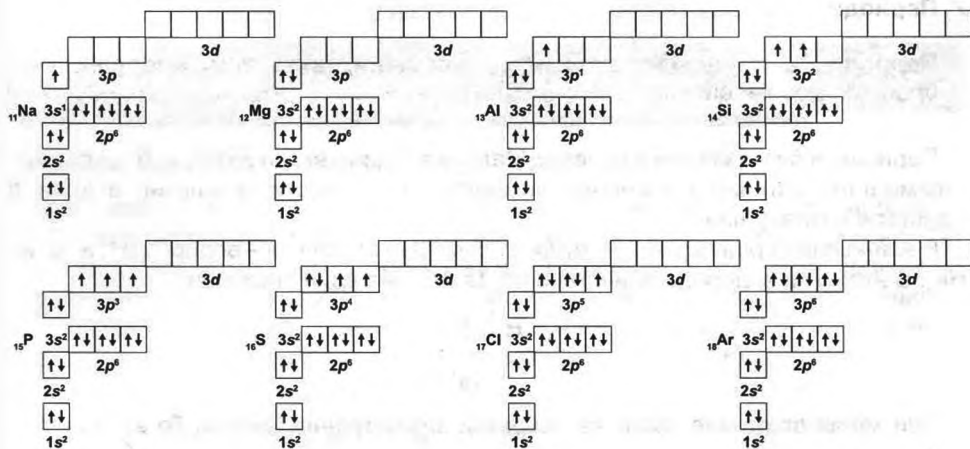


Вторият период обхваща елементите с поредни номера от 3 до 10. При Li е изграден първият електронен слой и затова третият електрон заема $2s$ -подслоя. При берилия се образува електронна двойка на $2s$ -подслоя, а при бора последният електрон се разполага в една от орбиталите на $2p$ -подслоя.



При въглерода поредният шести електрон заема втората орбитала на $2p$ -подслоя съгласно правилото на Хунд, а при азота трите единични електрона се разполагат в трите $2p$ -АО. При кислорода и флуора поредните електрони образуват електронни двойки в $2p$ -подслоя. При неона се изгражда вторият електронен слой (L) на атомите и завършва вторият период на ПС.

От натрия до аргона се изгражда третият период на ПС, като се запълват последователно $3s$ - и $3p$ -подслоевете, аналогично на $2s$ - и $2p$ -подслоевете. По такъв начин всеки от елементите от Na до Ar намира своя аналог по строежа на външния електронен слой сред елементите от предишния ред на ПС и може да се постави под него:



Остава незапълнен 3d-подслоят с пет орбитали, за които са необходими 10 електрона. Въпреки това поредният електрон при калия и при следващия елемент калций запълва 4s-подслоя, защото според правилото на Клечковски това е енергетично по-изгодно. Така започва изграждането на четвъртия слой.

Всички елементи с поредни номера от 1 до 20 принадлежат на главните групи на ПС. При тях става изграждането на s- и p-подслоеве, за които са необходими общо 8 електрона. Затова и главните групи са осем. Свойствата на елементите от всяка главна група са подобни.

При следващите елементи от Sc до Zn (10 на брой) се изгражда 3d-подслоят с 10 електрона. Скандият е първият елемент, който няма аналог. Той не може да се разположи под алуминия в ПС и затова се появява необходимостта от създаването на нова Б група към трета група. Останалите елементи до цинка също са членове на Б групи, тъй като и за тях няма аналози по електронна структура и свойства.

След изграждането на 3d-подслоя става изграждането на 4p-подслоя, за което са необходими 6 електрона. Той се запълва с електроните на следващите шест елемента, от Ga до Kr. При Kr се завършва изграждането на четвъртия период. От четвъртия електронен слой обаче остават неизградени 4d- и 4f-подслоеве.

С електрони при следващите елементи Rb и Sr се запълва 5s-подслоят, а при следващите 10 елемента, от Y до Cd, се запълва 4d-подслоят. Тези елементи са аналози на елементите от Sc до Zn и се разполагат под тях в ПС. Принадлежат на Б групите. За запълване на d-подслоеве са необходими 10 електрона. Така става ясно защо осма Б група е изградена от триади. Физичните и химичните свойства на елементите от всяка Б група са подобни.

В шестия период след Cs и Ba следва елементът La, при който започва запълване на 5d-подслоя. След него при елементите от $Z = 58$ до $Z = 71$ се запълва 4f-подслоят. Това са елементи, чиито атоми имат електрони в f-подслоеве. За тях няма място в изградената досега система и затова са изнесени в отделен ред. Те се наричат *лантаноиди*. По същите съображения под тях е разположен и редът на *актиноидите*. От Hf до Hg се изгражда 5d-подслоят.

✓ Групи

В периодичната система (по Менделеев) елементите са групирани в **осем главни** и **осем вторични групи**.

Например I А група е изградена от елементите Li, Na, K, Rb, Cs и Fr, а I Б група – от елементите Cu, Ag и Au.

А група в ПС се нарича вертикален ред от химични елементи, които имат еднакъв брой електрони във външния си електронен слой. В А групите броят на електроните във външния електронен слой съвпада с номера на групата, в която се намира елементът.

Б групите съдържат елементи само от големите периоди. При тях се изгражда *d*-подслоят на подвъншния слой.

Елементите в дадена група (А или Б) проявяват сходни свойства, защото техните атоми имат аналогична конфигурация на външния слой, т.е. те имат един и същ брой валентни електрони в еднакви по вид орбитали и аналогично запълнен подвъншен слой.

Съгласно IUPAC вертикалните редове в дългопериодната (разгъната) форма на периодичната система се номерират от ляво надясно. Така например VII А група е 17. група, а I Б група е 11. група.

✓ Видове елементи

s-елементи – елементи, при които се запълва *s*-подслоят на външния електронен слой. Това са елементите от I А (1.) (ns^1) и II А (2.) (ns^2) група на ПС. При химични взаимодействия тези елементи лесно отдават валентните си електрони и се проявяват като силни редуктори.

p-елементи – елементи, при които се запълва *p*-подслоят (ns^2np^{1+6}). Някои от *p*-елементите с по-малък брой електрони във външния слой също проявяват редукционни свойства, а тези с по-голям брой електрони при химични реакции по-лесно приемат електрони, т.е. проявяват се като окислители.

d-елементи – елементи, при които се запълва *d*-подслоят на подвъншния електронен слой. Наричат се още преходни елементи. Това са елементите от I Б (11.) до VIII Б (8., 9. и 10.) група. При тях се изгражда *d*-подслоят на подвъншния електронен слой $(n-1)d^{1+10}ns^{1+2}$. При това се установява, че енергетично по-благоприятни и устойчиви са електронните конфигурации d^5 и d^{10} . По тази причина електронната конфигурация на елементите хром и молибден е: Cr – $[\text{Ar}]3d^54s^1$ и Mo – $[\text{Kr}]4d^55s^1$, а на паладия и платината: Pt – $[\text{Xe}]5d^96s^0$ и Pd – $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$. *d*-елементите също притежават редукционни свойства, но са по-слаби редуктори от *s*- и *p*-елементите.

f-елементи – това са актиноидите и лантаноидите. При тях последователно се изграждат *f*-подслоеве – $(n-2)f^{1+14}ns^{1+2}$, например *4f*-подслоят за елементите от шести период ($n = 6$) и *5f*-подслоят за елементи с $n = 7$. Устойчиви са електронните конфигурации f^7 и f^{14} . Редукционното действие на тези елементи е от порядъка на *d*-елементите.

● Изменение на свойствата на химичните елементи по периодичната система

✓ Изменение на свойствата на елементите по периоди

В началото на всеки период се намират елементи с метални свойства. Те имат на последния си електронен слой малък брой електрони (от 1 до 3). В края на

всеки период се намират елементите с неметални свойства. Техните атоми имат в последния си електронен слой по-голям брой електрони (от 4 до 8). Всеки период завършва с инертен елемент, който има устойчив последен електронен слой. Следователно с увеличаване на броя на електроните в последния електронен слой на атомите свойствата на елементите се променят от метални към неметални, а свойствата на съответните им оксиди – от основни към киселинни. Тази промяна се извършва постепенно, така че при преминаване от метални към неметални свойства в средата на всеки период трябва да има елементи, които проявяват и двата вида свойства. Например в средата на трети период се намират елементите Al и Si. По физични свойства алуминият принадлежи към металите, а силицият – към неметалите. Оксидът и хидроксидът на алуминия в зависимост от веществото, с което реагират, проявяват основни или киселинни свойства, т.е. те са *амфотерни съединения*. Оксидът и хидроксидът на силиция имат вече киселинни свойства, макар и слабо изразени. При преминаване от един период към друг, което отговаря на започване на изграждането на нов електронен слой, свойствата на елементите се изменят със скок.

✓ **Изменение на свойствата на елементите по групи**

С увеличаване на поредния номер на елементите във всяка главна група броят на електронните слоеве в атома на всеки следващ елемент в групата нараства с един, поради което електроните на този слой са по-отдалечени от ядрото. В резултат на това с нарастване на поредния номер на елементите от A групите металните свойства се засилват, а неметалните отслабват. Да проследим промяната на свойствата на елементите от V A (15.) група. Първите два елемента – N и P, са с неметални свойства. Следващите елементи – As и Sb, са с неметални свойства, но проявяват и някои метални. Последният елемент Bi вече е с типични метални свойства.

От казаното е ясно, че *елементите с най-силно изразени метални свойства са разположени в лявата долна част на периодичната система (Cs, Fr, Ba, Ra, Tl), а елементите с най-силно изразени неметални свойства – в дясната горна част на периодичната система (F, Cl, O, S).*

✓ **Изменение на валентността на елементите към кислорода и водорода**

Висшата валентност на елементите от A групите към кислорода се повишава от първа до седма (осма за инертните елементи). Тя съвпада с номера на групата от периодичната система. Валентността на елементите към водорода също се изменя правилно. При елементите от първа до четвърта A група тя съвпада с номера на групата. От четвърта до седма A група валентността постепенно намалява от четвърта до първа.

✓ **Изменение на атомните радиуси**

Независимо от формата и големината на атомните орбитали всеки атом може да се разглежда като сфера, за която е характерен **атомен радиус**.

Атомните радиуси на свободните атоми не може да се измерват непосредствено. Измерват се разстоянията между ядрата на еднакви атоми в молекулата или в кристал. Атомният радиус е равен на половината от това междудядрено разстояние.

Йоните на химичните елементи също имат свои радиуси, наречени **йонни радиуси**. Те са различни от радиусите на неутралните атоми. Когато се отдават

електрони, радиусът намалява. Затова катионите имат по-малки радиуси от неутралните атоми (например радиусът на $\text{Na} \approx 1,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, докато радиусът на $\text{Na}^+ \approx 0,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Обратно, при приемане на електрони радиусът расте (например радиусът на $\text{Cl} \approx 0,99 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, докато радиусът на $\text{Cl}^- \approx 1,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

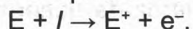
В рамките на един период с нарастване на положителния заряд в ядрата атомните радиуси на елементите от главните групи най-общо намаляват. Затова във всички периоди с най-голям атомен радиус са алкалните елементи, а с най-малък – халогенните. С нарастване на Z на елементите по периоди атомният радиус намалява, защото в периода всеки следващ елемент има един протон повече, т.е. нараства ядреният заряд. Заедно с това расте и броят на електроните във външния електронен слой. Крайният резултат е, че силите на привличане между ядрото и електроните във външния електронен слой нарастват и водят до „свиване“ на атома. Резултатът от намаляването на атомния радиус е нарастване на окислителната способност на елементите.

В А групите на периодичната система с нарастване на Z атомният радиус се увеличава, защото атомите на всеки следващ елемент имат един електронен слой повече, т.е. има повече електронни слоеве между ядрото и електроните във външния електронен слой. В резултат на това силите на привличане между ядрото и електроните във външния електронен слой намаляват. Като резултат от нарастване на атомните радиуси на елементите в главните групи от горе надолу нараства и редукионната способност на елементите в същата последователност.

При d - и f -елементите е запълнен ns -подслоят на външния електронен слой, а следващите „потъват“ съответно в $(n-1)$ - и в $(n-2)$ -подслоевите. Именно тези електрони намаляват действието на ядрото върху ns -електроните, в резултат на което при тези елементи намаляването на атомните радиуси с нарастване на поредния номер е по-слабо.

✓ Изменение на йонизационната енергия

Минималната енергия (в eV или kJ/mol), която е необходима за откъсване на най-слабо свързания електрон от изолиран атом в основно състояние, се нарича **йонизационна енергия (I)**. Това е енергията на процеса:



Най-общо с нарастване на Z в периодите йонизационната енергия расте. Поради това във всеки период най-ниска е йонизационната енергия на атомите на алкалните елементи, а най-висока – на инертните елементи. Това се обяснява с увеличаване на заряда на ядрото и намаляване на атомния радиус, което води до по-силно привличане на електроните от външния електронен слой.

В А групите по правило йонизационната енергия намалява с увеличаване на поредния номер на елементите. Това се обяснява с нарастване на атомния радиус, при което електроните от външния електронен слой се привличат по-слабо от ядрото, а това означава, че се откъсват по-лесно.

✓ Изменение на електронното сродство

Енергията (в eV), която се поглъща или отделя при присъединяването на един електрон към електронната обвивка на свободен неутрален атом в основно състояние, се нарича **електронно сродство (F)**. Това е енергията на процеса:



В периодите от ляво надясно електронното сродство на атомите на еле-

ментите обикновено расте, т.е. увеличава се способността на атомите да присъединяват електрони. Това се обяснява с намаляване на атомния радиус и нарастване на ядрения заряд. От казаното е ясно, че най-малко е електронното сродство на алкалните метали, а най-голямо – на халогенните елементи.

В А групите електронното сродство на елементите най-често намалява от горе надолу. Това се обяснява с нарастването на атомния радиус, в резултат на което електроните от външния слой по-слабо се привличат от ядрото.

Йонизационната енергия (I) и електронното сродство (F) характеризират количествено способността на атомите на даден химичен елемент да отдават или да приемат електрони в условията на химично взаимодействие. Когато един елемент е с малка йонизационна енергия, а това значи и с малко електронно сродство, а друг – с голяма йонизационна енергия, а това значи и с голямо електронно сродство, тези елементи взаимодействат енергично помежду си и образуват съединение с йонна химична връзка. Следователно йонизационната енергия и електронното сродство характеризират химичната активност на елементите и са свързани с техните химични свойства.

Елементите с малка йонизационна енергия и малко електронно сродство имат метални свойства. Елементите с голяма йонизационна енергия и голямо електронно сродство имат неметални свойства.

✓ Изменение на електроотрицателността

Когато атомите на даден химичен елемент участват в химично съединение, електроотрицателността характеризира способността на атомите на даден химичен елемент да привличат към себе си електронната плътност в сравнение с атомите на други елементи. Електроотрицателността зависи от йонизационната енергия и електронното сродство на елементите и се дава със следното уравнение:

$$\chi(E) = \frac{I + E}{2}.$$

I и E са взети по абсолютна стойност.

Когато атомите на даден химичен елемент участват в съединение, електроотрицателността зависи още от неговата валентност в даденото съединение, от атомите, с които е свързан, и др. Познати са много скали за стойността на електроотрицателността на химичните елементи.

Най-общо с нарастване на поредния номер на елементите по периоди електроотрицателността расте. Ето защо флуорът е с най-голяма електроотрицателност във втори период.

В групите с нарастване на поредния номер електроотрицателността намалява. Така цезият е с най-малка електроотрицателност в първа група.

Периодичното изменение на атомните и йонните радиуси, на йонизационната енергия, на електронното сродство и на електроотрицателността е закономерно само при елементите от главните групи (s -елементите и p -елементите). В Б групи-те (d -елементите), както и при f -елементите поради големия брой електрони това изменение е по-сложно.

ХИМИЧНА ВРЪЗКА

Връзката между частиците на химичните елементи (атоми и йони) в простите вещества и в химичните съединения се нарича химична връзка.

Електроните, които участват в химичната връзка (ХВ), са валентни електрони. Това са електрони от външния слой (за *s*- и *p*-елементите) и електрони от външния и *d*-подслоя на подвъншния електронен слой (за *d*-елементите). Валентността е свойството на атомите да се свързват в точно определени количествени съотношения.

Теорията за природата на ХВ се създава след изясняване на строежа на електронната обвивка на атомите. През 1916 г. Валтер Косел предлага теория за йонната връзка, а Джилберт Люис създава електронна теория за образуване на ковалентната връзка.

● Причина за свързване на атомите

✓ Стремех към устойчив външен електронен слой

И в двете теории е развита идеята, че при химичните взаимодействия атомите на химичните елементи се стремят да достигнат устойчивия външен електронен слой на атомите на инертните газове, т.е. има стремех на атомите към получаване на т.нар. електронен октет при химичното свързване, което води до по-стабилна в химично отношение система в сравнение с изходните атоми.

✓ Намаляване на енергията на системата от свързани атоми

По-късно е установено, че много молекули се образуват без постигане на електронен октет. Днес се приема, че **основната причина за образуването на химични връзки е намаляването на енергията на атомите при свързването им в молекули.**

В потвърждение на тези представи може да се посочат следните факти:

- Молекулата на водата се образува от простите вещества водород и кислород при сравнително висока температура – 400 – 500 °С, но разлагането ѝ става при значително по-високи температури – над 3000 °С.
- При свързване на два водородни атома в молекула се отделя енергия, докато разлагането на молекулата водород до два атома е възможно при внасяне на енергия.

Следователно молекулите са по-бедни на енергия отколкото свободните атоми, а оттам – и по-устойчиви, което е свързано с взаимодействие между електрони от външния електронен слой на свързващите се атоми.

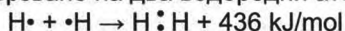
На фигурата на с. 26 е представена промяната на потенциалната енергия на молекулата на водорода при изменение на разстоянието между двете ядра. Когато разстоянието между тях е достатъчно голямо, се приема, че няма взаимодействие – енергията на взаимодействие между тях е близка до нула. Ако разстоянието между атомите намалява, между тях започват да се проявяват сили на привличане, при което се отделя енергия (потенциалната енергия намалява). Енергията достига минимум, когато атомите са на разстояние $d = 0,074 \text{ nm}$. На това разстояние ковалентната връзка между двата водородни атома е образувана и водород-

ната молекула има минимум енергия. При следващо сближаване на двете ядра енергията рязко се повишава и силите на отблъскване надделяват.

Разстоянието между ядрата на атомите, свързани с химична връзка, се нарича **дължина на връзката**.

При образуване на химични връзки от свободни атоми се отделя енергия, а при тяхното разкъсване се поглъща енергия.

Енергията на връзката във водородната молекула е 436 kJ/mol. Това количество енергия се отделя при свързване на два водородни атома в молекула.



В същото време за разкъсването на водородната молекула е необходима енергия, т.нар. дисоциационна енергия.



Това е в подкрепа на твърдението, че причината за свързването на атомите е по-ниската енергия на системата от свързани атоми в сравнение със сумата от енергиите на свободните атоми.



● Ковалентна химична връзка (КХВ) – теория на Люис

✓ Същност на КХВ

Джилберт Люис създава теорията за ковалентната връзка. Тя обяснява свързването на еднакви атоми или атоми с близка електроотрицателност (обикновено атоми с неметални свойства).

Две са основните положения, върху които се изгражда този модел:

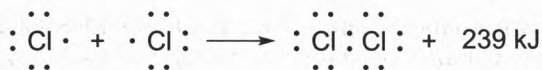
- свързването на два атома става чрез **общи електронни двойки**;
- **октетно правило**, според което атомите в молекулата се стремят да добият конфигурацията на инертен газ. За водорода важи друго правило – **дублетно** (стремеж към електронната конфигурация на хелия, който има два електрона в обвивката си).

Според теорията на Люис два атома се свързват, когато валентните им електрони образуват една или няколко общи електронни двойки.

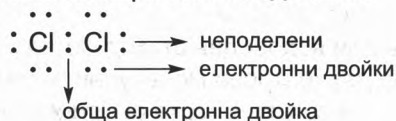
ХВ, която се осъществява чрез общи електронни двойки, които принадлежат и на двата атома, е ковалентна.

Общите електронни двойки се образуват при взаимодействие на единичните електрони на свързващите се атоми. Състоянието на атомите с единични електрони е нестабилно и те се свързват в молекули, като единичните им електрони, които са с противоположни спинове, образуват общи електронни двойки. По този начин се достига до устойчивата електронна конфигурация на съответния инертен газ.

Образуването на КХВ е екзотермичен процес, затова молекулата е по-стабилна от изходните атоми.



Общата електронна двойка принадлежи и на двата атома и най-често се намира в пространството между двете ядра. В молекулата може да има електронни двойки, които не участват в образуването на химична връзка. Такива електронни двойки се наричат **неподелени**.



Формулите, в които са изразени общите и неподелените електронни двойки, се наричат *електронни формули* или *люисови формули*. На една обща електронна двойка в люисовата формула съответства една валентна черта в структурната формула.



● Съвременни представи за ковалентната връзка

Развитието на теорията на Люис за КХВ се извършва в две направления. Според първия подход, т.нар. **метод на валентната връзка (МВВ)**, се изхожда от строежа на електронната обвивка на атомите. При образуване на химична връзка електронните облаци, на които се намират единичните електрони, се препокриват частично, при което се образува един по-голям облак, който обхваща и двете ядра, но с повишена електронна плътност между тях. Тъй като атомните орбитали описват електронните облаци, то се приема, че при частичното препокриване на АО на двата участващи във връзката електрона се получава нова **молекулна орбитала (МО)**, която е с по-ниска енергия и различна форма от изходните АО. На молекулната орбитала отговаря повишена електронна плътност между двете ядра. Там е най-вероятно да се намира общата електронна двойка. Електронните облаци и съответно молекулните орбитали имат различна форма, размери и насоченост. Възможностите им за препокриване в пространството са различни, което определя различен вид ковалентна химична връзка. Разпределението на електронната плътност се определя от електроотрицателността на атомите, които се свързват.

Вторият подход се нарича **метод на молекулните орбитали (ММО)**. Той разглежда молекулата като единно цяло, което се състои от две или повече ядра и известен брой електрони, но тя е качествено нова частица, изградена от съставните части на атомите – ядра и електрони. Основна задача на този метод е да се определят състоянията, в които се намират всички електрони в молекулата. Без да се имат предвид видът и насочеността на електронните облаци, се търси разпределението на електронната плътност. Аналогично на случая при атома и тук се решава уравнението на Шрьодингер. Отново се получават множество стойности за енергията и множество функции на пространствените координати. И тук тези функции се наричат орбитали, но *молекулни* орбитали. Като се познават тези функции, се определя и разпределението на електронната плътност около всички ядра на атомите в молекулата. Валидни са принципът на Паули и правилото на

Хунд (електроните заемат най-ниските енергетични нива – първо поединично и след това по електронни двойки). При използването на този метод изискването на Люис за осъществяване на обща електронна двойка при химичната връзка вече не е съществено. Връзката се осъществява не защото се е образувала електронна двойка, а защото общата енергия на системата при преминаване на атомите от несвързано в свързано състояние е намаляла. Така се обяснява и строежът на молекули и йони с нечетен брой електрони – NO, NO₂, H₂⁺ и т.н.

При образуване на молекулата на водорода всеки водороден атом участва с по един електрон. От двете 1s-АО се образуват две двуцентрови молекулни орбитали – σ-МО с по-ниска енергия (свързваща МО) и σ*-МО с по-висока енергия от изходните АО (антисвързваща МО). Двата електрона заемат по-ниската по енергия σ-МО. Електроните трябва да са с противоположни спинове, тъй като принципът на Паули се спазва и при МО. При прехода от 1s-АО на σ-МО всеки електрон отдава енергия. Енергията на образуваната молекула е по-ниска от сумата от енергиите на двата водородни атома.

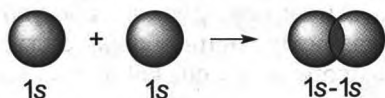


Примери за КХВ:

- Най-простият случай на КХВ е между атомите на водорода. Образуването на връзка в молекулата се изразява по следния начин:



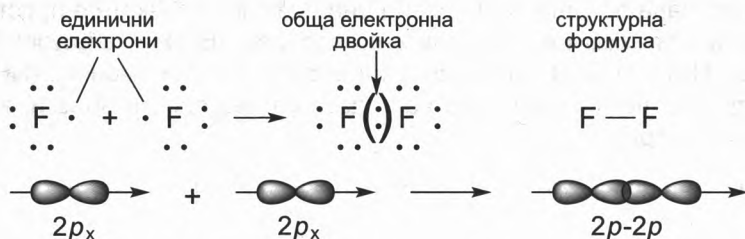
Водородните атоми са с електронна конфигурация 1s¹. При образуването на общата електронна двойка те запълват външния си електронен слой и добиват електронната конфигурация на атома на хелия – 1s², която е устойчива: $E_{\text{H}_2} < E_{\text{H}} + E_{\text{H}}$. Според съвременните представи общата електронна двойка е резултат от частичното прекриване на 1s-АО на водородните атоми, на които се намират електрони с противоположни спинове. При това прекриване на 1s-АО се получава нова двуцентрова МО, която е с по-ниска енергия и с различна форма от изходните АО. На молекулната орбитала отговаря повишената електронна плътност между двете ядра. Там е най-вероятно да се намери общата електронна двойка.



- Образуване на флуорната молекула

Електронната конфигурация на флуора е 1s²2s²2p⁵. Във външния си слой флуорът има три заети АО и една 2p-АО с единичен електрон. При сближаване на флуорните атоми атомните орбитали с единични електрони (с противоположни

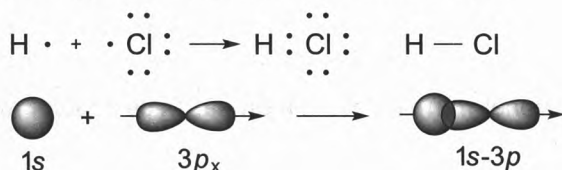
спинове) частично се препокриват. Получава се молекулна орбитала, заета от общата електронна двойка. Молекулната орбитала има енергия, която е по-ниска от енергията на АО.



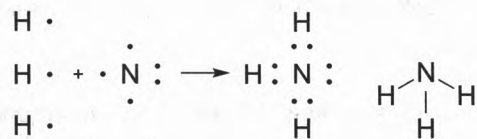
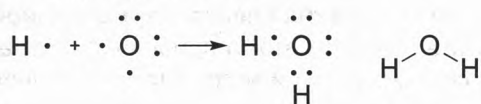
При този процес всеки от двата атома запълва външния си електронен слой и придобива електронната конфигурация на най-близкостоящия инертен елемент – неона: $1s^2 2s^2 2p^6$. Спазено е октетното правило. $E_{\text{F}_2} < E_{\text{F}} + E_{\text{F}}$.

– Образуване на молекулата на хлороводорода

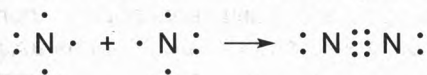
Електронната конфигурация на хлорния атом е $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Връзката му с водорода в молекулата на хлороводорода се образува чрез частично препокриване на $1s$ -АО на водорода и $3p$ -АО на хлора.



Ако атомът има n единични електрона, той може да образува химични връзки с n други атома, които имат по един единичен електрон. Например атомът на кислорода има два единични електрона и образува две връзки с два водородни атома в молекулата на водата, а атомът на азота има три единични електрона и се свързва с три водородни атома.



Между два атома може да се създадат и повече от една обща електронна двойка. Такива са връзките в молекулите на азота.



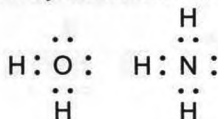
✓ Видове ковалентна химична връзка

КХВ може да бъде класифицирана според различни признаци:

1. Според броя общи електронни двойки между два атома (според кратността на връзката)

■ Проста (единична) KXB

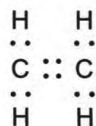
Когато KXB е образувана от една обща електронна двойка, връзката е проста, или единична. Проста е връзката в молекулите на водорода H_2 ($H:H$), флуора F_2 ($F:F$), хлороводорода HCl ($H:Cl$). В молекулите на водата (H_2O) и амونيا (NH_3) връзките също са прости, но в молекулата на водата са две прости връзки, а в молекулата на амония – три.



■ Кратна (сложна) KXB

Когато KXB е образувана от повече от една обща електронна двойка, то връзката е сложна, или кратна. Сложната връзка може да бъде:

– двойна – според представите на Люис двойната връзка се осъществява чрез две общи електронни двойки – например в молекулите на етена.



– тройна – такава е връзката в молекулите на азота и етина. Тя се осъществява от три общи електронни двойки.



2. Според електроотрицателността на свързващите се атоми

В зависимост от електроотрицателността на елементите KXB биват полярни и неполярни.

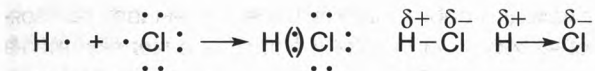
■ Неполярна KXB

При образуване на връзка между два атома с **еднаква електроотрицателност** (χ) разликата в χ на атомите е нула и ядрата на двата атома привличат в еднаква степен общата електронна двойка. Тя се разполага **симетрично** между двете ядра. Електронната плътност е еднакво разпределена около двете атомни ядра. Такава връзка е **неполярна**. Неполярна е връзката в неметалите H_2 , Cl_2 , Br_2 , както и връзките $C-C$ в органичните съединения.

■ Полярна KXB

Ако в химичната връзка участват атоми на различни елементи, разпределението на електронната плътност няма да е равномерно около двете ядра. Тази връзка е **полярна**. В този случай $\Delta\chi \neq 0$. Общата електронна двойка е изтеглена към атома с по-голяма електроотрицателност и образуваната връзка е полярна.

Например в молекулата на хлороводорода връзката между водорода и хлора е образувана чрез обща електронна двойка, която е изтеглена към хлорния атом, защото той има по-голяма електроотрицателност и придобива частичен отрицателен заряд (δ^-), а водородният – частичен положителен (δ^+).

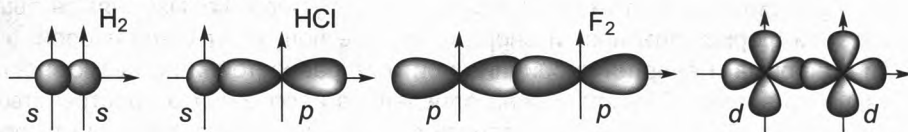


Полярни са ковалентните връзки в молекулите на водата, амоняка и др.

3. Според начина на прекриване на атомните орбитали

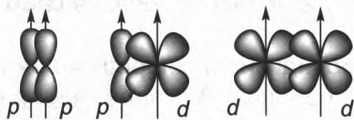
■ σ -връзка

Химична връзка, образувана чрез прекриване на АО по продължение на мислената линия, която свързва ядрата на съединяващите се атоми, се означава като σ -връзка. Тя се образува при „челно“ прекриване на s -, p -, d - и f -АО. Повишената електронна плътност е разположена между ядрата. Между два атома не може да се образуват повече от една σ -връзка. σ -връзки се образуват при прекриване на всички видове АО: s - s (H_2), s - p (HCl), p - p (F_2), хибридни АО. Примери за образуване на σ -връзки са:



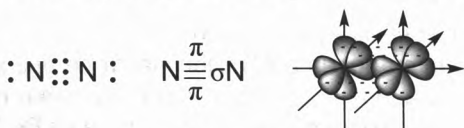
■ π -връзки

Химична връзка, която се образува при прекриването на АО от двете страни на мислената линия, която свързва ядрата на атомите, се означава като π -връзка. Прекриването на АО е странично. π -връзки се образуват при прекриване на p -, d - и f -АО, и то след като между двата атома вече е създадена σ -връзка. Равнината, в която лежат π -връзките, е перпендикулярна на равнината на σ -връзката.



π -връзките са по-слаби и по-лесно се поляризират, тъй като повишената електронна плътност е над и под ядрата на свързаните атоми.

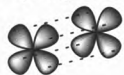
Молекулата на азота, в която има тройна връзка, се представя така:



От казаното следва, че в молекулите на веществата може да има единични връзки (H_2 , Cl_2 , HCl , CH_3-CH_3) и кратни – двойни и тройни – връзки. Двойната връзка е изградена от една σ - и една π -връзка ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), а тройната – от една σ - и две π -връзки ($\text{CH}\equiv\text{CH}$, N_2). Тези връзки обуславят различните свойства на веществата.

■ δ -връзки

Такава връзка се образува по-рядко чрез прекриване на d - и f -АО в различни комбинации: d - d , d - f , f - f . d -АО се прекриват едновременно с четирите си сектора и образуваната връзка е δ .



МВВ не може да обясни как от изходни орбитали, които се различават по своята енергия, се получават равностойни химични връзки (например в молекулата на CH_4). Също така не става ясно как от изходни АО, които са ориентирани под определен ъгъл (например p -електронните облаци, съответно p -АО, сключват помежду си ъгли от 90°), се получават химични връзки с друг ъгъл (например в молекулата на водата ъгълът между връзките е $104^\circ 28'$). За преодоляване на тези несъответствия между теорията и опитните данни е въведена представата за хибридизацията.

● Хибридизация

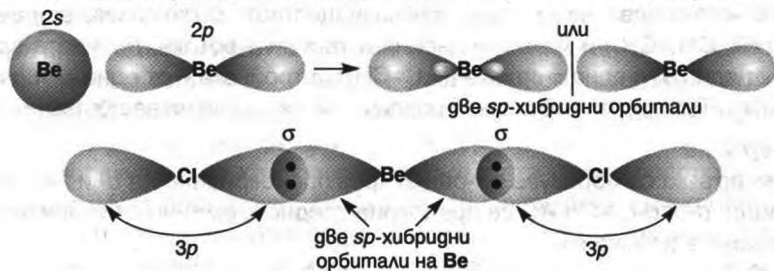
Хибридизацията е моделна представа, според която в хода на химичното взаимодействие и образуването на връзките част или всички валентни АО на даден атом се „смесват“, уеднаквяват, хибридизират. По време на химичното взаимодействие и образуването на връзките АО на два или повече близки по енергия единични електрона на един и същ атом се променят – хибридизират се. Изменят се първоначалната им форма, плътност и енергия, като се получават същият брой нови, еднакви по форма и енергия хибридни орбитали, равностойни по възможност за образуване на връзки. Те имат и нова определена насоченост в пространството. Общата енергия и плътност на орбиталите се преразпределят. Хибридните орбитали, съответно техните електронни облаци, се ориентират в пространството така, че взаимодействието между електроните в тях да е минимално, т.е. под възможно най-голям ъгъл. В хибридизация могат да участват и АО, които имат неподелени електронни двойки. Съществено е хибридиращите се орбитали да бъдат близки по енергия. Следователно това са орбитали от един и същ електронен слой или такива, при които сумата от главното (n) и орбиталното (l) квантово число са близки.

При хибридизацията общата енергия на системата не се променя, тя само се преразпределя.

В зависимост от вида и броя на АО, които се хибридизират, хибридизацията е от вида: sp , spd , pd и др. Електронните облаци на хибридните АО, получени от s - и p -АО (т.е. sp -хибридни АО), имат формата на ротационна пространствена осморка с малка и голяма част. Електронната плътност в хибридните АО е неравномерно разпределена в пространството от двете страни на атомното ядро. Хибридните АО се препокриват с обемистата си част с s -, p - или друга хибридна АО.

✓ **sp -хибридизация (дигонална, от гр. *дигониум* – два ъгъла)**

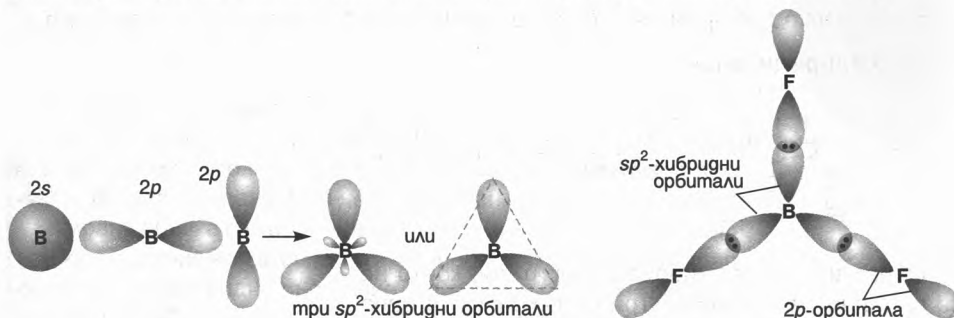
В този случай се хибридизират само една s - и една p -АО. Получават се две хибридни орбитали с форма на неправилни ротационни осморки, които сключват помежду си ъгъл от 180° . Пример за такава хибридизация е Ве в молекулата на BeCl_2 .



Такава хибридикация е характерна и за Be в BeI_2 , BeBr_2 , за Hg в живачните дихалогениди, за въглеродните атоми, свързани чрез тройна връзка в молекулите на алкините, както и за C в молекулата на CO_2 .

✓ sp^2 -хибридизация (тригонална)

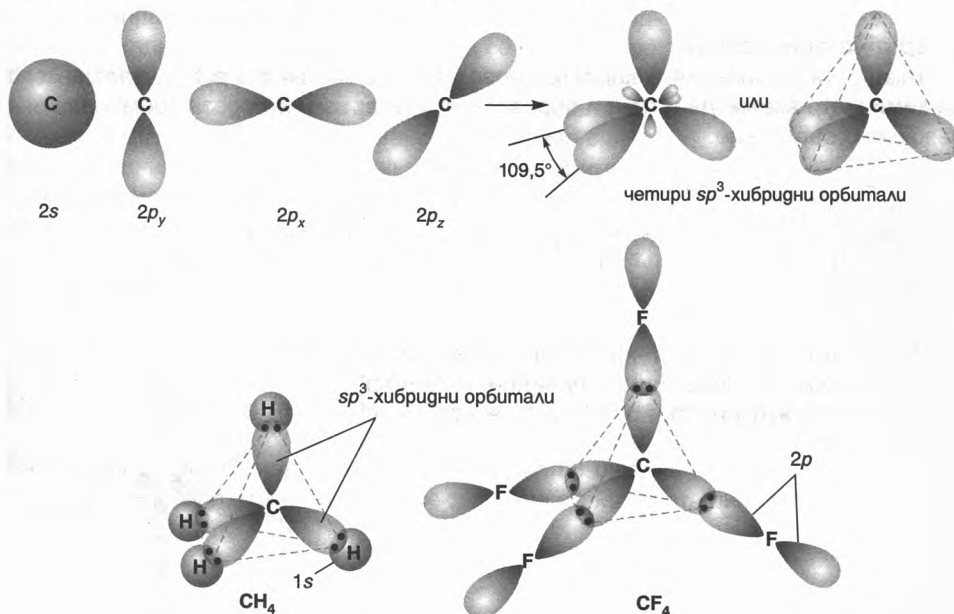
Хибридизират една s - и две p -АО. Трите нови хибридни орбитали са в една равнина и сключват помежду си ъгъл от 120° . Пример е молекулата на BF_3 .



Други молекули, в които централните атоми са в sp^2 -хибридно състояние, са SO_2 и въглеродните атоми, свързани чрез двойна връзка в молекулите на алкените.

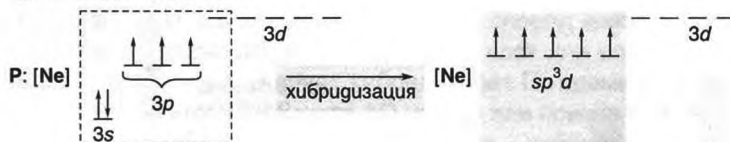
✓ sp^3 -хибридизация (тетрагонална)

При нея си взаимодействат една s - и три p -АО. Четирите нови sp^3 -хибридни орбитали са насочени към върховете на правилен тетраедър, като ъгълът между тях е $109^\circ 28'$. Типичен пример е молекулата на метана.



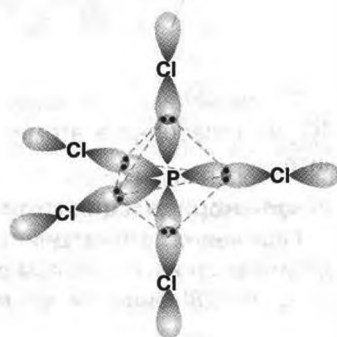
В молекулата на водата кислородният атом също е в sp^3 -хибридно състояние, но две от четирите хибридни орбитали са заети с по една готова електронна двойка и не участват в образуването на химични връзки. Поради нееднаквото участие в образуването на връзки на четирите sp^3 -хибридни орбитали ъгълът е деформиран на $104^\circ 28'$. Подобен е случаят и с азотния атом в молекулата на амоняка. При нея една от четирите sp^3 -хибридни орбитали на азотния атом е заета от готовата му електронна двойка и не участва в образуването на химична връзка. Ето защо ъгълът е по-малко деформиран ($107,5^\circ$) в сравнение с този в правилния тетраедър.

✓ sp^3d -хипридизация



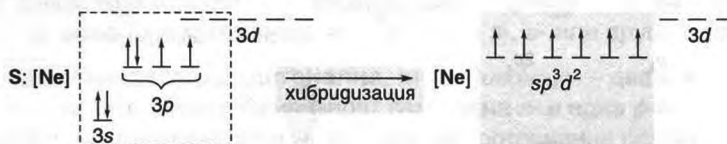
Образувант се пет хибридни орбитали, които не са напълно равностойни. Три от тях лежат в една равнина, като сключват помежду си ъгъл от 120° , а другите две са перпендикулярни на тази равнина. В пространството хибридните орбитали са насочени към върховете на тригонална бипирамида.

Такава е хибридизацията на фосфорния атом в молекулата на PCl_5 (вж. моделите), на молибдена в $MoCl_5$ и на желязото във $Fe(CO)_5$.

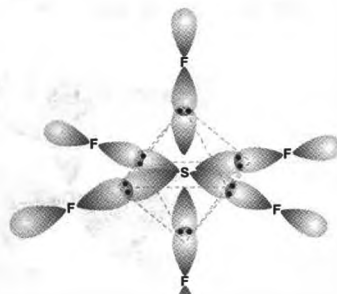


✓ sp^3d^2 -хипридизация

Такава хибридизация е характерна за атомите на сярата в SF_6 , като в хода на химичното взаимодействие и образуването на връзките сярата преминава във възбудено състояние.



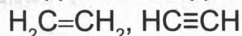
Получените шест sp^3d^2 -хипридни орбитали са насочени към върховете на правилен октаедър, сключват помежду си ъгъл от 90° и са енергетично равностойни.



4. Според броя на свързващите се атомни ядра

■ Локализирана

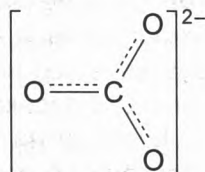
Когато при образуване на КХВ електронният облак на новополучената МО обхваща само двете ядра на свързаните атоми, връзката се нарича локализирана или КХВ, образувана чрез общи електронни двойки, принадлежащи само на два атома. Такива са всички σ - и някои π -връзки, например в молекулите на H_2 , F_2 , HCl , H_2O , NH_3 , C_2H_4 , C_2H_2 . В молекулите на етена и етина има и σ - и π -връзки, но те принадлежат на двата въглеродни атома и са локализирани.



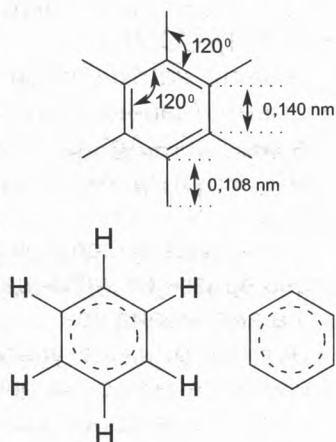
■ Делокализирана

При по-голям брой свързани атоми и наличието на сложни връзки електронните облаци на π -електроните могат да обхващат повече от две ядра. Такава връзка се нарича делокализирана. Най-често делокализирани са π -връзките. Примери за делокализирана връзка са карбонатният йон и молекулата на бензена.

В карбонатния йон атомът на въглерода, който заема централно място, е в sp^2 -хибридно състояние. Чрез трите си sp^2 -хибридни орбитали той образува с $2p$ -АО на трите кислородни атома три σ -връзки, които лежат в една равнина под ъгъл 120° . Освен тях се осъществява и една делокализирана π -връзка при препокриване на нехибридизираната p -АО на въглеродния атом и неучастващите в σ -връзките p -АО на трите кислородни атома. Образува се обща π -МО, която обхваща ядрата на четирите атома. Вследствие на делокализацията всяка връзка $\text{C}-\text{O}$ е от порядъка $1\frac{1}{3}$. Връзките в карбонатния йон са локализирани (σ) и делокализирани (π). Аналогични са случаите за NO_3^- , SO_4^{2-} и др.



В молекулата на бензена (C_6H_6) шестте въглеродни атома се намират в sp^2 -хибридно състояние. Две от хибридните орбитали на всеки въглероден атом се препокриват с хибридните орбитали на два други въглеродни атома и по този начин се образува σ -скелетът на бензеновата молекула. Третата хибридна орбитала се препокрива с s -АО на водородния атом. При всеки въглероден атом има по един единичен електрон, намиращ се на p -АО. Тези p -АО са успоредни помежду си и перпендикулярни на равнината на σ -връзките. Те се препокриват странично над и под тази равнина, като образуват три енергетично най-изгодни π -МО. Електронната плътност и на трите орбитали се разпределя равномерно между всички атоми над и под пръстена. π -връзките са делокализирани и придават устойчивост на ядрото. Връзките $\text{C}-\text{C}$ се изравняват по дължина – $0,139\text{ nm}$. Те са по-дълги от двойната ($\text{C}=\text{C}$) и по-къси от единичната ($\text{C}-\text{C}$) връзка. Всъщност между всеки два въглеродни атома остава връзка, която се състои от една σ - (локализирана) и $1/2$ π -връзка. Делокализираната връзка се означава с прекъсната линия.



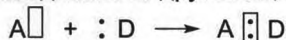
5. Според механизма на образуване на ковалентната връзка

■ Обменен механизъм

При обменния механизъм общата електронна двойка се образува чрез сдвояване на единични електрони с противоположни спинове. В този случай всеки атом участва с един единичен електрон.

■ Донорно-акцепторен механизъм

Ковалентна химична връзка може да се образува и при препокриване на свободна (вакантна) АО на даден атом, молекула или йон и неподелена, готова електронна двойка от друг атом, молекула или йон.



акцептор донор

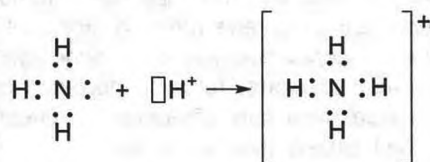
Частицата, която предоставя готовата електронна двойка, се нарича **донор**, а частицата със свободна орбитала, която приема електронната двойка – **акцептор**. Този механизъм на образуване на ковалентната връзка се нарича **донорно-акцепторен**, а връзката – **донорно-акцепторна**. Прието е донорно-акцепторната връзка да се изразява схематично със стрелка, която показва прехода на електронната двойка: $D \rightarrow A$.

Ковалентните връзки, образувани чрез общи електронни двойки, и тези, образувани по донорно-акцепторен механизъм, са равнозначни. Те се различават единствено по механизма на своето образуване.

В качеството си на донорни атоми най-често се явяват атомите на *p*-елементите, които притежават повече електрони във външния си електронен слой – например N, O, S, халогенните елементи и др. Донори могат да бъдат и анионите: F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , CN^- , както и неутрални молекули с неподелени електронни двойки: H_2O , NH_3 , CO , NO .

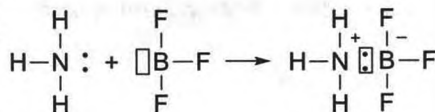
Ролята на акцептори на една или повече електронни двойки играят йони на елементи (най-често метални катиони), които имат свободни орбитали във външния си слой – Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , или някои молекули със свободни атомни орбитали – BCl_3 , BF_3 и др. Акцептор на електронна двойка може да бъде и водородният йон (H^+).

Най-простият случай на донорно-акцепторна връзка се наблюдава при образуването на амониевия йон.



Азотът от молекулата на амоняка има свободна електронна двойка и я отдава на H^+ , който има свободна $1s$ -АО. При препокриването ѝ със заетата АО на азотния атом се образува молекулна орбитала, която се заема от готовата електронна двойка на азотния атом. Новосъздадената връзка N–H в амониевия йон е неразличима от тези, които се образуват с участието на електрони от двата атома. Йонът има тетраедричен строеж.

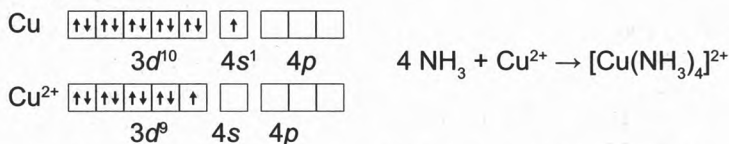
Донорно-акцепторна връзка може да се образува и когато участват съединения с молекулен строеж, при което се образува междумолекулен комплекс.



Връзката между B и N не е еднаква с останалите, защото е между различни атоми.

В ролята си на акцептори металните катиони могат да координират около себе си един или повече донори (йони или молекули), при което се получават съединения с особено голяма стабилност, наречени **координационни** или **комплексни съединения**. По тази причина донорно-акцепторната връзка се нарича още **координативна връзка**. Акцепторът – металният йон, се нарича **комплексообразувател**, а молекулите или йоните, които се координират около него, се наричат **лиганди**. Например взаимодействието между Cu^{2+} и амоняк води до получаването на тетраамонячен комплексен йон на двувалентната мед.

Електронната конфигурация на медта и на медните йони може да се представи по следния начин:



Във външния си електронен слой Cu^{2+} имат вакантни $4s$ - и $4p$ -АО. Върху тях попадат готовите (неподелените) електронни двойки на донорния атом – азота от амонячната молекула, като в случая медните йони приемат едновременно четири електронни двойки.

Едни от най-добрите акцептори на електронни двойки, т.е. най-добри комплексообразуватели, са йоните на d -елементите (преходните елементи), които притежават свободни орбитали във външните си електронни слоеве, например Ni(II) , Co(II) , Co(III) , Fe(II) , Fe(III) , Cr(III) , Mn(II) и др.

● Характеристики на КХВ

Важни характеристики на ковалентната връзка са: насищаемост, енергия, дължина, валентен ъгъл, кратност, полярност, поляризуемост, насоченост.

✓ Насищаемост на КХВ

Насищаемостта на КХВ е свойството на атомите да образуват определен брой ковалентни връзки. Знае се, че броят на ковалентните връзки, които даден атом може да образува, зависи от валентните електрони, а техният брой е ограничен.

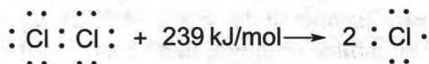
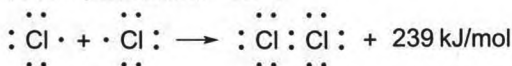
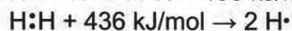
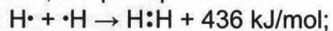
При образуване на КХВ общата електронна двойка се осъществява от електрони, намиращи се във външните електронни слоеве. Важно условие при това е електронът да пребивава самостоятелно върху орбиталата, т.е. да не е сдвоен. Като се има предвид електронната конфигурация на даден атом, може да се определят онези електрони, с които атомът потенциално може да участва в ковалентно свързване. Тези електрони се наричат **валентни електрони**. Валентните електрони се намират във външния слой или в двата последни за даден химичен елемент електронен слой. При s -елементите валентните електрони са от s -АО, а при p -елементите – от s -АО и p -АО. При переходните елементи, d -елементите, валентните електрони са от s -АО и d -АО, т.е. те се намират във външния слой и в d -подслоя на подвъншния електронен слой. При f -елементите (лантаноиди и актиноиди) валентните електрони са от s -АО и d -АО и по-рядко от f -АО, т.е. те могат да образуват химични връзки и с електрони от f -подслоя на третия отвън навътре електронен слой.

Броят на единичните електрони в даден атом може да се увеличи при прехода на атома от основно във възбудено състояние. Този преход е свързан с допълнител-

но разкъсване на готови електронни двойки и с преминаване на освободените единични електрони на други свободни орбитали. Следователно такова разкъсване на електронни двойки може да се очаква само тогава, когато има свободни орбитали, и то близки по енергия на заетите с електронни двойки орбитали. Това са по принцип орбитали от същия електронен слой, с еднакво главно квантово число n .

✓ Енергия на КХВ

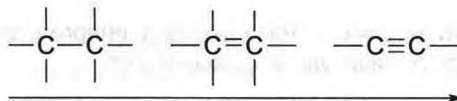
Мярка за здравината на една ковалентна връзка е енергията, необходима за разкъсването на общата електронна двойка между два атома. Числено тя е равна на енергията, която се е отделила при образуването на тази връзка. Измерва се в kJ/mol, например:



Енергията на връзката зависи от природата на атомите, които я образуват. Една КХВ е толкова по-здрава, колкото по-голяма е нейната енергия, т.е. колкото повече енергия се е отделила при образуването ѝ.

Енергиите за образуване и разкъсване на дадена връзка са равни по числена стойност, но противоположни по знак.

Енергията на ковалентната връзка е по-голяма при по-голяма кратност на връзката и при по-малка дължина:

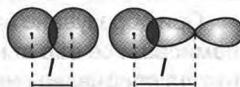


Нарастват кратността и енергията, а намалява дължината.

✓ Дължина на КХВ

Върху здравината на връзката влияе и нейната дължина.

Дължината на една ковалентна връзка е равна на разстоянието между ядрата на атомите в молекулата. Измерва се в нанометри ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Например за водородната молекула тя е $0,074 \text{ nm}$, а за флуорната – $0,142 \text{ nm}$, и т.н. Дължината на връзката зависи от размерите на свързаните атоми.



Обикновено дължината на простата връзка е по-голяма от дължината на кратните връзки – двойни и тройни. Колкото по-малка е дължината на КХВ, толкова тя е по-здрава.

Между дължината на връзката и енергията ѝ съществува обратнопропорционална зависимост. Колкото връзката е по-здрава (енергията ѝ е по-висока), толкова разстоянието между атомите е по-малко.

✓ Валентен ъгъл

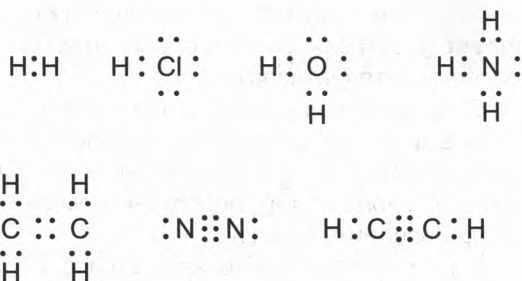
Това е ъгълът, който се образува между две съседни връзки при един и същ атом, свързан с други два атома. Посоката на максимална електронна плътност

нагледно се представя с права линия. Между тези прави се дефинира валентният ъгъл. Например валентният ъгъл при молекулите на водата е $104^{\circ}28'$, при амоняка – $107,5^{\circ}$, при метана – $109^{\circ}28'$, и т.н.

Пространственият строеж на някои σ -връзки се обяснява с модела на хибридизацията: при sp -хибридизация валентният ъгъл е 180° , при sp^2 – 120° , а при sp^3 – $109^{\circ}28'$.

✓ Кратност (порядък) на КХВ

Кратността на КХВ се определя от броя на общите електронни двойки между два атома. В зависимост от порядъка ковалентните връзки биват **прости (единични)** – една обща електронна двойка, и **сложни (кратни)**, които се делят на: **двойни** – образувани от две общи електронни двойки, и **тройни** – от три общи електронни двойки.



● Полярност и поляризуемост на КХВ

✓ Полярност на КХВ

Полярността на КХВ се определя от разликата в електроотрицателността на съответните химични елементи.

Когато с КХВ са свързани два еднакви атома или атоми с еднаква електроотрицателност, $\Delta\chi=0$, електронната плътност е разпределена симетрично между двете ядра. Тази ковалентна връзка е **неполярна**. Такива са връзките в двуатомните молекули на простите вещества Cl_2 , Br_2 , H_2 , връзките $\text{C}-\text{C}$ в органичните съединения и др.

При свързване с КХВ на атоми с различна електроотрицателност електронната плътност не се разпределя симетрично между свързаните ядра. Тя е по-голяма около ядрото на по-силно електроотрицателния атом. В резултат на това възникват частични електрични заряди (δ^+ и δ^-) при атомите. Такава ковалентна връзка е **полярна**. Полярни са връзките в молекулите на HBr , H_2O , NH_3 и т.н. – $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ или $\text{H}^{\delta+}\rightarrow\text{Cl}^{\delta-}$. Вероятността за намиране на общата електронна двойка около ядрото на хлора е по-голяма, защото $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{H})$. Затова при хлорния атом електронната плътност се повишава и той придобива частичен отрицателен заряд (δ^-), а при водородния атом електронната плътност намалява и той придобива частичен положителен заряд (δ^+).

Полярността на КХВ може да бъде предвидена, като се знае разликата в електроотрицателността на свързаните атоми. Полярността на дадена ковалентна връзка може да бъде по-голяма или по-малка в зависимост от електроотрицателността на свързващите се атоми. Полярността на ковалентната връзка зависи от разликата в електроотрицателността на елементите $\Delta\chi_{\text{A-B}} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$. Колкото тази разлика е по-голяма, толкова връзката е по-полярна.

$\text{H}^{\delta+}\text{I}^{\delta-} < \text{H}^{\delta+}\text{Br}^{\delta-} < \text{H}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-} < \text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$. От йода към флуора расте χ , расте и $\Delta\chi$, следователно расте полярността на връзката.

✓ Поляризуемост на КХВ

Една ковалентна връзка може допълнително да се поляризира под влияние на съседни атоми, атомни групи, молекули или йони. Това свойство на КХВ се нарича **поляризуемост**. Тя се определя от подвижността на електроните, които

я образуват, т.е. зависи от вида на КХВ – π -връзките са по-слаби от σ -връзките и следователно по-лесно се поляризират.

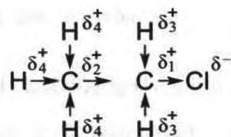
Съществуват два вида ефекти:

■ Индукционен ефект (I)

Наличието на силно полярна връзка в дадена многоатомна молекула предизвиква поляризиране на близко разположените до нея КХВ. Поляризирането на σ -връзки в молекулите под влияние на даден заместител се нарича **индукционен ефект (I)** (отбелязва се с права стрелка). Той бързо намалява с увеличаване на разстоянието (затихва).

В молекулата на хлоретана връзката C–Cl е силно полярна, защото хлорният атом е по-силно електроотрицателен от въглеродния. Възникват частични електрични заряди: δ^- при хлорния атом и δ_1^+ при въглеродния атом. Частичният положителен заряд при въглеродния атом се компенсира отчасти поради поляризиране на съседните връзки.

В този случай по абсолютна стойност $\delta_3^+ > \delta_4^+$, а $\delta_1^+ > \delta_2^+$, $\delta^- = \delta_1^+ + \delta_2^+ + \delta_3^+ + \delta_4^+$. Тъй като молекулата като цяло е електронейтрална, сумата от частичните положителни заряди при въглеродните и водородните атоми е равна по абсолютна стойност на частичния отрицателен заряд при хлорния атом. Казва се, че хлорният атом има отрицателен индукционен ефект ($-I$), а етиловата група – положителен индукционен ефект ($+I$).

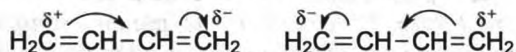


Когато даден атом или група от атоми отдава електронна плътност на съседните атоми, се приема, че индукционният ефект на атома или групата от атоми е положителен ($+I$) – такъв е на алкиловите групи C_nH_{2n+1} . Атомите и атомните групи, които изтеглят към себе си електронна плътност, имат отрицателен индукционен ефект ($-I$) – такъв имат атомите или атомните групи със силно електроотрицателен атом: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-COOH$. За стандартен (нулев) се приема индукционният ефект на водородния атом $I(H) = 0$.

■ Ефект на спрегане (мезомерен ефект) (M)

С индукционния ефект не може да се обяснят всички случаи на преразпределение на електронната плътност в молекулите. Мезомерният ефект се означава с извита стрелка и не се предава по σ -връзката. Мезомерният ефект е два вида:

- **π - π -спрежение** – проявява се в многоатомни молекули, в които две или повече π -връзки са разделени помежду си със σ -връзка (спрегнати π -връзки). Такъв е случаят в молекулата на 1,3-бутадиена.



Между електроните, образувачи π -връзките, настъпва сложно взаимодействие, в резултат на което се променя кратността на връзките въглерод – въглерод. Спрежението се изразява в частично изравняване на порядъка на връзките между въглеродните атоми. Порядъкът на връзките между въглеродни атоми, свързани с „двойна“ връзка, е около 1,9 (вместо 2, колкото е при етена), а на връзките между 2. и 3. въглероден атом – около 1,4 (вместо 1, колкото е при етана). Спрежението в молекулата на бутадиена се изразява по следния начин:



Мезомерният ефект води до стабилизиране на молекулите поради разредоточаване на зарядите – π -електроните стават общи за системата от атоми – образуват се делокализирани връзки.

- **p - π -спрежение** – при наличие на π -връзка, в съседство с която има атом с неподделена двойка (p -електрони), например в молекулата на хлороетена:



В случая хлорът има положителен мезомерен ефект. $+M$ имат още: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. $-M$ имат: $-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ и др.

Мезомерният ефект има някои особености:

- За да се появи мезомерен ефект, препокриващите се орбитали трябва да са успоредни или насочени така, че ъгълът между тях да е малък; при взаимноперпендикулярни орбитали мезомерен ефект не се появява.
- Мезомерният ефект се изразява преди всичко в промени на порядъка на връзките. Простите връзки стават частично двойни, а порядъкът на двойните и тройните връзки намалява. Тези промени протичат със или без поява на частични електрични заряди при атомите.
- Когато ефектът на спрягане е придружен с поява на частични електрични заряди при атомите, се различават два типа взаимодействие:
 - Групите с положителен ефект на спрягане ($+M$) отдават електронна плътност към останалата част на молекулата.
 - Групите с отрицателен ефект на спрягане ($-M$) изтеглят към себе си електронната плътност от останалата част на молекулата.
- За разлика от индукционния ефект, мезомерният ефект може да се разпространява на значително разстояние, тъй като не отслабва така бързо с увеличаване на разстоянието от заместителя.

● Насоченост на КХВ

Насочеността на КХВ е една от най-характерните ѝ особености. Според МВВ тя е резултат от пространствената насоченост на p -, d - и f -АО на взаимодействащите си атоми. Максимално препокриване на АО може да се извърши само в дадена посока. Пространствената насоченост на ковалентната връзка определя геометрията на молекулата.

Пространствената насоченост се определя от вида на препокриващите се орбитали (p -, d -, f -), от вида и начина на препокриване и от взаимното влияние между атомите и атомните групи. В зависимост от вида на АО и начина на препокриването им се образуват σ -, π - и δ -връзки.

За да се обяснят пространствената насоченост на химичните връзки и геометрията на молекулите, се използва представата за хибридизация на атомните орбитали.

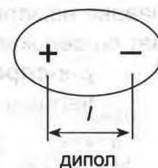
● Видове молекули

Според разпределението на електронната плътност в молекулите те биват полярни и неполярни. Върху разпределението на електронната плътност в молекулите влияят видът на ковалентните връзки и пространственото разположение на заместителите.

✓ Полярни молекули

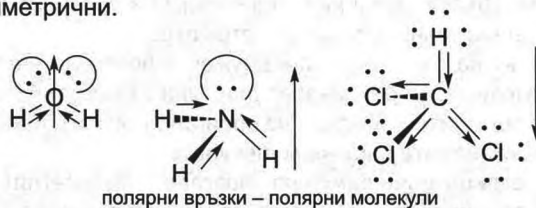
Молекули, в които центровете на положителните и отрицателните заряди не съвпадат, са **полярни**. В тях се оформят два полюса, затова се наричат **диполи**. Диполът се характеризира с величината **диполен момент** (μ).

$\mu = l \cdot q$, където l е дължината на дипола, равна на разстоянието между центровете на положителните и отрицателните заряди, а q – големината на заряда.



Диполният момент е векторна величина. Посоката му е от (+) към (-). Диполният момент се измерва в дебай (D). Той е количествена мярка за полярността на молекулите. При многоатомните молекули диполният момент на молекулата е векторна сума от диполните моменти на отделните връзки. Сумирането се извършва по правилата за сумиране на вектори.

Полярни молекули са двуатомните молекули с полярна връзка, като HCl, HF и т.н. Полярността на многоатомните молекули зависи от пространствения им строеж. Полярни са молекули, в които с централния атом са свързани различни атоми или които са несиметрични.



✓ Неполярни молекули

Молекули, в които центровете на положителните и отрицателните заряди съвпадат, са **неполярни**:

- Неполярни са молекулите, изградени от еднакви атоми – O_2 , H_2 , Cl_2 и т.н.
- Неполярни могат да бъдат и молекули, изградени от различни атоми, в които атомите, свързани с централния атом, са еднакви и са разположени симетрично (линейна симетрия, тетраедрична симетрия и др.). В тези случаи центровете на положителните и отрицателните заряди съвпадат.



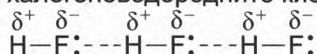
Молекулата на въглеродния диоксид има линеен строеж и векторната сума от диполните моменти на връзките ($C=O$) е нула. В молекулата на метана ъгълът между връзките е $109^\circ 28'$, насочен към върховете на правилен тетраедър и затова тази молекула също е неполярна. И в двата примера диполните моменти на връзките се компенсират и като цяло молекулите са неполярни.

● Водородна връзка

Водородната връзка се създава при взаимодействие между силно полярни молекули, които съдържат водородни атоми, свързани с атоми на силно електроотрицателен елемент, носещ една или няколко свободни електронни двойки (F, O, N, Cl). В резултат на поляризацията на връзката водородният атом придобива частичен положителен заряд. Този „оголен“ водороден атом се привлича от

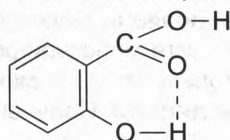
свободната електронна двойка на електроотрицателния атом на друга молекула. Образованата по този начин електростатична връзка при две еднакви (или различни) молекули се нарича **водородна връзка (водороден мост, протонна връзка)**. Отбелязва се с пунктирна линия. Докато енергията на ковалентната химична връзка е от порядъка на 150 – 1100 kJ/mol, то енергията на водородната връзка е от порядъка на 10 – 40 kJ/mol, т.е. 15 – 28 пъти по-слаба от тази на ковалентната химична връзка, но е 1,5 – 4 пъти по-голяма от енергията на междумолекулните (вандерваалсовите) взаимодействия.

Например в полярните молекули на HF общата електронна двойка на връзката H–F е изтеглена от флуорния атом ($\chi(F) > \chi(H)$). Той придобива частичен отрицателен заряд (δ^-), а водородният атом – частичен положителен (δ^+). Молекулите са диполи, което определя взаимното им привличане. Освен това при всеки флуорен атом има неподелени електронни двойки, които привличат водородни атоми от други молекули HF. Така в течно състояние се образува сравнително здрава водородна връзка. Вследствие на нея течният флуороводород търпи киселинно-основна дисоциация ($HF + HF + HF \rightarrow H_2F^+ + HF_2^-$), при която част от отдисоциираните H^+ остават свързани с флуоридните аниони и така броят на H^+ е значително по-малък. Ето защо противно на очакванията флуороводородната киселина е най-слаба от халогеноводородните киселини.

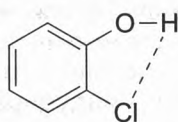


Приема се, че при водородната връзка освен междумолекулно взаимодействие се извършва и донорно-акцепторно свързване между водороден атом (акцептор) и силно електроотрицателния атом с неподелени електронни двойки (донор).

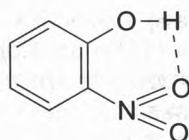
Водородна връзка, осъществена в рамките на една молекула, се нарича **вътрешномолекулна**, а между две еднакви или различни молекули – **междумолекулна**. Вътрешномолекулна водородна връзка възниква между атомите в една и съща молекула, когато в нея има атомни групировки с подвижен водороден атом и силно електроотрицателен атом. Тя е характерна за производни на бензена със заместители на *орто*-място.



салицилова киселина

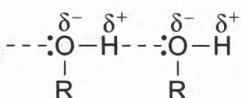


o-хлорофенол



o-нитрофенол

Междумолекулна водородна връзка се образува между молекулите на алкохолите (ROH), на карбоксилните киселини (RCOOH), между молекулите на водата и алкохолите и т.н.



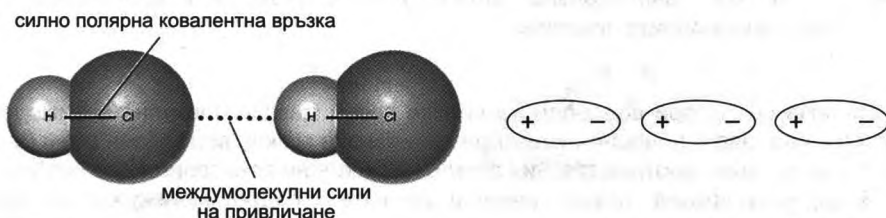
Със съществуването на водородна връзка се обяснява склонността на молекулите на някои вещества да образуват относително стабилни групировки от по няколко молекули, наречени **асоциати**. Например водната пара при 100 °C има състав $(H_2O)_2$ и $(H_2O)_3$. Асоциирането е характерно за течните и за газообразните вещества. Наличието на водородни връзки влияе върху физичните и химичните свойства на химичните съединения. Чрез тях се обясняват някои особености физични свойства на водата – високата ѝ температура на кипене, голямата ѝ плътност при 4 °C и т.н. Водородните връзки оказват влияние върху скоростта на реакциите, температурата на кипене, разтворимостта на веществата, здрави-

ната на химичните влакна и др. Вторичната и третичната структура на белтъците се обуславят от възникването на водородни връзки в полипептидните вериги.

● Междумолекулни (вандерваалсови) взаимодействия

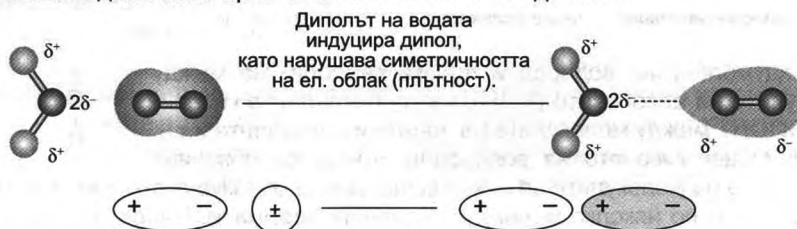
Между молекулите действат междумолекулни (вандерваалсови) сили. Междумолекулните взаимодействия имат електростатична природа и действат между неутрални молекули, в които всички връзки са ковалентни. Вандерваалсовите взаимодействия са сили на привличане и на отблъскване между молекулите, които на определено разстояние се уравновесяват. Междумолекулните взаимодействия зависят от полярността на молекулите, от относителната молекулна маса (M_r) и от разстоянията между молекулите. Те действат на малки разстояния и отслабват с нарастване на разстоянието. Зависят и от температурата и налягането. В зависимост от полярността на молекулите междумолекулните взаимодействия биват три вида:

- ✓ **Ориентационни (кесомови)** – възникват между еднакви или различни полярни молекули (диполи), при условие че молекулите се намират на оптимално разстояние една от друга. При това молекулите се ориентират с противоположните си полюси. Така взаимодействието между молекулите е максимално.



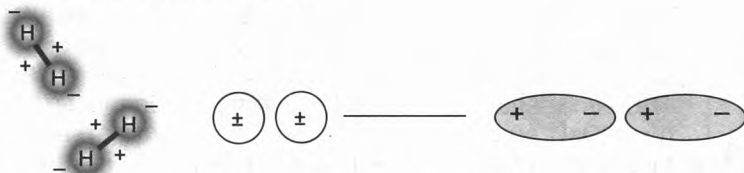
Енергията на взаимодействие между диполите е пропорционална на полярността на молекулите и обратнопропорционална на разстоянието. Взаимодействието отслабва при повишаване на температурата, защото температурата дезориентира диполите.

- ✓ **Индукционни (дебаеви)** – възникват между неполярни и полярни молекули, например I_2 и H_2O , N_2 и H_2O и др. Под действието на полярните молекули разпределението на електронната плътност в неполярните молекули се променя, като те се превръщат във временни диполи – **индуцирани диполи**. Получените временни диполи се привличат от постоянните диполи.



Енергията на индукционните взаимодействия зависи от полярността на дипола (неговия диполен момент) и от способността на неполярните молекули да се поляризират, т.е. да образуват индуцирани диполи. Тези взаимодействия са по-слаби от ориентационните и по-слабо зависят от температурата. На такива взаимодействия се дължи разтварянето на кислорода във вода.

- ✓ **Дисперсионни (лондонови)** – възникват между еднакви или различни неполярни молекули, в които вследствие на движението на електроните се появява временна несиметричност в разпределението на електронната плътност – **временни диполи**. Между едновременно образуваните временни диполи възникват сили на привличане.



Енергията на дисперсионните взаимодействия зависи от способността на неполярните молекули да се поляризират и от разстоянието.

Между молекулите на простите вещества – H_2 , O_2 , N_2 , или едноатомните инертни газове – He , Ne , действат дисперсионни сили. На тях се дължи втечняването на тези газове при ниски температури и високо налягане. Съотношението между енергията на междумолекулните сили и интензитета на топлинното движение определя състоянието на веществата с молекулен строеж.

● Йонна химична връзка (ЙХВ)

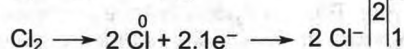
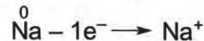
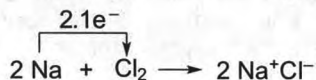
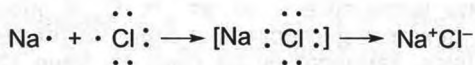
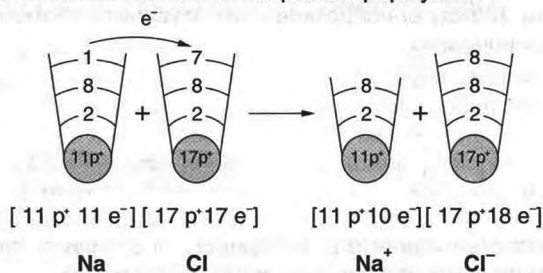
През 1916 г. немският учен Валтер Косел създава теорията за йонната връзка. Според тази теория при пълното преминаване на електрони от едни към други атоми се получават йони – положителен и отрицателен. Тези йони се привличат по законите на електростатиката. Химичната връзка в този случай се осъществява чрез кулоново взаимодействие между йоните. Преходът на един или няколко електрона и привличането на получените противоположни йони е комплексен процес – паралелно с прехода се осъществява и привличането на йоните. Косел, също както и Люис, смята, че реагиращите атоми се стремят да получат устойчива конфигурация на инертен газ. Според него обаче това става чрез пълен електронен преход.

Според съвременните представи йонната връзка възниква между атоми на химични елементи с ясно изразени метални и с ясно изразени неметални свойства и голяма разлика в електроотрицателността. Когато разликите в електроотрицателността на свързващите се атоми са много големи, електронната плътност между двете ядра се разпределя несиметрично. Тя почти изцяло се съсредоточава около ядрото на по-силно електроотрицателния атом. Това е равносилно на преминаване на електрон от единия към другия атом, при което се получават противоположно заредени йони. Приема се, че връзката е **йонна**, ако разликата в електроотрицателността $\Delta\chi > 1,67$ (има изключения, например при HF $\Delta\chi > 1,67$, но връзката е ковалентна полярна). Степента на йонност е толкова по-голяма, колкото по-голяма е $\Delta\chi$. Например в реда: LiF , NaF , KF , RbF , CsF , степента на йонност се увеличава. Дори в CsF връзката не е 100 % йонна, а има известен ковалентен характер. Ето защо е коректно да се говори за степен на йонен или на ковалентен характер на връзката.

Да разгледаме образуването на NaCl . Натриевите атоми имат следната електронна конфигурация: $_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, т.е. имат по един s -електрон в третия си, външен слой. Натриевите атоми имат ниска йонизационна енергия, лесно отдават единичния си електрон и се превръщат в положително заредени натриеви йони – $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$, които имат електронната конфигурация на предхождащия ги инертен газ неон.

От друга страна, хлорните атоми имат по седем електрона във външния си електронен слой: $_{17}\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Стойността на електронното сродство на хлорните атоми е голяма и те лесно приемат електрони, като добиват стабилна

октетна конфигурация на стоящия след тях инертен газ аргон. Получават се отрицателни хлоридни йони: $\text{Cl}^- - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Този процес може да се изрази чрез атомни схеми, люисови символи или електронни формули.



За отдаване на електрони от атома е необходима енергия, равна на неговата йонизационна енергия (I). При приемане на електрони от атом на ХЕ с неметални свойства се отделя енергия, равна на неговото електронно сродство (A). Йонна връзка се образува, когато йонизационната енергия на атома, който отдава електрони, е ниска, а електронното сродство на атома, който приема електрони, е голямо. Свързването на един положителен с един отрицателен йон е енергетично неизгодно, тъй като йонизационната енергия на ХЕ с метални свойства винаги е по-голяма по абсолютна стойност от електроафинитета на ХЕ с неметални свойства. Това недостигащо количество енергия се компенсира от електростатичното взаимодействие между двата противойона, когато са в непосредствена близост. Нещо повече, енергията на взаимодействието (изчислява се по закона на Кулон) надвишава този пасивен баланс и в крайна сметка се отделя енергия. Отделената енергия в пространството се нарича **кулонова стабилизация**. В резултат на това получената система (кристал) е по-стабилна, тъй като е по-бедна на енергия.

Положителни йони най-често образуват елементите с метални свойства, които във външния си слой съдържат малък брой електрони (от 1 до 3). В ПС те заемат I A (1.), II A (2.), III A (13.) група и всички Б групи.

Отрицателни йони образуват елементи, които имат във външния си слой 5, 6 или 7 електрона. Това са елементите с неметални свойства, които в ПС заемат IV A (14.), V A (15.), VI A (16.) и VII A (17.) група.

При съединенията с йонна връзка броят на отдадените или приети електрони числено е равен на заряда на простия йон и определя неговата валентност и степена на окисление.

● Особености на ЙХВ

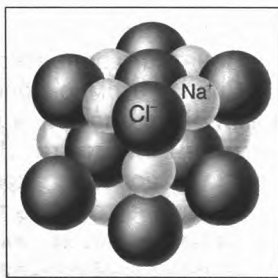
✓ ЙХВ не е насочена в пространството.

Щом ЙХВ се осъществява вследствие на кулоново взаимодействие между разнородно заредени йони, отпада изискването за насоченост на връзката в пространството. Всеки йон създава сферично електрично поле, което е равномерно

разпределено във всички направления и може да привлича противоположно заредени йони от всички посоки. Липсата на насоченост в пространството е и основна характеристика на ЙХВ.

✓ ЙХВ няма свойството да се насища.

Взаимодействието между два противоположно заредени йона води до компенсация на техните силови полета само по посока на оста, която ги свързва. Всеки йон може да привлича противоположно заредени йони и в други направления, което характеризира ненаситеността на йонната връзка. Например кристалите на NaCl имат кубична кристална решетка, в която всеки Na^+ е обкръжен от 6 Cl^- и обратно. Броят на Na^+ и на Cl^- в кристалната решетка е еднакъв и затова химичната формула на съединението е NaCl. Йонните съединения се записват с емпирични формули, които показват най-простото количествено отношение между йоните в кристала.



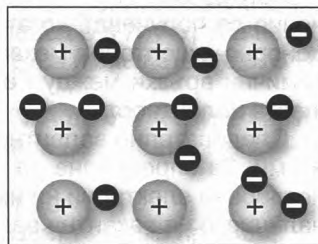
✓ Йонни съединения

При свързване на йоните в кристална решетка се отделя енергия и затова йонните съединения са по-устойчиви от свободните атоми на съответните химични елементи. Здравината на връзката между йоните в кристалната решетка се характеризира с величината **енергия на кристалната решетка** – енергията, която се изразходва за разграждането на кристалната решетка и разделянето на йоните на разстояние, при които те не си взаимодействат.

Йонните съединения имат общи физични свойства. Йонната връзка е много здрава и това се отразява върху физичните свойства на йонните съединения. Те са кристални вещества, имат голяма твърдост и са крехки. За тях е характерна висока температура на топене (300 – 1000 °C), защото за да се преодолее електростатичното взаимодействие между йоните, е необходима голяма енергия. За този тип съединения е характерна и пълната дисоциация до йони в полярни разтворители, какъвто е водата. Имат висока електропроводимост в стопилка и във воден разтвор.

● Метална връзка

С метална връзка са свързани атомите в прости вещества метали. Всеки метал се разглежда като изграден от голям брой атоми, подредени в метална кристална решетка. Характерна за металната кристална решетка е високата плътност на опаковката (всеки атом е обграден от 8 до 12 атома). Приема се, че химичното свързване се осъществява чрез покриване на валентните АО на съседните атоми. Понеже всеки атом участва с малък брой електрони и голям брой АО (например литият участва с един валентен електрон и четири АО), електроните могат да се преместват от една орбитала на друга сравнително свободно. Така те стават общи за атомите от целия кристал. По този начин електронната плътност се оказва разпределена сравнително равномерно около ядрата на атомите. Именно с тези делокализирани електрони се осъществява химична връзка между атомите. Често за тези електрони в литературата се използва терминът **електронен газ**. **Химичната връзка, която се реализира от всички валентни електрони на атомите в металната кристална решетка, е силно делокализирана.**



Металната връзка определя общите физични свойства на металите. Например

добрата електропроводимост и топлопроводност на металите се обясняват с голямата подвижност на електроните в металната кристална решетка.

● Валентност и степен на окисление

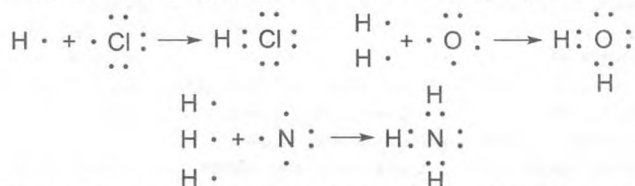
✓ Валентност

Понятието валентност е въведено от Едуард Франкланд през 1852 г.

Според атомно-молекулната теория **валентността е свойство на атомите на химичните елементи да се свързват с точно определен брой атоми на други химични елементи**. Валентността на елементите се определя спрямо валентността на водорода, който проявява постоянна първа валентност.

От гледна точка на теорията за строежа на атомите **валентността е свойство на атом на даден химичен елемент да участва с определен брой валентни електрони в образуването на химични връзки**. Числената стойност на валентността се определя от броя на електроните, с които един атом участва в създаване на химични връзки в резултат на химично взаимодействие.

Във вещества с ковалентна химична връзка **валентността се определя от броя на единичните електрони**, с които един атом образува химични връзки.



Във вещества с йонна химична връзка **валентността се определя от броя на отдадените и приетите електрони**. Например в CaBr_2 калцият е от втора валентност, защото отдава два валентни електрона, а бромът е от първа валентност, защото приема един електрон. По такъв начин валентността на калция съвпада със заряда на калциевите катиони, а валентността на брома съвпада със заряда на бромидните аниони.



Затруднения при определяне на валентността на елементите в някои съединения се получават, когато в съединението има химични връзки, образувани по донорно-акцепторен механизъм. Например в комплексния йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ шестте химични връзки между Fe^{2+} и CN^- са равностойни, въпреки че желязото не е от шеста валентност.

Следователно валентността на елементите се обуславя от строежа на техните атоми. За определяне на валентността на елемента от значение са единичните, несдвоени електрони на неговите атоми, неподелените им електронни двойки или наличието на вакантни валентни атомни орбитали.

Някои елементи проявяват **постоянна валентност**. Такива са елементите от I A, II A и III A група на периодичната система.

Повечето химични елементи проявяват **променлива валентност**, тъй като участват в образуването на различен брой химични връзки. В каква валентност е даден елемент, зависи от валентното състояние на неговите атоми, от вида на другите елементи, с които се свързва, от условията, при които е протекла реакцията. Например сярата е двувалентна, когато реагира с водорода и металите (H_2S^2 , FeS^2), а четири- и шествалентна, когато реагира с кислорода (S^4O_2 , S^6O_3). При недостиг на кислород въглеродът образува CO, в който той е двувалентен, а при излишък на кислород – CO_2 , в който е четиривалентен.

Променлива валентност проявяват елементите от IV A до VII A група на ПС, а

също и преходните елементи от Б групите. Максималната валентност съответства на номера на групата в ПС.

За определяне на валентността на елементите от IV A до VII A група се използва и правилото на Абег, което гласи: сборът от висшата валентност към кислорода и валентността към водорода е равна на осем.

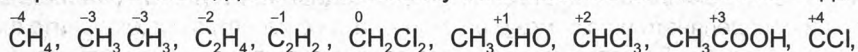
✓ Степен на окисление

Поради затрудненията при определяне на валентността на елементи в някои сложни съединения и невъзможността с валентността да се обяснят повечето окислително-редукционни реакции е въведено понятието **степен на окисление (с.о.)**.

Степен на окисление се нарича условният заряд на атомите на химичните елементи в състава на съединенията, ако всички връзки се приемат за йонни.

Елементите с **по-малка електроотрицателност** условно отдават електрони и проявяват **положителна** степен на окисление. Елементите с **по-голяма електроотрицателност** условно приемат електрони и проявяват **отрицателна** степен на окисление. Числено степента на окисление е равна на броя на условно отдадени или приети електрони от неговите атоми.

Степента на окисление може да е равна на валентността на елемента, но в много случаи те не съвпадат. Въглеродът в органичните съединения е винаги от четвърта валентност, докато степента му на окисление се изменя от -4 до $+4$.



Степента на окисление на един елемент може да бъде различна както по стойност, така и по знак. Това зависи както от броя на условно отдадените или приети електрони, така и от електроотрицателността на елемента, с който е свързан. Например в NH_3 азотът проявява отрицателна степен на окисление (-3), защото $\chi(\text{N}) > \chi(\text{H})$, а в NF_3 – положителна степен на окисление ($+3$), защото $\chi(\text{F}) > \chi(\text{N})$.

Степента на окисление може да е различна и по стойност. Например в съединенията H_2S , SO_2 и SO_3 сярата проявява променлива степен на окисление (-2 , $+4$, $+6$).

Висшата положителна с.о. на s- и p-елементите съвпада с номера на групата в ПС, в която се намира елементът. Тя съвпада с броя на електроните във външния електронен слой на атомите. Например елементът въглерод е в IV A група на ПС и висшата му степен на окисление е $+4$, сярата е в VI A група и висшата ѝ с.о. е $+6$. Изключение правят елементите флуор и кислород.

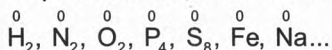
Отрицателните с.о. са характерни за елементите от IV A до VIII A група на ПС. Нисшата с.о. за тези елементи е равна на -8 плюс номера на групата. Например за азота, който е от V A група, тя е -3 .

С.о. на d-елементите е променлива и се изменя от $+1$ до $+8$.

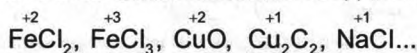
С.о. е условно понятие и за определянето ѝ се използват няколко правила.

■ Правила за определяне на с.о.

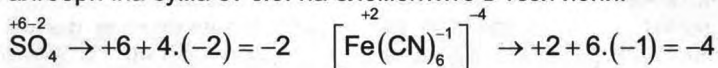
- 1) Степента на окисление на H е $+1$, с изключение на алкалните и алкалоземните хидриди, в които е -1 .
- 2) Степента на окисление на F е винаги -1 .
- 3) Степента на окисление на O е винаги -2 , с изключение на пероксидите (H_2O_2 , Na_2O_2 и др.), в които той е -1 , и молекулата на OF_2 , където е $+2$.
- 4) В простите вещества с.о. на елементите винаги е нула.



- 5) Елементите с метални свойства имат винаги положителна с.о. За простите метални йони в йонните съединения тя съвпада със заряда на йона.



При сложните и комплексните йони с.о. съвпада със заряда на йона. Този заряд е алгебрична сума от с.о. на елементите в тези йони.



- 6) Алгебричната сума от положителните и отрицателните с.о. в дадено съединение е винаги нула. Това правило позволява да се намери с.о. на даден елемент, ако е известна с.о. на останалите елементи в съединението. Например, за да се определи с.о. на хлора в бертолетовата сол, се използва, че с.о. на калия е +1, а на кислорода е -2:



Тъй като алгебричната сума от с.о. на всички атоми, изграждащи съединението, е нула, то:

$$+1 + x + 3 \cdot (-2) = 0 \Rightarrow 1 + x - 6 = 0 \Rightarrow x = +5.$$

Следователно степента на окисление на хлора в бертолетовата сол е +5.

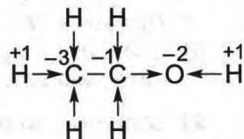
Поради възможността за участието на даден атом в различни функционални групи и оттам – за съществуването му в различни състояния наред с изчисляването по горните правила степен на окисление, се въвежда т.нар. **парциална степен на окисление**. В тези случаи определянето на с.о. може да стане, като се използват структурните формули на съединението. За целта последователно се извършват следните действия:

- ✓ Написва се структурната формула на съединението.
- ✓ Със стрелки се представя полярността на всяка химична връзка, като се има предвид разликата в електроотрицателността на елементите.
- ✓ Пресмята се броят на стрелките, които излизат от знака на по-електроположителния елемент. Този брой показва положителните заряди, които би получил елементът при изтегляне на електронните двойки, т.е. каква е неговата положителна с.о.
- ✓ Пресмята се броят на стрелките, които са насочени към знака на по-електроотрицателния елемент. Този брой показва отрицателните заряди, които би получил елементът при пълно изтегляне на електронните двойки към него, т.е. каква е неговата отрицателна с.о.
- ✓ В случаи, когато даден атом е свързан, от една страна, с атом с по-голяма, а от друга страна, с атом с по-малка електроотрицателност, с.о. се пресмята като сума от броя на двата вида противоположно насочени стрелки.

Например за молекулата на етиловия алкохол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) общата степен на окисление на въглерода е -2, а парциалните степени на окисление се определят така:

При определяне на с.о. на въглеродните атоми в молекулата на етиловия алкохол с.о. на единия въглероден атом е -3, а на другия е -1.

Степента на окисление е основно понятие при окислително-редукционните процеси, които протичат с отдаване и приемане на електрони. Електронният обмен се съпровожда с промяна на с.о. на участващите в реакцията вещества. Окислителят се редуцира, като понижава своята с.о., а редукторът се окислява, като повишава своята с.о.



КОМПЛЕКСНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Комплексните съединения, наречени още **координативни**, са група вещества, които са получени или може да бъдат получени при свързването на няколко способни на самостоятелно съществуване прости и сложни вещества.

Думата **комплекс** (*complexus*) е от латински произход и означава **съчетание**. Названието комплекси означава, че комплексното съединение е всъщност съчетание от няколко вещества с по-прост състав и строеж.

● Строеж на комплексните съединения

Координационната теория на Алфред Вернер (1893 г.) изяснява строежа на комплексните съединения. Според тази теория във всяко комплексно съединение съществува стабилна групировка от частици, наречена **комплекс**. Тя е способна на самостоятелно съществуване и в разтвор, и в твърдо състояние. Тази частица може да бъде катион, анион или неутрален комплекс: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Нарича се **вътрешна координационна сфера**. Комплексът се загражда в средни скоби. Централно място във вътрешната координационна сфера заема **комплексообразувателят**, който може да е атом или положителен йон. Най-често ролята на комплексообразувател играят атомите или йоните на преходните метали. Комплексообразувател в катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ е медният йон, в аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ – сребърният йон, а в неутралния комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – атомът на желязото. Около комплексообразувателя се координират (подреждат) **лиганди**. Лигандите са аниони или неутрални молекули. В посочените примери лиганди са амониачните молекули, цианидните аниони и молекулите на въглеродния оксид. В ролята на лиганди могат да се окажат и молекулите на водата, азотния оксид или анионите – F^- , Cl^- , Br^- , OH^- . Броят на лигандите определя **координационното число**. Координационното число зависи от природата на комплексообразувателя. То варира в широки граници, но за даден комплексообразувател обикновено е постоянно. Най-често срещаните координационни числа са 6 и 4 и по-рядко – 2 и 8. В някои случаи координационното число на един и същ комплексообразувател се мени в зависимост от природата на лиганда и от степента на окисление на комплексообразувателя.

Комплексното съединение съдържа и йони (прости или сложни), които **неутрализират** заряда на вътрешната координационна сфера. Ако комплексът е анион, това са катиони, а ако е катион – аниони. Тези йони формират **външната координационна сфера**.

● Химични връзки във вътрешната координационна сфера

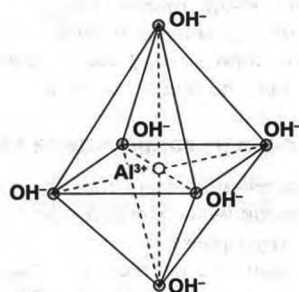
Химичните връзки във вътрешната координационна сфера са **ковалентни, образувани по донорно-акцепторен механизъм**. Според метода на Л. Полинг комплексообразувателят (метален йон или атом) е **акцептор** и има вакантни атомни орбитали. Лигандите (йони, молекули или атоми) са **донори** и имат неподелени (готови) електронни двойки. Тези двойки заемат свободните орбитали на комплексообразувателя чрез прекриване на атомните орбитали. С представата за хибридизация на атомните орбитали, общи електронни двойки и донорно-акцепторна връзка Полинг обяснява природата на химичната връзка в координативните съединения.

Тъй като връзките във вътрешната координационна сфера (при еднакви лиганди) са с еднаква здравина и равномерно насочени в пространството, следва, че свободните атомни орбитали са **хибридизирани**. При посочените най-често срещани координационни числа (2, 4 и 6) комплексообразувателят може да е в sp - (дигонална), sp^3 - (тетрагонална), dsp^2 - (плоскопланарна), d^2sp^3 - или sp^3d^2 - (октаедрична) хибридизация. Например образуването на връзките в комплексния йон $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ може да се представи по следния начин: Конфигурацията на алуминиевия атом е: $_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, а на алуминиевия йон: $\text{Al}^{3+} 1s^2 2s^2 2p^6$.

Свободните 3s-, 3p- и две от 3d-АО хибрилизират и се получават шест хибридни sp^3d^2 -орбитали (октаедрична хибрилизация). Тези свободни орбитали определят координационното число и възможностите за образуване на ковалентната връзка. Хибридните орбитали се прекриват с 2p-АО на кислородните атоми, съдържащи неподелени електронни двойки, от шестте хидроксидни йона.



Образуване на координативни връзки
между Al^{3+} и OH^-



Строеж на хексахидрохсоалуминат-ния йон

● Номенклатура на комплексните съединения

Комплексните съединения са електроненутрални. Комплексът може да има заряд. Зарядът на комплексния йон е алгебрична сума от зарядите на комплексообразувателя и лигандите, които могат да бъдат еднакви или различни. За определяне на този заряд се вземат предвид степента на окисление на комплексообразувателя, броят на лигандите и техният заряд, например: $[Al(OH)_6]^{3-} \rightarrow (3+) + 6 \cdot (1-) = 3-$.

За написване на формула на комплексно съединение трябва да се съобрази същото. Например формулата на съединението калиев хексацианоферат (III) се записва, като се знае следното: степента на окисление на желязото е +3, а на цианидните йони зарядът е 1-. Шест лиганда внасят шест отрицателни заряда, които се неутрализират частично от зарядите на желязото. Затова комплексният йон е със заряд 3-. От това следва, че във външната координационна сфера трябва да има три калиеви йона. Формулата на съединението е: $K_3[Fe(CN)_6]$.

От формулата на съединението може да се определи степента на окисление на комплексообразувателя и оттам – наименованието на комплексното съединение. Например за съединението $(NH_4)_2[PtCl_6]$ наличието на два амониеви йона показва, че зарядът на комплексния анион е 2-. Хлоридните йони внасят шест отрицателни заряда и за да останат само два, платината трябва да е от +4 степен на окисление. Съединението ще се нарича амониев хексахлороплатинат (IV).

Наименованието на всяко комплексно съединение се образува от наименованието на комплекса и наименованието на съответния противоион от външната координационна сфера.

Лигандите имат наименования, които се отличават от наименованията им като химични съединения или йони в състава на съединенията. Най-често срещаните лиганди и техните наименования са следните:

H_2O – аква(о)	NO – нитрозил	Cl^- – хлоро
NH_3 – амин(о)	CN^- – циано	Br^- – бром
CO – карбонил	OH^- – хидроксо	F^- – флуоро

✓ При **комплексен катион** наименованието започва от него. Неговото название е прилагателно, а съществително е анионът, който неутрализира заряда. Правилата са следните:

- с латинско наименование се отбелязва координационното число;
- наименоува се лигандът;
- назовава се комплексообразувателят;
- с римска цифра се посочва степента на окисление на комплексообразувателя;
- като съществително се отбелязва анионът от външната координационна сфера.

Пример: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – тетраамин(о)меден (II) хлорид, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – тетрааквацинков (II) сулфат.

✓ При **комплексен анион** наименованието започва с названието на катиона. Следва:

- координационното число, означено с латинското му име;
- наименованието на лигандите;
- наименованието на киселината;
- степента на окисление на комплексообразувателя.

Наименованието на аниона се определя от киселината на комплексообразувателя, въпреки че такава киселина не е известна. За алуминия това е алуминиевата киселина и солите ѝ са алуминати, за медта – медната киселина и соли купрати, за желязото – желязна киселина и соли ферати, за сребърната киселина – аргентати, за златната киселина – аурати, за киселината на живака – меркурати, и т.н.

Пример: $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ – натриев хексахидроксоалуминат (III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калиев хексацианоферат (III).

✓ Ако **комплексът е електронеутрален**, в наименованието няма прилагателно. Името се образува от:

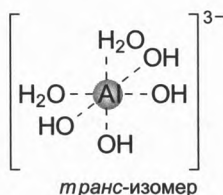
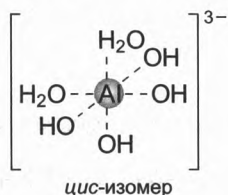
- координационното число;
- наименованието на лиганда;
- името на комплексообразувателя.

Съединението $\text{Ni}(\text{CO})_4$ се нарича тетракарбонилникел, а съединението $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – пентакарбонилжелязо.

Съществуват комплекси с различни лиганди. Наименованията на такива съединения се образуват, като най-напред се записва името на неутралните молекули, а след това – името на йоните. Пример: $\text{K}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ – калиев диакватетрахидроксоалуминат (III), $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ – пентааминохлорокобалтов (III) хлорид.

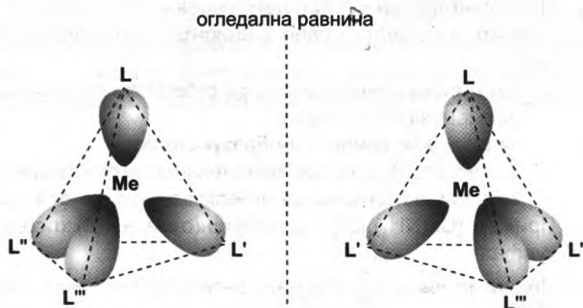
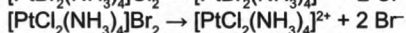
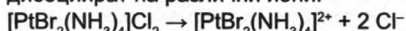
● Изомерия

✓ **Геометрична (цис-транс) изомерия.** Тя се проявява само тогава, когато във вътрешната координационна сфера има поне два различни лиганда и всеки от тях заема поне две координационни места. В комплексния йон $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ шестте лиганда заемат върховете на правилен октаедър. Двете водни молекули могат или да са в съседство, или да заемат противоположни места.



✓ **Оптична изомерия.** Такава изомерия съществува, ако молекулите нямат център или равнина на симетрия. За оптични изомери се говори, в случай че двете форми се отнасят една спрямо друга както предметът и неговият огледален образ.

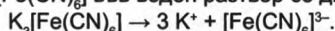
✓ **Йонизационна изомерия.** Тази изомерия се дължи на различното разпределение на йони във вътрешната и външната координационна сфера. Изомерни съединения са $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$. Емпиричният им състав е еднакъв. При взаимодействие със сребърен нитрат обаче от първото съединение се получава бяла утайка от AgCl , а от второто – бледожълта утайка от AgBr . Това се дължи на факта, че двете изомерни съединения се дисоциират на различни йони.



Оптична изомерия при тетраедрични комплекси

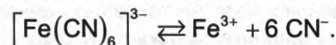
● Дисоциация и стабилност на комплексните съединения

Участниците в комплекса могат да съществуват и самостоятелно. Съединението $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ във воден разтвор се дисоциира почти напълно на йони:



Комплексните йони може да се докажат с йони Fe^{2+} – получава се комплексно съединение със син цвят – берлинско синило.

Комплексният йон търпи допълнителна дисоциация, която е незначителна, т.е. комплексният йон се отнася като слаб електролит. Достига се до равновесието:



Макар и в ниски концентрации, Fe^{3+} и CN^- йони може да се докажат с чувствителни реактиви.

Равновесното състояние се характеризира с равновесна константа:

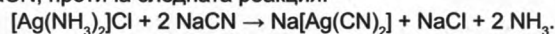
$$K = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{CN}^-)^6}{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}$$

Колкото по-малка е стойността на равновесната константа, толкова по-стабилен е даденият комплекс. Затова тя често се нарича константа на неустойчивост (нестабилност). По-удобно е вместо константата на неустойчивост да се използва т.нар. *стабилитетна константа* – K_s или β . Тя представлява реципрочната стойност на равновесната константа ($\beta = K_s = 1/K$):

$$\beta = \frac{c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{CN}^-)^6}$$

В този случай колкото по-стабилен е комплексният йон, толкова по-голяма е стойността на стабилитетната константа.

Чрез стабилитетната константа може да се определи какъв комплексен йон ще се образува или разруши при наличие на различни лиганди. Ако в разтвор на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ се внесе NaCN , протича следната реакция:



Това е така, тъй като $\beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) < \beta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)$.

ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ. ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА И СЪЕДИНЕНИЯТА ИМ

ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

Химичните елементи са съвкупност от атоми с еднакъв брой протони в ядрата си.

Електронната конфигурация на атомите – разпределението на електроните по слоеве и подслоеве, определя химичните свойства на елементите и на техните съединения. Елементите със сходни електронни конфигурации имат близки свойства.

Химичните елементи с малък брой електрони във външния електронен слой са метали.

✓ **s-елементи**

Елементи, при които се изгражда *s*-подслоят на външния електронен слой, се наричат *s*-елементи. Те имат във външния си електронен слой 1 или 2 електрона (ns^{1+2}). Това са алкалните и алкалоземните елементи. Техните атоми имат големи атомни радиуси и следователно ниски стойности на йонизационната енергия и на електронното сродство, както и малка електроотрицателност. Затова атомите на *s*-елементите отдават лесно валентните си електрони и са добри редуктори. Степента на окисление е постоянна и е +1 за елементите от I A (1.) група и +2 за елементите от II A (2.) група. Алкалните и алкалоземните елементи са с метални свойства, образуват основни оксиди и основни хидроксиди (основи).

✓ **d-елементи**

При *d*-елементите се изгражда *d*-подслоят на подвъншния електронен слой на атомите им. Това са всички елементи от Б групите, или т.нар. преходни метали. Те съдържат по един или два електрона във външния си електронен слой, но последователно се запълва *d*-подслоят на подвъншния електронен слой от 1 до 10 електрона ($ns^{1+2}(n-1)d^{1+10}$). Атомите на преходните метали са по-слаби редуктори. В нисшата си степен на окисление отдават електрони от *s*-подслоя на външния електронен слой и им съответстват основни оксиди и основни хидроксиди. В междинната и висшата степен на окисление елементите от Б групите отдават електрони и от *d*-подслоя на подвъншния електронен слой, а съответстващите им оксиди и хидроксиди са с амфотерни или с киселинни свойства.

✓ **f-елементи**

f-елементите наподобяват свойствата на химичните елементи лантан (La) и актиний (Ac) и затова се наричат съответно *лантаноиди* и *актиноиди*. При тях се изгражда последователно *f*-подслоят на третия отвън навътре електронен слой. Тези *f*-електрони отчасти могат да участват в образуването на химични връзки, което води до малки различия в свойствата на отделните представители. Възможните степени на окисление са от +3 до +7. Актиноидите са радиоактивни и изучаването на химичните им свойства, валентността им и др. е затруднено.

✓ *p*-елементи

Елементи, при които се изгражда *p*-подслоят на външния електронен слой, се наричат *p*-елементи. *p*-елементите с по-малък брой *p*-електрони (ns^2np^{1+3}) във външния електронен слой на атомите и с по-голям атомен радиус също са метали. Това са елементите от главните групи, разположени вляво от линията В – At (Sn, Pb, Sb, Bi). Техните атоми са по-слаби редуктори в сравнение с тези на *s*-елементите и проявяват непостоянна степен на окисление. Тези елементи са с двойствени свойства и им съответстват амфотерни оксиди и амфотерни хидроксиди.

Химичните елементи с голям брой електрони във външния електронен слой са неметали.

✓ *p*-елементи

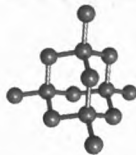
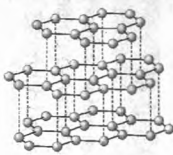
Атомите на тези елементи имат малки атомни радиуси и съответно големи стойности на йонизационна енергия и на електронно сродство, както и голяма електроотрицателност. Ето защо те са окислителни спрямо редукторите. Най-типични неметали са елементите от VI A (16.) и VII A (17.) група. *p*-елементите с по-малък брой *p*-електрони (ns^2np^{1+3}) във външния електронен слой на атомите, но с малък атомен радиус също са неметали. Това са елементите от главните групи, разположени вдясно от линията В – At (B, C, Si, N, P, As). На неметалите съответстват киселинни оксиди и оксокиселини.

Инертните елементи (благородните газове) са от VIII A (18.) група. При тях *p*-подслоят е запълнен и атомите имат стабилна и устойчива конфигурация (ns^2np^6). Това са елементи, които не се срещат в природата в свързано състояние, те са едноатомни и са в газообразно състояние.

Химичните елементи съществуват в състава на простите вещества и на химичните съединения.

ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА

В простите вещества атомите на един и същ химичен елемент са свързани с химични връзки. Един и същ химичен елемент може да образува няколко прости вещества. Това свойство се нарича **алотропия**, а съответните разновидности се наричат **алотропни модификации** на конкретния елемент. Алотропията може да се дължи на различния брой атоми, които образуват молекулата на простото вещество (кислород – O_2 , и озон – O_3), или на различие в типа на кристалната решетка (ромбична сяр и моноклинна сяр), като този случай на алотропия се нарича още **полиморфизъм**. Например алотропните (полиморфните) модификации на въглерода са диамант, графит, фулерен и карбин.

Диамант	Графит	Фулерени
		
• Има атомна кристална решетка. • Всеки въглероден атом е в sp^3-хибридно състояние и е свързан с четири здрави σ-ковалентни връзки със съседните атоми – тетраедрично построена решетка. • Най-твърдото вещество в природата. • Безцветен, блестящ, прозрачен. • Високотопим, не провежда електричен ток.	• Има атомна кристална решетка със слоева структура. • В слоевете всеки въглероден атом е в sp^2-хибридно състояние и е свързан с три други атома чрез σ-връзки – еднакви по здравина и дължина. • С нехибридизираните p-орбитали се формират делокализирани π-връзки около всички въглеродни атоми в равнината на σ-връзките. • Между равнините съществува междумолекулна връзка. • Сиво-черно, непрозрачно вещество със слаб метален блясък. • Провежда електричен ток и топлина. • Мек, мазен на пипане, с малка твърдост, оставя следа по лист хартия, високотопим.	• Имат молекулна кристална решетка. • Гигантски молекули от по 60 или 70 въглеродни атома, наподобяващи футболна топка. • Фулерен C_{60} е електропроводим, с метален блясък и червеникав цвят. • Разтворими са в органични разтворители.
• За производство на шлифовъчни и режещи дискове. • За изработка на бижута и фини измервателни инструменти.	• За изработка на електроди. • Участва под формата на графитови пръти в ядрените реактори. • За производство на моливи и облицовка на огнеупорни пещи.	• Свойствата и приложението на фулерените все още са обект на проучвания.

В четвъртата алотропна форма – карбина, въглеродните атоми са в sp -хибридно състояние. Образуват се дълги въглеродни вериги с локализирани σ - и делокализирани π -връзки, свързани помежду си със слаби вандерваалсови сили.

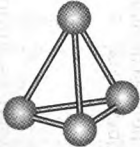
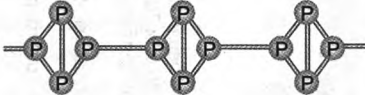


α -карбин

β -карбин

Карбинът е черен кристален прах и проявява полупроводникови свойства.

За фосфора са характерни няколко алотропни (полиморфни) форми, от които най-важни за практиката са червеният и белият фосфор.

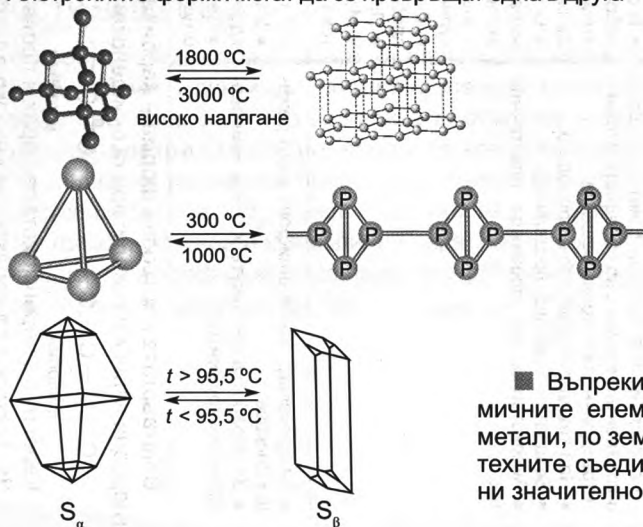
Бял фосфор	Червен фосфор
	
• Бяло воськоподобно вещество с молекулна кристална решетка, която е изградена от четириатомни молекули с тетраедричен строеж (P_4). • Във всяка молекула всеки фосфорен атом се свързва чрез трите си единични p-електрона с другите три фосфорни атома. Валентните ъгли между фосфорните атоми в тетраедрите са по 60°. • Съхранява се под вода, защото е силно реактивоспособен и на въздуха се самозапалва при много слабо нагряване. • Силно отровен е. Изгарянията от белия фосфор предизвикват трудно лечими рани. • Разтворя се в мазнини, бензен, тетрахлоометан, серовъглерод и др.	• Получава се при нагряване на белия фосфор ($t = 260^\circ C$), в отсъствие на въздух. • Аморфен червен прах, който при нагряване се превръща в кристална модификация на червения фосфор. • Кристалната модификация представлява дълги полимерни вериги от фосфорни атоми (P_n). • По-устойчив и по-малко реакционно способен е. • Не е отровен. • Не се разтваря в органични и в неорганични разтворители.

Сярата образува следните полиморфни форми:

Ромбична сярa (S_8)	Моноклинна сярa (S_8)
	И двете полиморфни форми са изградени от осематомни молекулни пръстени (S_8), но подредени по различен начин в кристалната решетка. При атмосферно налягане ромбичната сярa е стабилна до около $95,5^\circ C$, след което преминава в моноклинна.

Освен при неметалите алотропия се наблюдава и при металите, например α -калай (сив) и β -калай (бял), α -желязо и γ -желязо и др.

Алотропните форми могат да се превръщат една в друга – *алотропно превръщане*.



■ Въпреки че по-голяма част от химичните елементи съществуват като метали, по земната кора неметалите и техните съединения са разпространени значително повече.

● ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА

МЕТАЛИ	НЕМЕТАЛИ
Състояние, цвят и мирис	
● Сходният строеж на металите обуславя еднаквото им състояние при обикновени условия – твърдо. Изключение е живакът (Hg), който е течен. ● Цветът варира от сребърнобял до тъмносив. Изключение са: Cu – розово-червен, и Au, Cs – жълт. Всички метали имат метален блясък. ● Металите са без миризма.	● Различният строеж на неметалите е причина за разнообразие в свойствата им. При обикновени условия съществуват и в трите състояния: – твърди – S₈, I₂, Si, P₄ и др.; – течни – Br₂; – газообразни – N₂, O₂, H₂, Cl₂, F₂ и др. ● Неметалите имат различни цветове: S – лимоненожълт, I₂ – виолетов, Cl₂ – жълто-зелен, Br₂ – червено-кафяв. Повечето са безцветни. ● По-голямата част са без миризма. Хлорът и бромът имат остра задушлива миризма.
Електропроводимост и топлопроводност	
● В металната кристална решетка електроните са делокализирани и се движат хаотично. ● При подаване на електричен ток хаотично движещите се електрони се насочват към анода – протича електричен ток. ● Най-добри електропроводници са Ag, Cu, Au и Al. ● При нагряване електроните увеличават кинетичната си енергия и преминават на енергийно по-богати орбитали, като пренасят топлина. С повишаване на температурата намалява електропроводимостта на металите (изключение е Al).	● По-голямата част от тях, а именно газообразните неметали, както и диамантът, алотропните форми на S, P и др., са <i>диелектрици</i> – не провеждат електричен ток. ● Простите вещества на Si, B, Te, Ge и др. са <i>полупроводници</i>. ● Графитът е добър проводник на електричен ток и топлина.
Температура на топене, якост и твърдост	
● Металите са ковки и изтегливи. Това свойство се обяснява отново с техния строеж. При удар пластове се приплъзват, но благодарение на електронния газ връзките не се разрушават. ● Температурата на топене е различна. От металите, използвани в практиката, най-лесно се топят Sn и Pb, а най-трудно – Pt, W, Os. Всички алкални метали, както и Ga са лесно топими. ● Меки са част от алкалните метали (Li, Na, K), част от алкалоземните, както и Sn и Pb. ● Тежките метали са с висока плътност ($\rho > 5 \text{ g/cm}^3$), а леките са с $\rho < 5 \text{ g/cm}^3$.	● Неметалите с атомна кристална решетка имат висока температура на топене. Те са крехки, но твърди. Най-твърдото вещество по скалата на Моос е диамантът с твърдост 10. ● Твърдите неметали с молекулна кристална решетка имат ниски температури на топене и са крехки (S₈, I₂, P₄ и др.). ● Газообразните неметали с молекулен строеж са с ниски температури на топене и кипене. С $t_m = -259,3 \text{ }^\circ\text{C}$ водородът е най-нискотопим.

Графитът например по металния си блясък и електропроводимостта си прилича на металите, а по своята крехкост и малка твърдост – на неметалите. Ето защо рязка граница между метали и неметали не съществува.

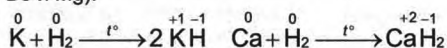
Химични свойства

МЕТАЛИ

НЕМЕТАЛИ

Взаимодействие с водород

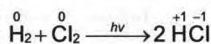
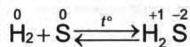
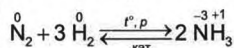
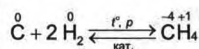
Единствено алкалните, алкалоземните метали (без Ве) и лантаноидите реагират директно с водород при нагряване (300 – 700 °C). Това е единствената химична реакция, при която водородните атоми се проявяват като окислители. Получените съединения се наричат *хидриди* и са с йонно-кристален строеж (без Ве и Mg).



Хидридите се разтварят във вода и взаимодействат с нея, като се получава съответната основа и се отделя водород.

d- и f-елементите (актиноидите), които са по-слаби редуктори, образуват *металообразни водородни съединения*. При някои от тях водородът се приема от метала, като металната кристална решетка се разширява, без да променя структурата си, и се образува нещо като твърд разтвор. В кристалната решетка се предполага разнообразно състояние на водорода: атомен, молекулен, H⁺ и H⁻. Металообразните хидриди нямат точен стехиометричен състав.

С водорода неметалите образуват *ковалентни водородни съединения*, в които връзките са най-често ковалентни полярни. Афинитетът на неметалите към водорода е по-голям отколкото към кислорода. Колкото един неметал е с по-силни окислителни способности, толкова по-активно взаимодейства с водорода.

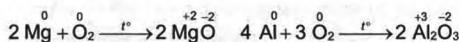


Водните разтвори на водородни съединения на елементите от VI A (16.) и VII A (17.) група (H₂E, HX) имат киселинни свойства. Водните разтвори на ковалентни водородни съединения могат да имат също неутрални свойства (CH₄) и основни свойства (NH₃).

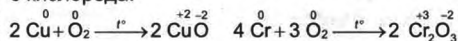
По периоди с увеличаване на Z активността към водорода нараства (засилват се неметалните свойства на елементите), а по групи от горе надолу намалява.

Взаимодействие с кислород

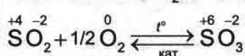
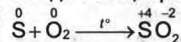
Металите проявяват по-голяма активност към кислорода отколкото към водорода. Алкалните метали реагират буйно с кислород при обикновена температура. Литият образува винаги Li₂O, а останалите – пероксиди. При редукция на пероксида с алкален метал се образува съответният оксид.



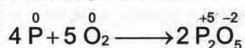
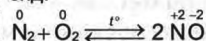
Алуминият и оловото взаимодействат с кислорода от въздуха при обикновени условия (както и при нагряване) и се покриват с оксиден слой, който служи като протектор. По-слабо активните метали реагират с кислород при нагряване. Ag, Au и Pt не взаимодействат с кислорода.



Взаимодействието на неметалите с кислород не е характерно, тъй като афинитетът им към него е много по-слаб отколкото към водорода. Халогенните елементи не взаимодействат директно с кислорода. Техните оксиди се получават по индиректни методи. Елементите от групата на кислорода при нагряване образуват оксиди с обща формула EO₂ и EO₃.

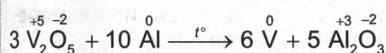
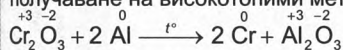


Азотът реагира с кислород при температура на волтовата дъга (3000 °C). За разлика от него белият фосфор се samozапалва на въздуха с образуване на дифосфорен пентаоксид.



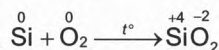
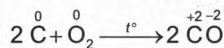
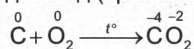
МЕТАЛИ

Афинитетът на някои метали към кислорода е толкова голям, че могат да го отнемат от метални оксиди (*алуминотермия* – метод за получаване на високотопими метали).



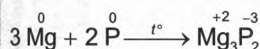
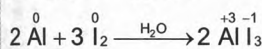
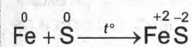
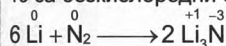
НЕМЕТАЛИ

Въглеродът и силицийт взаимодействат с кислорода при нагряване. В зависимост от условията въглеродът образува монооксид и диоксид (при излишък на кислород).

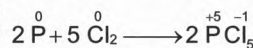
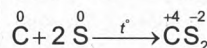
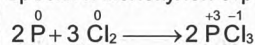


Взаимодействие с неметали

Реакцията между метал и неметал протича толкова по-енергично, колкото разликата в електроотрицателностите на двата елемента е по-голяма. Продуктите на взаимодействие са безкислородни соли.



Неметалите реагират помежду си тогава, когато разликата в електроотрицателностите на двата неметала е съществена. Неметалът с по-голяма електроотрицателност е окислител. Продуктите са съединения с ковалентни връзки и молекулен строеж.

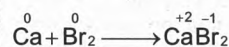
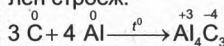


(при излишък на хлор)

Взаимодействие с метали

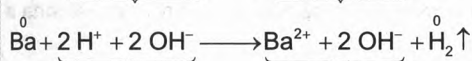
В степенно състояние металите могат да се разтварят взаимно, като образуват *сплави*. Например Cu и Zn дават *месинг*; Al, Cu и Mg дават сплавта *дуралуминий*; *бронзът* се получава от Cu и Sn, а *припой* – от Sn и Pb.

Взаимодействат с метали и се получават безкислородни соли, най-често с йонно-кристален строеж.

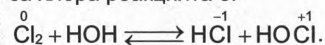


Взаимодействие с вода

С вода при стайна температура взаимодействат алкалните и алкалоземните метали. Магнезият взаимодейства с гореща вода. Получават се основни хидроксиди и се отделя водород. Алюминият (след почистване на повърхността от оксида) реагира с гореща вода, но това не е метод за получаване на хидроксида му. Желязото също реагира с водна пара, но в зависимост от температурата се получават различни железни оксиди. Никелът реагира с прегрята водна пара.

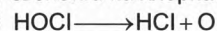


Халогенните елементи (без F) реагират с вода, като се получават две киселини – халогеноводородна и хипохалогениста. Например за хлора реакцията е:



Процесът е равновесен, което означава, че в разтвора остават и цели молекули хлор (съответно бром, йод).

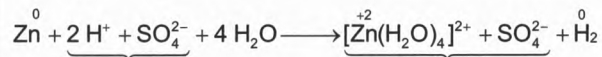
Получената хлорна вода има избелващо и дезинфекционно действие. Реакцията е пример за диспропорциониране. Хипохлористата киселина е нестабилна и се разлага, като се получава солна киселина и атомен кислород, на който се дължат гореспомнатите свойства на хлорната вода.



МЕТАЛИ		НЕМЕТАЛИ	
$\overset{0}{\text{Fe}} + \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}} \xrightarrow{t > 570^\circ\text{C}} \overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}} + \overset{0}{\text{H}_2}$ $(\overset{+2}{\text{FeO}} \cdot \overset{+3}{\text{Fe}_2\text{O}_3})$ $3 \overset{0}{\text{Fe}} + 4 \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}} \xrightarrow{t > 570^\circ\text{C}} \overset{0}{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 4 \overset{0}{\text{H}_2}$		Флуорът като най-активният неметал измества кислорода от водата. Казва се, че водата „гори“. $\overset{0}{\text{F}_2} + \overset{-2}{\text{H}_2}\overset{0}{\text{O}} \longrightarrow 2 \overset{-1}{\text{HF}} + 1/2 \overset{0}{\text{O}_2}$ Въглеродът реагира с вода при висока температура. Получава се воден газ. $\overset{0}{\text{C}} + \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}} \xrightarrow{t^\circ} \overset{+2}{\text{CO}} + \overset{0}{\text{H}_2}$	
Метали	Взаимодействие с вода	Взаимодействие с разредени киселини (без азотна киселина)	Взаимодействие с концентрирани окислително-действащи киселини
Li/Li ⁺	Реагират с вода при стайна температура и се получават основа и водород.	Реагират много бурно с образуване на сол и водород.	Експлозивна реакция. Получават се сол и газове.
K/K ⁺			
Ba/Ba ²⁺			
Sr/Sr ²⁺			
Ca/Ca ²⁺			
Na/Na ⁺	Реагират с гореща вода или водна пара и се получават хидроксид (оксид) и водород. Реагират с намаляваща сила надолу в реда.	Реагират и се получават водород и разтвор на сол с намаляваща сила надолу в реда.	Взаимодействат бурно. Получават се газ (оксид на съответната киселина или друг газообразен продукт), сол и вода.
Mg/Mg ²⁺			
Al/Al ³⁺			
Mn/Mn ²⁺			
Zn/Zn ²⁺			
Cr/Cr ³⁺			
Fe/Fe ²⁺			
Ni/Ni ²⁺			
Sn/Sn ²⁺			
Pb/Pb ²⁺			
H ₂ /2 H ⁺			
Cu/Cu ²⁺	Не взаимодействат.	Не взаимодействат.	Получават се газ (оксид на съответната киселина), сол и вода.
Hg/Hg ²⁺			
Ag/Ag ⁺			
Au/Au ³⁺			
Взаимодействията на металите с вода, киселини и соли се определят от мястото на метала в реда на относителната активност на металите.			

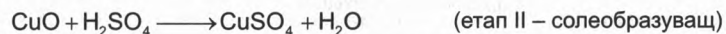
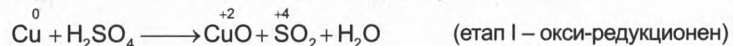
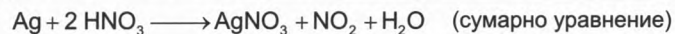
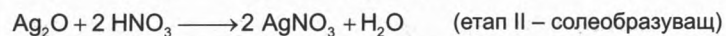
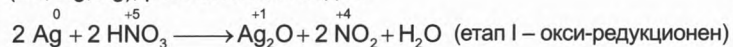
Взаимодействие с киселини

- С разредени киселини реагират всички метали, които се намират преди водорода в POA.



Оловото практически не взаимодейства със солна и с разредена сярна киселина при стайна температура, защото се пасивира от малко разтворимите PbCl_2 и PbSO_4 .

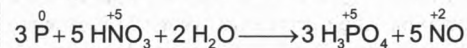
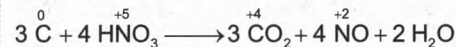
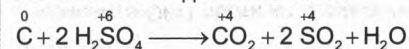
- С концентрирани окислително-действащи киселини, освен металите преди водорода в POA, реагират и слабо активните метали (Cu, Hg, Ag), разположени след H.



Концентрираната азотна киселина пасивира металите Al, Fe, Cr, Ni, Sn, Pb, а концентрираната сярна киселина пасивира металите Al, Fe, Cr. Пасивирането настъпва, когато полученият оксид в етап I не се разтваря в концентрираната киселина и плътно покрива метала. По този начин реакцията спира.

Благородните метали (Au, Pt, Pd) се разтварят в смес от концентрирана солна и концентрирана азотна киселина в отношение 3 : 1, която се нарича „царска вода“.

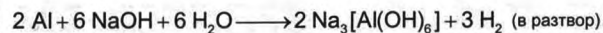
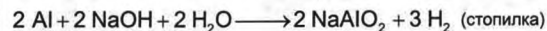
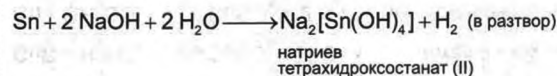
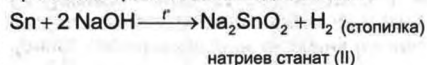
Някои неметали взаимодействат с концентрирани окислително-действащи киселини. При тези реакции неметалите се окисляват до съответния оксид или киселина.



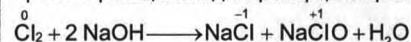
Окислението на фосфор с азотна киселина е един от методите за получаване на фосфорна киселина.

Взаимодействие с основи

С основи реагират само металите с двойствени (амфотерни) свойства (Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Zn и др.). Взаимодействието протича само със силни основи, главно алкални. В хода на реакцията се отделя водород и се получава сол, чийто строеж зависи от условията, при които протича взаимодействието.

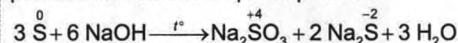


Халогенните елементи (без F) реагират с воден разтвор на алкална основа, като се получават две соли – халогенид и хипохалогенит. Протича реакция на диспропорциониране на халогенния елемент.

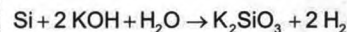
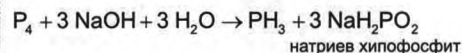


Избелващото действие на белината се дължи на натриевия хипохлорит. При взаимодействие на хлор с варно мляко се получава $\text{CaCl}(\text{OCl})$ (калциев хлорид хипохлорит, т.нар. хлорна вар), която също е дезинфекционно средство и избелител.

Елементите от групата на кислорода (без O) също диспропорционират с алкална основа при нагряване.

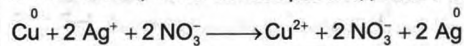


Фосфорът и силицият също взаимодействат с концентрирани разтвори на алкални основи.

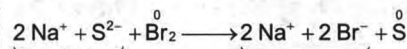


Взаимодействие със соли

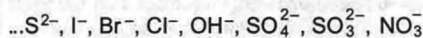
Във водни разтвори на соли металите могат да изместват йоните на онези метали, които се намират след тях в ПОА.



Неметалите взаимодействат с безкислородни соли на елементите с неметални свойства, които са по-слаби окислителни.



Посочените ОРП протичат в зависимост от реда на относителната активност на анионите.



Редукционната способност намалява.

● Получаване

МЕТАЛИ	НЕМЕТАЛИ						
Металите се срещат най-често под формата на оксиди, сулфиди, карбонати, сулфати, соли на някои киселини. ● <i>Хидрометалургичен метод</i> Оксидите, които се срещат в природата или са получени чрез предварително окислително пържене (1), първоначално се превръщат в разтворима сол на елемента, най-често чрез взаимодействие с минерална киселина (2). Следва получаване на чист метал от разтвора на солта. Най-често редуцията се извършва чрез електролиза (3) или с по-активен метал. $2 \text{CuS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CuO} + 2 \text{SO}_2 \quad (1)$ $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$ (3) <table border="1"> <tr> <td>K(-)</td><td>A(+)</td></tr> <tr> <td>$\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$</td><td>$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$</td></tr> <tr> <td>$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$</td><td>$4 \text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$</td></tr> </table> ● <i>Пиromеталургичен метод</i> Сулфидните руди най-напред се пържат, след което полученият оксид се редуцира. $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$ $\text{PbO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Pb} + \text{CO}$ Когато като редуктор се използва CO или въглерод под формата на кокс, методът е <i>пържилно-редукционен</i>. За получаването на някои преходни метали като редуктор може да се използват по-реакционноспособни метали, като Na, Ca, Mg, Al. Методът се нарича <i>металотермия</i>. Най-често използваният метод е <i>алуминотермията</i>.	K(-)	A(+)	$\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$	$4 \text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	● <i>Кислородът и азотът</i> се получават чрез фракционна дестилация на <i>втечен въздух</i>, което се основава на различните им температури на кипене. За целта въздухът се втечнява при -200°C и повишено налягане, след което започва бавно да се изпарява чрез внимателно повишаване на температурата. Най-напред се отделя азотът ($t_k = -195,8^\circ\text{C}$). За лабораторни цели азотът се получава при термично разлагане на амониев нитрит (NH_4NO_2), а кислородът – при термично разлагане на калиев перманганат (KMnO_4) или бертолетова сол (KClO_3). ● <i>Хлорът</i> се получава промишлено чрез хлоралкалната електролиза на воден разтвор на натриев хлорид, а лабораторно – при окисление на солна киселина с манганов диоксид. <i>Бром</i> и <i>йод</i> се получават при окислително-редукционни процеси между хлор и воден разтвор на бромидни или йодидни йони. $2 \text{K}^+ + 2 \text{Br}^- + \overset{0}{\text{Cl}_2} \longrightarrow 2 \text{K}^+ + 2 \text{Cl}^- + \overset{0}{\text{Br}_2}$ ● <i>Сярата</i> се получава при окисляване на сероводород, получен например при изгаряне на въглища. $2 \text{H}_2\overset{-2}{\text{S}} + \overset{0}{\text{O}_2} \longrightarrow 2 \overset{0}{\text{S}} + 2 \text{H}_2\overset{-2}{\text{O}}$ ● <i>Въглерод</i> и <i>силиций</i> се получават от техните висши оксиди при загаряване с магнезий. $2 \text{Mg} + \overset{+4}{\text{C}}\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2 \overset{+2}{\text{Mg}}\text{O} + \overset{0}{\text{C}}$ ● <i>Фосфор</i> се получава при загаряване в електрическа пещ с волтова дъга на смес от апатит ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), пясък ($\text{SiO}_2$) и въглища (C). $\text{Ca}_3(\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_4)_2 + 3 \text{SiO}_2 + 5 \overset{0}{\text{C}} \longrightarrow 2 \overset{0}{\text{P}} + 3 \text{CaSiO}_3 + 5 \overset{+2}{\text{CO}}$ ● Всички методи за получаване на водород се свеждат до редуция на съдържащите го съединения, например при пропускане на водни пари над нажежени въглища (C), взаимодействие на метал с киселина, взаимодействие на електроположителни метали с вода, взаимодействие на водни пари с метан.
K(-)	A(+)						
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$						
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}}$	$4 \text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$						

● Качествени реакции

Доказван йон	Реактив	Признаци	Допълнително доказване
H^+ киселини	Индикатор (лакмус)	Промяна на цвета (червен)	
Ag^+	Cl^-	$AgCl \downarrow$ бяла утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH_3 до диа- миносребърен комплекс.
	Br^-	$AgBr \downarrow$ кремава утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH_3 до диа- миносребърен комплекс.
	I^-	$AgI \downarrow$ жълта утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH_3 до диа- миносребърен комплекс.
	OH^-	$2 AgOH \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O$ кафява утайка	
	S^{2-}	$Ag_2S \downarrow$ черна утайка	
Pb^{2+}	SO_4^{2-}	$PbSO_4 \downarrow$ бяла утайка	
	OH^-	$Pb(OH)_2 \downarrow$ бяла утайка	Разтваря се в основи и в киселини.
	S^{2-}	$PbS \downarrow$ черна утайка	
	I^-	$PbI_2 \downarrow$ интензивно жълта утайка	Разтваря се в кипяща вода. При охлаждане се получа- ва „златен дъжд“.
Cu^{2+}	OH^-	$Cu(OH)_2 \downarrow$ небесносиня утайка	Разтваря се в NH_3 до полу- чаване на $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.
	S^{2-}	$CuS \downarrow$ черна утайка	Разтваря се само в концен- трирана азотна киселина.
Hg^{2+}	OH^-	$Hg(OH)_2 \rightarrow HgO \downarrow + H_2O$ жълта утайка	
Al^{3+}	OH^-	$Al(OH)_3 \downarrow$ бяла пихтиеста утайка	Разтваря се в основи и ки- селини.
Zn^{2+}	OH^-	$Zn(OH)_2 \downarrow$ бяла обемиста утайка	Разтваря се в основи, NH_3 и киселини.
	S^{2-}	$ZnS \downarrow$ бяла утайка	
Ni^{2+}	OH^-	$Ni(OH)_2 \downarrow$ бледозелена утайка	Разтваря се в основи и ки- селини.
Cr^{3+}	OH^-	$Cr(OH)_3 \downarrow$ сиво-зелена утайка	Разтваря се в основи и ки- селини.

Mn ²⁺	OH ⁻	Mn(OH) ₂ ↓ слаборозова утайка	
Fe ²⁺	OH ⁻	Fe(OH) ₂ ↓ бяла утайка – на въздуха се променя до зелена.	
	S ²⁻	FeS↓ черна утайка	
Fe ³⁺	OH ⁻	Fe(OH) ₃ ↓ ръждивокафява утайка	
	S ²⁻	Fe ₂ S ₃ ↓ черна утайка	
	SCN ⁻	Fe(SCN) ₃ интензивно червен цвят	
	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ↓ тъмносиня утайка – <i>берлинско синьо</i>	
NH ₄ ⁺	OH ⁻	NH ₄ OH → NH ₃ ↑ + H ₂ O остра амонячна миризма, промяна в цвета на лакмусова- та хартия	
	неслеров реактив (K ₂ [HgI ₄])	оранжево-червена утайка	
Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	CaCO ₃ ↓ бяла утайка	Разтворима в киселини.
Ba ²⁺	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄ ↓ бяла утайка	
	CrO ₄ ²⁻	BaCrO ₄ ↓ жълта утайка	
OH ⁻ основи	индикатор (лакмус)	промяна на цвета (син)	
Cl ⁻	Ag ⁺	AgCl↓ бяла утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH ₃ до ди- аминосребърен комплекс.
Br ⁻	Ag ⁺	AgBr↓ кремава утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH ₃ до ди- аминосребърен комплекс.
I ⁻	Ag ⁺	AgI↓ жълта утайка	Светлочувствителна. Разтваря се в NH ₃ до ди- аминосребърен комплекс.
	Pb ²⁺	PbI ₂ ↓ интензивно жълта утайка	Разтваря се в кипяща во- да. При охлаждане се по- лучава „златен дъжд“.

SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ бяла утайка	
SO_3^{2-}	силна киселина – H^+	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ газ с остра миризма	
CO_3^{2-}	Ca^{2+}	$\text{CaCO}_3 \downarrow$ бяла утайка	Разтворима в киселини.
	силна киселина – H^+	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ шумяща проба	
S^{2-}	Pb^{2+}	$\text{PbS} \downarrow$ черна утайка	
PO_4^{3-}	Ag^+	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$ жълта утайка	
NO_3^-	конц. H_2SO_4 и медни стружки	Към пробата се прибавят конц. H_2SO_4 и медни стружки. Концентрираната сярна киселина взаимодейства с нитратите (ако съществуват), като се отделя конц. HNO_3 , която взаимодейства с медните стружки и се отделя червено-кафяв газ NO_2 .	

Съединенията на алкалните и алкалоземните метали се разпознават по оцветяването на пламъка на спиртна лампа или горелка.

Алкален метал	Оцветяване на пламъка
Li	тъмночервено
Na	жълто
K	виолетово
Rb	червено-виолетово
Cs	синьо

Алкалоземен метал	Оцветяване на пламъка
Be	–
Mg	бяло
Ca	керемиденочервено
Sr	яркочервено
Ba	жълто-зелено

ОКСИДИ

Оксидите са бинерни съединения на елементите с кислорода, в които кислородът е от –2 степен на окисление.

Към тях не се отнасят пероксидите (Na_2O_2 , BaO_2), в които кислородът е от –1 степен на окисление, и другите бинерни съединения с участие на кислорода – супероксиди (KO_2 , $\text{Sr}(\text{O}_2)_2$), субоксиди (при тях броят на свързаните чужди атоми значително надвишава броя на кислородните), озониди (RbO_3 , $\text{Ca}(\text{O}_3)_2$).

Оксидите се класифицират по различни признаци: вид на химичните връзки в

оксидите, химични свойства на елемента и степента му на окисление в оксида, химични свойства на оксида. Най-разпространена е класификацията на оксидите според химичните им свойства, които се определят от взаимодействието им с водата, с киселините и с основите. Въз основа на посочената класификация има няколко вида оксиди:

Основни оксиди	Амфотерни оксиди	Киселинни оксиди	Неутрални оксиди
Основните оксиди образуват с водата или им съответстват основни хидроксиди. Те са с йонна кристална решетка, т.е. връзката между метала и кислорода е йонна. Това са оксидите на <i>s</i> -елементите (Na_2O , BaO), на <i>d</i> -елементите (CrO , MnO , FeO) и на <i>f</i> -елементите (Ce_2O_3 , U_2O_3 , UO_2) в нисшите им степени на окисление, както и на някои <i>p</i> -елементи (Ti_2O).	Това са оксиди, които образуват или на които им съответстват амфотерни хидроксиди. Амфотерните оксиди в повечето случаи са с ковалентна полярна химични връзка. <i>p</i> -елементите с двойствени свойства (Ga_2O_3 , SnO , PbO), <i>d</i> -елементите в междинните степени на окисление (Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO) и <i>f</i> -елементите (CeO_2 , UO_3) в междинните и във висшите им степени на окисление образуват амфотерни оксиди.	Киселинните оксиди образуват с водата или им съответстват оксокиселини. <i>p</i> -елементите с ясно изразени неметални свойства (N_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , I_2O_5) и <i>d</i> -елементите във висшите им степени на окисление (CrO_3 , Mn_2O_7) образуват киселинни оксиди. Химичните връзки са ковалентни полярни и се формират атомни кристални решетки (SiO_2 , SO_3) или молекулни кристални решетки (P_4O_6 , P_4O_{10}).	Те не взаимодействат с вода, с киселини и с основи и не им съответстват киселини или хидроксиди. Неутрални оксиди са N_2O (райски газ), NO , CO .

По групи с нарастване на *Z* на елементите основните свойства на оксидите се засилват. Например в реда: B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Ti_2O , свойствата на оксидите са променят от киселинни през амфотерни до основни.

По периоди с нарастване на *Z* на елементите киселинните свойства на оксидите се засилват. Например в реда: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 , свойствата на оксидите се променят от основни през амфотерни до киселинни.

● Физични свойства

При обикновени условия оксидите се срещат и в трите състояния:

- твърди – оксидите с йонна химична връзка, както и N_2O_5 , P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 ;
- течни – N_2O_3 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 , H_2O , Br_2O ;
- газообразни – CO_2 , SO_2 , NO_2 , Cl_2O .

Оксидите с йоннокристален строеж се отличават с висока температура на топене и на кипене.

При повишено налягане CO_2 се втечнява, а следващото изпарение е свързано с поглъщане на голямо количество топлина. При охлаждане течният CO_2 се втвърдява – сух лед.

Оксидите са с различни цветове: бял (CaO , ZnO), черен (CuO , FeO), зелен (Cr_2O_3), червен (Cu_2O), безцветен (CO_2 , SO_2), червено-кафяв (NO_2).

● **Химични свойства**

ОСНОВНИ ОКСИДИ	АМФОТЕРНИ ОКСИДИ	КИСЕЛИННИ ОКСИДИ
Взаимодействие с вода		
Оксидите на алкалните метали взаимодействат бързо с влагата до съответния хидроксид. Оксидите на алкалоземните метали са по-стабилни, но също взаимодействат с водата. $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{KOH}$ $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2$ При разтварянето на оксида във вода се получава оксиден анион, който взаимодейства с водата и се получава хидроксиден анион. $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$ Взаимодействието с вода невинаги е възможно. Затова в тези случаи за основните оксиди се казва, че им съответстват основни хидроксиди. $\text{CrO} \rightarrow \text{Cr(OH)}_2; \quad \text{MnO} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$ $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2; \quad \text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ Основните оксиди са анхидриди на основните хидроксиди.	Амфотерните оксиди са неразтворими във вода и на тях им съответстват амфотерни хидроксиди – те са анхидриди на тези хидроксиди. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr(OH)}_3; \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3$ $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn(OH)}_3; \quad \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn(OH)}_4$	С водата взаимодействат и някои киселинни оксиди, като се получават оксокиселини. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HMnO}_4$ При взаимодействие на някои киселинни оксиди с вода се получават две киселини. Тези оксиди се наричат смесени анхидриди. NO_2 е смесен анхидрид на азотната и азотистата киселина. Реакцията е диспропорциониране. $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ На киселинните оксиди, които не взаимодействат с вода, им съответстват оксокиселини. $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$
Взаимодействие с киселинни оксиди		
При взаимодействие на основен оксид с киселинен оксид се получава сол на съответната киселина. $\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NaNO}_3$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$	Амфотерните оксиди взаимодействат с киселинни оксиди при стапяне. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{ZnO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$	Не взаимодействат.

Взаимодействие с киселини		
Основните оксиди взаимодействат с киселини, като се получават сол и вода. $\text{MnO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Амфотерните оксиди взаимодействат със силни киселини. $\text{ZnO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{Cl}^- + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^-$	Не взаимодействат.
Взаимодействие с основни оксиди		
Не взаимодействат.	Амфотерните оксиди взаимодействат с алкални и алкалоземни оксиди при стапене. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$	При взаимодействие на киселинен оксид с основен оксид се получава сол на съответната киселина. $\text{CaO} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{CaMnO}_3$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NaNO}_2$ $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaSiO}_3$
Взаимодействие с основи		
Не взаимодействат.	Взаимодействието с основи в зависимост от условията води до получаването на различни по вид соли. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ натриев ферат (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{Na}^+ + 6 \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{Na}^+ + 2 [\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ натриев хексахидроксоферат (III)	Киселинните оксиди взаимодействат с основи, като се получават сол и вода. $\text{NO}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3$ $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

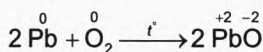
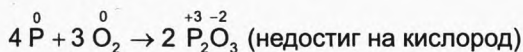
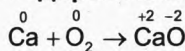
Оксидите на някои неметали участват в специфични за тях химични реакции. Например серният диоксид се окислява при висока температура в присъствие на катализатори до серен триоксид, а азотният оксид – от кислорода на въздуха до азотен диоксид. И двете реакции са стъпки от технологичните процеси за получаване съответно на сярна и на азотна киселина. Въглеродният оксид се използва като редуктор при получаване на метали по пържилно-редукционния метод, а също и като висококалорично гориво. Оксидите на високотопимите метали са изходна суровина за получаването им по метода металотермия.

● Получаване

Оксидите са най-разпространеният тип съединения на елементите. Хидросферата е изградена почти изцяло от вода. Тя се съдържа и в живите организми. Най-разпространените оксиди в литосферата са SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , MnO_2 и др.

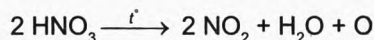
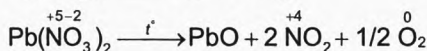
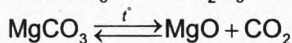
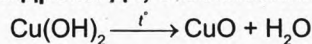
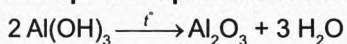
Получаването на оксиди става по няколко начина.

■ Директно взаимодействие с кислород

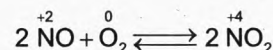
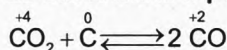


В редица случаи окислението е повърхностно. Полученият окиден слой е плътен и пречи на по-нататъшното протичане на процеса. Такова пасивиране на метални повърхности се нарича **оксидиране**. То е характерно за Al, Mg, Cr, Fe, Zn и др.

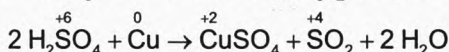
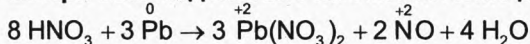
■ Термично разлагане на амфотерни хидроксида, оксокиселини и соли



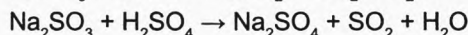
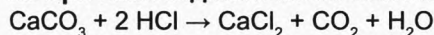
■ Окисление и редукция на оксиди



■ При взаимодействие на окислително действащи оксокиселини и метал



■ При взаимодействие на сол на слаба киселина с по-силна киселина



■ При пържене на сулфидни руди, при окисление на амоняк и др.

● Хидроксида и оксокиселини

Хидроксидите и оксокиселините са съединения на елементите с хидроксилната група (–OH).

Хидроксилната група е едновалентна група, при която между H и O съществува ковалентна полярна връзка. Елементът е свързан непосредствено с кислородния атом: E–OH. Тези съединения може да се разглеждат като произлезли от взаимодействието на оксид с вода, въпреки че в редица случаи това директно взаимодействие не се осъществява.

Разграничаването на тези съединения на хидроксида и оксокиселини става

въз основа на електролитната дисоциация на веществата във вода. Когато при дисоциация в разтвора се наблюдава излишък от хидроксидни йони (OH^-), става въпрос за **основни хидроксиди**. Когато електролитната дисоциация води до излишък от водородни (хидроксониеви) йони – H^+ (H_3O^+), веществото е **оксокиселина**. Съществуват и вещества от тази група съединения, които в зависимост от условията се проявяват като киселини или като основи. Наричат се **амфотерни хидроксиди**.

Начинът, по който се извършва електролитната дисоциация, зависи от електроотрицателността на елемента, който се свързва с хидроксилната група. При силно електроположителни елементи връзката между тях и силно електроотрицателния кислороден атом е или йонна, или по-полярна от връзката между H и O в хидроксилната група. Дисоциацията води до разкъсване на връзката E–O и до проявата на основни свойства. Такива са *s*-елементите (без Be), при които връзката E–O е йонна. Техните хидроксиди имат йоннокристален строеж, разтворими са във вода (без $\text{Mg}(\text{OH})_2$) и се наричат **основи**. С голяма степен на йонност са и връзките E–O в основните хидроксиди на *d*-елементите ($\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) и на *f*-елементите ($\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{U}(\text{OH})_3$) в нисшите им степени на окисление, както и на някои *p*-елементи (TiOH).

Ако *d*-елементите са в междинните им степени на окисление ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4 = \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$) и *f*-елементите ($\text{Ce}(\text{OH})_4 = \text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{OH})_6 = \text{H}_2\text{UO}_4$) са в междинните и във висшите им степени на окисление, то връзката E–O е ковалентна полярна с различна степен на полярност и хидроксидите им са амфотерни – проявяват се като киселини или като основи. Това важи и за *p*-елементите с двойствени свойства ($\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$).

При *p*-елементите с ясно изразени неметални свойства (HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , HIO_3) и *d*-елементите във висшите им степени на окисление (H_2CrO_4 , HMnO_4) връзката E–O е слабо полярна (кислородът и елементът са с близки стойности на електроотрицателност). В този случай се разкъсва по-силно полярната O–H връзка. Веществото се проявява като оксокиселина.

Като правило в началото на всеки период елементите образуват основни хидроксиди, преминават през амфотерни и стават оксокиселини в края на периода. Това е редът, по който намалява атомният радиус и нарастват йонизационната енергия, електронното сродство и електроотрицателността на елементите. В групите зависимостта е обратна – отслабват неметалните свойства и се засилват металните.

Една киселина е толкова по-силна, колкото по-електроотрицателен е елементът, защото тогава връзката O–H е по-полярна и по-лесно ще се отцепва H^+ (H_3O^+). Ето защо най-силни оксокиселини образуват халогенните и халкогенните елементи.

Освен от електроотрицателността силата на оксокиселините зависи и от способността на останалите атоми, свързани с елемента, да притеглят към себе си електрони. Например хлорът образува хипохлориста – HClO , хлориста – HClO_2 , хлорна – HClO_3 , и перхлорна – HClO_4 , киселина. В посочения ред нараства силата на киселината, защото нараства броят на свързаните чрез двойна връзка с хлора кислородни атоми, т.е. степента на окисление на хлора нараства. По-големият брой кислородни атоми, които притеглят към себе си електрони от двойните връзки с хлорния атом, води до понижаване на електронната плътност около хлора. За да компенсира този недостиг, хлорният атом притегля електроните от връзката $\text{Cl}-\text{OH}$, в резултат на което полярността на връзката O–H нараства и силата на киселините расте.

● Физични свойства

ХИДРОКСИДИ	ОКСОКИСЕЛИНИ
При обикновени условия всички хидроксиди са в твърдо състояние и различно оцветени – зелен – $\text{Ni}(\text{OH})_2$, бледозелен – $\text{Fe}(\text{OH})_2$, кафяв – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, жълт – $\text{Cr}(\text{OH})_2$, син – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, бял – $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH, и др. По-голяма част от хидроксидите са неразтворими във вода. Хидроксидите на алкалните елементи и алкалоземните метали са разтворими във вода. Във вода се дисоциират и се наричат <i>основи</i>.	При обикновени условия оксокиселините са в течно или в газообразно състояние. Някои оксокиселини на <i>p</i>-елементите са познати само във воден разтвор, и то разредени. При опит да се концентрират се разлагат – H_2CO_3, HNO_2, H_2SO_3 и др. Оксокиселините на <i>d</i>-елементите в разтвор са оцветени заради хидратирания анион – виолетов – MnO_4^-, жълт – CrO_4^{2-}, и др. Във вода оксокиселините се разтварят и се дисоциират.

● Химични свойства

ОСНОВЕН ХИДРОКСИД	АМФОТЕРЕН ХИДРОКСИД	ОКСОКИСЕЛИНА
Електролитна дисоциация		
Според Арениус във вода основните хидроксиди на алкалните елементи и алкалоземните метали се дисоциират на метален катион и хидроксиден анион. Дисоциацията при многовалентните основи протича на степени, като по първата степен е най-пълна. $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ 1. степен: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ 2. степен: $\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ сумарно: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	Амфотерните хидроксиди в зависимост от киселинността на средата се проявяват като слаба киселина или като слаба основа. $\begin{aligned} [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} &\xrightleftharpoons{3 \text{H}^+ + 3 \text{H}_2\text{O}} \text{Al}(\text{OH})_3 \\ &\xrightleftharpoons{\text{OH}^-} [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \end{aligned}$ $\begin{aligned} [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} &\xrightleftharpoons{2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}} \text{Zn}(\text{OH})_2 \\ &\xrightleftharpoons{\text{OH}^-} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \end{aligned}$	Според Арениус във вода оксокиселините се дисоциират на водородни (хидроксониеви) катиони и киселинни аниони. Дисоциацията при многоосновните киселини протича на степени, като по първата степен е най-пълна. $\text{HOCI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ 1. степен: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 2. степен: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ 3. степен: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ сумарно: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

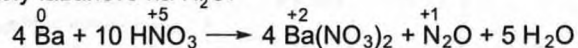
Взаимодействие с метали		
Основните взаимодействат с метали с двойствени свойства. $\text{Pb} + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2$ натриев плумбат (II) $\text{Pb} + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ натриев тетраhydroксоплумбат (II)	Не взаимодействат.	Металите преди Н в РОА взаимодействат с разредени киселини. Получава се сол и се отделя водород. $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+1}{\text{H}_2\text{SO}_4} \longrightarrow \overset{+2}{\text{ZnSO}_4} + \overset{0}{\text{H}_2} \uparrow$ $\overset{0}{\text{Ba}} + 2 \overset{+1}{\text{HCl}} \longrightarrow \overset{+2}{\text{BaCl}_2} + \overset{0}{\text{H}_2} \uparrow$ $6 \overset{0}{\text{Na}} + 2 \overset{+1}{\text{H}_3\text{PO}_4} \longrightarrow 2 \overset{+1}{\text{Na}_3\text{PO}_4} + 3 \overset{0}{\text{H}_2} \uparrow$
Взаимодействие с неметали		
Разтворите на алкалните хидроксиди взаимодействат с халогенни и с халкогенни елементи. $\overset{0}{\text{Br}_2} + 2 \text{KOH} \longrightarrow \overset{-1}{\text{KBr}} + \overset{+1}{\text{KBrO}} + \text{H}_2\text{O}$	Не взаимодействат.	Концентрираните окислително действащи киселини взаимодействат с някои неметали. $\overset{0}{3 \text{C}} + 4 \overset{-5}{\text{HNO}_3} \longrightarrow 3 \overset{+4}{\text{CO}_2} + 4 \overset{+2}{\text{NO}} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\overset{0}{\text{C}} + 2 \overset{-6}{\text{H}_2\text{SO}_4} \longrightarrow \overset{+4}{\text{CO}_2} + 2 \overset{-4}{\text{SO}_2} + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с основни оксиди		
Не взаимодействат.	Амфотерните хидроксиди реагират с основни оксиди при стапяне. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ натриев плумбат (II)	Оксокиселините взаимодействат с основни оксиди. Продуктите са сол и вода. $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{HClO}_4 \longrightarrow 2 \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с основи		
Не взаимодействат.	При стапяне на амфотерни хидроксиди с алкални основи или при нагряването им в конц. разтвори на основи се получават соли. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{KOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{CuO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{K}^+ + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{K}^+ + [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ калиев тетраhydroксокупрат (II)	Взаимодействието между киселина и хидроксид се нарича <i>неутрализация</i>. $\text{HMnO}_4 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ В зависимост от силата на киселината, респ. основата, получената сол може да хидролизира.

■ Взаимодействие с амфотерни оксиди		
Основите реагират с амфотерни оксиди при стапяне. $2 \text{NaOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ натриев метахромат	Не взаимодействат.	Оксокиселините взаимодействат и с амфотерни оксиди. Продуктите са сол и вода. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 3 \text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$ $\text{ZnO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
■ Взаимодействие с амфотерни хидроксиди		
Основите, както и техните конц. разтвори реагират с амфотерни хидроксиди. $\text{KOH} + \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{KCrO}_2$ $3 \text{K}^+ + 3 \text{OH}^- + \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow 3 \text{K}^+ + [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ калиев хексахидрохромат (III)	Не взаимодействат.	Взаимодействието на разредени оксокиселини с амфотерни хидроксиди води до получаването на комплексни съединения. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{NO}_3^-$
■ Взаимодействие с киселинни оксиди		
Киселинните оксиди взаимодействат с основи, като се получават сол на съответната киселина и вода. $2 \text{NaOH} + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	При стапяне амфотерните хидроксиди реагират с киселинни оксиди. Получават се соли.	Не взаимодействат.
■ Взаимодействие с киселини		
Основните хидроксиди се неутрализират с киселини, когато са в подходящо моларно отношение. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Амфотерните хидроксиди взаимодействат със силни киселини. Получават се съответните аквакомплекси. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$	Не взаимодействат.

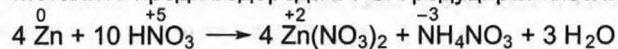
Взаимодействие със соли		
Основите взаимодействат със соли, при което се получават други хидроксиди и други соли. $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{AlCl}_3 + 3 \text{KOH} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3 \text{KCl}$	Взаимодействията са различни, а продуктите са със сложен строеж.	Оксокиселините взаимодействат със соли на други по-слаби киселини, като се получава утайка, газ или слаб електролит. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2 \text{HCl}$ $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HNO}_2$
Специфични реакции		
Хидроксидите на някои d-елементи се окисляват на въздуха. $2 \text{Mn(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{O}_2} \rightarrow 2 \text{Mn(OH)}_4^{\overset{+4}{}}$ $4 \text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{O}_2} \rightarrow 4 \text{Fe(OH)}_3^{\overset{+3}{}}$ $4 \text{Cr(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{O}_2} \rightarrow 4 \text{Cr(OH)}_3^{\overset{+3}{}}$	При загряване се разлагат до съответния оксид и вода. $2 \text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb(OH)}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn(OH)}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	При загряване или при обикновени условия оксокиселините се разлагат. $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3^{\overset{+5}{}} \xrightarrow{t^\circ} \text{NO}_2^{\overset{+4}{}} + \text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{O}}$ $\text{H}_2\text{SO}_4^{\overset{+6}{}} \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2^{\overset{+4}{}} + \text{H}_2\text{O} + \overset{0}{\text{O}}$ Последните две реакции показват окислителното действие на конц. азотна и на конц. сярна киселина.

Въпреки че сярната киселина е по-силна от азотната, последната има по-силно окислително действие. При взаимодействие на метали с концентрирана или с разредена азотна киселина не се отделя водород.

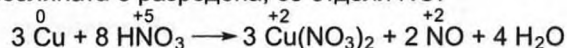
Така например взаимодействието на алкалните и алкалоземните метали с концентрирана азотна киселина води до получаването на N_2O .



Ако киселината е разредена, се отделя амоняк, който в условията на кисела среда се отделя като амониев нитрат. Металите преди водорода в POA редуцират киселината до N_2O , N_2 , NH_3 (NH_4^+) и др.



Металите, разположени след водорода в POA, реагират с концентрираната азотна киселина с отделяне на NO_2 . Ако киселината е разредена, се отделя NO .

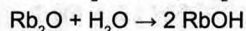
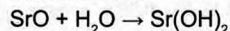


● Получаване

ГИДРОКСИДИ

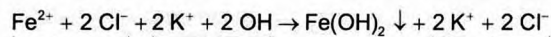
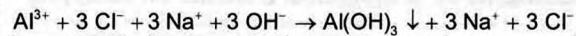
● Взаимодействие на оксид с вода

Тази реакция може да се използва само за алкалните и алкалоземните метали.



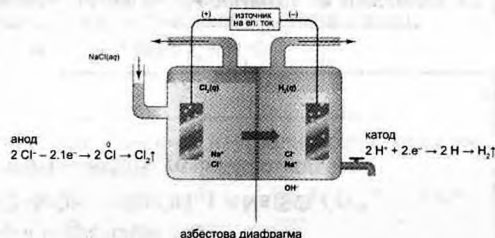
● Взаимодействие на соли с основи

По посочената реакция се получават всички неразтворими във вода основни и амфотерни хидроксиди.



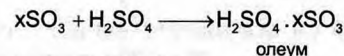
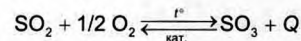
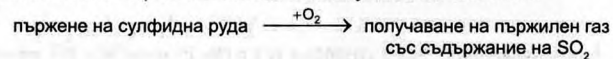
● Електролиза на водни разтвори на соли

Методът е приложен за получаване на хидроксидите на елементите от I A (1.) група. Провежда се хлоралкална електролиза по диафрагмения метод на водни разтвори на хлоридите им.

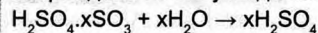


ОКСОКИСЕЛИНИ

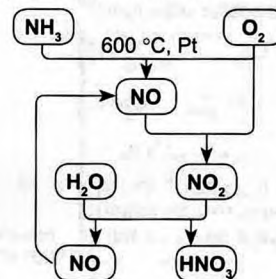
● Промислено сярна киселина се получава по схемата:



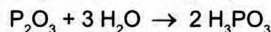
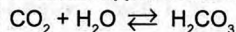
Разреждане на олеума до киселина с желана концентрация.



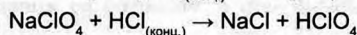
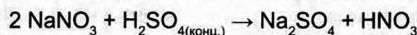
● В промишлен мащаб азотна киселина се получава по схемата:



● Взаимодействие на киселинен оксид с вода

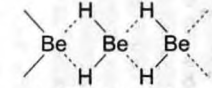


● Взаимодействие на сол на киселина с по-силна киселина



ВОДОРОДНИ СЪЕДИНЕНИЯ (ХИДРИДИ)

Хидридите са бинерни съединения на елементите с водорода. Такива са известни за повечето химични елементи. Класификацията им се основава на вида връзка, която образува елементът с водорода.

СОЛЕОБРАЗНИ	МЕТАЛООБРАЗНИ	КОВАЛЕНТНИ
В солеобразните хидриди водородът е от -1 степен на окисление и съществува под формата на йона H^-. Такива хидриди са характерни за s-елементите (без Be и Mg) и лантаноидите и се получават при прякото взаимодействие между водорода и метала при нагряване (от 300 до 700 °C). Характеризират се с йонна кристална решетка и с голяма химична активност. При нагряване се разлагат, преди да се стопят, като отделят водород. Хидридите са добри редутори поради нестабилността на H^- и взаимодействат с вещества, които съдържат положителен H^+ йон (вода, киселини, алкохоли и др.). $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{NaH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2 \uparrow$ В праховата металургия хидридите на калция и магнезия се използват като редутори за получаването на чисти метали от техни оксиди и хлориди. $\text{CaH}_2 + \text{MoO} \xrightarrow{t^\circ} \text{Mo} + \text{CaO} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{TiCl}_4 + 4 \text{NaH} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ti} + 2 \text{H}_2 + 4 \text{NaCl}$ При нагряване в присъствие на кислород хидридите изгарят до съответния оксид и вода. $\text{CaH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	Характерни са за преходните метали и за актиноидите. Те са твърди вещества с кристална решетка, близка по строеж до металната. В нея водородът се поглъща от метала, като металната кристална решетка се разширява, без да променя структурата си, и се образува нещо като твърд разтвор. В кристалната решетка се предполага разнообразно състояние на водорода: атомен, молекулен, H^+ и H^-. По-голямата част от металообразните хидриди нямат точен стехиометричен състав. Количеството на погълнатия водород зависи главно от налягането и от температурата. Специално място заема Pd, който поглъща значително повече водород в сравнение с останалите елементи от Б групите. Това го прави много добър водороден акцептор, използван при редица процеси (дехидриране на алканоли). С образуването на водородни съединения е свързана и каталитичната активност на редица метали.	При ковалентните водородни съединения връзките са ковалентни полярни и степента на окисление на водорода е -1 или $+1$. Характерен за тях е молекулярният строеж. При обикновени условия едни от тях са газообразни вещества (HCl, H_2S, NH_3, SiH_4 и др.), други – течни (GaH_3), а трети са твърди ($(\text{AlH}_3)_n$) с молекулна кристална решетка. Газообразните хидриди установяват във водни разтвори киселинно-основни равновесия, при което показват киселинни или основни свойства. Водните разтвори на водородните съединения на халогенните и халкогенните елементи са киселини. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$ $\text{SiH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{H}_2 \uparrow$ $:\text{NH}_3 + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Има и такива съединения, които не реагират с водата. Be, Mg, B, Al и Ga образуват полимерни водородни съединения. Между молекулите на мономера се създават водородни мостове с връзка от типа на водородната, но по-здрава от нея.  Водородни мостове (двueleктронни, трицентрови връзки)

Особено внимание заслужава LiAlH_4 (литиевоалуминиев хидрид, литиев тетрахидроге-ноалуминат), който спада към групата на т.нар. двойни водородни съединения, т.е. хидриди на два метала. Литиевоалуминиевият хидрид е бяло кристално вещество, стабилно в отсъствие на влага, но реагира с водата много енергично. Той е един от най-често използваните редутори в органичния синтез. Редукциите с литиевоалуминиевия хидрид се провеждат в безводна среда, най-често безводен диетиллов етер. След края на реакцията към реакционната смес се прибавя внимателно етилацетат, за да се разгради нереагиралият LiAlH_4 . Накрая се прибавя вода. LiAlH_4 редуцира алдехиди, кетони, карбоксилни киселини, както и техните естери до съответните алкохоли. Освен тях редуцира нитрили и оксими до първични амини, амиди до първични, вторични или третични амини и др. При посочените реакции двойните и тройните връзки в изходните съединения не се засягат, т.е. LiAlH_4 проявява селективност.

СОЛИ

● Класификация, строеж и физични свойства

Солите са вещества, които според представите на Арениус са получени или може да бъдат разгледани като получени при неутрализация на киселини с основи. Това е най-голямата група съединения.

Солите на безкислородните киселини са бинерни съединения, които често в практиката не се свързват със съответната киселина. Такива са халогенидите (флуориди, хлориди, бромиди, йодиди), халкогенидите (пероксиди, сулфиди, селениди, телуриди), нитридите, фосфидите, карбидите.

Солите на оксокиселините са повече и по-разнообразни. Това са сулфатите, нитратите, хлоратите, карбонатите, фосфатите, боратите и др. Тъй като един и същ химичен елемент може да образува няколко оксокиселини, в които той е от различна степен на окисление, всяка сол има име, например:

Na_2SO_3	динатриев сулфит	NaClO	натриев хипохлорит
Na_2SO_4	динатриев сулфат	NaClO_2	натриев хлорит
		NaClO_3	натриев хлорат
NaNO_2	натриев нитрит	NaClO_4	натриев перхлорат
NaNO_3	натриев нитрат		

Според вида на участвалата в неутрализационния процес основа солите могат да бъдат алкални, алкалоземни, амониени, железни, медни и др.

Повечето соли са твърди вещества с йонна кристална решетка. Изключение правят соли на някои безкислородни киселини, които са молекулоизградени вещества. В повечето случаи те са течности. Това са най-често метални халогениди – SnCl_4 , HgCl_2 , TiCl_4 , GeF_4 и др.

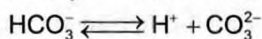
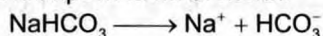
На почти всички *d*- и *f*-елементи водните разтвори на солите им са цветни поради хидратирани метални катиони или хидратирани киселинни аниони на оксокиселините на *d*-елементите.

Хидратиран катион	Цвят	Хидратиран анион	Цвят
Cu^{2+}	син	MnO_4^-	виолетов
Co^{2+}	розов	MnO_4^{2-}	зелен
Ni^{2+}	зелен	CrO_4^{2-}	жълт
Fe^{3+}	кафяв	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	оранжев

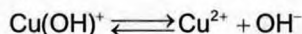
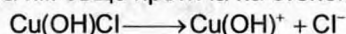
Разтворимостта на солите във вода е различна и зависи както от катиона на солта, така и от аниона. Разтворимите във вода соли с йоннокристален строеж са силни електролити, а солите с молекулен строеж са слаби електролити. Според вида на получените при дисоциацията продукти те се делят на нормални, кисели (хидроген), основни и комплексни.

■ **Нормални** са онези соли, при които е протекла пълна неутрализация между киселината и основата, например: Na_2SO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , K_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Дисоциират се само на един вид метални или амониєви катиони и един вид киселинни аниони.

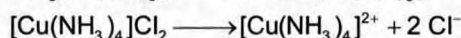
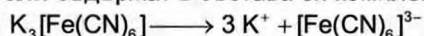
■ **Киселите соли (хидрогенсолите)** са продукт на непълното неутрализиране на многоосновните киселини, например: CaHPO_4 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , KHSO_3 . Дисоциират се на два вида катиони – метален или амониєв и водороден. Дисоциацията им протича на степени.



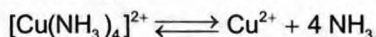
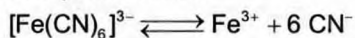
■ **Основните (хидрокси) соли** се получават при непълната неутрализация на многовалентните основи, например: $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$. При дисоциацията им се получават два вида аниони – киселинен и хидроксиден. Дисоциацията им също протича на степени.



■ **Комплексните соли** съдържат в състава си комплексен катион или анион.



Равновесието е изместено практически напълно вдясно. В разтвора обаче се установява и второ хомогенно равновесие:

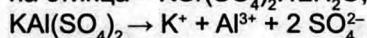


Мястото на равновесието в тези случаи се определя от стабилността на съответния комплексен йон. Той се характеризира със стабилитетната константа на йона.

В твърдо състояние съществуват още двойни соли и кристалохидрати.

■ **Двойните соли** са комплексни соли с нестабилни комплексни йони, т.е. комплексният йон се дисоциира лесно. Във воден разтвор двойните соли

се дисоциират на прости и сложни йони, но не и на комплексни. Типични представители на двойните соли са т.нар. *стипци* с обща формула $M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, например алуминиева estipца – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, хромена estipца – $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, и др.

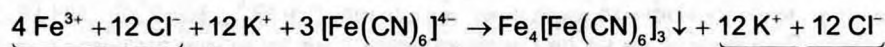
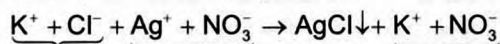
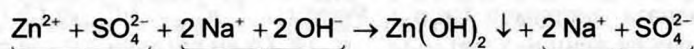
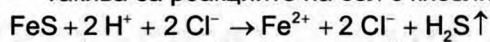


Подобен е случаят и с **кристалохидратите**. Синият камък – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, във воден разтвор дава само медни и сулфатни йони, а водата се дисоциира в степен, която е характерна и за другите водни молекули, съществуващи в разтворителя.

● Химични свойства

Солите участват в йоннообменни и окислително-редукционни процеси.

■ **Йонният обмен** се извършва по правилата за равновесните системи. Реакцията протича, когато един от продуктите е газ, утайка или слаб електролит. Такива са реакциите на сол с киселина, с основа или с друга сол.



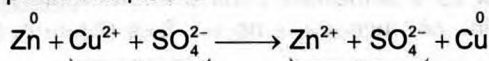
Последната реакция е качествена за Fe^{3+} -йони. Получава се тъмносиня утайка – берлинско синьо.

Към процесите, които протичат без промяна на степента на окисление, спада и хидролизата на соли.

■ **Хидролизират** соли на силни киселини и слаби основи, на силни основи и слаби киселини и на слаби киселини и слаби основи.

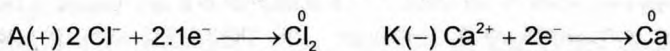
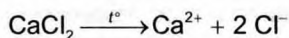
Соли на:	Пример	pH
слаба киселина и силна основа	$HCOO^- + K^+ + \underbrace{H^+ + OH^-}_{H_2O} \rightleftharpoons HCOOH + K^+ + \boxed{OH^-}$	$pH > 7$
слаба основа и силна киселина	$Al^{3+} + 3 Cl^- + \underbrace{3 H^+ + 3 OH^-}_{3 H_2O} \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3 \boxed{H^+} + 3 Cl^-$	$pH < 7$
слаба основа и слаба киселина	$2 NH_4^+ + CO_3^{2-} + \underbrace{2 H^+ + 2 OH^-}_{2 H_2O} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- + CO_2 + H_2O$ $\alpha(NH_4OH) > \alpha(H_2CO_3)$	pH зависи от силата на слабата основа, респ. слабата киселина.

■ **Солите участват в окислително-редукционни процеси в съответствие с РОА на металите и на неметалите.** В някои случаи се отделя химичният елемент като просто вещество.





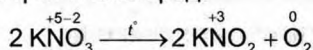
При пропускане на прав ток през стопилка на сол или през разтвор на сол във вода протича електролиза. На катода процесите са редукионни, а на анода – окислителни. Получаването на алкални и алкалоземни метали и алуминий става чрез електролиза на стопилка на техни соли. Така например при електролиза на стопен CaCl_2 на катода се отелектризират Ca^{2+} (катодна редукция), а на анода – Cl^- (анодно окисление).



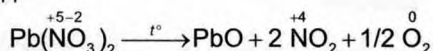
Ако електролизата се извършва в разтвор на сол, отелектризирането на йони е в съответствие с POA – на катода се отелектризират катионите, които са по-добри окислителни, а на анода – анионите, които са по-добри редуктори.

■ **Разлагане на соли при висока температура**

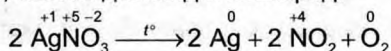
Нитратите на активните метали до Mg в POA (с изключение на LiNO_3) при нагряване се разлагат до нитрит и кислород.



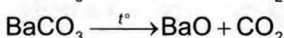
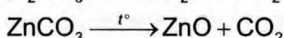
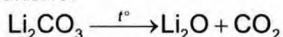
Нитратите на металите от Mg до Cu в POA се разлагат до метален оксид, азотен диоксид и кислород.



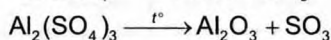
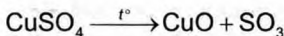
Нитратите на най-неактивните метали, разположени след Cu в POA, се разлагат до съответния метал, азотен диоксид и кислород.



Карбонатите, с изключение на алкалните (без Li), се разлагат, преди да се достигне температурата на топене.



Сулфатите на алкалните метали се стапят при нагряване, без да се разлагат. Сулфатите на редица метали (Cu, Al, Fe и др.) се разлагат с отделяне на метален оксид и серен триоксид.



● **Получаване**

Основните методи за получаване на соли са:

- взаимодействие на метал с неметал;
- взаимодействие на метал с киселини, със соли и с основи;
- взаимодействие между киселини и основи (неутрализация);
- взаимодействие между оксиди с противоположни свойства;
- взаимодействие на основен оксид с киселина, на киселинен оксид с основа, на амфотерен оксид с основа или със силна киселина;
- взаимодействие на сол с киселина, с основа или с друга сол.

ТЕРМОХИМИЯ

Повечето процеси са свързани с изменение на енергията на системата. Енергията може да намалява или да нараства. В първия случай при процеса се отделя енергия, а във втория се поглъща. Различни са възможностите за осъществяване на обмен на енергия с околната среда. Това може да става чрез отделяне или поглъщане на топлина, на светлина, на други видове електромагнитни лъчения – радиоактивни лъчи, ултравиолетови лъчи, звукова енергия и др.

При химичните процеси най-често се отделя или поглъща топлина. Познаването на топлинните ефекти на химичните процеси е извънредно важно, тъй като от тях зависят условията за реализиране на процесите, конструирането на реакционната апаратура, разходът на енергия и т.н. Част от химичните процеси се провеждат, за да се използва енергията, която се отделя при тяхното протичане. Такива са горенето на въглища, нефт.

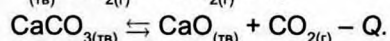
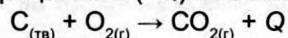
Разделът от химията, който изучава топлинните ефекти на химичните процеси, се нарича термохимия.

● Топлинни ефекти на химичните реакции

Енергетичните промени при химичните процеси може да се изразят с топлинния ефект на химичната реакция.

Количеството топлина, което се отделя или поглъща при протичането на химична реакция, се нарича топлинен ефект на реакцията.

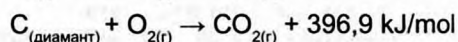
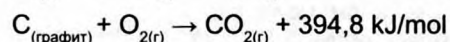
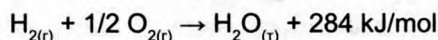
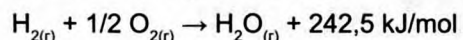
Топлинният ефект се означава с буквата Q . Той бива положителен ($+Q$) или отрицателен ($-Q$) и се записва в дясната част на химичното уравнение, например:



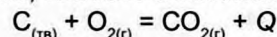
Обикновено топлинният ефект на химичните реакции се измерва в джаули (J) или килоджаули (kJ). По-стара единица за топлинен ефект е калорията (cal) или килокалорията (kcal) – $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.

ТЕРМОХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ

В термохимията химичните процеси се означават с термохимични уравнения. В тях задължително са означени топлинният ефект на реакцията и състоянието на веществата (г – газ, т – течност, тв – твърдо вещество, аq – воден разтвор). Това е така, защото топлинният ефект на процеса зависи от състоянието на веществата и от вида на алотропната форма.



Понякога вместо с термохимични уравнения се работи с термохимични равенства, тъй като с тях може да се извършват алгебрични действия.

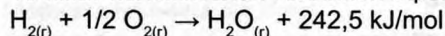


ВИДОВЕ РЕАКЦИИ СПОРЕД ТОПЛИНИЯ ЕФЕКТ

● Екзотермични реакции

Химични реакции, при протичането на които се отделя топлина, се наричат екзотермични.

Те имат положителен топлинен ефект (+Q). Примери за такива реакции са:



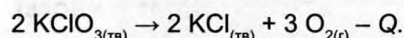
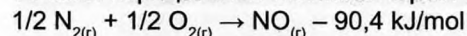
При екзотермичните реакции общата енергия на системата намалява, т.е. получените продукти са по-бедни на енергия от изходните вещества и следователно са по-стабилни.



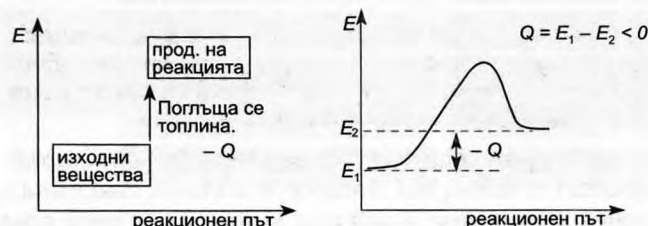
✓ Ендотермични реакции

Химични реакции, при протичането на които се поглъща топлина, се наричат ендотермични.

Те имат отрицателен топлинен ефект (-Q). Примери за такива реакции са:



При ендотермичните реакции общата енергия на системата се увеличава, т.е. получените продукти са по-богати на енергия от изходните вещества и следователно са по-нестабилни от тях.



Топлинният ефект (Q) е разлика от средната енергия на изходните вещества и средната енергия на продуктите на реакцията. Топлинният ефект се определя от началното и крайното състояние на системата и не зависи от механизма на процеса или наличието на катализатори. Топлинният ефект зависи от температурата (t°) и налягането (p). Ако процесът протича при постоянно налягане, топлинният

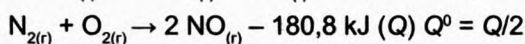
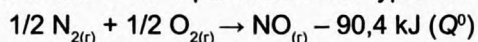
ефект се означава с Q_p , при постоянен обем – с Q_v . $Q_p < Q_v$, а двата топлинни ефекта са равни, когато процесът протича без изменение на обема на системата.

ВИДОВЕ ТОПЛИННИ ЕФЕКТИ

В зависимост от вида на химичната реакция се говори за топлина на образуване, топлина на изгаряне, топлина на неутрализация, топлина на разтваряне и др.

● Стандартна топлина на образуване

Стандартна топлина на образуване (Q^0) е топлинният ефект, който съпътства образуването на 1 mol химично съединение от съответните стабилни прости вещества (стабилни при стандартни условия – стандартни условия: $T = 298,2\text{ K}$ и $p = 1 \cdot 10^5\text{ Pa}$). Изразява се в kJ/mol. Това трябва да се има предвид при записването на термохимичните уравнения.



Топлините на образуване на простите вещества се приемат за нула. Когато химичният елемент съществува в няколко алотропни форми, нулева стойност на топлината на образуване има само стабилната му при обикновени условия форма.

Топлината на образуване (Q^0) е количествена характеристика за стабилността на дадено съединение. Колкото по-високи са нейните положителни стойности, толкова химичното съединение е по-стабилно. Когато Q^0 има отрицателни стойности, химичното съединение е нестабилно.

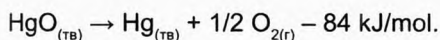
Топлините на образуване може да се измерят опитно и да бъдат намерени в таблици.

Вещество	Състояние	Топлина на образуване Q_p , kJ/mol
CO	газ	110,35
CO ₂	газ	393,39
H ₂ O	газ	241,60
H ₂ O	течност	285,49
HCl	газ	91,96
O ₃	газ	-142,54
Al ₂ O ₃	твърдо	1676,18
CH ₄	газ	86,6

● Стандартна топлина на разлагане

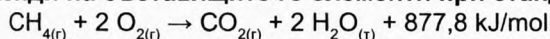
Стандартна топлина на разлагане е топлинният ефект, който съпътства разлагането на 1 mol химично съединение до съответните прости вещества (стабилни при стандартни условия).

Например за разлагането на живачен оксид:



● Топлина на изгаряне

Стандартна топлина на изгаряне е топлинният ефект, който съпътства изгарянето на 1 mol от дадено съединение в кислородна среда до висшите оксиди на съставлящите го елементи при стандартни условия.



Мерната единица е kJ/mol.

За практиката е важно да се познават топлините на изгаряне на основните за човека енергийни източници – храни и горива (дървесина, въглища, бензин, хляб, мляко, яйца и др.). По стойността на топлините на изгаряне се съди за калоричността на горивата и храните. При това за горивата топлината на изгаряне се измерва спрямо 1 kg (g) твърдо (или течено) гориво (в kJ/kg) или 1 m³ газообразно гориво (в kJ/m³), а за храните – спрямо 1g (kJ/g). Такива данни се намират в таблици.

Вещество	Формула	Състояние	Топлина на образуване Q_p , kJ/mol
въглерод	C – графит	твърдо	394,8
въглерод	C – диамант	твърдо	396,9
водород	H ₂	газ	241,60
метан	CH ₄	газ	877,80
глюкоза	C ₆ H ₁₂ O ₆	твърдо	2800,60
стеаринова киселина	C ₁₇ H ₃₅ COOH	твърдо	11 311,98

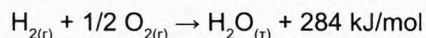
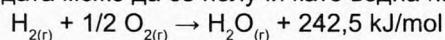
● Закони в термохимията

✓ Закон на Хес

Основен закон в термохимията е законът на руския химик Херман Хес (1840 г.). Той гласи:

Топлинният ефект (Q) на една химична реакция при дадени условия зависи само от началното и от крайното състояние на системата и не зависи от междинните етапи, т.е. от реакционния път.

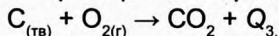
Законът на Хес важи и за физични процеси като изпарение и кондензация, които съпътстват химичните процеси. Например от газообразни водород и кислород водата може да се получи като водна пара и като течност.



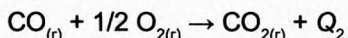
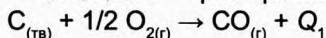
Топлинният ефект на втечняване на водните пари може да се намери от тези две уравнения и той е равен на 41,5 kJ/mol.

Законът на Хес дава възможност да се изчисляват онези топлинни ефекти, които трудно може да бъдат измерени непосредствено. Например топлината на образуване на CO се определя косвено (индиректно), защото е трудно процесът на окисление на въглерода да се осъществи до CO и той да се изолира. В случая се приема, че CO_2 може да се получи по два реакционни пътя:

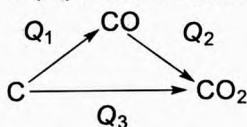
– чрез пряко изгаряне на C до CO_2 в кислородна среда:



– степенно – чрез преминаване през CO и окисление на CO до CO_2 :



Оформя се следната реакционна схема:



Според закона на Хес топлинният ефект на директното получаване на CO_2 ще бъде равен на сумата от топлинните ефекти на двата междинни етапа:

$$Q_3 = Q_1 + Q_2$$

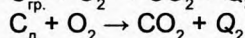
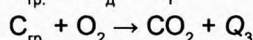
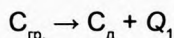
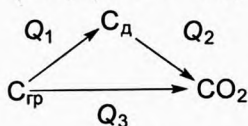
Законът на Хес позволява да се намери топлинният ефект на коя да е междинна реакция, ако са познати топлинните ефекти на другите междинни реакции и на сумарната реакция. В посочения пример може непосредствено да се измери топлинният ефект (топлината) на образуване на CO_2 (Q_3) и на окислението на CO до CO_2 (Q_2). Следователно топлината на образуване на CO (Q_1), която не се определя експериментално, може да се изчисли съгласно закона на Хес по уравнението:

$$Q_1 = Q_3 - Q_2$$

Ако $Q_3 = 393,5 \text{ kJ}$, а $Q_2 = 283 \text{ kJ}$, то $Q_1 = 393,5 - 283 = 110,5 \text{ kJ}$ – това е топлината на образуване на CO .

От закона на Хес може да се изведат някои следствия:

– Топлинният ефект на всяка междинна реакция може да се изчисли, ако се знаят сумарният топлинен ефект и топлинните ефекти на другите междинни реакции. Например топлината на превръщане на графита в диамант се изчислява по дадената схема. Единият реакционен път е изгарянето на графита до CO_2 , а при другия графитът се превръща в диамант, който след това се окислява до CO_2 .

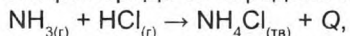


$$Q_1 = Q_3 - Q_2$$

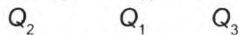
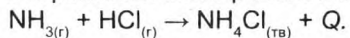
– Топлинният ефект на даден процес е равен на сумата от топлините на образуване на продуктите на реакцията минус сумата от топлините на образува-

не на изходните вещества, умножени по броя молове, с които те участват в реакцията.

Например: Да се определи топлинният ефект на процеса:



ако се знае, че топлината на образуване на HCl е Q_1 , на NH_3 е Q_2 , а на NH_4Cl е Q_3 . Топлините на образуване обикновено се записват под формулите на съединенията в термохимичните равенства:



Съгласно следствието от закона на Хес: $Q = Q_3 - (Q_1 + Q_2)$.

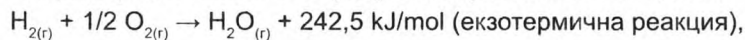
По своята същност законът на Хес е следствие от закона за съхранение на енергията, приложен към химичните реакции. Ако енергията, която се отделя при протичането на една и съща реакция по различни пътища, е различна, би било възможно чрез провеждане на процеса по единия реакционен път и връщането му по другия да се печели енергия, т.е. би се печелила енергия от нищо, което е невъзможно. Следователно енергетичните промени при химичните реакции протичат в съответствие със закона за запазване на енергията.

● Закон на Лавоазие – Лаплас

Законът гласи:

Топлината на разлагане на всяко химично съединение е равна по абсолютна стойност и противоположна по знак на топлината на образуването му ($Q_{\text{разл.}} = -Q_{\text{образ.}}$).

Например топлините на образуване и разлагане на водата:



ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ

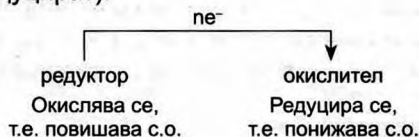
СЪЩНОСТ НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

Исторически понятието **окислително-редукционни процеси (ОРП)** е възникнало при изучаване на реакциите, в които участват атоми на химичния елемент кислород. При свързването им с атоми на други химични елементи се казва, че те се окисляват, а процесът е окисление. При отнемане на кислород от даден оксид оксидът се редуцира, а процесът е редукция.

Според съвременните представи процеси, при които има **промяна в степента на окисление** на частиците и се извършва **пренос на електрони** от един вид частици (атоми, йони или молекули) към друг вид частици, са ОРП.

Редукторите са частици, които **отдават електрони** и повишават степента си на окисление (т.е. се окисляват).

Окислителите са частици, които **приемат електрони** и понижават степента си на окисление (т.е. се редуцират).

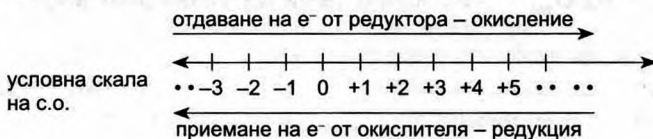


Понятията окислител и редуктор се използват не само за елементите, но и за веществата, в състава на които влизат. Така например CO е редуктор, въпреки че само въглеродът повишава степента си на окисление, а HNO_3 е окислител, въпреки че само азотът намалява степента си на окисление.

Окислението е процес на отдаване на електрони.

Редукцията е процес на приемане на електрони.

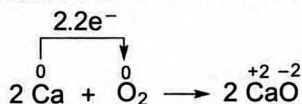
Ясно е, че редукторът, отдавайки електрони, се окислява и преминава в окислена форма, а окислителят приема електрони и се редуцира. Сумарно процесът е **окислително-редукционен**. При всеки ОРП броят на отдадените от редуктора електрони е равен на броя на приетите от окислителя.



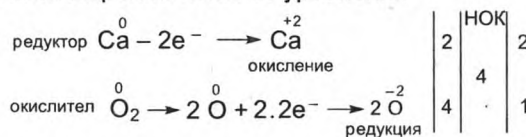
ИЗРАЗЯВАНЕ НА ОРП – ЕЛЕКТРОНЕН БАЛАНС

Окислително-редукционните процеси се изразяват с електронно-йонни уравнения. В тях преносът на електрони се означава със стрелка над уравнението в посока от редуктора към окислителя. Над стрелката се означава броят на отдадените електрони, който е равен на броя на приетите. Под уравнението се изразява същността на процеса (електронният баланс) чрез две полуреакции: за редуктора и за окислителя. Стъпките са следните:

1. Изразяване на уравнението и означаване на степента на окисление



2. Изразяване на електронно-йонните уравнения



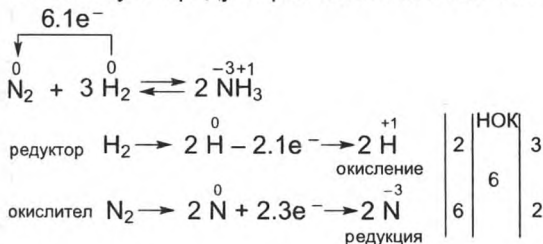
3. Намиране на НОК и допълнителните множители и изравняване на уравнението

4. Определяне на вида на ОРП, в случая – междумолекулен

ВИДОВЕ ОРП

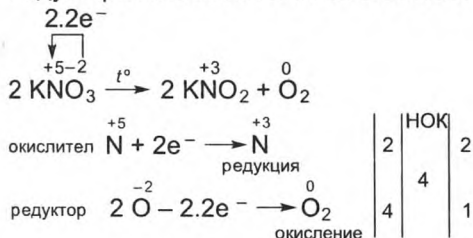
● Междумолекулен

В този случай редукторът и окислителят са в състава на различни вещества.



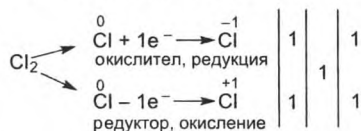
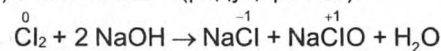
● Вътрешномолекулен

Редукторът и окислителят са в състава на едно и също съединение.



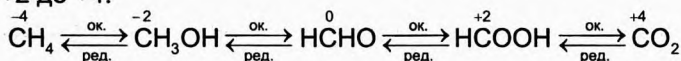
● Диспропорциониране (самоокисление-саморедукция)

Диспропорционирането е ОРП, при който частици на един и същ химичен елемент в една и съща степен на окисление са едновременно редуктори (окисляват се) и окислители (редуцират се).



ОРП В ОРГАНИЧНАТА ХИМИЯ

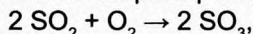
В органичната химия ОРП са широко разпространени. Метанът например може да се окисли постепенно до метанол, формалдехид, мравчена киселина и въглероден диоксид, като степента на окисление на въглерода нараства от -4 през -2 , 0 , $+2$ до $+4$.



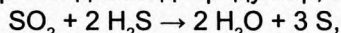
С.о.	Съединение				
-4	CH ₄				
-3		RCH ₃			
-2	CH ₃ OH	CH ₃ -OR	R ₂ CH ₂		
-1		RCH ₂ OH		R ₃ CH	
0	CH ₂ =O		R ₂ CHON		R ₄ C
+1		RCH=O		R ₃ CON	
+2	HCOOH		R ₂ C=O		
+3		RCOOH		RCOOR'	
+4	CO ₂				

ПОСОКА НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

Едно вещество може да се проявява или като окислител, или като редутор. Това се определя от възможността за промяна на степента на окисление на елементите. Например в процеса:



серният диоксид е редутор, а в процеса:



серният диоксид е окислител.

Всеки химичен елемент, който проявява различни степени на окисление, може да се проявява и като редутор, и като окислител в зависимост от условията. Може да се предскаже кое вещество ще играе ролята на окислител и кое на редутор в реакционната смес. Това е свързано с лекотата, с която атомите или йоните отдават и приемат електрони.

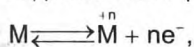
Окислително-редукционните свойства на свободните атоми се определят от йонизационната енергия и електронното сродство.

Колкото по-малка е йонизационната енергия, толкова по-лесно се отделя електрон и толкова по-силен редутор е съответният химичен елемент. Затова най-силни редутори са активните метали. Като редутори се проявяват също водородът и някои по-слабо активни неметали, като въглерод, силиций, фосфор и др., а също катиони и аниони, в които основният елемент може да премине в по-висока степен на окисление (Pb^{2+} , Fe^{2+} , NO_2^-).

Колкото по-голямо е електронното сродство, толкова по-силен окислител е атомът на дадения елемент. Затова най-силни окислителители са активните неметали – халогенните елементи, кислородът. Като окислителители се проявяват също някои катиони и йони, в които основният елемент може да премине в по-нисша степен на окисление (Pb^{4+} , Fe^{3+} , MnO_4^-).

Във водни разтвори окислително-редукционните свойства на веществата се определят от техните окислително-редукционни (редокси) потенциали (E). **Редокси потенциалът**, аналогично на йонизационната енергия, е мярка за лекотата, с която от дадено просто вещество се откъсва електрон, но във водна среда. Отделената при солватацията енергия подпомага електронния преход, затова той се извършва по-лесно. Редукционните свойства на простите вещества във водна среда се повишават.

Редокси потенциалът на металите се отнася за прехода:



където M е редуцираната форма, а M^{+n} е окислената форма на дадения химичен елемент. Редокси потенциалът се изчислява чрез уравнението на Нернст, което има вида:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2,3 \cdot n \cdot F} \log c(\text{M}^{+n}),$$

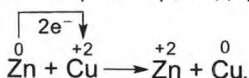
където R е универсалната газова константа, F е числото на Фарадей, c е концентрацията на металните йони, n е броят на обменените електрони в редокси процеса, а

E_0 е константа. Когато $c(\text{M}^{+n}) = 1$, то $E = E_0$, т.е. E_0 е стойността на редокси потенциала, когато концентрацията на окислената форма (металните йони) е единица.

E_0 се отнася за точно определена концентрация ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$) и е константа, характерна за всяко вещество – нарича се **стандартен редокси потенциал**. Стандартният редокси потенциал на водорода се приема за нула и спрямо него се определят стойностите на стандартните редокси потенциали на останалите редокси двойки. Тези стандартни редокси потенциали се дават в справочници.

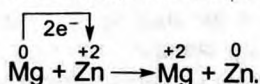
Редукционен процес	E_0, V	Редукционен процес	E_0, V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,02	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,84	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 0,5\text{H}_2$	0,00
$\text{Al}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,36

С нарастване на стойността на редокси потенциала намаляват редукционните свойства на редуцираната форма (метала) и нарастват окислителните свойства на окислената форма (металния йон). По тези данни може да се предвижда посоката на окислително-редукционните процеси. Например, ако пластинка цинк се потопи в разтвор, съдържащ медни йони, протича процесът:



Цинкът има по-нисък редокси потенциал от медта и е по-силен редуктор от нея – цинкът редуцира медните йони до елементарна мед. При двойката магнезий – цинк с по-нисък редокси потенциал е магнезият. Той ще бъде редуктор, а цинко-

вите йони ще се окислят. Процесът, който протича, е:



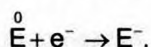
Ако се сравнят редокси потенциалите с йонизационните енергии, се наблюдават някои разминавания. Например литият е най-слаб редуктор от алкалните метали, но е най-силен редуктор от всички метали във водни разтвори. Това се дължи на солватацията, която при малкия по размер литиев йон е най-силна.

● Ред на относителна активност на металите

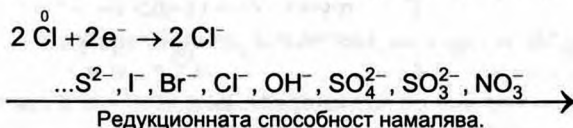
Ред на относителна активност на металите – част от таблицата за стандартните редокси потенциали на металите, в която всички двойки са подредени по нарастване на стандартния редокси потенциал. Не бива да се забравя, че редът трябва да се използва при концентрация на разтворите 1 mol/dm³.

K/K⁺, Ca/Ca²⁺, Na/Na⁺, Mg/Mg²⁺, Al/Al³⁺, Zn/Zn²⁺, Fe/Fe²⁺, Ni/Ni²⁺, Sn/Sn²⁺, Pb/Pb²⁺, H/H⁺, Cu/Cu²⁺, Hg/Hg²⁺, Ag/Ag⁺, Au/Au³⁺

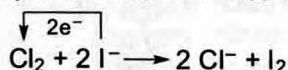
Таблицата на редокси потенциалите може да се продължи и с неметалите. В случая неметалът е окислената форма, а анионите са редуцираната форма. Редокси потенциалът се отнася за процеса:



При просто вещество с молекулен строеж броят на атомите се отчита.



Използването на данните за стойностите на редокси потенциалите на неметалите е подобно при металите. Колкото по-голям е редокси потенциалът, толкова по-силен окислител е неметалът и толкова по-слаби редуктори са неговите аниони. Например хлорът може да взаимодейства с бромидните йони, тъй като е по-силен окислител.



Таблицата на редокси потенциалите може да се попълва и с химични съединения и йони. В тези случаи окислителят и редукторът са в състава на химични съединения. Способността на всеки елемент да променя степента си на окисление и в състава на химичните съединения се отчита с редокси потенциалите.

Редукционен процес	E°, V
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78

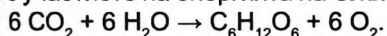
Веществата с по-висок редокси потенциал са окислителни за тези с по-нисък редокси потенциал и редуктори за веществата с по-висок от тях потенциал.

● Окислително-редукционните процеси са обратими

Посоката, в която процесът протича спонтанно, се определя от редокси потенциала. Най-често при такива процеси се отделя енергия. Ако процесът се върне принудително в обратна посока, ще е необходима енергия.

В природата има много **спонтанно протичащи редокси процеси**. Такива са изгарянето на горивата, изгарянето на храните в живите организми, окисляването на металите и получаването на рудите.

В природата протичат и **неспонтанни редокси процеси**. Те се извършват основно с участието на енергията на Слънцето. Пример за такъв процес е фотосинтезата:



Въглеродът от въглеродния диоксид се редуцира до степен на окисление 0, т.е. той се проявява като окислител.

Човекът провежда редица неспонтанни редокси процеси. Целта на тези процеси е получаването на редица материали. При тези процеси се изразходва енергия, най-често електрическа. Пример за такива процеси са електролизата и използването на галваничните елементи.

ЕЛЕКТРОЛИЗА

● Същност на електролизата

Окислително-редукционни процеси, които протичат в разтвори или в стопилки на електролити под действие на постоянен електричен ток, се наричат **електролизни процеси**. Електролизата включва съвкупността от процесите, които протичат при преминаване на електричен ток през електрохимична система, състояща се от катод K(-) и анод A(+), и разтвор или стопилка на електролит.

При електролизата електричната енергия се трансформира в химична и електролитите се разлагат. Към катода се насочват катионите. На катода (-) става редукция и катионите са окислителни. Към анода (+) се насочват анионите. На анода става окисление и анионите са редуктори.

Отелектризирането на частиците става според мястото им в РОА (на катионите – на катода, и на анионите – на анода).

Електролизните процеси не са спонтанни. По това те съществено се различават от останалите ОРП.

Електролизата зависи от природата на електролитите, състоянието на електролитите (стопилка или воден разтвор), естеството на електродите (инертни или разтварящ се анод), концентрацията, температурата и др.

● Видове електролизни процеси

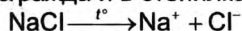
■ **Електролиза при инертни електроди** (неучастващи в електролизата, например графитови)

■ **Стопилка на соли**

Този вид електролиза важи само за безкислородни соли, защото кислородсъдържащите соли при нагряване търпят химично разлагане.

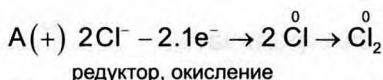
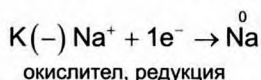
– **Стопилка на натриев хлорид, NaCl**

NaCl има йонна кристална решетка. При стопянето му кристалната решетка се разгражда и в стопилката се съдържат йони: Na^+ и Cl^- .



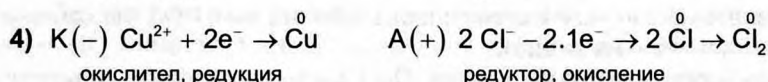
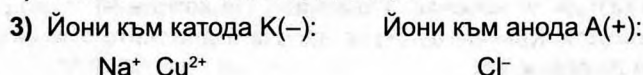
При пропускането на постоянен електричен ток през стопилката хаотично движещите се йони се насочват към електродите. Катионите (Na^+) се насочват към отрицателния електрод – катода $\text{K}(-)$. Те приемат електрони от катода (отелектризират се) и преминават в неутрални атоми. Анионите (Cl^-) се насочват към положителния електрод – анода $\text{A}(+)$. На анода те се отелектризират, като отдават електрони и преминават в неутрални атоми.

Процесите се изразяват със следните уравнения:



Катодът се покрива с натрий (това е метод за получаване на алкални метали). На анода се отделя хлор.

– Съвместна стопилка на NaCl и CuCl_2

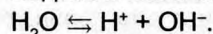


Cu^{2+} са след Na^+ в ПОА на металите и техните катиони, от което следва, че Cu^{2+} са по-силни окислителни от Na^+ , затова Cu^{2+} ще се отелектризират първи и катодът ще се покрие с мед. Чак след изчерпване на Cu^{2+} ще се отелектризират и Na^+ .

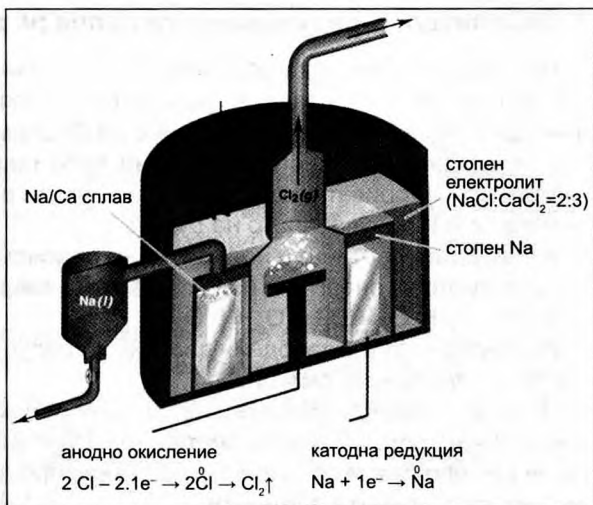
■ Водни разтвори на соли

– Електролиза на вода

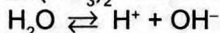
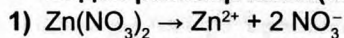
Водата е слаб електролит. Дисоциацията ѝ се изразява с уравнението:



Ако във вода се потопят два инертни електрода и се пропусне постоянен електричен ток, хаотичното движение на йоните преминава в насочено. Към отрицателния електрод – катода ($\text{K}(-)$), се насочват водородните катиони (H^+), а към положителния електрод – анода ($\text{A}(+)$), се насочват хидроксидните аниони (OH^-). На катода H^+ приемат електрони, отелектризират се и преминават в електронеутрална форма ($\overset{0}{\text{H}}$). На анода OH^- отдават електрони и получените неутрални форми се прегрупира до вода (H_2O) и кислород (O_2).

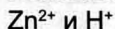


– **Воден разтвор на $Zn(NO_3)_2$**

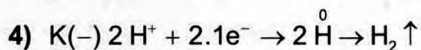
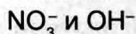


2) Йони в разтвора: Zn^{2+} , H^+ , NO_3^- , OH^-

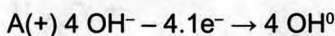
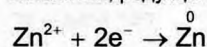
3) Йони към катода:



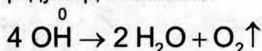
Йони към анода:



окислител, редукция



редуктор, окисление



OH^- са по-наляво в POAA, т.е. те са по-силни редуктори от NO_3^- .

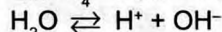
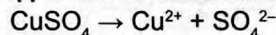
На катода би трябвало да се отелектризират H^+ и да се получи H_2 , защото H^+ е след Zn^{2+} в POAM (H^+ е по-силен окислител). Но при електролиза на водни разтвори, съдържащи катиони на металите, стоящи в POA между Al/Al^{3+} и H/H^+ , на катода практически могат да се редуцират едновременно H^+ и металните йони (в случая Zn^{2+}). Следователно в тези случаи продукти на катодната редукция са едновременно H_2 и метал (в случая Zn).

● Електролиза във воден разтвор при разтварящ се (активен) анод

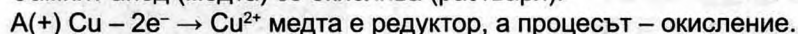
Приложение:

■ Пречистване (рафиниране) на техническа мед

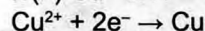
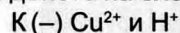
Провежда се електролиза на воден разтвор на $CuSO_4$, подкиселен с H_2SO_4 , като **анодът е от техническа (нечиста) мед**, а **катодът е от чиста (електролитна) мед**.



Самият анод (медта) се окислява (разтваря):



Cu^{2+} се придвижват към катода и там се отелектризират, а примесите остават на дъното на електролитната вана (анодна тиня).



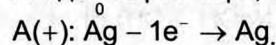
окислител, редукция

Cu^{2+} са по-силни окислители от H^+ (Cu^{2+} са след H^+) и се редуцират. Катодът се покрива с чиста мед.

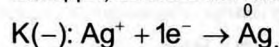
■ Метални покрития от: Ag , Cu и др.

Анодът се прави от метал (Ag , Cu), а предметът за покриване се поставя на катода. Електродите са потопени в разтвор на кислородсъдържаща сол на метала, който ще се използва за покритие. При посребряване на метален предмет процесите, които протичат, са следните:

Анодът се разтваря, защото протича процесът:



Катодът, който е металният предмет, се покрива със слой от сребро (посребрява се):



Електролизата намира широко приложение в практиката за получаване на метали, газове, основи. Галванотехниката е приложна дейност, свързана с получаване на метални покрития чрез електролиза.

ГАЛВАНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

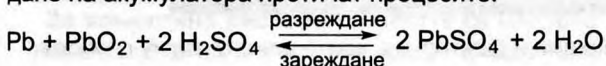
Галваничните елементи позволяват непосредственото превръщане на енергията на химичните процеси в електрична. Галваничният елемент използва енергията на спонтанно протичащ редокси процес. Такъв елемент може да се получи от всяка двойка метали, потопени в разтвори на свои соли, ако са свързани с външен проводник и електролитен (солеви) мост.

При **елемента на Даниел** се използват меден и цинков електрод, потопени в разтвори на меден и съответно цинков сулфат. Двата електрода са свързани с проводник (външна верига) и солеви мост, който е запълнен с електролит (вътрешна верига). Протича следният процес:

Електрони от цинка преминават към медните йони. Тъй като окислителят и редуторът в галваничния елемент нямат пряк контакт, електроните преминават през външната верига – проводника. През нея протича електричен ток. По солеви мост преминават сулфатните йони, които поддържат йонния баланс в разтворите.

Електродвижещата сила (ЕДС) на галваничния елемент се определя от **разликата между електродните потенциали на двете редокси двойки** – в случая Zn/Zn^{2+} и Cu/Cu^{2+} .

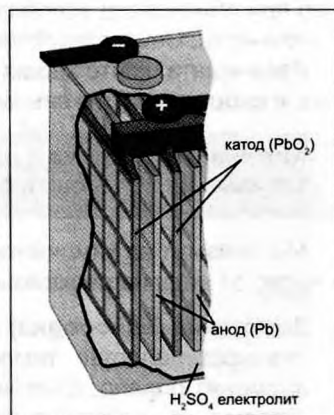
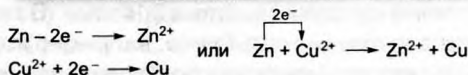
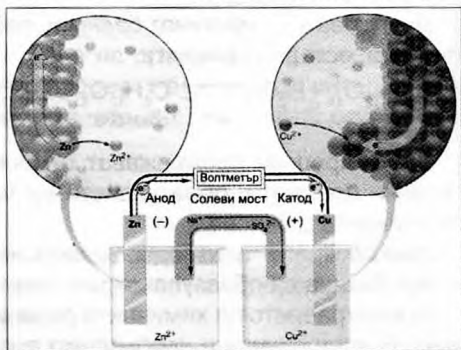
Батериите са „сухи“ галванични елементи. Те са удобни за използване, но бързо се изтощават. Затова по-голямо приложение намират **електрохимичните акумулатори**. Това са галванични елементи, при които окислително-редукционните процеси са обратими. Пример е оловният акумулатор. Електродите са оловни решетки, запълнени с паста от оловен диоксид и олово на прах и потопени в сярна киселина. При зареждане и разреждане на акумулатора протичат процесите:



КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ

Корозията е спонтанно протичащ редокси процес – взаимодействие на металите с вещества от околната среда, при което те се окисляват и губят качествата си. Окислението най-често се осъществява от кислорода от въздуха – **химична корозия**. При някои метали образуваният оксиден слой прилепва плътно и предпазва метала от по-нататъшно взаимодействие, т.е. металът се е **пасивирал**. Други метали се пасивират във влажен въздух, който съдържа и въглероден диоксид или малки количества сероводород. По тази причина среброто почернява от образувания се дисребърен сулфид, а медта се покрива с медна патина – благородна ръжда.

По-разпространена е корозията, при която на повърхността на метала се образува **микрогалваничен елемент**. Ако металът съдържа примеси от други метали, а във въздуха се съдържат влага и примеси от други електролити, се формира галваничен елемент. При това по-активният метал, с по-нисък редокси потенциал, се окислява, т.е. корозира, а другият метал се запазва – например поцинковане на ламарина.

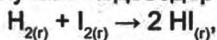


Скоростта на химичната реакция е важна нейна количествена характеристика. Тя може да се измери с промяната на подходящи величини, които характеризират

процеса (налягане, обем, цвят, електропроводимост и др.), за определено време. Скоростта на химичната реакция може да се дефинира като промяната на количеството вещество (Δn) на кое да е от участващите в процеса вещества за единица време (Δt).

$$v = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Например за процеса на взаимодействие между йод и водород, при което се получава йодоводород:



скоростта може да се изрази чрез проследяване на промяната на количеството вещество водород, йод или йодоводород. Ако процесът е следен за интервала от време $\Delta t = t_2 - t_1$, където t_1 е началото на отчитането, а t_2 е края на отчитането, средната скорост се дава с израза:

$$\bar{v}(\text{H}_2) = - \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\Delta t},$$

където $\Delta n(\text{H}_2)$ е промяната в количеството вещество водород за този интервал от време ($\Delta n(\text{H}_2) = n_2 - n_1$, където n_1 е количеството вещество на водорода в началото на измерването, а n_2 – в края на измерването).

Знакът минус се поставя, за да бъде скоростта положителна величина. Количеството вещество водород намалява с времето и $\Delta n(\text{H}_2)$ е отрицателна величина. Δt е винаги положително и дробта ще е отрицателна. Скоростта не може да е отрицателна и знакът минус превръща скоростта в положителна величина. По същия начин може да се изрази и скоростта спрямо промяната в количеството на йода.

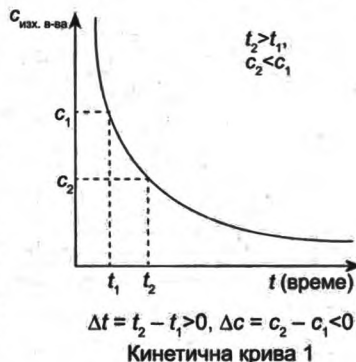
Когато процесът протича в хомогенна – газова или течна фаза, е удобно да се използва не количеството вещество, а количеството вещество (n) в единица обем (V). Тази величина – $c = n/V$, е моларната концентрация на веществото.

За хомогенна система скоростта се измерва с изменението на моларната концентрация (Δc) на кое да е от реагиращите или получаващите се в процеса вещества за единица време (Δt). Така дефинирана, тя се нарича **средна скорост на реакцията** ($\bar{v}$) и се дава с израза:

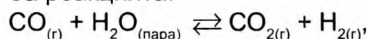
$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

където c_1 и c_2 са моларните концентрации в моментите t_1 и t_2 , c е моларната концентрация в mol/l , а t е времето в секунди (s). Следователно **скоростта има измерение mol/l.s** .

Скоростта е винаги положителна величина. За да има тя положителна стойност, пред израза за скоростта се слага знак „-“, ако се измерва чрез концентрацията на изходните вещества, и знак „+“, ако се измерва чрез продуктите на реакцията. Това е така, защото с течение на времето концентрацията на изходните вещества намалява (кинетична крива 1), а на продуктите се увеличава (кинетична крива 2).



За реакцията:



скоростта може да се даде с някой от следните изрази:

$$\bar{v}(\text{CO}) = -\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t}; \quad \bar{v}(\text{H}_2\text{O}) = -\frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O})}{\Delta t};$$

$$\bar{v}(\text{CO}_2) = +\frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t}; \quad \bar{v}(\text{H}_2) = +\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}.$$

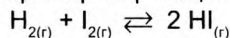
В този случай всички вещества участват в реакцията с равен брой молове, затова скоростите са равни по абсолютна стойност.

$$n(\text{CO}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2) = 1 : 1 : 1 : 1$$

$$\text{Следователно } \bar{v}(\text{CO}) = \bar{v}(\text{H}_2\text{O}) = \bar{v}(\text{CO}_2) = \bar{v}(\text{H}_2).$$

Ако броят на молекулите, с които веществата участват в реакцията, са различни, то и скоростите, определени чрез тях, няма да бъдат числено равни.

Например за реакцията:



$$\bar{v}(\text{H}_2) = -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}; \quad \bar{v}(\text{I}_2) = -\frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t}; \quad \bar{v}(\text{HI}) = +\frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t},$$

молярните отношения са:

$$n(\text{H}_2) : n(\text{I}_2) : n(\text{HI}) = 1 : 1 : 2.$$

$$\text{Следователно } \bar{v}(\text{H}_2) = \bar{v}(\text{I}_2) \neq \bar{v}(\text{HI}); \quad \bar{v}(\text{HI}) = 2 \cdot \bar{v}(\text{H}_2); \quad \bar{v}(\text{HI}) = 2 \cdot \bar{v}(\text{I}_2).$$

За реакция от общия вид:



средната скорост е:

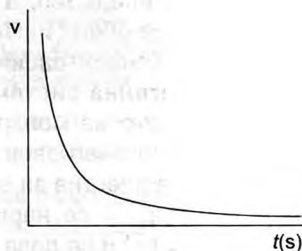
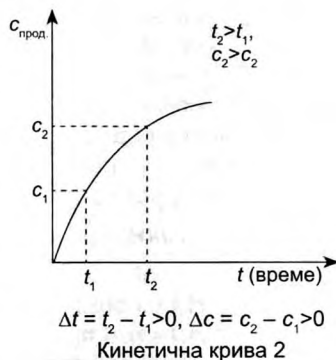
$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta c(\text{E})}{\Delta t}.$$

Скоростта на процеса във всеки момент е различна. Скоростта на химичната реакция намалява с времето.

Ако интервалът от време, за който се измерва промяната на концентрацията, е много малък, т.е. когато t клони към нула ($\lim \Delta t \rightarrow 0$), се говори за **моментна скорост** (скорост в даден момент) v_t :

$$v_t = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Във формулата dt е безкрайно малък, клонящ към нула интервал от време, а dc е съответстващото му безкрайно малко изменение на концентрацията. При изследване на скоростта, с която протичат химичните реакции, по-често се работи с моментна скорост.



ФАКТОРИ, ОТ КОИТО ЗАВИСИ СКОРОСТТА

- ✓ Природа на реагиращите вещества: състав (вид на атомите) и строеж (природа и здравина на химичните връзки, кристална структура, алотропна форма, функционални групи)
- ✓ Концентрация на изходните вещества
- ✓ Температура, t°
- ✓ Наличие на катализатори
- ✓ Състояние на реагиращите вещества (при еднакви други условия най-висока е скоростта между газове, по-малка – между течности, и най-малка – между твърди вещества)
- ✓ Големина на повърхността (контактната повърхност, дисперзитетът на реагиращите вещества) при хетерогенни реакции и др., например реакционната среда, облъчване със светлина, електрично поле и т.н.

МЕХАНИЗЪМ НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ

За да протече реакция в **хомогенна система** (между газове или течности), между молекулите на изходните вещества трябва да се осъществи удар. При този удар става разкъсване на старите връзки в молекулите и формиране на новите. Не всеки удар обаче води до химично взаимодействие. Само някои удари са ефективни.

Ефективен е ударът между частиците на изходните вещества, в резултат на който се извършва химична реакция. Ефективният удар и съпътстващите го промени се наричат **елементарен акт** на химична реакция. **Броят на ефективните удари за единица време определя скоростта на химичната реакция.**

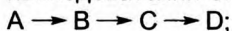
Броят на молекулите, които участват в един елементарен акт, определя **молекулността** на реакцията. Ако във взаимодействието участва само една молекула от даден вид – тя се разпада на две или повече частици, реакцията е **мономолекулна**. Реакция, за протичането на която се изисква участието само на две молекули в елементарния акт, е **бимолекулна**. Ако се приложат аналогични разсъждения, следва, че тримолекулна е тази реакция, при която в елементарния акт участват три молекули. Това обаче е много трудно, тъй като три молекули (често от различни вещества) трябва да се срещнат в едно и също време в дадена точка от пространството, за да се осъществи елементарният акт. Още по-рядко се срещат четири молекули. Затова се смята, че протичат мономолекулни, бимолекулни и рядко тримолекулни реакции.

Брутните уравнения на процесите често предвиждат участието на голям брой молекули, което не може да се осъществи при отделния елементарен акт. Химичното уравнение не показва пътя, по който се достига от реагиращите вещества до реакционните продукти, а дава само материалния баланс на началното и на крайното състояние на системата. Това означава, че реакциите протичат по сложен път.

Механизмът на една химична реакция е последователността от отделните етапи (стадии), които водят до превръщане на изходните вещества в продукти на реакцията.

Сложните процеси са многостадийни и протичат през редица последователни и успоредни етапи. Най-общо реакционните механизми може да се представят чрез следните схеми:

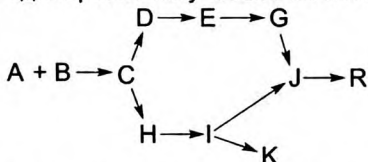
а) последователни етапи:



б) успоредни етапи:



в) едновременно участие на последователни и успоредни етапи:



Не е задължително всички етапи в един механизъм да са химични реакции, може да има и физични процеси.

Измежду всички етапи винаги има един, който определя скоростта на целия процес. Този етап се нарича **скоростоопределящ**. Скоростоопределящият е най-бавният измежду последователните етапи и най-бързият измежду успоредните.

Скоростоопределящият етап определя зависимостта на скоростта на процеса и от концентрацията, и от температурата.

ВЛИЯНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА РЕАГИРАЩЕТЕ ВЕЩЕСТВА ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ. ЗАКОН ЗА ДЕЙСТВИЕ НА МАСИТЕ

Скоростта на химичните реакции нараства с повишаване на концентрацията на реагиращите вещества.

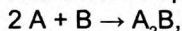
Зависимостта на скоростта на реакциите от концентрацията на реагиращите вещества се дава от **кинетичното уравнение** на процеса.

За бимолекулна реакция от типа $A + B \rightarrow AB$, протичаща в един етап, скоростта се дава с кинетичното уравнение:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B).$$

Следователно скоростта е *правопропорционална на произведението от концентрациите на двете вещества*.

Ако елементарният акт на реакцията е:



скоростта се дава с кинетичното уравнение:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(A) \cdot c(B) = k \cdot c^2(A) \cdot c(B).$$

За реакция от общ вид: $n_1A_1 + n_2A_2 + n_3A_3 + \dots \rightarrow \dots$, където n_1, n_2, n_3 са съответните стехиометрични коефициенти, скоростта се дава с израз:

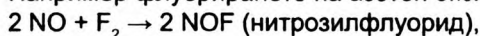
$$v = k \cdot c(A_1)^{n_1} \cdot c(A_2)^{n_2} \cdot c(A_3)^{n_3} \dots$$

Зависимостта на скоростта от концентрацията на реагиращите вещества често се нарича **закон за действие на масите**, формулиран от Гулдберг и Вааге през 1864 г. Той гласи: **Скоростта на химичната реакция е правопрпорционална на произведението от моларните концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на степени, равни на броя на молекулите, с които тези вещества участват в реакцията.**

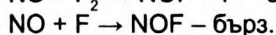
Константата на пропорционалност (k) се нарича **скоростна константа**. Тя е специфична за всяка химична реакция. k е мярка за реакционната способност на веществата. Колкото по-голяма е скоростната константа (при еднакви други условия), толкова по-голяма е скоростта на реакцията. Физичният смисъл на k може да се установи, ако се приеме, че $c(A_1) = c(A_2) = c(A_3) = \dots = 1 \text{ mol/l}$, откъдето се получава, че $v = k$. Следователно скоростната константа е равна на скоростта на реакцията при концентрации на реагиращите вещества 1 mol/l (1 mol/dm^3). Скоростната константа зависи от природата на реагиращите вещества, температурата и наличието на катализатор в реакционната смес, но не зависи от концентрацията на реагиращите вещества и от налягането (при газовете).

При сложни химични реакции записването на закона за действие на масите към брутното уравнение на процеса би било неправилно. Такъв процес протича през няколко етапа и кинетичното уравнение е свързано със скоростоопределящия етап. Скоростта на реакцията при постоянна температура е пропорционална на концентрацията на реагиращите вещества, но на онези от тях, които участват в скоростоопределящия етап. Законът за действие на масите трябва да се запише именно за него.

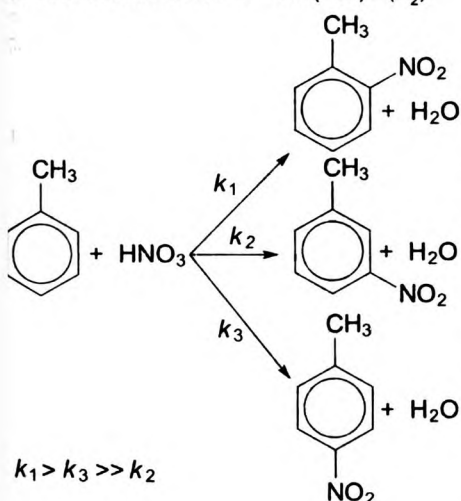
Например флуорирането на азотен оксид:



преминава през следните последователни етапи:



Скоростоопределящ е първият етап и законът за действие на масите трябва да се запише за него: $v = k \cdot c(\text{NO}) \cdot c(\text{F}_2)$.



Пример за протичането на успоредни (паралелни) реакции са електрофилните заместителни реакции при производните на бензена – алкилбензени, фенол, бензенова киселина и др. Теоретично нитрирането на толуен може да протече на *орто*-, *пара*- и *мета*-място спрямо метиловия остатък. Ето защо при третирането на толуен с нитрирна смес се получава смес от продукти – 63 % *орто*-, 34 % *пара*- и 3 % *мета*-нитротолуен. Съотношението между продуктите е следствие от различните скорости, с които протичат едновременно трите успоредни реакции.

Процентното съдържание на *о*-нитротолуен е най-голямо, защото има възмож-

ност за електрофилна атака на две *орто*-места, но само на едно *пара*-место.

Тъй като обикновено механизмът на химичните процеси не е известен, кинетичното уравнение се определя опитно. Така за реакция от общ вид:

$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \dots \rightarrow$,
кинетичното уравнение има вида:

$$v = k \cdot c(A_1)^{m_1} \cdot c(A_2)^{m_2} \cdot c(A_3)^{m_3} \dots$$

Степенните показатели m_1 , m_2 и т.н. се определят опитно и в повечето случаи не съвпадат със стехиометричните коефициенти.

Сумата от опитно установените степенни показатели в кинетичното уравнение се нарича **порядък на реакцията**, N :

$$N = m_1 + m_2 + m_3 + \dots$$

Тъй като тези степенни показатели са свързани с реалния механизъм на реакцията, то те трябва да определят и молекулността на скоростопределящия етап. Този прост подход за вникване в механизма на химичните реакции се осуетява от редица опитни данни, които показват, че порядъкът на реакциите може да бъде освен цяло число от 0 до 3, но понякога и дробно число (докато молекулността е винаги целочислена и различна от нула). Това показва, че порядъкът на реакцията не може да се отъждестви с молекулността на скоростопределящия етап. В зависимост от порядъка реакциите биват от първи, втори, трети, дробен или нулев порядък. Пример за реакция от първи порядък е хидролизата на захарта, от втори – взаимодействието между H_2 и I_2 в газова фаза, от трети – реакцията между NO и O_2 .

Въпреки формалния характер и неясния физичен смисъл порядъкът е важна характеристика за скоростта на процесите. Законът за действие на масите се прилага при планирането и провеждането на химичните производства във вида, в който експериментът ни го дава.

Химичните процеси протичат както в хомогенни, така и в хетерогенни системи. Най-често една хетерогенна система се изгражда от газова и твърда фаза, газова и течна фаза, течна и течна фаза, течна и твърда фаза или от твърда и твърда фаза.

При хетерогенните процеси наред с химичните взаимодействия участват и физични или физикохимични етапи. Някой от тези етапи може да се окаже и скоростопределящ. За реакцията $C + O_2 \rightarrow CO_2$ механизмът може да се представи със следните последователни етапи:



При реакцията трябва да се отчете фактът, че кислородът трябва да достигне до повърхността на горящия въглерод, което става чрез дифузия. Следва адсорбция на достигналият повърхността на въглена кислород, след което се осъществява химичното взаимодействие. След него идва отстраняването на реакционните продукти – десорбция и дифузия на продукта обратно в газовото пространство.

Всеки от описаните етапи може да е скоростопределящ. Когато това е дифузията, скоростта се определя от законите, валидни за дифузията. Ако скоросто-

определящ етап е химичният процес, от голямо значение е степента на раздробеност на веществото в твърда фаза.

Когато химичната реакция протича в хетерогенна система, концентрацията на твърдите вещества се приема за постоянна величина и не се включва в израза за скоростта. В този случай скоростната константа k' отчита вида на кристалната решетка и големината на повърхността на твърдата фаза, например:

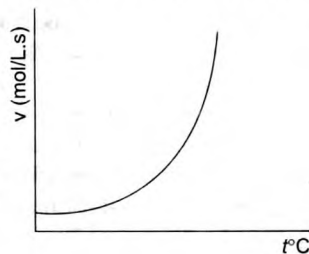


В случая k' зависи от вида на кристалната решетка (диамант, графит) и от големината на повърхността ѝ. Колкото повърхността на твърдата фаза е по-голяма, толкова по-големи са k' и скоростта. Затова веществата в твърдо състояние се раздробяват.

ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ. АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ

Повишаването на температурата ускорява химичните реакции. Например взаимодействието между Fe и S не протича при обикновена t° , а само след загряване. При понижаване на t° скоростта намалява, затова хранителните продукти се съхраняват при ниски температури.

Според **опитното** (емпирично) **правило на Ван'т Хоф** при повишаване на температурата с 10°C скоростта на химичните реакции се увеличава от 2 до 4 пъти. Това правило е приблизително и не важи при високи t° и при реакции между твърди вещества. Графично зависимостта на скоростта на химичната реакция (v) от t° може да се представи по следния начин:



Установено е например, че при увеличаване на температурата с 80°C скоростта нараства над 6500 пъти.

Величината, която показва колко пъти нараства скоростта на химичната реакция при повишаване на температурата с 10°C , се нарича температурен коефициент на реакцията:

$$\frac{v_1}{v_2} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10},$$

където γ е температурният коефициент.

За да се обясни защо скоростта на процеса нараства с повишаване на температурата, се въвежда представата за **активни молекули**. За успешното протичане на всеки елементарен акт не е достатъчно участващите частици само да се срещнат. Те трябва да притежават някакъв минимален запас от енергия, която е необходима за протичане на взаимодействието. За всяко взаимодействие тази минимална енергия на молекулите е различна. Тази енергия е препятствие пред участващите в елементарния акт молекули. Активните молекули реагират, а тези, които не са активни, не реагират.

Молекулите на газовете, които си взаимодействат, се движат непрекъснато и хаотично с различна скорост и следователно имат различна кинетична енергия. За всяка t° се установява определено разпределение на молекулите по кинетична-

та им енергия. На фигурата е показано разпределението на молекулите по енергии при две температури T_1 и T_2 , като $T_1 < T_2$. Площта под всяка от двете криви отразява общия брой молекули (N) в системата.

Графиката показва, че при дадена температура (T_1) броят на молекулите с минимална енергия ($E_{\min}$) или максимална енергия ($E_{\max}$) е много малък. Най-голям е броят на молекулите с енергии, близки до някаква средна стойност за дадената температура – средна енергия ($E_{\text{ср}}$) на молекулите. При повишаване на температурата (T_2) средната енергия на молекулите нараства, а с това нарастват броят на активните молекули и броят на ефективните удари между тях. За протичане на всеки химичен процес е необходимо реагиращите помежду си молекули да притежават енергия, която е достатъчна за осъществяване на ефективни удари и надвишава някаква минимална стойност. Тази енергия се нарича **активизираща енергия** (E_a), а молекулите, които я притежават – **активни молекули**. Активизиращата енергия е характерна величина за всеки процес и не зависи от температурата. Това е минималната енергия, която трябва да притежават молекулите над средната енергия (характерна за дадена температура), за да бъдат ударите между

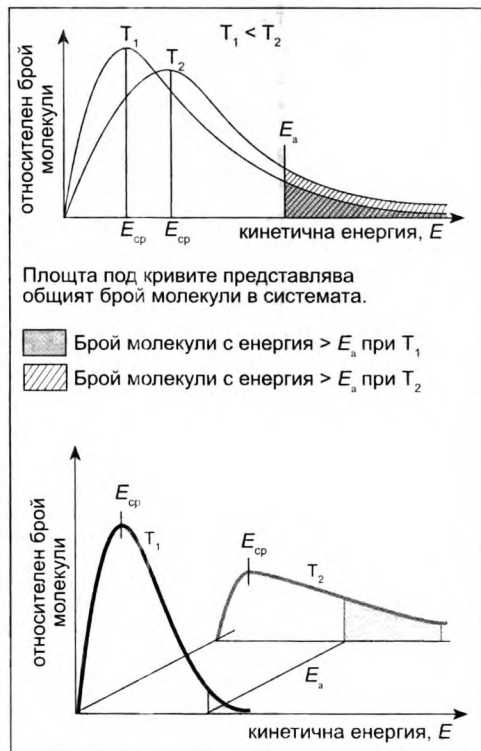
тях ефективни, т.е. да могат да участват в химичната реакция. *Активните молекули притежават енергия, равна или по-голяма от активизиращата енергия за дадена реакция. Ако кинетичната енергия на молекулите е по-малка от активизиращата енергия на реакцията, ударите между тях са неефективни. С повишаване на температурата (T_2) средната кинетична енергия на молекулите нараства. Осъществява се ново разпределение на молекулите по енергии и графиката се изтегля надясно, т.е. расте броят на активните молекули, а оттук – и броят на ефективните удари.*

При повишаване на температурата нараства средната енергия на молекулите, нараства относителният дял на енергетично по-богатите молекули и заедно с това нарастват броят на активните молекули и ефективните удари.

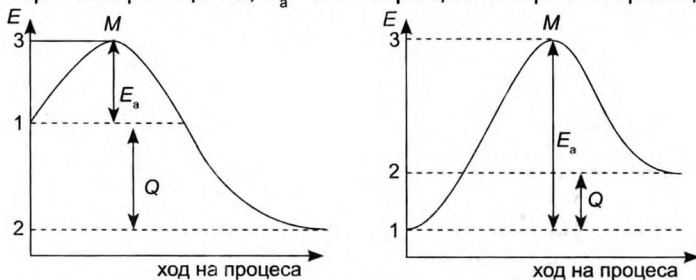
E_a е необходима за намаляване на здравината на връзките между градивните частици в молекулите и подготвянето им за химичното превръщане.

● Енергетичен ход на химична реакция

За да протече една химична реакция, е необходимо да се разкъсат връзките между градивните частици на изходните вещества и да се образуват нови връзки между градивните частици на получените продукти. Енергетичните промени, които съпътстват отделните етапи на реакцията, може да се представят графично



чрез **енергетична диаграма** – изменението на енергията на системата в хода на процеса. Диаграмите са за екзотермична и за ендотермична реакция, където точка 1 от диаграмата съответства на средната енергия на реагиращите вещества (начално (изходно) състояние), точка 2 – на средната енергия на продуктите на реакцията (крайно състояние), $M(3)$ – на междинното състояние (**активен комплекс**), Q е топлинният ефект на реакцията, E_a – активиращата енергия на реакцията.



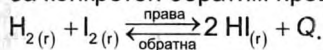
Всяка реакция минава през два етапа. **Първият етап** е свързан с разхлабване на връзките между частиците на реагиращите вещества. Той е свързан с поглъщане на енергия и се нарича **активиране** на молекулите. При това частиците от начално състояние 1 достигат до междинно (преходно) състояние – $M(3)$. То е състояние на системата в самия елементарен акт – старите връзки не са напълно разкъсани, а новите не са напълно образувани. В междинно (преходно) състояние системата има най-висока енергия, нестабилна е и се нарича още **активно състояние** или **активен комплекс**. Активният комплекс може самоволно да се разпадне до продуктите на реакцията или до изходните вещества.

Енергията, необходима за достигане на преходното състояние, като се излезе от средната енергия на изходните молекули, е E_a – активиращата енергия на реакцията. Активиращата енергия се измерва с височината на енергетичната бариера, т.е. с разликата между енергията на междинното състояние M – точка 3, и средната енергия на молекулите в началното състояние – точка 1: $E_a = E_3 - E_1$. Преобладава мнението, че активиращата енергия е само константа, която отчита зависимостта на скоростта на процесите от температурата.

Вторият етап на химичната реакция се нарича **превръщане** и е свързан с превръщането на междинното състояние M в крайно състояние – точка 2, и получаването на продуктите. При него се отделя енергия. Ако тя е по-голяма от енергията, която се поглъща при активирането, общо реакцията е екзотермична ($Q > 0$). В обратния случай реакцията е ендотермична ($Q < 0$).

Топлинният ефект на химичната реакция е разлика между енергиите на началното и крайното състояние на системата $Q = E_1 - E_2$.

За конкретен обратим процес:



Образуването на активния комплекс може да се представи със схемата:



Енергетичният ход на процеса (права и обратна реакция) е представен на диаграмата:

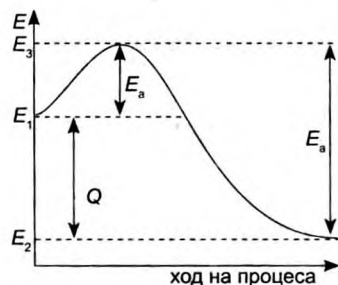
E_1 – средна енергия на изходното състояние

E_2 – средна енергия на крайното състояние

E_3 – енергия на междинното състояние

Q – топлинен ефект

$$E_a = E_{\text{междинно}} - E_{\text{изходно състояние}}$$



Следователно за правата реакция:

$$E_a = E_3 - E_1; \quad Q = E_1 - E_2 > 0.$$

За обратната реакция активиращата енергия е E'_a :

$$E'_a = E_3 - E_2; \quad Q' = E_2 - E_1 < 0 \quad \text{или} \quad E'_a = E_a + Q.$$

Топлинният ефект на обратната реакция е равен по големината и противоположен по знак на топлинния ефект на правата реакция.

● Активиращата енергия може да се изчисли по уравнението на Арениус

Теоретично обяснение на влиянието на температурата върху скоростта на реакцията е дадено от Арениус за хомогенна газова система. Уравнението на Арениус дава връзката между скоростната константа k , температурата и активиращата енергия и има вида:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3 \cdot R \cdot T},$$

където k е скоростна константа; E_a – активираща енергия; T – абсолютна температура (K) ($T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$); A – константа, зависеща от самата реакция; $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ е универсалната газова константа.

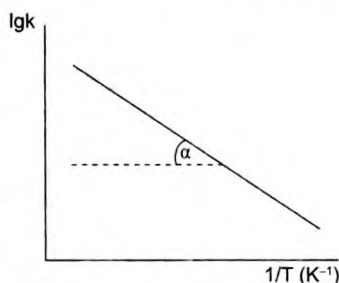
За определяне на активиращата енергия реакцията се провежда при няколко температури. Определят се съответните скоростни константи и се построява графична зависимост: $\lg k/T^{-1}$. Най-често това е права линия. От ъгловия коефициент се изчислява активиращата енергия:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{2,3 \cdot R}.$$

От уравнението следва, че скоростната константа, а следователно и скоростта на химичната реакция са толкова по-големи, колкото по-висока е температурата и колкото по-малка е активиращата енергия.

С повишаване на температурата се повишава броят на активните молекули и на ефективните удари, но не и на активиращата енергия. Активирането на молекулите става най-често чрез внасяне на топлина, но може да стане и при облъчване със светлина, радиоактивно лъчение и др. Ако скоростопределящият етап е химичното взаимодействие, тази енергия е 40 – 400 kJ/mol. Ако скоростопределящ етап е дифузията, активиращата енергия е 8 – 40 kJ/mol. Най-високи стойности за активиращата енергия се получават при процесите, протичащи в твърда фаза. Тогава дифузията е много бавна, тъй като става въпрос за движение на атоми, йони или молекули в кристална решетка. Активиращата енергия в такива случаи е над 400 kJ/mol.

Колкото активиращата енергия е по-голяма, толкова по-бързо нараства скоростта на процеса с повишаване на температурата.



СОРБЦИЯ

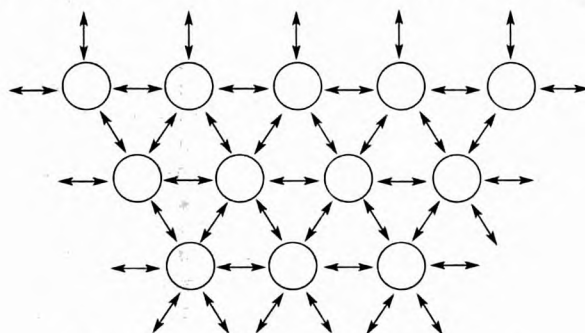
Поглъщането на едно вещество от друго, намиращо се в друга фаза, е физикохимичен процес, наречен сорбция.

Когато сорбиращото се вещество се задържа на граничната повърхност между двете фази, които изграждат системата, процесът се нарича **адсорбция**, а когато става поглъщане в целия обем на една от фазите – **абсорбция**. Веществото, което задържа на повърхността си или поглъща, се нарича **сорбент** (адсорбент, абсорбент), а това, което се задържа или се поглъща от сорбента – **сорбат** (адсорбат, абсорбат). Двата процеса – адсорбция и абсорбция, се разглеждат като два последователни етапа на явлението сорбция.

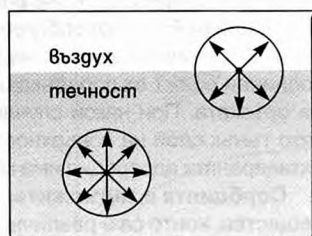
Адсорбцията е процес, който винаги протича на границата между две фази. По такъв начин той променя тази повърхност и влияе върху свойствата ѝ. За разлика от адсорбцията, която е повърхностно явление, абсорбцията е обемно явление, което протича значително по-бавно от адсорбцията, защото дифузията на абсорбата в масата на абсорбента е бавен процес. Като пример на абсорбция може да се посочи процесът на поглъщане на атмосферната влага от изсушен растителен материал, например брашно, или свързването на водород от паладий.

МЕХАНИЗЪМ

Причината за адсорбцията е наличието на некомпенсирани сили на привличане на повърхността на адсорбента в резултат от това, че частичките от повърхността на адсорбента и тези, разположени в неговия обем, се намират при различни условия.



Схематично изображение на силовото поле на повърхността на твърд адсорбент



Състояние на молекулите в различните части на течността

Независимо от природата на градивните частици на даден твърд адсорбент и на силите, които ги свързват, около всеки градивен елемент (атоми, молекули, йони) съществуват силови полета. Силовите полета на частичките от вътрешността на кристала взаимно се наситят. Силовите полета, които съответстват на частичките от повърхността, остават ненаситени (некомпенсирани). При течностите всяка молекула от вътрешността е подложена на еднакво във всички посоки силовото въздействие, вследствие на което действащите сили върху нея взаимно се уравновесяват. Молекулите на повърхността са подложени на едностранно силовото въздействие. Силите на привличане (силовото поле) над нея остават неуравновесени. При течностите резултатът от това несиметрично действие очевидно е сила, насочена към вътрешността на течността, т.е. повърхността на течността е подложена винаги на свиваща сила – повърхностно напрежение (σ). Ето защо повърхността на твърдия адсорбент, съответно на течността, привлича и задържа всички частички, които се оказват в

обсега на оформилото се на повърхността силово поле. Тези адсорбционни сили се различават от силите на химичното свързване. В зависимост от характера на некомпенсираните повърхностни сили адсорбцията може да протече по различни начини.

● Физична адсорбция

При **физичната адсорбция** адсорбираните молекули се намират в обсега на повърхностните сили, без да търпят някаква по-съществена промяна. Тази адсорбция е особено типична за адсорбенти с молекулна кристална решетка. Силите, които я обуславят, са сравнително слаби междумолекулни сили от порядъка на 16 kJ/mol. Те нямат свойството да се наситят, поради което действат на по-големи разстояния. Ето защо адсорбираните молекули могат да образуват понякога многомолекулен слой. По същата причина физичната адсорбция няма особено специфичен характер. Тя е с малък топлинен ефект и бързо намалява с повишаване на температурата. Понякога физичната адсорбция на пари върху порьозни адсорбенти се съпровожда с кондензация на парите в порите на адсорбента – капиларна кондензация. В този случай обикновено адсорбцията е значителна.

● Химична адсорбция (хемисорбция)

Друг е порядъкът на действие на повърхностните сили при атомна и йонна решетка на адсорбента. Взаимодействието между адсорбента и адсорбата е силно и често протича електронен преход между частиците им. Електронният преход не води до образуването на повърхностно химично съединение на фазовата граница, но под действие на повърхностните сили адсорбираните молекули могат повече или по-малко да бъдат деформирани и с това да изменят съответно химичните си свойства. Тази валентно-химична адсорбция се означава като **хемисорбция**. В повечето случаи хемисорбцията протича бавно. Оказва се дори, че понякога не всички молекули могат да се адсорбират, а само тези, които притежават известна минимална енергия. Говори се за **активирана адсорбция**. Протичането ѝ е свързано с определена активираща енергия. Примери за хемисорбция (активирана адсорбция) са поглъщането на SO_2 и CO_2 от натронкалк (смес от NaOH и Ca(OH)_2), поглъщането на H_2O от конц. H_2SO_4 или от P_2O_5 , адсорбцията на HCl , NO_2 , SO_3 от H_2O при получаване на съответните киселини. В противоположност на физичната адсорбция хемисорбцията протича със значителен топлинен ефект от порядъка на химичните реакции, което определя и по-голямата здравина на връзката. При някои случаи хемисорбцията води до образуване на химично съединение като тънък слой на повърхността на адсорбента, например Al_2O_3 . Както трябва да се очаква, активираната адсорбция има специфичен характер. Тя играе роля при хетерогенната катализа.

Сорбцията е задължителен етап при всяка хетерогенна реакция. За да реагират две вещества, които са в различни фази, те трябва да са в непосредствен контакт. При неговото осъществяване участват процесите дифузия и адсорбция. Строга граница между физична и химична адсорбция не може да се постави.

ОСОБЕНОСТ НА АДСОРБЦИЯТА

● Влияние на повърхността

От значение за адсорбцията като повърхностно явление е размерът на повърхността на адсорбента. Тя нараства с раздробяване на веществото. Повърхността може да се увеличи още чрез „набръчкването“ ѝ, т.е. чрез създаване на пори, цепнатини, каналчета, гънки и др. Това води до гъбеста структура на веществото и до огромно увеличаване на повърхността. Например 1 g добре адсорбиращ въглен има вътрешна повърхност на порите от 200 – 500 m^2 . Ето защо най-добри адсорбенти са веществата в силно раздробено състояние и веществата с пореста структура. Най-голяма е адсорбцията на онези места, където адсорбционните сили са най-малко компенсирани. Такива са върховете, ръбовете на кристала, а също и различните гънки, цепнатини и др. Всички тези места се означават

като **активни центрове** на адсорбента. От казаното е ясно, че адсорбцията е свързана не само с възможно по-голяма повърхност, но и с увеличаване на броя на активните центрове по нея. При порьозните вещества адсорбцията се осъществява и в порите. Порите допринасят за увеличаване на повърхността, която в случая се нарича **вътрешна повърхност**. В зависимост от относителната големина на порите на адсорбента и на размера на частиците на адсорбата последните могат да проникнат или не в порите, което се отразява на адсорбцията. На този принцип са изградени *молекулните сита*.

● Адсорбцията като равновесен процес

Поради топлинното си движение енергетично по-богатите молекули на адсорбата постоянно напускат повърхността на адсорбента. Явлението се нарича **десорбция**. Същевременно молекулите от обема на фазата на адсорбата се адсорбират обратно на повърхността. По този начин при дадена температура се установява **хетерогенно динамично равновесие**, при което за единица време се адсорбират толкова молекули, колкото се десорбират. Положението на равновесие зависи от природата на адсорбата и природата на адсорбента. От съществено значение е и влиянието на някои външни условия, на първо място концентрацията (при газовете – налягането) и температурата.



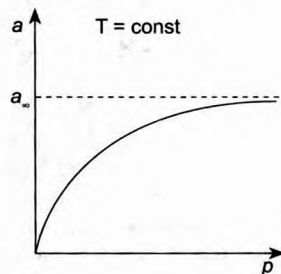
■ Влияние на концентрацията и налягането

Най-често изследваните случаи са адсорбцията на газове и на течности върху повърхността на твърд адсорбент. При дадена температура ($T = \text{const}$) адсорбираното количество зависи от налягането на газа. С повишаване на налягането на газа нараства количеството на адсорбата. Аналитичен израз на тази зависимост е уравнението на Ленгмюир:

$$a = a_{\infty} \frac{p}{p + B},$$

където a е адсорбираното количество на единица повърхност от адсорбента, a_{∞} е максималното количество, което може да се адсорбира, p е равновесното налягане на адсорбата, а B е константа, която зависи от температурата и от природата на веществата.

Графичното представяне на уравнението на Ленгмюир започва с линейна част и завършва с плато на насищане. Това означава, че първоначално при ниски налягания адсорбираното количество е право пропорционално на налягането на газа. При високи налягания адсорбционният слой се насища и по-нататъшно нарастване на адсорбираното количество е невъзможно. Причината е постепенното покриване на повърхността, по-точно на активните центрове, с адсорбираното вещество, чието количество все повече се приближава към някаква гранична стойност, например на едномолекулен слой.



Уравнението на Ленгмюир важи и за адсорбция из водни разтвори. В такъв случай се отчита концентрацията на адсорбиращото се вещество:

$$a = a_{\infty} \frac{c}{c + B}.$$

И тук с увеличаване на концентрацията на адсорбата расте и количеството на адсорбираното вещество за системата твърда фаза – разтвор. Първоначално то е пропорционално на концентрацията, а при по-големи концентрации все повече намалява.

■ Влияние на температурата

Адсорбцията е почти винаги екзотермичен процес. В съгласие с принципа за подвижното равновесие при повишаване на температурата се засилва десорбцията. Това е лесно обяснимо, тъй като с повишаване на температурата се увеличава амплитудата на колебания на адсорбираните молекули, с което расте и вероятността за откъсване на по-голям