

АНАСТАСИЯ ШУБАНОВА

ОБЩА
И НЕОРГАНИЧНА
ХИМИЯ

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

ТЕМИ

АНАСТАСИЯ ШУБАНОВА

**ОБЩА
И
НЕОРГАНИЧНА
ХИМИЯ**

ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧБНИЦИ

ТЕМИ

**СОФИЯ
2008**

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

ПРЕДГОВОР.....	5
СТРОЕЖ НА АТОМА.....	7
Атомно ядро	8
Електронна обвивка.....	15
ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА	36
Класическа формулировка на периодичния закон и периодичната система.....	36
Строеж на атома и периодичен закон и система на химичните елементи.....	40
ХИМИЧНИ ВРЪЗКИ.....	53
Ковалентна химична връзка.....	54
Метална химична връзка.....	81
Водородна връзка.....	83
Йонна химична връзка.....	85
Валентност и степен на окисление.....	88
ТЕРМОХИМИЯ.....	94
СКОРОСТ НА ХИМИЧНАТА РЕАКЦИЯ.....	103
Зависимост на скоростта на химичната реакция от концентрацията на реагиращите вещества. Закон за действие на масите.....	106
Зависимост на скоростта на химичната реакция от температурата. Активираща енергия . Енергетични диаграми.....	111
Други фактори, които влияят върху скоростта на химичната реакция..	116
КАТАЛИЗА.....	118
ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ.....	129
ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ.....	141
Същност на окислително-редукционните процеси.....	141
Ред на относителната активност на металите. Място на водорода в този ред.....	149
Електролиза.....	156
Корозията като редоксипроцес.....	161
ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ. РАЗТВОРИ.....	164
Истински разтвори.....	166
Общи свойства на разтворите.....	175

ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ	183
Основни положения на теорията за електролитната дисоциация.....	183
Слаби електролити.....	194
Силни електролити.....	199
Киселини, основи и соли.....	201
Електролитна дисоциация на водата. Водороден показател (експонент).....	209
Йонообменни реакции.....	213
Хидролиза.....	219
КОЛОИДНО-ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ.....	233
ХИМИЧЕН ЕЛЕМЕНТ.....	247
Същност на понятието химичен елемент.....	247
Прости вещества.....	254
ВОДОРОДНИ СЪЕДИНЕНИЯ.....	269
ОКСИДИ.....	289
ХИДРОКСИДИ.....	307
ОКСОКИСЕЛИНИ.....	322
СОЛИ.....	337
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	356

ПРЕДГОВОР

Предложената Обща и неорганична химия е предназначена за кандидат-студенти и ученици от специализираните паралелки с разширено изучаване на химия, както и за ученици с добри познания по химия.

Тематично учебното съдържание следва кандидатстудентския конспект за висшите училища, структурирано в 17 теми. Всяка тема представлява самостоятелно обособена методична единица. Тя отразява обобщен учебен материал от действащото учебно съдържание на всички учебници за СОУ. То включва и информацията застъпена в допълненията и задачите след уроците, както и лабораторните упражнения. На места е допуснато и повишение на научното ниво. Това се налага от "скритата" или непълна информация, отразена в учебниците, съобразено е със специфичността на конкурсните изпити и конкурентноспособността на кандидат-студента.

Подробният анализ на всяко понятие допринася за изграждане на взаимовръзките и формиране на логическата структура на понятийния апарат, необходим за успешно решаване на задачи и тестове.

Не на последно място научната информация е онагледена с таблици, схеми, диаграми и конкретни примери, така че ученикът да вникне в същността на проблема.

Почти всяка тема завършва с методически указания, обяснения или допълнения, оформени в самостоятелен фрагмент "Внимание!".

С предложената методическа разработка, систематизирана и обобщена информация, книгата доказва, че е интересна и полезна както за учители, така и за всеки, който подготвя кандидат-студенти.

Авторът

За вас ученици, кандидат-студенти
и
учители

авторът предлага

ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ
ТЕМИ

ЗАДАЧИ
ПО
ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ
60 ПОДРОБНО РЕШЕНИ ЗАДАЧИ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

ЛОГИЧЕСКИ ЗАДАЧИ
ПО
ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ
100 ЗАДАЧИ - 75 РЕШЕНИ

ТЕСТОВЕ
ПО
НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

ТЕСТОВЕ
ПО
ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

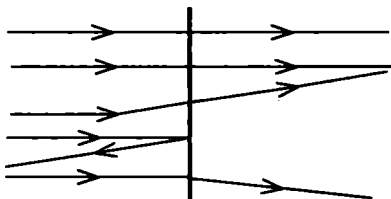
СТРОЕЖ НА АТОМА

Понятието атом идва от древногръцкото название "атомос", което означава неделим.

През втората половина на XIX век бяха открити и изучени катодните, каналните, рьонтгеновите лъчи и естествената радиоактивност.

Опитите са извършени с електронеутрални частици - атоми и молекули, а са получени заредени частици. Това показва, че **атомът е делим и изграден от противоположно заредени частици**. Възниква проблемът за строежа на атома.

Един от опитите за решаването на този проблем е направен от Ръдърфорд. За целта той бомбардира тънка метална пластина (златно фолио) с бързо летящи α -частици, които са заредени положително (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема на опита на Ръдърфорд

Наблюдава следните три ефекта:

а) Една част от α -частиците преминават през металната пластина. Следователно по пътя си те не срещат концентриран отрицателен заряд, който да ги неутрализира. Не срещат и положителен заряд, който да ги отблъсне.

б) Друга част от α -частиците се отклоняват под някакъв ъгъл. Това показва, че те преминават близо до положителен заряд.

в) Малък брой частици, средно 1 на 10 000, се връщат точно обратно. По своя път те срещат положителен заряд, който ги отблъсква. Той заема много малък обем.

Въз основа на резултатите от своя опит Ръдърфорд предлага планетарния модел за строежа на атома. Според него атомът се състои от положително заредено ядро, около което се движат отрицателно заредени електрони.

АТОМНО ЯДРО

I. Градивни частици на атомното ядро

Атомното ядро е изградено от нуклони - протони и неутрони. Те са материални частици, които се характеризират с маса и заряд. Физическите им характеристики са нанесени в таблица 1.

Частица	Символ	Маса в покой, g	Относителна маса	Условен заряд	Абсолютен заряд, C
протон	p^+	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728	+1	$1,6 \cdot 10^{-19}$
неутрон	n^0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866	0	0

Таблица 1.

От нея се вижда, че относителната маса на протона е единица и той е носител на цял положителен заряд. Масата на неутрона е приблизително равна на масата на протона, но той е електронеутрален.

II. Величини, които характеризират атомното ядро

1. Размери

От опита на Ръдърфорд се вижда, че атомното ядро има много малки размери. Впоследствие се доказва, че радиусът на атомното ядро е около 100000 пъти по-малък от радиуса на атома. Радиусът на атома е от порядъка на 10^{-8} cm, а на ядрото - 10^{-13} cm.

2. Плътност - ρ

Ядрото на атома се характеризира с изключителна плътност ($\rho \approx 8 \text{ t/cm}^3$). Тази величина изразява масата в единица обем. Тя показва, че в ядрото на атома е съсредоточена почти цялата маса на атома. Масата на електрона е нищожно малка и може да се пренебрегне.

3. Масово число - A

В сравнение с електрона протонът и неутронът са тежки частици. Сборът от броя на протоните Z и броя на неутроните N е равен на масовото число A .

$$A = Z + N$$

Масовото число A е важна характеристика на атомното ядро. То е характеристика и на самия атом.

4. Ядрен заряд

Атомното ядро се характеризира с положителен ядрен 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.

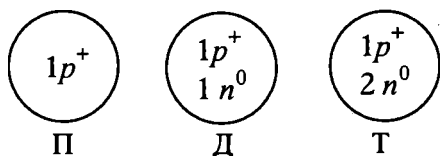
III. Химичен елемент. Изотопи. Изотоп

1. Определение на понятието химичен елемент

Атоми с еднакъв ядрен заряд съдържат еднакъв брой протони в ядрата си и принадлежат на един химичен елемент. Следователно **химичният елемент е съвкупност от атоми с еднакъв брой протони в ядрата си**. Затова броят на протоните е съществен признак за дефиниране на понятието химичен елемент.

2. Изотопи

Атоми, които съдържат в ядрата си равен брой протони, но различен брой неутрони се наричат изотопи на дадения химичен елемент. Разновидността се дължи на различния брой неутрони в ядрата на атомите им. Например химичният елемент водород има три разновидности (три изотопа) - протий (П), деутерий (Д) и тритий (Т). Те имат по един протон в атомното си ядро, но броят на неутроните е различен.



От тук следва, че изотопите на даден химичен елемент имат различни масови числа. Например:

$$A(\text{П}) = 1 + 0 = 1$$

$$A(\text{Д}) = 1 + 1 = 2$$

$$A(\text{Т}) = 1 + 2 = 3$$

Изотопите на един химичен елемент имат еднакъв брой протони в ядрата на атомите си (еднакъв ядрен заряд), еднакъв брой електрони в електронната обвивка на атомите си, еднаква външна електронна конфигурация и в повечето случаи - еднакви химични свойства. Те се различават по броя на неутроните в ядрата на атомите си и по масовото си число.

От изложеното до тук следва, че **химичният елемент е смес от изотопи**.

2. Изотоп

Една от разновидностите на химичния елемент се нарича изотоп, т.е. **изотопът е съвкупност от атоми, които съдържат в ядрата си равен брой протони и равен брой неутрони**. Масовото число е съществен признак за всеки изотоп, защото атомите му имат еднакво масово число.

IV. Количествени характеристики на химичния елемент

1. Пореден номер Z на химичния елемент

Броят на протоните в атомното ядро определя поредния номер на елемента в периодичната система. Впоследствие се установява, че поредният номер на елемента съвпада с атомния му номер в естествения ред на химичните елементи, определен от Менделеев. Зависимостта е следната:

Броят на протоните $p^+ =$ поредния номер $Z =$ атомния номер

Например броят на протоните в атомното ядро на натрия е 11. Следователно поредният му номер $Z(\text{Na}) = 11$. Толкова е и атомният му номер.

Атомът, на който и да е химичен елемент, е електронеутрален, защото броят на протоните в атомното ядро (броят на положителните заряди) е равен на броя на електроните в електронната му обвивка (броят на отрицателните заряди). **Зарядът на протона по абсолютна стойност и големината е равен на заряда на електрона.**

Прието е поредният номер Z да се отбелязва долу вляво от химичния знак на дадения елемент E , а над него - масовото число A (${}^A_Z E$). Например химичният елемент кислород има пореден номер $Z = 8$ и три изотопа ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$ с масови числа 16, 17 и 18. Изотопите на хелия са ${}^3_2\text{He}$, ${}^4_2\text{He}$, ${}^5_2\text{He}$, ${}^6_2\text{He}$.

2. Относителна атомна маса Ar на елемента

Повечето химични елементи се срещат в природата като смес от изотопи. Изотопният им състав в природата е постоянен. Това е основният закон на изотопията. Той позволява да се изчисли средната относителна атомна маса (Ar) на всеки химичен елемент. За целта се използват масовото число (A) на всеки изотоп и масовата му част (w) на разпространение, изразена в проценти. Например химичният елемент бор има два изотопа със следните данни (табл. 2).

Изотопи	$w \%$	A
I изотоп	80,22	11
II изотоп	19,78	10

Таблица 2.

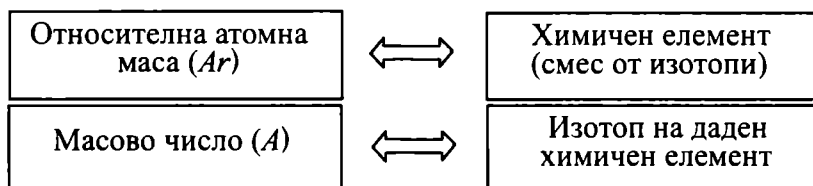
Относителната атомна маса на химичния елемент бор е следната:

$$Ar(\text{B}) = \frac{80,22}{100} \cdot 11 + \frac{19,78}{100} \cdot 10 = 10,80$$

Относителната атомна маса на химичния елемент е сума от произведенията, получени от масовото число (A) на всеки изотоп и масовата му част (w) на разпространение.

Относителната атомна маса се отнася до химичния елемент като смес от изотопи, ето защо тя много рядко представлява цяло число.

В сила са следните зависимости (фиг. 2).



Фиг. 2. Зависимост между елемент и относителна атомна маса, и между изотоп и масово число

V. Изобари

Елементи, които имат приблизително еднаква относителна атомна маса, но различен пореден номер (различен брой протони в ядрата на атомите си) се наричат изобари. Такива са аргон ($A_r(\text{Ar}) = 39,948$) и калий ($A_r(\text{K}) = 39,0983$). Аргонът е с пореден номер $Z = 18$, а калият - с пореден номер $Z = 19$.

VI. Ядрени сили. Стабилност на атомните ядра

Природата на ядрените сили, действащи между нуклоните (протони и неутрони), е недостатъчно изяснена. Те се наричат обменни, защото се свързват с непрекъснатото превръщане на нуклоните един в друг. Действат на малки разстояния - до 10^{-13} cm. Предполага се, че действат само при съседни градивни частици и имат свойството да се насищат. За тяхното насищане основна роля играе спинът на нуклоните.

С нарастване броя на нуклоните стабилността на атомните ядра намалява.

Ядрата на атомите на леките елементи (с масово число по-малко от 50) са устойчиви.

Нестабилни са ядрата на атомите на тежките елементи. Някои от тях са радиоактивни. Такива са и всички новооткрити химични елементи, получени по изкуствен път.

VII. Ядрени реакции. Радиоактивност

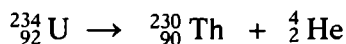
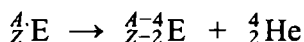
Самоволното разпадане на ядрата на атомите на някои тежки елементи, при които се излъчват радиоактивни лъчи, се нарича ес-

тествена радиоактивност. То е съпроводено с отделяне на елементарни частици, хелиеви ядра и в някои случаи на електромагнитни вълни.

Съществуват няколко вида радиоактивен разпад:

α -разпад

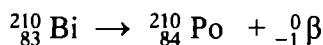
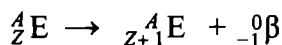
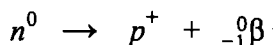
α -разпадът е най-характерен за тежките елементи. При него се отделят α -частици - носители на два положителни заряда и маса четири, т.е. голи хелиеви ядра.



От обобщения модел и конкретния пример се вижда, че зарядът на ядрото намалява с два положителни заряда, а масовото число с четири.

β -разпад

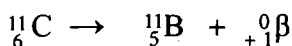
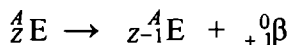
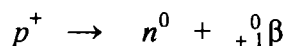
При него един неутрон се превръща в протон, а ядрото отделя β -частица. (${}^0_{-1}\beta$), носител на отрицателен заряд, т.е. електрон.



Тук зарядът на ядрото се увеличава с един положителен заряд, а масовото число се запазва.

Позитронен разпад

При този разпад един протон се превръща в неутрон с отделяне на позитрон (${}^0_{+1}\beta$). Позитронът е аналог на електрона, но с положителен заряд.



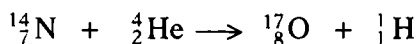
В случая ядреният заряд намалява, а масовото число, както и при β -разпада, не се променя.

Естествената радиоактивност е характерна за тежките елементи, намиращи се след бисмута. При деление 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 тези на урана и трансурановите елементи.

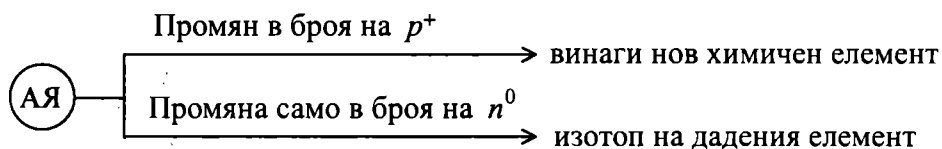
Искусствена радиоактивност

Искусствената радиоактивност представлява взаимодействие на атомни ядра с ядра на други елементи или с елементарни частици. Например:



От примерите се вижда, че при ядрените реакции е възможно да се промени както броят на протоните, така и броят на неутроните.

При промяна в броя на протоните се получава нов химичен елемент, а при промяна само в броя на неутроните - изотоп на дадения химичен елемент (фиг. 3).



Фиг. 3. Връзка между промяната в състава на атомното ядро и продуктите при ядрена реакция

Ядрените реакции са съпроводени с отделянето на колосално количество енергия. Това е само едно от съществените различия между ядрена и химична реакция. При химичните реакции отделената енергия е толкова малка, че масата на системата практически не се променя. Тъй като при ядрените реакции тази енергия е голяма, се наблюдава намаление на масата. Ефектът се нарича дефект на масата.

VIII. Дефект на масата

Дефект на масата наричаме разликата между теоретично изчислената и опитно установената ядрена маса. За хелиевото ядро теоретично ядрената маса е

$$2.1,00728 + 2.1,00866 = 4,03188,$$

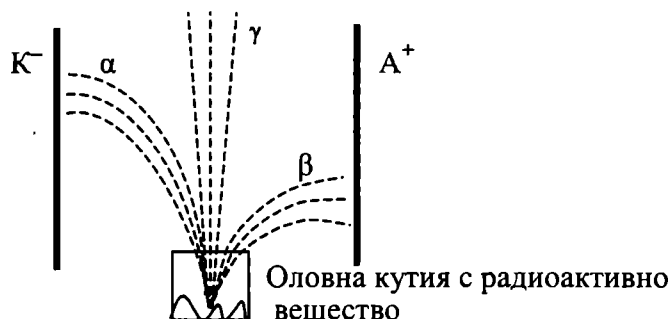
а опитно установената е 4,00267. Дефектът (намалението) на масата е 0,02921. От закона на Айнщайн $E = mc^2$ може да се изчисли количеството на отделената енергия, която предизвиква този дефект на масата. В конкретния пример тя е приблизително 7,2 MeV.

Дефектът на масата характеризира устойчивостта на атомното ядро и енергията на връзката между нуклоните. Бихме могли да твърдим, че ядрената енергия е мярка за големината на ядрените сили.

Енергията, която се отделя при синтезиране на по-тежките химични елементи от ядра на по-леките, е много по-голяма. Тези синтези представляват термоядрени реакции.

Внимание!

1. Радиоактивните лъчи представляват сложен сноп лъчи. Под действие на външно електрично поле те се разслагат на α , β и γ лъчи.



Фиг. 4. Радиоактивни лъчи в постоянно електрично поле

2. Катодните лъчи представляват поток материални частици, носители на отрицателен заряд (Крукс).

3. Каналните лъчи са поток материални частици, носители на положителен заряд (Голдщайн).

ЕЛЕКТРОННА ОБВИВКА

Електронната обвивка на атома е изградена от електрони, групирани в слоеве, подслоеви и атомни орбитали.

I. Основни характеристики на електрона

1. Маса и заряд на електрона

Първоначално електроните са разглеждани като материални частици, които се характеризират с маса и заряд. Количествените данни са следните (табл. 3).

Елементарна частица	Символ	Маса в покой, g	Относителна маса	Условен заряд	Абсолютен заряд, C
електрон	e^-	$0,91 \cdot 10^{-27}$	0,00055	-1	$1,6 \cdot 10^{-19}$

Таблица 3.

Масата на електрона е $\frac{1}{1837}$ от масата на протона. От елементарните частици (p^+ , n^0 , e^-) електронът е най-леката частица.

По абсолютна стойност и големина зарядът на електрона е равен на заряда на протона, но с противоположен знак, затова атомът като цяло е електронеутрален.

2. Спин на електрона

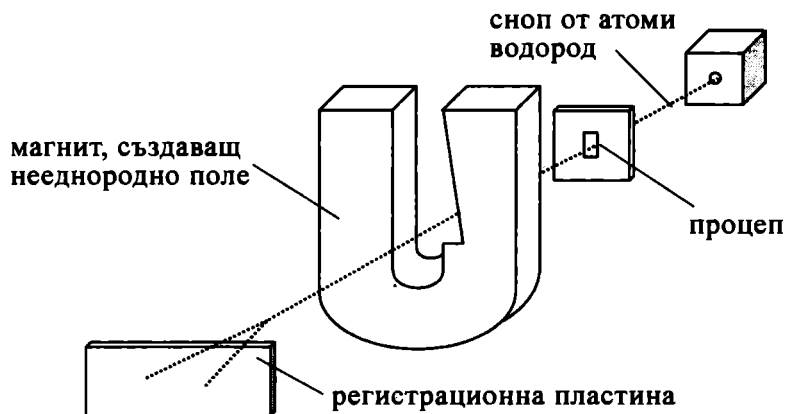
Опитите показват, че електронът има магнитни свойства - собствен магнитен момент, който се характеризира с величината спин. Магнитните му свойства се проявяват при взаимодействието му с външно магнитно поле.

Експериментално спинът на електрона е установен от Отто Щерн и Валтер Герлах (фиг. 5). Те наблюдават, че праволинейното движение на сноп водородни атоми се нарушава под действие на силно външно магнитно поле, което е нееднородно. Причината е, че електронът на всеки атом водород действа като миниатюрен магнит и взаимодейства с външното магнитно поле. В резултат на това снопът водородни атоми се разделя на две. Посоката на отклонението зависи от ориентацията на спина на електрона.

Първоначалните представи за строежа на атома свързват спина с въртенето на електрона около собствената му ос.

Прието е спинът да се означава със стрелка насочена нагоре $\uparrow$ или надолу $\downarrow$. Електроните могат да бъдат с еднакви $\uparrow\uparrow$ или с противоположни $\uparrow\downarrow$ спинове. Електрони с противоположни спинове могат да образуват

електронна двойка, ако имат еднакви квантови числа n , l и m . Електроните с еднакви спинове не се сдвояват. Наричат се единични, несдвоени електрони.

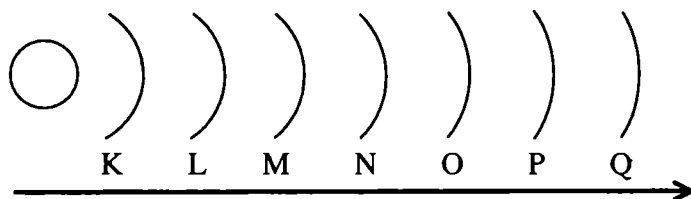


Фиг. 5. Схема на опита на Отто Щерн и Валтер Герлах

3. Енергия на електрона

а) Енергия на електрона в едноелектронни и многоелектронни атоми

Всеки електрон притежава енергия. Тя се определя от взаимодействието на електрона с атомното ядро, а при многоелектронните атоми и от взаимодействието между самите електрони. Най-голяма енергия в даден атом имат електроните от неговия външен електронен слой (фиг. 6).



Фиг. 6. Увеличаване енергията на електроните по слоеве

б) Енергетични преходи на електрона. Атомни спектри

Моделът на Ръдърфорд за строежа на атома влиза в противоречия с класическата физика. За разрешаването им Бор предлага квантовия модел за строежа на атома. В основата му лежат два постулата:

Първи постулат: Електронът се движи по стационарни кръгови орбити, без да излъчва енергия.

Втори постулат: Енергия се излъчва само при преход на електрон от една енергетично по-богата на една енергетично по-бедна орбита. За две съседни орбити стойността на излъчената енергия е един квант.

При преход от по-ниско към по-високо енергетично ниво електронът поглъща енергия. За две съседни енергетични нива стойността на погълнатата енергия е един квант $h\nu$. На тези преходи съответства абсорбционен спектър на атома. Обратно, при преход на електрона от по-високо към по-ниско енергетично ниво се излъчва енергия под формата на кванти. Тези преходи се регистрират от емисионен спектър на атома.

Спектърът на атома, емисионен или абсорбционен, е прекъснат.

С тези постулати той обяснява стабилността на атомната система и прекъснатостта на емисионния спектър на атома.

в) Условие за квантуване

Енергията на последователните преходи на електрона е следната:

$$E_1 = h\nu, \quad E_2 = 2h\nu, \quad E_3 = 3h\nu, \dots$$

Отношението между тях е:

$$E_1 : E_2 : E_3 : \dots = h\nu : 2h\nu : 3h\nu : \dots = 1 : 2 : 3 : \dots$$

Това отношение изразява условието за квантуване, което гласи: **Редица величини, свързани с енергията на електрона, се квантуват, т.е. заемат стойности, които се отнасят помежду си като реда на естествените числа (простите цели числа) 1 : 2 : 3 : ...**

4. Дуализъм на електрона

Първите представи за строежа на атома са свързани с планетарния модел на Ръдърфорд и с движението на електрона по определена орбита - кръгова (Бор), елиптична (Зомерфелд). Това означава, че електронът се характеризира като материална частица с маса m , скорост v , импулс $p = mv$.

Чрез съвременни методи и уреди се доказва, че електронът, както и други микрочастици, притежават вълнови свойства. Той може да дифрактира и интерферира.

Следователно **електронът има двойствена природа (дуализъм на електрона). Притежава свойства и на материална частица и на вълна (Луи де Бройл).**

Частици с двойствена природа нямат определена траектория (орбита) на движение.

II. Състояние на електрона в електронната обвивка

1. Принцип на неопределеността - Хайзенберг

Това, че електронът няма определена траектория на движение, се потвърждава и от принципа на неопределеността (принцип на Хайзенберг). Според този принцип, колкото по-точно се определят координатите (x, y, z) на една микрочастица, толкова по-неточно ще се определи нейният импулс ($p = mv$). Следователно невъзможно е да се дефинира едновременно мястото на електрона, скоростта му на движение и неговата маса. Класическата физика се оказва неприложима да опише състоянието му в електронната обвивка.

2. Атомна орбитала

Състоянието на електрона в една атомна система се определя с математическа вълнова функция ψ - орбитална функция. Тя е едно от неизвестните в уравнението на Шрьодингер - основно уравнение в квантовата химия. То включва и енергията E на електрона - също неизвестно.

Като уравнение то има безброй много решения. Броят им намалява чрез въвеждане на ограничения за функцията ψ . От решенията се получават редица точно определени стойности за енергията на електрона:

$E_1, E_2, E_3, \dots$ и свързаните с тях функции:

$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ и затова той заема определени енергетични нива.

Прието е всяка конкретна функция $\psi_{n, l, m}(x, y, z)$, която е решение на уравнението на Шрьодингер за електрона на водородния атом, да се нарича атомна орбитала. Дефинира се и така: Едноелектронното решение на вълновото уравнение на Шрьодингер за функцията ψ се нарича атомна орбитала.

Атомни орбитали са например функциите:

$\psi_{1,0,0}; \psi_{2,1,0}; \psi_{2,0,0}$

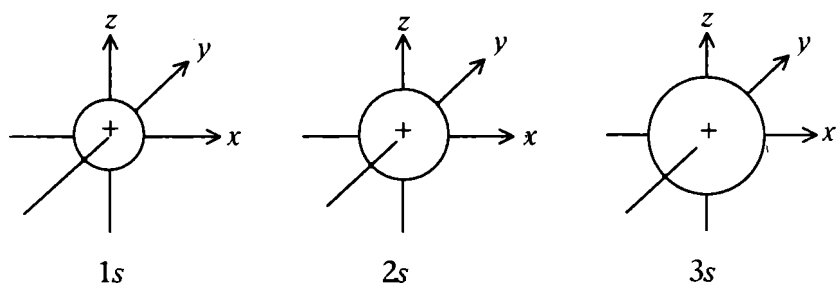
Тук цифрените индекси $1, 0, 0; 2, 1, 0; \dots$ са три квантови числа, от които първото е n , второто l , третото m :

$\psi_{1,0,0}$
 n, l, m

Атомните орбитали имат:

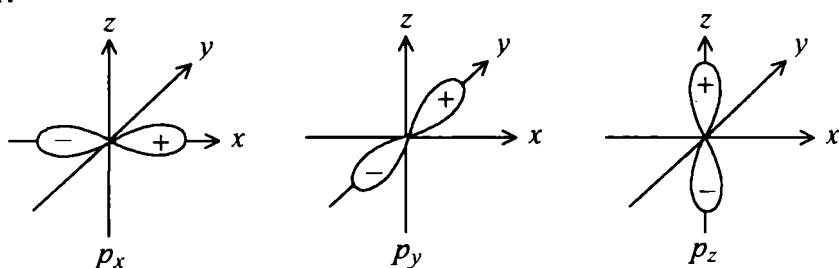
- математически знаци "+" и "-"

- форма, големина и насоченост в пространството, които зависят от съответните квантови числа n, l, m . Например:



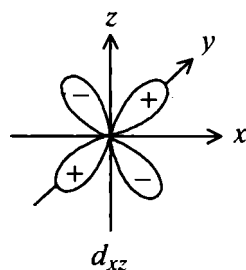
Фиг. 7. Форма на s -атомна орбитала

s -АО има сферична форма, която няма пространствена насоченост.



Фиг. 8. Форма и насоченост на p -атомна орбитала

p -АО има форма на обемна осморка и три възможности за пространствена насоченост, съответно по осите x , y и z .



Фиг. 9. Форма на d -атомна орбитала

d -АО има форма на обемна детелина. Тя също е пространствено насочена.

Например валентните атомни орбитали на въглеродния атом може да се запишат по следния начин:

$\psi_{2,0,0}$, която записваме като $2s$ -АО

$\psi_{2,1,-1}$, която записваме като $2p_y$ -АО

$\psi_{2,1,0}$, която записваме като $2p_z$ -АО

$\psi_{2,1,1}$, която записваме като $2p_x$ -АО

На всяка атомна орбитала съответства определена енергия.

Атомната орбитала няма физичен смисъл, защото някои от стойностите ѝ могат да бъдат и имагинерни (нереални) числа. Например отговорите да съдържат $\sqrt{-1}$.

3. Електронен облак

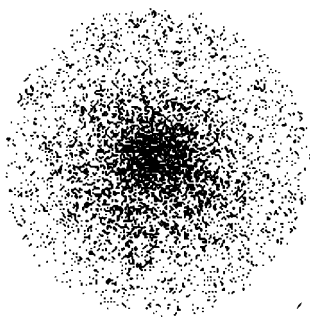
Стойностите на функцията ψ могат да бъдат и нереални числа - атомната орбитала няма физичен смисъл. Понякога тя не се поддава и на представяне в тримерното пространство.

Физичен смисъл има квадратът на функцията ψ , умножен по един елементарен обем ΔV , т.е. изразът $\psi^2 \Delta V$.

Този израз дава вероятността за намиране на електрона в малък обем от пространството около атомното ядро. Тази вероятност, изчислена по математичен път, съответства на електронната плътност - реален физичен обект.

Нека символично означим тази вероятност (електронна плътност) с точки около атомното ядро. Електронът може да бъде във всяка точка от този обем. Там, където вероятността за намиране на електрона е по-голяма, точките са по-гъсто разположени - там електронната плътност е по-голяма. Тези места съответстват на по-големи стойности на ψ^2 (плътност на вероятността).

В резултат на този модел се получава "снимка", която наподобява облак - електронен облак (фиг.10). **В електронния облак електронната плътност е неравномерно разпределена.**



Фиг. 10. Схема на електронен облак

Следователно орбиталната функция ψ определя двете характеристики на състоянието - енергията и разпределението на електронната плътност.

Тъй като изразът $\psi^2 \Delta V$ дава електронната плътност в електронния облак, много автори приемат $\psi^2 \Delta V$ като израз на електронен облак.

Електронен облак е онази част от пространството около атомното ядро, в която се намира 90% от масата и заряда на електрона или с максимална вероятност (90% от случаите) се намира електронът.

Електронният облак е реален физичен обект с определени размери. Той има форма и насоченост на съответната атомна орбитала. В него електронната плътност е неравномерно разпределена.

Електронният облак няма математически знаци. Той няма и ясно ограничени контури. Краят е размазан.

4. Квантови числа

Във връзка с допускането, че електронът се движи по определена орбита - кръгова (Бор), елиптична (Зомерфелд) и ориентиране на еднотипните орбити в пространството, са въведени квантовите числа n , l , m .

При решаване уравнението на Шрьодингер квантовите числа n , l и m еднозначно определят формата, големината (размерите) и пространствената насоченост на атомните орбитали.

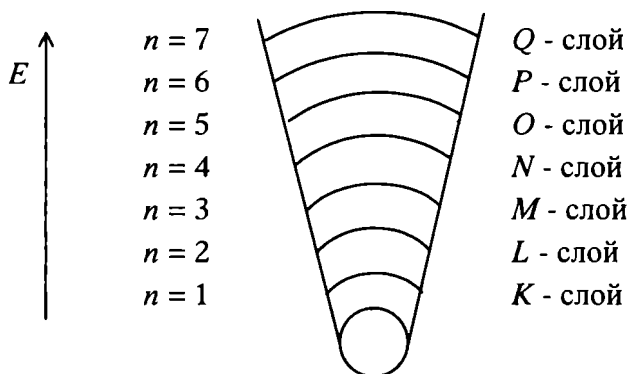
Главно квантово число n

Главното квантово число n е въведено във връзка с допускането, че електронът се движи по кръгова орбита. В уравнението на Шрьодингер то също е свързано с енергията на електрона и с големината (размера) на атомната орбитала, съответно с размера на електронния облак.

Теоретично главното квантово число n може да заема целочислени положителни стойности от 1 до $+\infty$. На практика квантовото число n заема стойности от 1 до 7.

Конкретната стойност на n определя вида на слоя - $K, L, M, \dots$

На по голяма стойност на n отговарят нива и електрони с по-голяма енергия. Най-ниска енергия електронът притежава при $n = 1$. С увеличаване на числените стойности на n енергията расте (фиг. 11).



Фиг. 11. Връзка между електронни слоеве и квантови числа

От нея се вижда, че броят на числените стойности на n е равен на броя на електронните слоеве.

Орбитално квантово число l

Орбиталното квантово число l е въведено във връзка с допускането, че електронът се движи по елипса. Изразява условието за квантуване. В уравнението на Шрьодингер то също е свързано с енергията на електрона, с формата и големината (размера) на атомната орбитала, съответно с формата и размера на електронния облак.

За всяко n орбиталното квантово число l приема целочислени стойности от 0 до $n-1$.

Например:

$n = 4$	$l = 0$	говорим за s -подслой ($4s$)	съответно s -АО
	$l = 1$	p -подслой ($4p$)	съответно p -АО
	$l = 2$	d -подслой ($4d$)	съответно d -АО
	$l = 3$	f -подслой ($4f$)	съответно f -АО

Конкретната стойност на l определя вида на подслоя и вида (формата) на атомната орбитала, съответно електронния облак. Броят на числените стойности на l , за дадено квантово число n , определя броя на подслоеве в този слой. В случая четири числени стойности за l (0, 1, 2, 3) и съответно четири подслоя (s, p, d, f).

Магнитно квантово число m

Магнитното квантово число m е въведено за определяне на допустимите ориентации на орбитите под действие на външно магнитно поле. В уравнението на Шрьодингер магнитното квантово число m е свързано с пространствената ориентация на еднотипните (еквивалентни) атомни орбитали.

За всяко l магнитното квантово число m приема стойности на цели числа от $-l \dots 0 \dots +l$.

$$\begin{aligned}\text{При } l = 1 \quad m &= -1 \\ m &= 0 \\ m &= +1\end{aligned}$$

На тези три стойности на m отговарят три p -АО, ориентирани по осите x, y и z . (p_x -АО, p_y -АО, p_z -АО).

$$\begin{aligned}\text{При } l = 2 \quad m &= -2 \\ m &= -1 \\ m &= 0 \\ m &= 1 \\ m &= 2\end{aligned}$$

На тези пет стойности на m съответстват пет еднотипни (еквивалентни) d -АО с различна пространствена ориентация.

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

Примерите показват, че броят на числените стойности на m , за дадено орбитално квантово число l , определя броя на еднотипните (еквивалентни) атомни орбитали в дадения подслой на разглеждания електронен слой.

Трите квантови числа n , l и m описват напълно атомната орбитала: енергия, форма, размери (големина) и насоченост в пространството, т.е. определят състоянието на електрона в атома (непълно).

Спиново квантово число s

На една и съща орбитала, с една и съща енергия могат да се намират два електрона, които се различават само по своите спинове. Възможните стойности са две и те се отчитат от спиновото квантово число s . **За всяка стойност на m двете стойности на спиновото квантово число s са: $+1/2$ и $-1/2$.**

Спиновото квантово число s допринася за определяне състоянието на електрона в атома.

Състоянието на електрона в една атомна система се характеризира с четирите квантови числа, с неговата енергия и спин, с формата, големината и насочеността на атомната орбитала - съответно на електронния облак и разпределението на електронната плътност в него (схема 1).

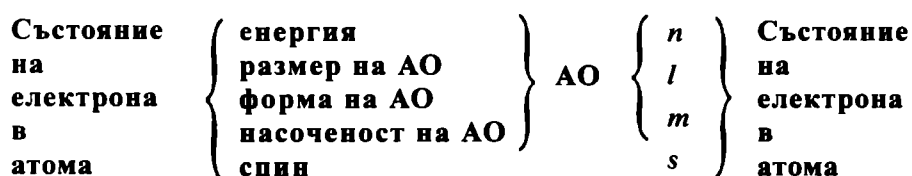


Схема 1. Зависимост между квантови числа, състояние на електрона и атомна орбитала

III. Групиране на атомните орбитали

Посочихме, че трите квантови числа n , l и m определят еднозначно атомната орбитала. Логично е групирането на атомните орбитали да се извърши в съответствие с трите квантови числа.

1. Групиране на атомните орбитали в слоеве в зависимост от стойностите на главното квантово число n

Атомни орбитали с една и съща стойност на главното квантово число n образуват един електронен слой. Електроните, които заемат АО от един и същ слой, притежават приблизително еднаква енергия.

Електронният слой е образуван от електрони, които притежават почти еднаква енергия и се намират на почти еднакво разстояние от атомното ядро.

В зависимост от стойностите на главното квантово число слоевете биват: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$) и т.н.

2. Групиране на АО от един и същи слой (еднаква стойност на n) в подслоеве, в зависимост от орбиталното квантово число l

Атомните орбитали с еднаква стойност на главното квантово число n и еднаква стойност на орбиталното квантово число l образуват един подслой на този слой. Тези АО имат еднаква форма (изкл. d -АО) и еднаква енергия. Различават се само по пространствената си ориентация (изкл. s -АО). Наричат се еквивалентни АО. Конкретните числени стойности на l зададени за всяко n , определят вида на подслоя и съответните АО.

При $l = 0 \rightarrow s$ -подслой s -АО

При $l = 1 \rightarrow p$ -подслой p -АО

При $l = 2 \rightarrow d$ -подслой d -АО

При $l = 3 \rightarrow f$ -подслой f -АО

Броят на числените стойности на l , зададени за всяко n , определя броя на подслоеве в този слой.

При $n = 1$ l има стойност 0. Това означава, че в K -слой има само един подслой (s -подслой). Означава се с $1s$.

При $n = 2$ за l са възможни две стойности: 0 и 1. В L -слой АО са групирани в два подслоя (s и p). Означават се $2s$ и $2p$.

При $n = 3$ l приема три стойности: 0, 1 и 2. Следователно в M -слой АО са групирани в три подслоя (s, p, d) - съответно $3s, 3p, 3d$.

3. Брой на АО в даден подслой. Групиране на АО с еднаква стойност на n, l и различно m

В зависимост от стойностите на магнитното квантово число m 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 АО, p -подслой три АО, d -подслой пет АО, f -подслой седем АО.

Атомните орбитали може да бъдат изцяло заети с електрони, частично заети с електрони или незаети (фиг. 12).



Фиг. 12. Видове еквивалентни АО според запълването им с e^-

4. Максимален брой състояния (електрони) в даден слой. Групиране на електроните в електронни двойки

Максималният брой електрони (максимален брой състояния) в слоя се определя от броя на числените стойности на s зададени за всяко m . Електрони с еднаква стойност на n , еднаква стойност на l , еднаква стойност на m , но различна стойност на s образуват електронна двойка и заемат една АО.

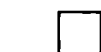
Между квантовите числа и строежа на атома зависимостта е следната (фиг. 13):

n				слой
n	l			подслой
n	l	m		АО
n	l	m	s	състояние

Фиг. 13. Връзка между квантови числа и слой, подслой, АО, състояние

Всеки слой съдържа толкова подслоеве, колкото е неговият номер. Всеки подслой съдържа нечетен брой (1, 3, 5, 7, ...) АО. Например:

s -подслой - една АО



една s -АО

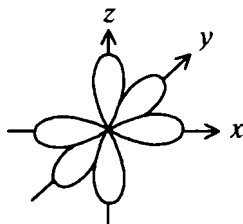


една s -АО

p -подслой - три АО



три p -АО



три p -АО

Същите зависимости разгърнати са отразени в таблица 4.

n	Слой	l	Подслой		m	АО		s	Максимален брой електрони	
			вид	брой		вид	брой		в подслой	в слой
1	K	0	$1s$	1	0	$1s$	1	$\pm 1/2$	2	2
2	L	0	$2s$	2	0	$2s$	1	$\pm 1/2$	2	8
		1	$2p$		0 +1 -1	$2p_z$ $2p_x$ $2p_y$	3	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	6	
3	M	0	$3s$	3	0	$3s$	1	$\pm 1/2$	2	18
		1	$3p$		0 ± 1	$3p_z$ $3p_x, 3p_y$	3		6	
		2	$3d$		0 ± 1 ± 2		5		10	

Таблица. 4. Връзка между квантови числа, подслое и разпределение на електроните в електронната обвивка

Пълната електронна конфигурация на дадения слой може да се изрази с електронна формула.

Слой	Електронна формула
K	$1s^2$
L	$2s^2 2p^6$
M	$3s^2 3p^6 3d^{10}$ и т.н.

Във всяка АО може да има най-много два електрона с противоположни спинове. $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$

IV. Основни правила при изграждане на електронната обвивка и запълване на АО с електрони

При изграждане на електронната обвивка и оформяне електронната конфигурация на атомите се прилагат следните правила:

1. Определяне максималния брой електрони (състояния) в даден слой

Максималният брой електрони (състояния) в даден слой се определя от всички стойности на s , зададени за всяко m , в този слой или по формулата $2n^2$, където n е главно квантово число. То показва номера и вида на слоя. Например:

$n = 1$	максималният брой e^-	в	I слой (K -слой) е	$2 \cdot 1^2 = 2e^-$
$n = 2$	максималният брой e^-	във	II слой (L -слой) е	$2 \cdot 2^2 = 8e^-$
$n = 3$	максималният брой e^-	в	III слой (M -слой) е	$2 \cdot 3^2 = 18e^-$

Тази формула е приложима практически до четвърти слой включително.

2. Принцип за минимум енергия

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

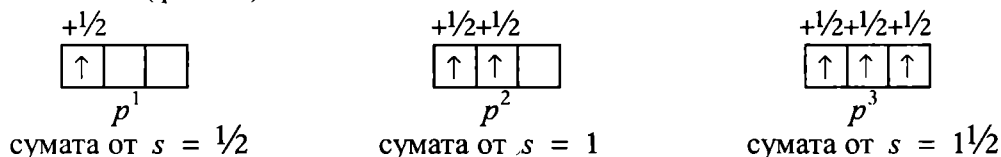
3. Принцип на Паули

В една атомна система не може да има два електрона с четири еднакви квантови числа (в едно и също състояние). Те трябва да се различават поне по спиновото си квантово число.

Това показва, че те могат да заемат една атомна орбитала (еднакви стойности на n, l, m), но трябва да бъдат с противоположни спинове. Графично това се означава така: $\uparrow\downarrow$. Символът $\square$ съответства на АО. Нарича се квантова клетка. Следователно максималният брой електрони в една АО е равен на 2.

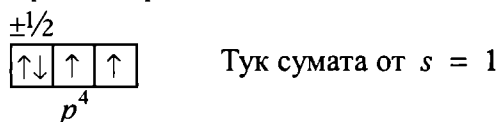
4. Правило на Хунд

Еквивалентните атомни орбитали в даден подслой се запълват с електрони така, че да се получи максимална стойност на сумата от спиновите квантови числа. Например в p -подслой има три еквивалентни атомни орбитали. Последователността на запълване с електрони е следната (фиг. 14):



Фиг. 14. Изграждане на p -подслой

Следователно след като се запълнят всички еквивалентни АО с по един електрон с паралелни спинове се образуват електронни двойки от електрони с противоположни спинове.



5. Правило на Клечковски

Според правилото на Клечковски **енергията на състоянията нараства по реда, по който нараства сумата от главното и орбиталното квантови числа**. При равни стойности на сумата от $n + l$ се изгражда този подслой, който принадлежи на слой с по-ниска стойност на n (табл. 5).

n	l	вид	$n + l$
3	0	s	3
	1	p	4
	2	d	5
4	0	s	4
	1	p	5
	2	d	6
	3	f	7

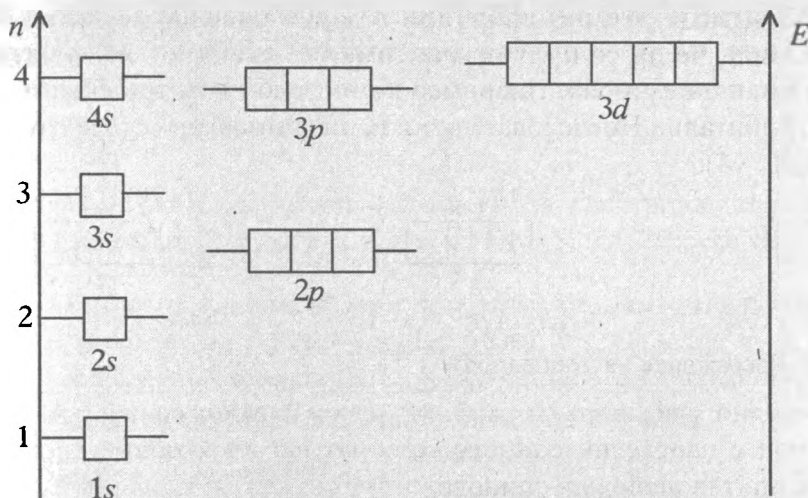
) равни суми

Таблица. 5. Определяне сумата от $n + l$

Следователно последователността на изграждане на подслоеве е:

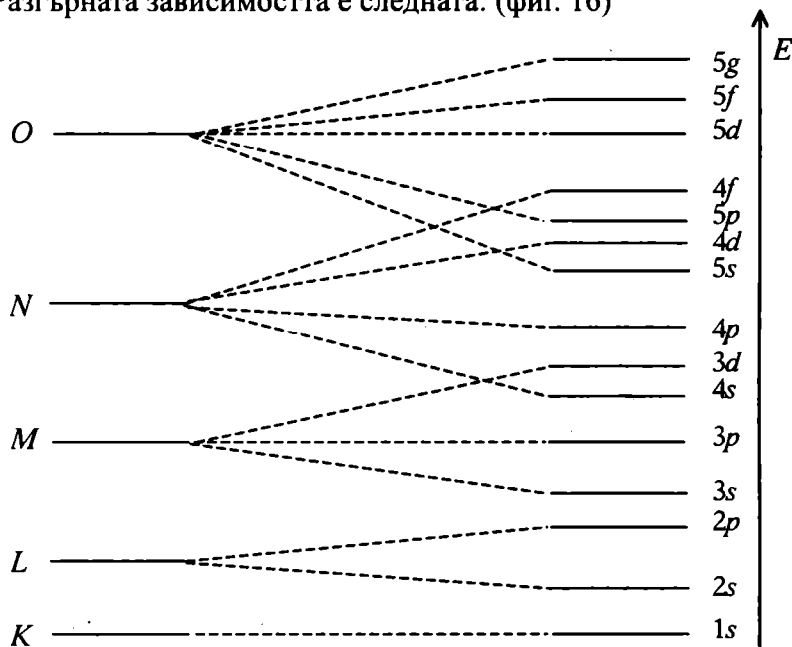
$$3s < 3p < 4s < 3d < 4p$$

Т.е. ако за две групи състояния тази сума е равна, то групата, която се характеризира с по-малко главно квантово число, е с по-ниска енергия.



Фиг. 15. Нарастване енергията на състоянията от $1s$ до $3d$

Разгърнатата зависимостта е следната: (фиг. 16)



Фиг. 16. Нарастване енергията на състоянията от слой *K* до слой *O*

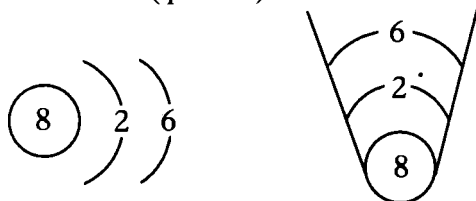
V. Електронна конфигурация

Електронната конфигурация на атомите на един химичен елемент е различна от електронната конфигурация на атомите на друг химичен елемент. Електронната конфигурация отразява строежа на електронната обвивка на атома - разпределението на електроните в слоеве, подслоеви и атомни орбитали.

1. Изразяване на електронна конфигурация

а) Схема на атома

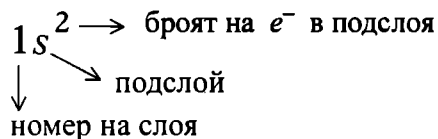
Схемата на атома отразява броя на протоните в атомното ядро и броя на електроните в електронната обвивка. Символично електронните слоеве са означени с дъга, на която с цифра е нанесен броят на електроните в съответния слой (фиг. 17).



Фиг. 17. Схема на кислороден атом

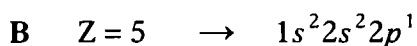
б) Електронни формули

Електронните формули се записват по следния начин: С цифра се означава електронният слой; с буква (*s*, *p*, *d*, *f*) - електронният подслой; с индекс горе вдясно над буквата - броят на електроните в подслоя. Например:

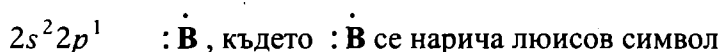


Електронната формула бива:

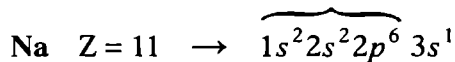
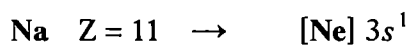
- пълна, когато отразява цялата конфигурация на даден атом. Например:



- непълна - изразява фрагмент от електронната конфигурация на даден атом. Например външната електронна конфигурация на В е



Приет е и друг съкратен запис на пълната електронна конфигурация на атома: в средна скоба се записва знакът на инертен газ, а след това се доизгражда конфигурацията на атома на дадения елемент. Например:

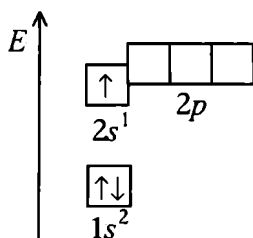


Тук неонът Ne изразява част от конфигурацията на натрия Na.

в) Енергетични диаграми

Енергетичните диаграми показват разпределението на електро-

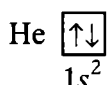
ните в слоеве, подслоеви и атомни орбитали, затова информацията е по-богата. Атомните орбитали са изразени с квантови клетки, а електроните - със стрелки, символизиращи спина на електрона. Например енергетичната диаграма на лития е следната (фиг. 18).



Фиг. 18. Енергетична диаграма на електронната обвивка на литиев атом

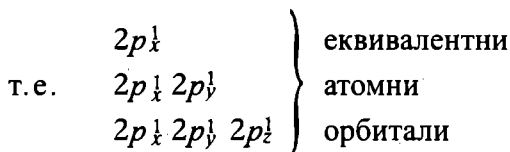
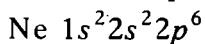
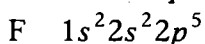
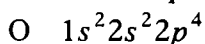
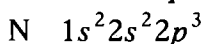
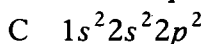
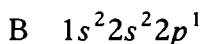
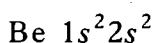
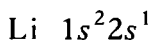
2. Строеж на електронната обвивка

Моделът на електронната обвивка на атома, който е изграден в съответствие с посочените правила, отговаря на основното състояние на атома - състояние, най-бедно на енергия. Изграждането на първи електронен слой (с най-ниска енергия) започва при атомите на химичния елемент водород H с един електрон в s -подслой, s -АО. Доизграждането на s -подслой завършва при хелий He. Атомите на двата елемента имат следната електронна конфигурация:

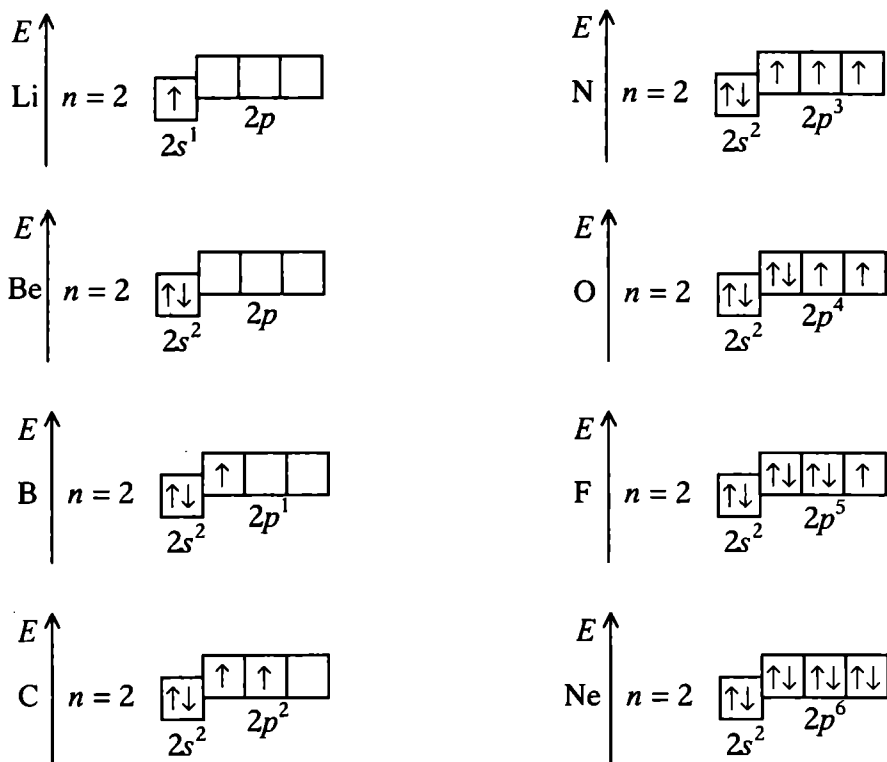


При He двата електрона са с противоположни спинове (Паули).

След първи електронен слой, съдържащ два електрона, започва изграждането на втори електронен слой. При Li новопостъпилият трети електрон заема $2s$ -подслой ($2s^1$). При атомите на следващите химични елементи се изграждат $2s$ - и $2p$ -подслой. То се извършва в съответствие с посочените правила. Например еквивалентните атомни орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ първоначално се запълват с по един електрон с паралелни спинове (Хунд), след което се образуват електронни двойки (Паули). Изграждането на втори електронен слой завършва при Ne с конфигурация $2s^2 2p^6$. Последователността в изграждането на втория електронен слой е следната:



Енергетичните диаграми на втория външен електронен слой на атомите на посочените елементи са (фиг. 19):



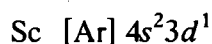
Фиг. 19. Изграждане на втори електронен слой

След втори електронен слой, съдържащ осем електрона, започва изграждането на трети електронен слой. От натрий Na ($3s^1$) до аргон Ar ($3s^2 3p^6$) последователно се запълват s - и p -подслой на трети слой. Спазват се същите закономерности посочени при втори слой.

При калий K ($Z = 19$) и калций Ca ($Z = 20$) се изгражда $4s$ -подслой, без да е изграден $3d$ -подслой. Електронната конфигурация на атомите на двата елемента е:



След конфигурация $4s^2$ (Ca) при скандий Sc ($Z = 21$) започва изграждането на $3d$ -подслой. Конфигурацията на скандий е:



Това е така, защото електроните заемат състоянията по възходящ ред на тяхната енергия (Клечковски).

d -подслой съдържа пет еквивалентни атомни орбитали. Запълването им с 10 електрона е в съответствие с правилата (Хунд, Паули). Отклоне-

ния се наблюдават при хрома Cr и медта Cu. При Cr вместо конфигурация $4s^2 3d^4$ се осъществява $4s^1 3d^5$, а при Cu вместо $4s^2 3d^9$ тя е $4s^1 3d^{10}$. И в двата случая се осъществява преход на електрон от $4s$ на $3d$. Изграждането на $3d$ -подслой завършва при цинк $Zn(3d^{10})$, след което се запълва $4p$ -подслой. Конфигурацията $4p^6$ се постига при криптон Kr. Последователността е:

$$4s < 3d < 4p$$

Изграждането на пети електронен слой започва при рубидий $Rb(5s^1)$. И тук между $5s$ - и $5p$ -подслой се изгражда $4d$. Конфигурация $4d^1$ се осъществява при итрий Y, а $4d^{10}$ се достига при кадмий Cd, след което се изгражда $5p$ -подслой до $5p^6$ при ксенон Xe. Последователността е:

$$5s < 4d < 5p$$

Изграждането на шести електронен слой започва при цезий $Cs(6s^1)$. След $La(Z = 57)$ с конфигурация $6s^2 5d^1$ се запълва $4f$ -подслой. Той съдържа седем еквивалентни атомни орбитали (14 електрона). След $4f$ - се изгражда $5d$ - и $6p$ -подслой. Последователността е:

$$6s < 5d^1 < 4f < 5d < 6p$$

Запълването на седми електронен слой започва при франций $Fr(7s^1)$. След актиний $Ac(Z = 89)$ започва изграждането на $5f$ -подслой при изградена конфигурация $7s^2 6d^1$ (Ac). Последователността е:

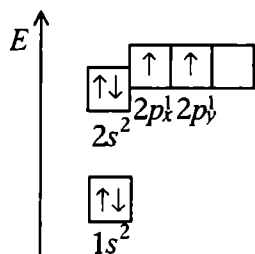
$$7s < 6d^1 < 5f < 6d$$

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

VI. Основно и възбудено състояние на атома

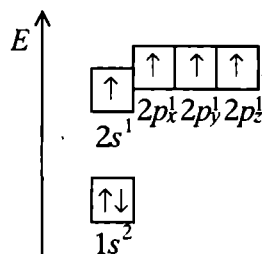
Моделът на електронната обвивка на атома (на електронната конфигурация), който е изграден по описаните правила, отговаря на основното състояние на атома. При поглъщане на енергия атомът може да премине във възбудено състояние. Всяко състояние може да се изрази по няколко начина. За въглерода те са:

а) Енергетични диаграми



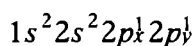
Фиг. 20. Енергетична диаграма на С-атом в основно състояние

$\xrightarrow{E}$

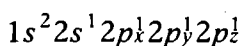


Фиг. 21. Енергетична диаграма на С-атом във възбудено състояние

б) Електронни формули



Електронна формула на
С-атом в основно състояние



Електронна формула на
С-атом във възбудено състояние

в) Люисови символи

Прието е външната електронна конфигурация да се изразява и с електронни формули - люисови символи.



Електронна формула на
С-атом в основно състояние
(люисов символ)



Електронна формула на
С-атом във възбудено състояние
(люисов символ)

VII. Видове външни електронни слоеве

1. Завършен външен електронен слой

Завършен външен електронен слой е този електронен слой, който съдържа максималния брой електрони определен по формулата $2n^2$. Такава конфигурация имат само атомите на химичните елементи He и Ne.

2. Незавършен външен електронен слой

Незавършен е външният електронен слой на атомите на всички останали химични елементи.

3. Устойчив външен електронен слой

Устойчив външен електронен слой имат атомите на инертните газове. При тях всички електрони във външния слой са сдвоени в електронни двойки - четири електронни двойки за Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и една за He, защото той има само един електронен слой.

4. Неустойчив външен електронен слой

Неустойчив външен електронен слой имат атомите на всички останали химични елементи. От тези видове външни електронни слоеве са възможни следните комбинации

- завършен и устойчив външен електронен слой имат атомите на химичните елементи He и Ne;

- устойчив и незавършен външен електронен слой имат атомите на останалите инертни газове Ar, Kr, Xe, Rn;

- неустойчив и незавършен външен електронен слой имат атомите на останалите химични елементи.

Внимание!

1. Пълна електронна конфигурация на атом може да се запише по два начина, показани чрез конфигурацията на скандий Sc($Z = 21$).

а) По нарастване енергията на състоянията

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1; \quad [\text{Ar}] 4s^2 3d^1$$

б) По слоеве

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2; \quad [\text{Ar}] 3d^1 4s^2$$

2. С особена устойчивост се отличават състоянията, при които еквивалентните атомни орбитали са заети напълно с единични електрони или с електронни двойки ($p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7, f^{14}$).

3. Посочената устойчивост на полузапълнените и запълнени подслое-ве влияе върху постепенното намаляване на атомния радиус r и нарастване на йонизационната енергия I

а) Отклонения в намаляване на атомния радиус r

$$r(\text{Be}) < r(\text{B}); \quad r(\text{N}) < r(\text{O})$$

$$r(s^2) < r(s^2 p^1); \quad r(s^2 p^3) < r(s^2 p^4)$$

б) Отклонения в увеличаване на йонизационната енергия I

$$I(\text{Be}) > I(\text{B}); \quad I(\text{N}) > I(\text{O})$$

$$I(s^2) > I(s^2 p^1); \quad I(s^2 p^3) > I(s^2 p^4)$$

ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА

КЛАСИЧЕСКА ФОРМУЛИРОВКА НА ПЕРИОДИЧНИЯ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Една от предпоставките за откриването на периодичния закон е натрупаният богат емпиричен материал. В началото на XIX век са били познати и изучени добре над 60 химични елементи и много от техните съединения.

1. Първи опити за класификация на химичните елементи - предпоставка за създаване на периодичния закон и периодичната система

Първи опити за класификация на химичните елементи са правени и преди Менделеев. Те представляват основни моменти от предисторията на периодичния закон и се свеждат до следното:

1. Дьоберайнер групирал сходните по свойства елементи в триади (Li, Na, Ka; Cl, Br, I; S, Se, Te). При тях атомното тегло на средния елемент е средно аритметично от атомните тегла на другите два елемента. Всъщност триадите представляват фрагменти от днешните групи.

2. Шанкуртуа подрежда елементите в спираловидна линия по възходящ ред на атомните им тегла. Последен в спиралата бил телурът - "телуров винт". Той забелязал, че елементите със сходни свойства застават един под друг, атомните им тегла се различават с 16 а.е. Например:

Na	$\begin{array}{r} 23 \\ + 16 \\ \hline \end{array}$	F	$\begin{array}{r} 19 \\ + 16 \\ \hline \end{array}$	O	$\begin{array}{r} 16 \\ + 16 \\ \hline \end{array}$
K	39	Cl	35	S	32

3. Нюлендс приложил идеята за всеобща хармония в природата. Подредил елементите по нарастване на атомното им тегло. Установил, че свойствата им се повтарят през осем - "закон за октавите" (аналогия с октавите в музиката).

Заслужават внимание и работите на други учени, но никой от тях не търсел връзка между теглото на елементите (атомната маса) и техните свойства.

II. Делото на Менделеев. Класическа формулировка на периодичния закон и периодичната система

1. Периодичен закон - определение

Първи, който разрешил този въпрос, е руският учен Дмитрий Иванович Менделеев. За всеки химичен елемент той оформил работни картони с данни за атомното му тегло, валентността и характерните му съединения - водородни, оксиди, основи, киселини. Подредил елементите по нарастване на атомните им "тегла". Така те образували един естествен ред на химичните елементи. В него всеки химичен елемент има определен атомен номер (схема 2).

Химични елементи	H ...	F ...	Na ...	Cl ...	Br
<i>Ar</i> атомно "тегло"	1	19	23	35,5	80
Атомен номер	1	9	11	17	35

Схема 2. Естествен ред на химичните елементи (фрагмент)

Съпоставяйки свойствата им, Менделеев забелязал, че през определен брой химични елементи се повтарят елементи със сходни свойства. Това явление нарекъл периодичност (схема 3).

Атомен номер	9	17	35	53	85
Химичен елемент	F	Cl	Br	I	At
Брой елементи, през които се повтарят елементи със сходни свойства	8	18	18	32	

Схема 3. Периодично, скокообразно изменение в свойствата на елементите

През определен брой химични елементи (8, 18, 18, 32) се повтарят елементи със сходни свойства (F, Cl, Br, I, At).

Така през 1869 г. той открива периодичния закон и предлага следната формулировка:

Свойствата на химичните елементи, а също така и свойствата на техните прости вещества и химични съединения се намират в периодична зависимост от атомната им маса (тогава атомно тегло).

При откриването на периодичния закон Д. И. Менделеев се ръководи единствено само от посочените по-горе принципи: принципа за постоянно нарастване на атомната маса и принципа за периодичното повтаряне на химически подобните елементи. Той подредил елементите със сходни

свойства един под друг, при което се оформили вертикални и хоризонтални редове. Те дават и облика на днешната периодична система (схема 4).

Атомен номер	9 ...	17 ...	35 ...	53 ...	85
Химичен елемент	F	Cl	Br	I	At

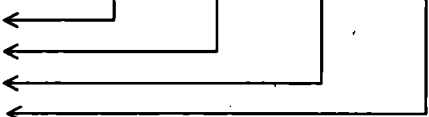


Схема 4. Елементи със сходни свойства се подреждат един под друг

За да спази периодичността и подобие в свойствата на химичните елементи и техните съединения, на три места, Менделеев поставил химични елементи с по-голяма атомна маса пред химични елементи с по-малка атомна маса: Ag пред K, Co пред Ni, Te пред I. С така формулирания закон ученият не можел да обясни "нарушенията" в периодичната система, но вярвал, че науката ще даде съответния отговор.

В последствие той използвал творчески периодичния закон и периодичната система като средство за научно прогнозиране свойствата на неоткритите дотогава химични елементи екабор, екаалуминий и екасилиций (ека - първи след). Това са днешните елементи Ga, Sc, Ge. Те били открити в края на XIX век и потвърдили прогнозите на Менделеев. Откриването им потвърждава периодичния закон и триумфа на периодичната система.

И днес всеки новооткрит химичен елемент продължава естествения ред на химичните елементи и намира съответното място в периодичната система, попълвайки незаета клетка.

2. Структура на периодичната система

И така, заемайки определено място в естествения ред, обединени в периоди и групи (хоризонтални и вертикални редове), химичните елементи образуват периодичната система. Засега периодичната система има 8 групи и 7 периода.

а) Периоди

Периодът е хоризонтален ред от химични елементи, чиито свойства се изменят постепенно. Първият период обхваща химичните елементи H и He. Всеки от останалите периоди започва с алкален метал и завършва с инертен газ. Седми период е незавършен. Периодите са малки и големи. Малките периоди се състоят от един хоризонтален ред (1, 2 и 3

период). Те обхващат по 8 елемента с изключение на първи период - два елемента.

Големите периоди се състоят от 2 или 3 (с лантаноидите и актиноидите) хоризонтални реда. Те обхващат 18 или 32 химични елемента. Големи периоди са: 4-ти (18 химични елемента), 5-ти (18 химични елемента), 6-ти (32 химични елемента). 7-ми е незавършен. В отделни редове са изнесени лантаноидите и актиноидите. Тъй като те притежават много близки свойства с La и Ac в тримерното пространство би трябвало да се разположат зад тях. В двумерното пространство на Менделеевата система те са изнесени в два отделни реда.

б) Групи

Вертикалните редове от подобни химични елементи образуват групи на брой 8. Всяка група се състои от две подгрупи: главна подгрупа или А-група и вторична подгрупа или Б-група. Общият им брой е 16 - 8 главни и 8 вторични. Например Li, Na, K, Rb Cs образуват I А-група, а Cu, Ag, Au - I Б-група.

Главните подгрупи включват химични елементи както от големите така и от малките периоди. Всяка А-група съдържа 5-6 химични елемента. Б-групите обхващат елементи само от големите периоди. Всяка Б-група съдържа 3-4 химични елемента. Само VIII Б-група има 9 химични елементи, групирани в три триади.

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

III Б-група би трябвало да включва всички *f*-елементи като подобни на La и Ac (лантаноиди, актиноиди), но те се изучават отделно.

С развитието на химията броят на елементите в подгрупите се увеличава.

Все още мястото на H в периодичната система не е уточнено. Той може да бъде поставен в VII А-група, защото е елемент с неметален химичен характер, с отрицателна степен на окисление (-1) и просто вещество - газ, с двуатомна молекула (H₂) и ковалентна неполярна връзка или в I А-група, защото по някои свойства наподобява алкалните метали - изгражда *s*-подслой с един валентен електрон, положителна степен на окисление (+1), солеобразни хидриди.

СТРОЕЖ НА АТОМА И ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И СИСТЕМА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

I. Периодичен закон в светлината на теорията за строежа на атома

С развитието на химията и утвърждаване на теорията за строежа на атома се установява, че най-важна характеристика за атомите на даден химичен елемент е не тяхната атомна маса, а броят на протоните в ядрата им, техният ядрен заряд.

Броят на протоните в атомното ядро определя поредния номер (Z) на химичния елемент в периодичната система и атомния му номер в естествения ред на химичните елементи.

Броят на p^+ = пореден номер Z = атомен номер

Въз основа на това Мозли дава следната формулировка на периодичния закон:

Свойствата на химичните елементи, а също така и свойствата на техните прости вещества и химичните съединения, се намират в периодична зависимост от поредния им номер.

Така принципът за постоянно нарастване на атомната маса се заменя с принципа за постоянно нарастване на броя на протоните. Броят на протоните е постоянно нарастваща променлива величина, а свойствата на елементите са функция от нея. Тази функционална зависимост е периодична.

С това се обяснява и мястото на Ag, Co и Te в периодичната система и в естествения ред на елементите.

II. Структура на периодичната система от теоретичните позиции за строежа на атома

1. Периоди в периодичната система и строеж на електронната обвивка на атома

I период

Първи период обхваща само два химични елемента - H и He. При тях става изграждането на първи електронен слой, съдържащ s -подслой - една атомна орбитала с два електрона.



II период

Втори период обхваща осем химични елемента. Той започва с алкалния метал литий $\text{Li}(Z = 3)$, който има конфигурация $2s^1$ и завършва с химичния елемент неон $\text{Ne}(Z = 10)$ с конфигурация $2s^2 2p^6$, т.е. от литий до

неон последователно се изграждат $2s$ - и $2p$ -подслои. Двата подслоя съдържат четири атомни орбитали, които се запълват с осем електрона, затова и химичните елементи във втори период са осем.

III период

Трети период също обхваща 8 химични елемента. Изграждането на електронната конфигурация $3s^1$ започва при Na ($Z = 11$), затова той е първият елемент (алкален метал) от трети период. И тук както при втори период последователно се изграждат $3s$ - и $3p$ -подслои. Трети период завършва с Ar ($Z = 18$) и външна електронна конфигурация $3s^2 3p^6$.

По този начин всеки от елементите от трети период има свой аналог във втори период - аналогичен строеж на външния електронен слой на техните атоми.

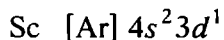
IV период

При K ($Z = 19$), конфигурация $4s^1$, започва изграждането на четвърти електронен слой, съответно - четвърти период, без да е изграден $3d$ -подслой.

Елементите K ($Z = 19$) и Ca ($Z = 20$) имат следната електронна конфигурация:



Те са първите елементи от четвърти период. След конфигурация $4s^2$ (Ca) при скандий Sc ($Z = 21$) започва изграждането на $3d$ -подслой. Конфигурацията на скандия е



Така от Sc ($3d^1$) до Zn ($3d^{10}$) се изгражда d -подслой на трети електронен слой. Тъй като d -подслой съдържа пет еквивалентни атомни орбитали, които се запълват с 10 електрона, то и d -елементите са 10. Те образуват първи хоризонтален ред от d -елементи и първи хоризонтален ред на четвърти период (изкл. Cu и Zn). След цинк ($3d^{10}$) се запълва $4p$ -подслой. Конфигурацията $4p^6$ се постига при криптон Kr - последен елемент от четвърти период. Затова IV период обхваща 18 елемента.

$3d$ -елементите от четвърти период нямат електронни аналози в I, II и III период, затова те са първите елементи от вторичните подгрупи.

V период

Пети период започва с рубидий Rb ($5s^1$), който е алкален метал и завършва с химичния елемент ксенон Xe ($5p^6$). И тук между $5s$ - и $5p$ - се изгражда $4d$ -подслой, затова и пети период обхваща 18 химични елемента.

Елементите, при които се изгражда $4d$ -подслой образуват втори хоризонтален ред от d -елементи и първи хоризонтален ред на пети период (изкл. Ag и Cd). Те са електронни аналози на d -елементите от четвърти период, затова образуват вторичните подгрупи.

Обобщената конфигурация за IV и V период, която отразява запълването на състоянията по възходящ ред на тяхната енергия е

$$ns^{1\div 2} (n-1)d^{1\div 10} np^{1\div 6}, \quad \text{където } n = 4 \text{ или } 5$$

VI период

Шести период започва с цезий $\text{Cs}(6s^1)$ - алкален метал. След La ($Z = 57$) с конфигурация $6s^2 5d^1$ започва изграждането на $4f$ -подслой, който съдържа седем еквивалентни атомни орбитали. Следват 14 елемента, наречени лантаноиди, които увеличават броя на химичните елементи в шести период. Те са изнесени в отделен ред, защото практически не може да се нанесат в една клетка с La и защото не са електронни аналози на La. Те са електронни аналози помежду си. След $4f^{14}$ се изгражда $5d$ - и $6p$ -подслой, затова шести период обхваща 32 химични елемента.

За VI период обобщената конфигурация, която отразява последователността в изграждането на състоянието е

$$6s^{1\div 2} 5d^{1\div 10} 4f^{1\div 14} 5d^{1\div 10} 6p^{1\div 6}$$

VII период

Седми период започва с франций $\text{Fr}(7s^1)$. След Ac ($Z = 89$) и конфигурация $7s^2 6d^1$ започва изграждането на $4f$ -подслой. Следват 14 химични елементи, наречени актиноиди. По същите причини те са изнесени в друг хоризонтален ред и са електронни аналози на лантаноидите.

От разгледания дотук строеж на атома следва, **че периодът е хоризонтален ред (един или два) от химични елементи, чиито атоми съдържат еднакъв брой електронни слоеве. Номерът на периода се определя от броя на електронните слоеве (фиг. 22).**



Фиг. 22. Схема на хлорен атом

Всеки период започва с s -елемент (алкален метал), с конфигурация ns^1 и завършва с p -елемент (инертен газ), който има устойчива външна електронна конфигурация октет - $:\ddot{E}: (ns^2 np^6)$. Изключение прави хелий с конфигурация $1s^2$ ($:\text{He}$).

В малките периоди (I, II, III) се изгражда само външният електронен слой. В IV и V период между s - и p -подслой се изгражда d -подслой. $4f$ -подслой се изгражда в VI период след лантан La, а $5f$ -подслой се изгражда в VII период след актиний Ac.

Атомите на два съседни елемента се различават с по един протон в атомното ядро и с по един електрон в електронната обвивка.

Максималният брой електронни слоеве в атомите на някои химични елементи е 7, толкова са и периодите в периодичната система. Следователно **слоестото (периодично) изграждане на електронната обвивка на атомите обуславя периодите в периодичната система.**

2. Групи в периодичната система и строежа на атома

Групата е вертикален ред от химични елементи, чиито атоми са електронни аналози по външните два електронни слоя, изключение - първите елементи от А-групите. Броят на групите е 8, толкова е и максималният брой електрони във външния електронен слой на атомите.

Всяка група се състои от две подгрупи: главна подгрупа или А-група и вторична подгрупа или Б-група.

А-групи

Главните подгрупи (А-групи) обхващат елементи от малките и големите периоди. Те са s - и p -елементи. I и II А-групи включват само s -елементи. Останалите А-групи обхващат p -елементи. Всяка А-група обхваща от 5 до 6 химични елементи.

Атомите на химичните елементи от А-групите имат устойчиви вътрешни електронни слоеве с 2, 8, 18, 32 електрона, някои от които са завършени, и еднакъв брой електрони във външния електронен слой (виж табл. 6).

Обобщената електронна конфигурация на външните два слоя на атомите на елементите от I А-група е

$$(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1$$

Изключение прави само първият елемент от подгрупата.

Група	Химичен елемент	Период	Разпределение на електроните по слоеве					
I A	Li	II	2	1				
	Na	III	2	8	1			
	K	IV	2	8	8	1		
	Rb	V	2	8	18	8	1	
	Cs	VI	2	8	18	18	8	1
VII A	F	II	2	7				
	Cl	III	2	8	7			
	Br	IV	2	8	18	7		
	I	V	2	8	18	18	7	
	At	VI	2	8	18	32	18	7

Таблица. 6. Електронна конфигурация на атомите на елементите от I A и VII A-групи

Посочените закономерности на I A-група са валидни за всички A-групи. Това може да се покаже и със следния фрагмент от периодичната система (табл. 7).

Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$

Таблица. 7. Фрагмент от периодичната система

Номерът на A-групата се определя от броя на електроните във външния електронен слой на атомите. Например VII A-група обхваща елементите F, Cl, Br, I, At. Техните атоми имат по 7 електрона във външния си електронен слой.

При главните групи валентните електрони се намират само във външния електронен слой. Висшата степен на окисление (висша валентност) съвпада с броя на електроните във външния електронен слой и с номера на групата.

s-елементите са с метален химичен характер (I и II A-групи). Имат един или два електрона във външния електронен слой и са добри редуктори.

p-елементите са предимно с неметален химичен характер (от IV до VII А-групи). Те имат от 4 до 7 електрона във външния електронен слой. Повечето *p*-елементи са добри окислители.

Б-групи

Вторичните подгрупи (Б-групи) обхващат само *d*-елементи от големите периоди, защото в малките периоди те нямат електронни аналози. Всяка Б-група обхваща от 3 до 4 химични елемента. Единствено VIII Б-група обхваща 9 химични елемента, групирани в три триади.

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Б-групите са на брой 8. Атомите на елементите от една Б-група са електронни аналози помежду си (последните два електронни слоя). Например атомите на елементите от II Б-група имат следната аналогична електронна конфигурация:

$$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2, \quad \text{където } n=4, n=5, n=6$$

Номерът на Б-групата обикновено съвпада с висшата степен на окисление на елемента. На практика номерът на Б-групата е равен на сбора от *s*-електроните на външния електронен слой и *d*-електроните от предпоследния слой. Например манган Mn е от VII Б-група и висшата му степен на окисление е +7 ($4s^2 3d^5$).

Валентните електрони се намират в последните два електронни слоя. По малкия брой електрони (2) във външния слой те приличат на *s*-елементите с метален химичен характер, а по променливата си степен на окисление (променлива валентност) те са сходни с *p*-елементите. Затова те са елементи с двойствен химичен характер (преходни метали).

Изложеното дотук ни дава основание да направим следните две заключения:

1. Подобие то в свойствата на химичните елементи и техните съединения се обуславя от аналогичния строеж на външните два електронни слоя на атомите им.

2. Периодичното изменение на свойствата на химичните елементи и техните съединения се определя от периодичното повторение на сходни електронни конфигурации на техните атоми и слоестото изграждане на електронната обвивка на атомите им.

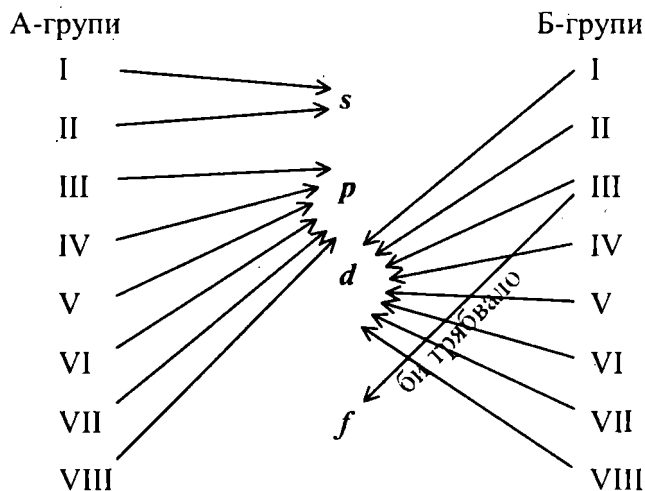
Освен класическата форма на периодичната система, предложена от Менделеев, известни са и други форми на периодичната система. Една от тях е дългопериодичната. Чрез нея добре се показва връзката между

електронната структура и свойствата на химичните елементи. Тя е оформена в 4 блока, в които са разположени s -, p -, d - и f -елементите (виж приложението).

III. Характер и свойства на елементите в зависимост от строежа на техните атоми и мястото им в периодичната система

Мястото на елементите в периодичната система е в зависимост от строежа на техните атоми. Той определя характера на елементите и техните свойства. Обобщени, тези зависимости имат следния вид:

1. Връзка между изграждане на подслоеве на атомите на химичните елементи и групите в периодичната система (фиг. 23).



Фиг. 23. Зависимост между подгрупи и подслоеве

2. Връзка между изграждане на подслоеве и химичния характер на елементите

Химичният характер на елементите се обуславя от строежа на атома и зависи както от броя на електроните в последния електронен слой така и от изграждащия се подслой s -, p -, d -, f -. Обобщената зависимост е: (схема 5).

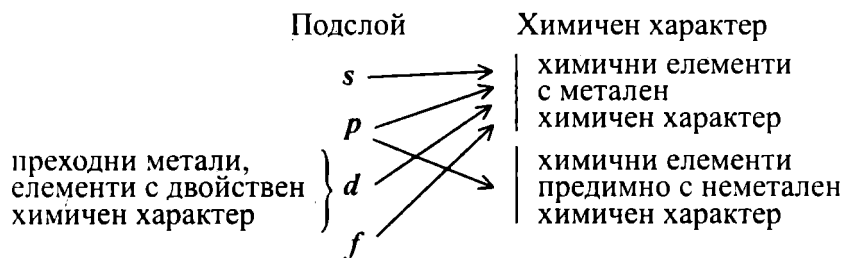


Схема 5. Зависимост между химичния характер на елемента и изграждащия се подслой

3. Химични елементи в зависимост от диагонала В - At



Схема 6. Зависимост между химичния характер на елемента и мястото му в периодичната система

По диагонала В - At са елементи със слабо изразен метален или слабо изразен неметален химичен характер. Според някои автори те са с двойствен характер.

4. Валентност на химичните елементи от главните подгрупи спрямо кислорода и водорода

Висшата валентност на елементите от А-групите спрямо кислорода съвпада с номера на групата, а спрямо водорода тя расте от първа до четвърта, след което намалява до първа (табл. 8).

Групи	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Висша валентност спрямо кислорода	1	2	3	4	5	6	7	8
Валентност спрямо водорода	1	2	3	4	3	2	1	

Таблица 8. Валентност спрямо кислород (висша) и водород

5. Елементите от главните и вторичните подгрупи на всяка група проявяват химично подобие предимно във висшата си степен на окисление. Например VII А-група и VII Б-група - Mn, Cl (табл. 9).

Химичен елемент	Оксиди	Оксокиселини	Соли
Cl	Cl ₂ O ₇	HClO ₄	KClO ₄
Mn	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄	KMnO ₄

Таблица. 9. Химично подобие между А- и Б-групи във висша степен на окисление

6. Връзка между химичен характер на елемента, неговия оксид и хидроксид или оксокиселина



Схема 7. Генетична връзка между химичен елемент и неговите съединения

7. Изменение на химичния характер на елементите и техните съединения в малките периоди

В малките периоди, с увеличаване на поредния номер на елементите и тяхната електроотрицателност, металният химичен характер на елементите намалява, а неметалният се засилва. Следователно редукционната им способност намалява, а се засилва окислителната способност. В съответствие с това, основният химичен характер на техните оксиди и хидроксиди намалява, преминава в амфотерен. След това киселинният химичен характер на оксидите и оксокиселините се засилва. Например:

III период

а) Оксиди

Na_2O , MgO
основен

Al_2O_3
амфотерен

SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7
киселинен

б) Хидроксиди и оксокиселини

NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$
основен

$\text{Al}(\text{OH})_3$
амфотерен

H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4
киселинен

8. Изменение на химичния характер на елементите и техните съединения в А-групите.

В А-групите с увеличаване на поредния номер на елементите и намаляване на тяхната електроотрицателност, металният химичен характер на елементите се засилва, а неметалният отслабва. Следователно редукионната им способност се засилва, а окислителната отслабва. В съответствие с това, киселинният химичен характер на оксидите и оксокиселините намалява, преминава в амфотерен. След това основният химичен характер на оксидите и хидроксидите се засилва. Например:

III А-група

а) Оксиди

B_2O_3
киселинен

Al_2O_3 , Ga_2O_3
амфотерен

Tl_2O_3
основен

б) Оксокиселини и хидроксиди

H_3BO_3
киселинен

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$
амфотерен

$\text{In}(\text{OH})_3$
основен

IV. Основни физични характеристики на атомите. Атомни свойства.

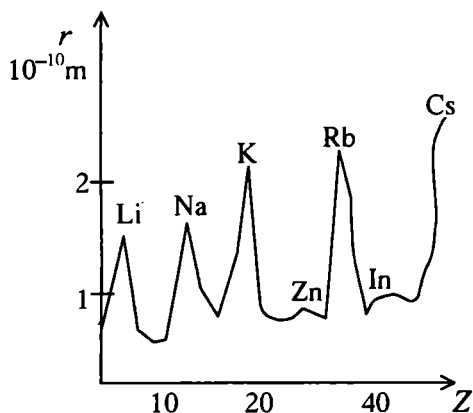
Периодичното изменение на свойствата на химичните елементи и техните съединения се обуславя от периодичното изменение на основните характеристики на атомите им.

1. Атомни и йонни радиуси

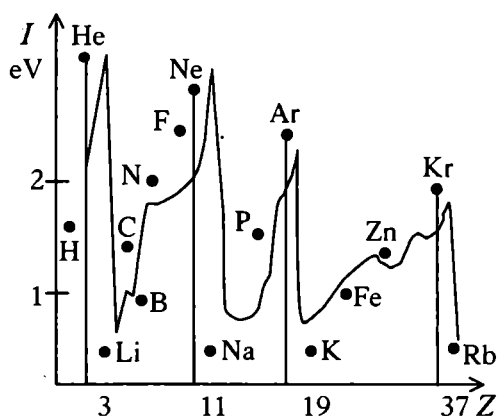
Прието е атомният радиус да се дефинира чрез разстоянието от атомното ядро на атома до най-отдалечения от него максимум на електронната плътност на даден атом в свободно състояние. Границите на електронната обвивка на атомите не са точно определени. На практика **атомният радиус е равен на половината от междудреното разстояние между еднаквите атоми в простите вещества (молекули или кристали).**

В рамките на един период положителният заряд в ядрото на атомите нараства, атомният радиус най-общо намалява, защото се увеличават положителните и отрицателните заряди, респективно се увеличават силите на привличане, при равен брой електронни слоеве. Едновременно с това нараства и окислителната способност на елементите. Във всеки период с най-голям атомен радиус са атомите на алкалните елементи, а с най-малък - атомите на халогенните елементи, изключение - инертните газове. Налице е периодично изменение на атомните радиуси (фиг. 24).

В рамките на една А-група, с нарастване на поредния номер на елемента, атомните радиуси на атомите на химичните елементи се увеличават, защото се увеличават както положителните и отрицателните заряди, така и броят на електронните слоеве.



Фиг. 24. Зависимост на атомния радиус от поредния номер на елемента



Фиг. 25. Зависимост на йонизационната енергия от поредния номер на елемента

Успоредно с това нараства и редукионната способност на елементите.

Йоните на химичните елементи се характеризират с йонни радиуси. **Положителните йони имат по-малки йонни радиуси от съответните атоми**, защото при химичните реакции атомите преминават в положителни йони чрез отдаване на електрони. **Отрицателните йони имат по-големи йонни радиуси от съответните атоми**, защото при взаимодействие те приемат електрони.

2. Йонизационна енергия (I), електронно сродство (F), електроотрицателност (χ)

В пряка зависимост от ядрения заряд и атомния радиус са величините йонизационна енергия, електронно сродство и електроотрицателност.

а) **Йонизационна енергия (I)** - това е енергията, необходима за отнемане на един електрон от електронната обвивка на изолиран атом в основно състояние при температура на абсолютната нула. Тя е мярка за редукионната способност на атома, мярка за лекотата, с която един атом отдава електрон. Това е енергията на процеса:



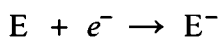
Йонизационната енергия се измерва в електронволти (eV).

Най общо в рамките на един период, с нарастване на поредния номер на елемента, йонизационната енергия расте, а редукионната способност намалява. Следователно с най-ниска стойност на I са атомите на алкалните елементи, а с най-висока – инертните газове (елементи).

В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елемента, йонизационната енергия намалява.

Посочихме, че йонизационната енергия се изменя в зависимост от поредния номер. С увеличаване на поредния номер на елементите йонизационната енергия се изменя периодически (фиг. 25).

б) **Електронно сродство (F)** - това е енергията, която се отделя при присъединяването на един електрон към електронната обвивка на изолиран атом в основно състояние при температура на абсолютната нула. То е мярка за окислителната способност на атомите, мярка за лекотата, с която атомът приема електрон. Това е енергията на процеса:



Електронното сродство също се измерва в електронволти (eV).

В рамките на един период, с намаляване на атомния радиус, електронното сродство се увеличава, т.е. увеличава се окислителната способност на атомите на елементите.

В А-групите, с увеличаване на атомния радиус, електронното сродство намалява, следователно намалява окислителната способност на атомите на химичните елементи.

Взаимодействието между елемент с малка стойност на I и елемент с голяма стойност на F протича енергично, а продуктът е с йонна химична връзка. Например NaCl.

Елементи с малка I и малко F имат метален химичен характер (Na, K). Елементи с голяма I и голямо F имат неметален химичен характер (F, O).

в) **Електроотрицателност (χ)** - количествена мярка за силата, с която атомът на един химичен елемент притегля към ядрото си об-

щата електронна двойка, свързваща го с атома на друг химичен елемент в химични съединения с ковалентна полярна химична връзка. Електроотрицателността зависи от I и F .

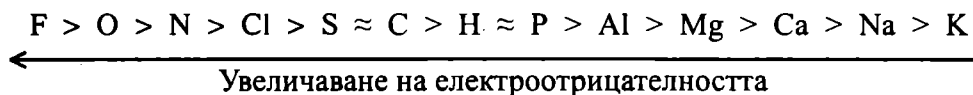
Според Маликен тя е средно аритметично от тях, т.е.

$$\chi = \frac{I + F}{2}$$

Има няколко скали за електроотрицателността. Една от тях е скалата на Полинг.

По периоди най-общо електроотрицателността расте, а по групи - намалява. Най-електроотрицателен химичен елемент е F , а с най-малка стойност на χ (най-положителен) - е Cs .

По своята електроотрицателност елементите се подреждат в следния ред:



Периодичното изменение на посочените величини - атомни и йонни радиуси, йонизационна енергия, електронно сродство и електроотрицателност е закономерно при химичните елементи от главните подгрупи. Във вторичните подгрупи (d -елементите), както и при f -елементи, това изменение се нарушава. Една от причините за това нарушение при f -елементите е големият брой електрони в атомите им.

Периодичният закон има огромно значение за химията като наука. Той служи като средство за прогнозиране свойствата на химичните елементи и техните съединения. В същност този закон е още едно доказателство за единството и многообразието в материалния свят, за движението на материята.

Внимание!

1. Изграждането и повторението на аналогични структури в електронната обвивка на атомите, което обуславя периодичността, е валидно предимно за А-групите. На много места при Б-групите то е нарушено;

2. При церий $Ce(Z = 58)$, който е първият f -елемент, вместо конфигурация $6s^2 5d^1 4f^1$ се оформя $6s^2 5d^0 4f^2$, т.е. извършва се преход на електрон от $5d$ -подслой на $4f$ -подслой.

ХИМИЧНИ ВРЪЗКИ

Познати са 112 химични елементи и над 5 милиона вещества. Това разнообразие се дължи на способността на частиците на химичните елементи (атоми и йони) да се свързват помежду си. **Връзките между частиците на химичните елементи (атоми и йони) в простите вещества и в химичните съединения се наричат химични връзки.**

В исторически аспект идеите за природата на химичната връзка и силите на привличане са различни. Берцелиус ги отъждествява с електростатичното привличане между градивните частици, а Бертоле - с гравитационните. Класическата атомно-молекулна теория ги нарича най-общо афинитетни.

В началото на XX век за изясняване природата на химичната връзка са предложени две теории:

1. На Люис - за ковалентната химична връзка (електрохимична теория).
2. На Косел - за йонната химична връзка.

Съвременните теории за химичната връзка се основават на съвременните представи за строежа на атома (квантово-механичен модел).

Атомите образуват химични връзки с валентните си електрони. При някои атоми валентните електрони се намират само във външния електронен слой, а при други - и в предпоследния електронен слой.

Причината за свързването на атомите е преминаването им в по устойчиво енергетично състояние. То се реализира главно по два начина:

1. При взаимодействие атомите на химичните елементи се стремят да придобият устойчива външна електронна конфигурация на инертен газ. Тя се придобива в резултат на химична връзка.

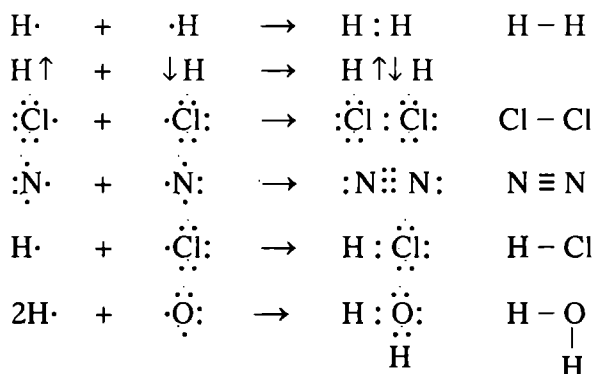
2. Образуването на химична връзка е екзотермичен процес. Общата енергия на свързаните атоми е по-малка в сравнение със сумата от енергиите на съответните атоми в свободно състояние. Така получената система (молекула, кристал) е по-бедна на енергия от изходните атоми, следователно е по-стабилна.

Познати са три основни типа химични връзки: ковалентна, йонна, метална.

КОВАЛЕНТНА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

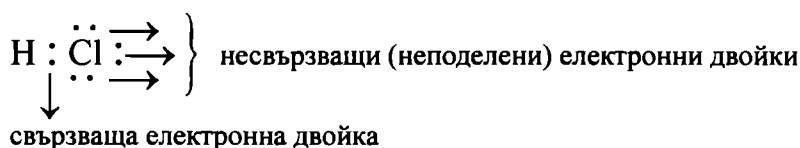
I. Същност на ковалентната химична връзка - класически представи

Според теорията на Люис (електрохимична теория) ковалентната химична връзка се осъществява между атоми на елементи предимно с неметален химичен характер, които имат еднакви или близки стойности на електроотрицателността, посредством общи (свързващи) електронни двойки. Свързващите електронни двойки могат да бъдат една или няколко. Те се образуват от единичните, несдвоени електрони на взаимодействащите атоми. Това са валентните електрони обикновено от най-външния електронен слой. За да образуват ковалентна химична връзка, електроните на двата взаимодействащи атома трябва да бъдат с противоположни спинове.



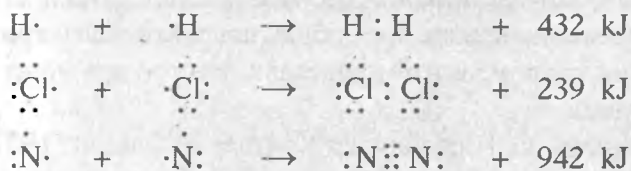
Общата (свързваща) електронна двойка принадлежи и на двата атома. Тя най-често се намира в пространството между двете ядра.

Електронните двойки, които не участват в образуване на химична връзка, се наричат несвързващи (неподелени).

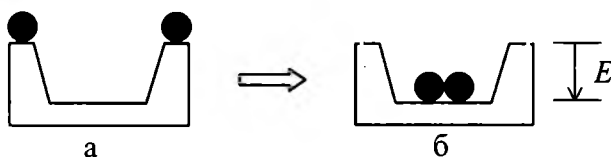


Чрез ковалентната химична връзка атомите придобиват устойчива външна електронна конфигурация на следващия ги в периодичната система инертен газ. В случая H придобива устойчива външна електронна конфигурация на He, N на Ne, а Cl на Ar.

Образуването на ковалентна химична връзка е екзотермичен процес, затова получената молекула е по-стабилна от изходните атоми.



Намалението на енергията при образуване на молекула водород може да се представи моделно (фиг. 26).



Фиг. 26. Изменение на енергията на свързаните атоми в молекула водород
 а) Енергия на атомите в свободно състояние
 б) Енергия на атомите в свързано състояние

Формулите на молекулите, в които са отразени свързващите и несвързващите електронни двойки се наричат електронни формули (люисови символи). Те отразяват електронния строеж на молекулата.

На една свързваща електронна двойка отговаря една валентна връзка (химична връзка), която се означава с валентна черта в съответната структурна формула. Следователно на една молекула съответстват три формули: молекулна, електронна, структурна.

Молекулна формула	Електронна формула	Структурна формула
H_2	$\text{H} : \text{H}$	$\text{H} - \text{H}$
N_2	$:\text{N} :: \text{N}:$	$\text{N} \equiv \text{N}$
HCl	$\text{H} : \ddot{\text{Cl}}:$	$\text{H} - \text{Cl}$

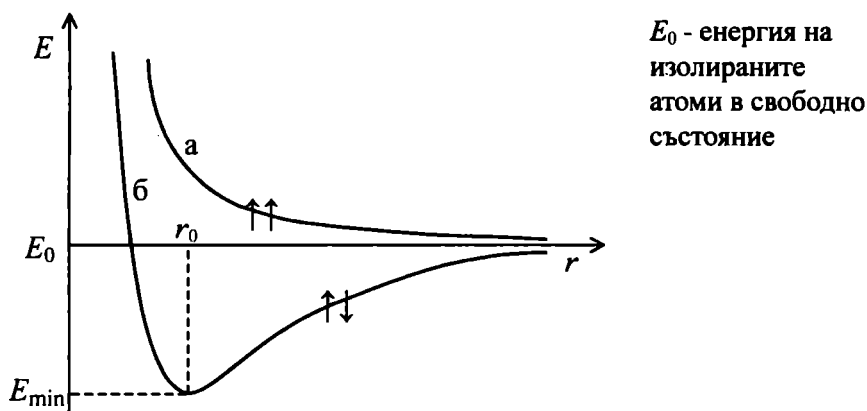
II. Същност на ковалентната химична връзка - съвременни представи

На съвременно ниво за моделиране на ковалентната химична връзка са предложени два метода: метод на валентните връзки (МВВ) и метод на молекулните орбитали (ММО).

1. Метод на валентните връзки (МВВ)

Методът на валентните връзки приема класическите представи за образуване на ковалентна химична връзка чрез обща, свързваща електронна двойка, но се основава на съвременните представи за строежа на атома (квантово-механичен модел).

Въз основа на уравнението на Шрьодингер Хайтлер и Лондон (1927 г.) предлагат първите приблизителни изчисления за образуване на химична връзка в молекула водород, т.е. дават приблизително описание на квантово-механичния строеж на тази молекула. Тя е най-простата система, която се състои от две ядра и два електрона. Изменението на потенциалната енергия на тази система с намаляване на междуядреното разстояние между двата Н-атома е отразена графично (фиг. 27).



Фиг. 27. Изменение на енергията на свързаните атоми в молекула водород

От графиката се вижда, че с намаляване на междуядреното разстояние се получават следните два резултата:

Първо: При атоми с паралелни спинове на валентните електрони енергията на системата непрекъснато се увеличава. Следователно химична връзка не се образува (крива а).

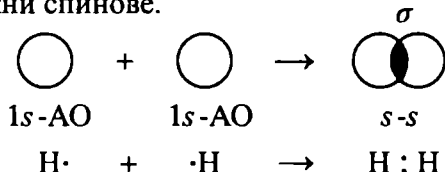
Второ: При атоми с противоположни спинове на валентните електрони енергията на системата първоначално намалява. При $r = r_0 = 0,74 \text{ \AA}$ (равновесно разстояние) системата притежава минимум енергия. Следо-

вателно това е най-благоприятното и най-устойчиво състояние за образуване на химична връзка в молекула H_2 (крива б). При още по малко междудуядрено разстояние енергията рязко се увеличава.

а) Видове връзки в зависимост от пространственото припокриване на изходните атомни орбитали

• σ -връзка

Химичната връзка в молекула водород е σ -връзка. Тя се образува в резултат на припокриване на $1s$ -АО на двата H-атома, заети с по 1 електрон с противоположни спинове.

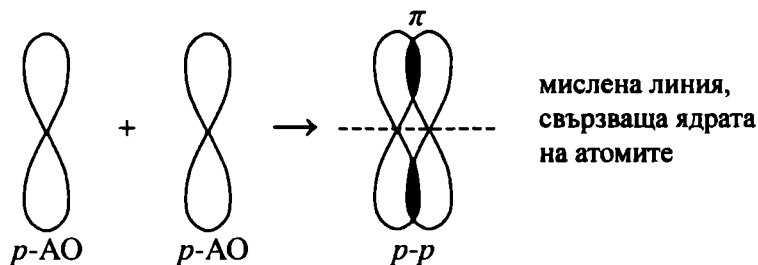


σ -връзката лежи на мислената линия, свързваща ядрата на двата атома (междудуядрена ос). На нея се припокриват изходните атомни орбитали и съответните им електронни облаци.

На припокриването на АО съответства повишена електронна плътност между двете ядра, а междудуядреното разстояние е по-малко от два пъти атомния радиус на двата H-атома. Тази връзка е локализирана, двуцентрова (обслужва две атомни ядра), здрава. Образуваната система (молекула водород) е стабилна.

• π -връзка

π -връзката се образува чрез припокриване на изходните АО и съответните им електронни облаци над и под мислена линия (междудуядрена ос).

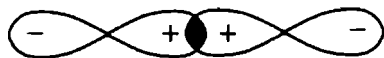


π -връзка се образува само при наличие на σ -връзка.

Всъщност при образуване на химична връзка се припокриват само електронните облаци, а връзките се моделират чрез атомните орбитали.

Възможни са следните два варианта:

Първо. Симетрично припокриване. При него изходните атомни орбитали се припокриват с едноименните знаци - (фиг. 28). Симетричното припокриване води до образуване на химична връзка.



Фиг. 28. Симетрично припокриване на АО

Второ. Асиметрично припокриване. При него изходните атомни орбитали се припокриват с разноименните си знаци - (фиг. 29). При асиметричното припокриване химична връзка не се образува.



Фиг. 29. Асиметрично припокриване на АО

б) Хибридизация

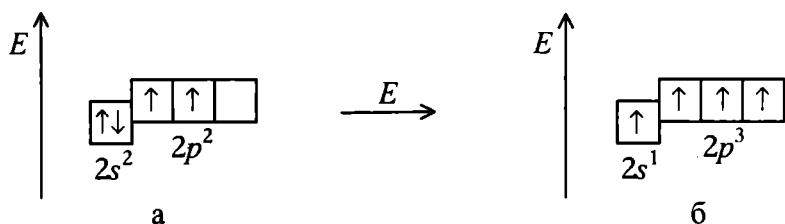
- необходимост от въвеждането ѝ

Предложените от МВВ модели на σ и π -връзки не съответстват на някои експериментални данни. Чрез тези връзки не може да се обяснят най-малко следните два факта.

Първо. Как от изходни енергетично неравностойни АО се образуват равностойни химични връзки.

Второ. Как от изходни АО с пространствена ориентация под определен ъгъл се образуват химични връзки с друг валентен ъгъл.

Например валентните възможности на въглеродния атом в двете състояния - основно и възбудено, са следните (фиг. 30).



Фиг. 30. Енергетична диаграма на въглероден атом в а - основно и б - възбудено състояние

В основно състояние въглеродът има два единични валентни електрона ($:\dot{\text{C}}\cdot$), а във възбудено - четири валентни електрона ($\cdot\dot{\text{C}}\cdot$), заема-

щи четири валентни АО - една $2s$ -АО и три $2p$ -АО. Четирите валентни АО са енергетично неравностойни. Трите p -АО (p_x, p_y, p_z) са разположени под ъгъл 90° , а валентният ъгъл в метана е $109^\circ 28'$.

За да се избегнат тези противоречия, при моделиране на ковалентната химична връзка се прилага хибридизацията. Тя се използва предимно при прилагане метода на валентните връзки (МВВ).

- Хибридизация - определение, хибридни АО

Хибридизацията е подход, който изравнява изходните АО по тяхната енергия, форма, големина и насоченост в пространството под еднакъв ъгъл помежду си (симетрично разположение), т.е. от даден брой енергетично неравностойни изходни АО се получава същия брой равностойни хибридни АО, като общата енергия на системата не се променя, а само се преразпределя.

Следователно хибридните АО се различават от изходните АО по разпределение на електронната плътност, формата, големината и насочеността в пространството, съответно и по енергия.

Приема се, че хибридизацията се осъществява в процеса на химично взаимодействие. В нея участват някои или всички валентни орбитали на взаимодействащите атоми.

- Видове хибридизация

В зависимост от вида и броя на изходните АО хибридизацията е различна. Например при въглеродния атом са възможни следните видове хибридизация (табл. 10).

Вид	Название	Изходна АО		Брой хибридни АО	Валентен ъгъл	Геометрия на молекулата
		вид	брой			
sp^3	тетрагонална	една $2s$ три $2p$	4	4	$109^\circ 28'$	тетраедрична
sp^2	тригонална	една $2s$ две $2p$	3	3	120°	равнинна
sp	дигонална	една $2s$ една $2p$	2	2	180°	линейна

Таблица 10. Видове хибридизация

Хибридизацията може да се онагледява по следния начин (табл. 11).

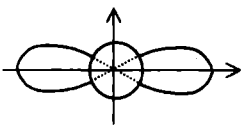
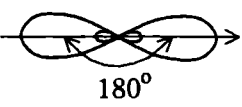
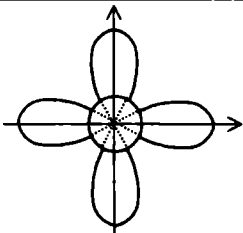
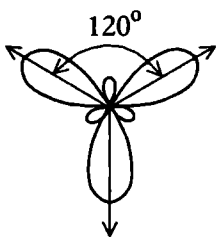
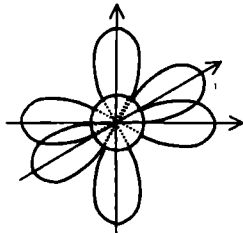
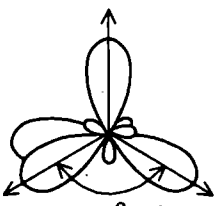
Вид хибридизация	Изображение на хибридизирани АО	Строеж на молекулата
 $(s + p)AO$ sp -хибридизация (дигонална)	 180° две sp -хибридни орбитали	линеен
 $(s + p + p)AO$ sp^2 -хибридизация (тригонална)	 120° три sp^2 -хибридни орбитали	равнинен
 $(s + p + p + p)AO$ sp^3 -хибридизация (тетрагонална)	 $109^\circ 28'$ четири sp^3 -хибридни орбитали	тетраедричен

Таблица 11. Връзка между хибридни орбитали и строеж на молекулата

- s -характер на хибридните атомни орбитали

s -характерът на хибридните атомни орбитали се определя от частта на s -АО в съответната хибридна АО. Колкото повече p -АО участват в хибридизацията (sp^3 , sp^2 , sp), толкова s -характерът на хибридните АО е по-малък. В сила е зависимостта:

$$\overleftarrow{sp > sp^2 > sp^3}$$

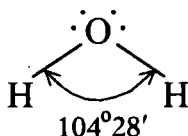
s -характер на хибридните АО

- Геометрия на молекулата

Хибридните атомни орбитали образуват само σ -връзка.

Пространственото разположение на σ -връзките в дадена молекула определя нейния пространствен строеж.

Например в молекулата на водата кислородният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Образуват се четири равностойни sp^3 -АО, насочени към върховете на тетраедър. С две от тях, заети с по един електрон, кислородът образува две σ -връзки със s -АО на водорода. Другите две sp^3 -хибридни АО са заети от две несвързващи (неподелени) електронни двойки. Под тяхно влияние валентният ъгъл се намалява от $109^\circ 28'$ на $104^\circ 28'$. Молекулата има равнинен строеж и може да се изрази по следния начин:

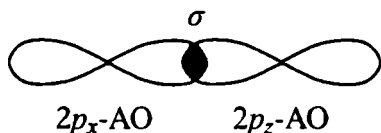


Във всяка молекула химичната връзка може да се характеризира на различни научни нива. За целта ще характеризираме химичната връзка в молекула азот (N_2).

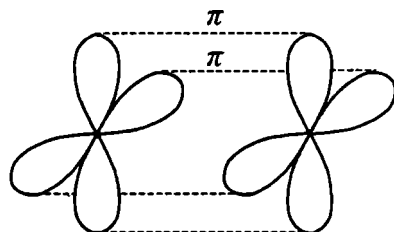
Според теорията на Люис тя се осъществява от три свързващи електронни двойки: $:N::N:$, $N \equiv N$

Според МВВ тя може да се разгледа по два начина:

- Чрез припокриване на три p -АО ($2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$). Тъй като връзката е тройна, то едната е σ -връзка, другите две - π ($N \frac{\pi}{\sigma} N$) (фиг. 31 и 32).



Фиг. 31. σ -връзка в молекулата на N_2

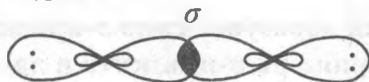


Фиг. 32. π -връзки в молекулата на N_2

В случая се моделират неравностойни химични връзки от изходно равностойни три p -АО от всеки азотен атом.

- В химичната връзка участват хибридни и нехибридни АО.

Азотният атом е в sp -хибридно състояние. С едната хибридна АО той образува σ -връзка, а другата хибридна АО е заета от неподелена електронна двойка (фиг. 33).



Фиг. 33. σ -връзка в молекулата на N_2

Двете π -връзки се образуват от двете нехибридни sp -АО (фиг. 32).

2. Метод на молекулните орбитали (ММО)

Методът на молекулните орбитали е вторият съвременен подход за моделиране на ковалентна химична връзка въз основа на уравнението на Шрьодингер

Според този метод молекулата е едно единно цяло, а състоянието на електрона в една молекулна система се описва с математическа вълнова функция (орбитална функция), наречена молекулна орбитала. Молекулната орбитала се получава чрез математическо моделиране - линейна комбинация на изходните АО. Съкратеният запис е ЛКАО $\equiv$ МО.

Според този метод от две изходни атомни орбитали се получават две молекулни орбитали (МО):

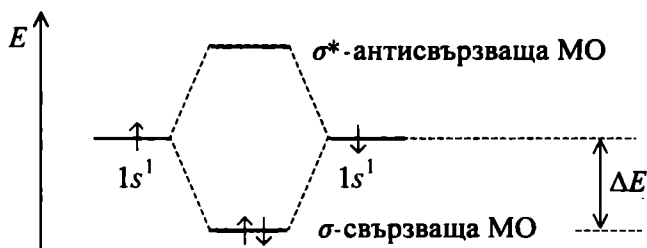
- свързваща МО с по-ниска енергия от изходните АО;
- антисвързваща МО с по-висока енергия от изходните АО.

Следователно **броят на получените молекулни орбитали е равен на броя на изходните атомни орбитали.**

Например при образуване на молекула водород всеки атом водород участва с един валентен електрон. Двата електрона са с еднаква енергия, защото заемат $1s$ -АО. От тези две изходни едноцентрови АО се получават две двуцентрови молекулни орбитали с друга форма и енергия: σ -МО с по-ниска енергия (свързваща МО) и σ^* -МО с по-висока енергия от изходните АО (антисвързваща МО).

Двата валентни електрона са с противоположни спинове, образуват електронна двойка и заемат свързваща молекулна орбитала. Това състояние е енергетично по-изгодно. Това показва, че при преход от $1s$ -АО на σ -МО, всеки електрон ще отдаде енергия (ΔE) равна на разликата от енергиите на разглежданите орбитали. **Енергията на образуваната молекула е по-ниска от сумата на енергиите на двата водородни атома с 2 пъти ΔE (фиг. 34).**

Енергетичната диаграма на тази химична връзка в молекула водород е следната:



Фиг. 34. Енергетична диаграма на химична връзка в молекула водород моделирана чрез МО

На МО отговаря повишена електронна плътност между двете ядра. Там е най-вероятно да се намери свързващата електронна двойка. Повишената електронна плътност между двете ядра намалява силите на отблъскване между тях, защото екранира едното ядро от другото.

В зависимост от изходните АО молекулните орбитали биват σ , π и т.н.

При запълването на МО с електрони се спазват същите правила, които се прилагат и при запълване на електронната обвивка на атомите: принцип за минимум енергия, принцип на Паули, правило на Хунд. Това показва, че изискването на Люис за осъществяване на химична връзка чрез обща електронна двойка тук вече не е съществено.

Молекулната орбитала е вълнова функция, която характеризира състоянието на електрона в молекулата, т.е. вълнова функция, която определя двете характеристики на състоянието - енергията и разпределението на електронната плътност в молекулата.

3. Сравнително разглеждане на двата метода

а) И двата метода се основават на решението на уравнението на Шрьодингер и предлагат квантово-механичен модел за строежа на молекулата.

б) Според МВВ химичната връзка е резултат от припокриване на две атомни орбитали заети с по един валентен електрон, затова приема условието на Люис за свързваща електронна двойка. За ММО свързващата електронна двойка не е задължителна. Някои МО може да бъдат заети от единични, несдвоени електрони.

в) Според МВВ атомите в молекулата запазват своята индивидуалност. Това следва от начина на образуване на химична връзка, ММО разглежда молекулата като единно цяло (молекулна система). Приема основните идеи за строежа на електронната обвивка на атома (атомни орбитали, правила за изграждане на електронната обвивка), но работи с МО, които са дву- и многоцентрови.

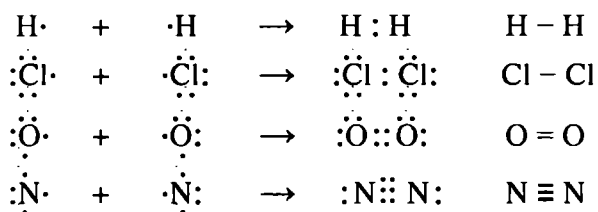
III. Видове ковалентна химична връзка

1. Според разположението на свързващата електронна двойка между двете ядра

Според този признак ковалентната химична връзка бива неполярна и полярна.

а) Неполярна ковалентна химична връзка

Неполярната ковалентна химична връзка се осъществява между атоми на един и същ химичен елемент с неметален химичен характер (предимно), в молекули на просто вещество. Например:

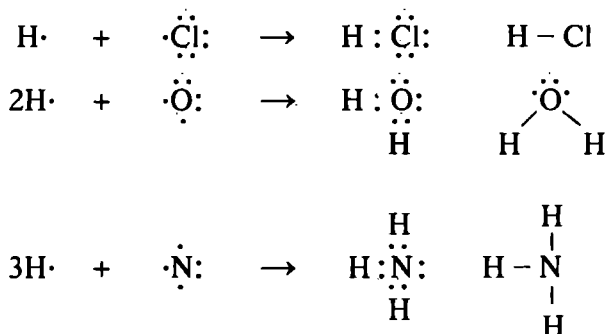


Общата, свързваща електронна двойка принадлежи по равно на двата атома, електронната плътност е симетрично разположена между двете ядра. Молекулата е неполярна (H_2 , Cl_2 , N_2).

Такава е химичната връзка в двуатомните молекули на натриевите пари (Na_2), литиевите пари (Li_2) и др.

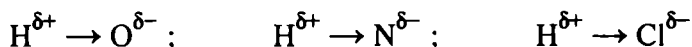
б) Полярна ковалентна химична връзка

Полярна ковалентна химична връзка се осъществява между атоми на различни химични елементи с неметален химичен характер (предимно), с различни, но близки стойности на електроотрицателността. Тя се образува в молекули на химични съединения. Например:



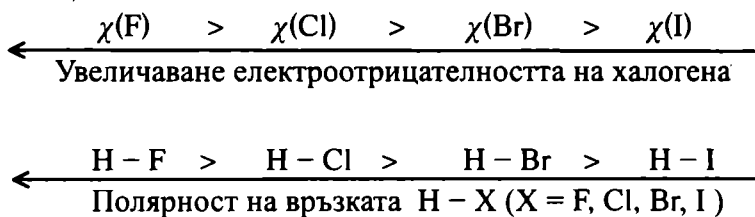
Общата (свързваща) електронна двойка се привлича с различна сила от атомните ядра. Тя е частично изтеглена към атома на елемента с по-го-

ляма електроотрицателност. Следователно електронната плътност (свързващата електронна двойка) е несиметрично разположена между двете ядра. В резултат на това при атомите възникват частични електрични заряди (δ^+ и δ^-). Такива са връзките



Полярността на връзките може да се предвиди, като се ползват числените стойности за електроотрицателността на всеки химичен елемент или редът на електроотрицателността на елементите.

Колкото по-голяма е разликата в електроотрицателността на двата взаимодействащи елемента, толкова по-полярна е връзката между техните атоми, до йонна. Например:



Количествена мярка за полярността на една химична връзка е диполният момент μ .

$$\mu = q \cdot l$$

q - големина на заряда;
 l - дължина на дипола, т.е. разстоянието между двата частични заряда (+) и (-)

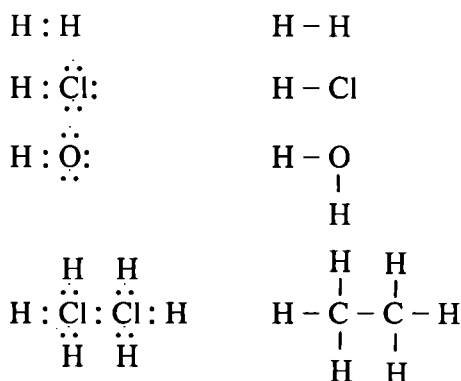
Една химична връзка може да бъде полярна поради първоначално несиметрично разпределение на електронната плътност в нея (поради разликата в електроотрицателността на двата елемента). Връзката може допълнително да се поляризира. Това нейно свойство се нарича поляризуемост.

2. Според броя на свързващите електронни двойки между два атома

Според този признак ковалентната химична връзка бива проста и сложна (кратна).

а) Проста ковалентна химична връзка

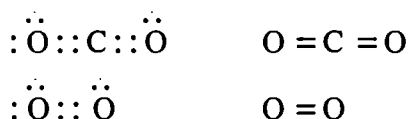
Проста ковалентна химична връзка се осъществява посредством една свързваща електронна двойка между два атома. Например:



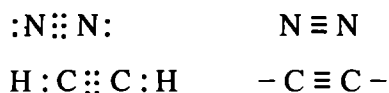
б) Сложна (кратна) ковалентна химична връзка

Сложна (кратна) ковалентна химична връзка се осъществява посредством две или три свързващи електронни двойки между два атома. В зависимост от това сложните връзки биват двойни (две свързващи електронни двойки) и тройни (три свързващи електронни двойки).

- двойна ковалентна химична връзка



- тройна ковалентна химична връзка



3. Според пространственото припокриване на валентните АО спрямо междуядрената ос

Според метода на валентната връзка, ковалентната химична връзка бива σ и π .

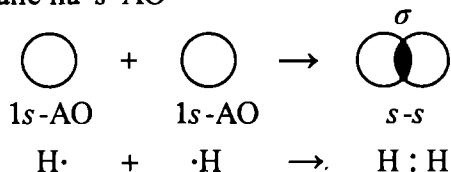
а) σ -връзка

σ -връзката лежи на мислената линия, свързваща ядрата на двата атома (междуядрена ос). На тази линия се припокриват изходните АО, заети с по един електрон с противоположни спинове и съответните им електронни облаци (челно припокриване).

Тази връзка е локализирана, двуцентрова, здрава. На нея съответства повишена електронна плътност между двете ядра.

В образуването на σ -връзки могат да участват всички видове АО - не-хибридни и хибридни. Например:

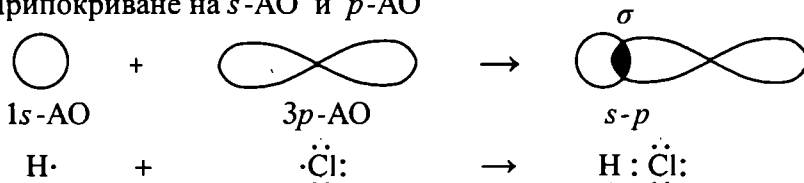
- Припокриване на s -АО



- Припокриване на p -АО

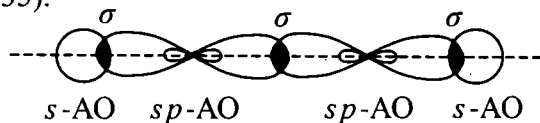


- Припокриване на s -АО и p -АО



В органичните съединения въглеродният атом образува σ -връзка само с хибридните си атомни орбитали sp^3 -, sp^2 - и sp -АО. Такава е връзката C – C.

σ -връзка може да се образува и при припокриване на хибридни и нехибридни атомни орбитали. Такава е връзката C – H в органичните съединения. Тя се образува от припокриване на следните АО: sp^3 - s , sp^2 - s и sp - s (фиг. 35).

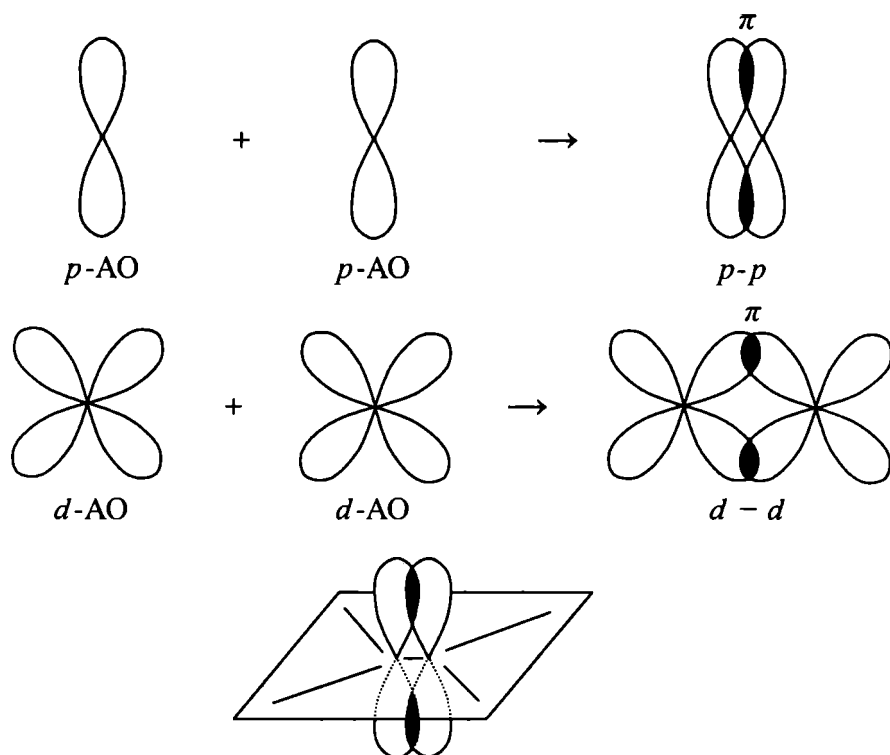


Фиг. 35. Орбитален модел на σ -връзките в молекулата на етина

Между два атома може да се образува само една σ -връзка.

б) π -връзка

π -връзката лежи над и под мислената линия, свързваща ядрата на двата атома, респективно над и под тази линия се припокриват изходните АО и съответните им електронни облаци (странично припокриване). Тя се образува само при наличие на σ -връзка. π -връзката е по-слаба от σ -връзката и енергетично е по-богата. Характеризира се с по-малка област на припокриване на АО от σ -връзката и по-голяма поляризуемост. Например:



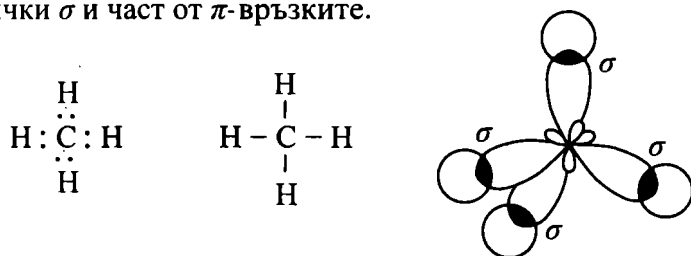
Фиг. 36. Орбитален модел на π -връзките в молекулата на етена

Примерите показват, че s -АО образуват само σ -връзки; p -АО образуват σ и π -връзки; d -АО образуват σ , π и δ -връзки.

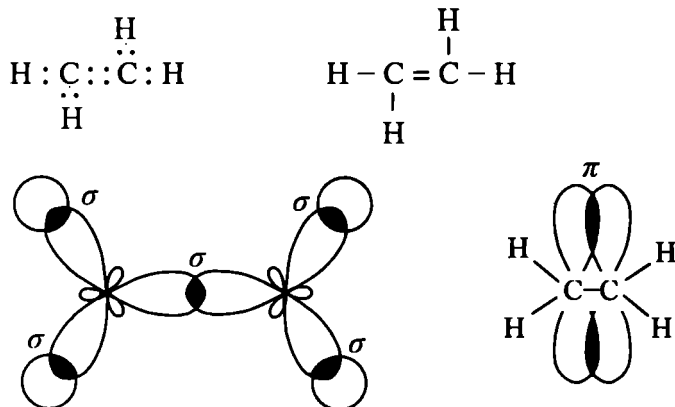
4. Според броя на атомите, между които се осъществява ковалентната химична връзка

а) Локализирана

Локализирана ковалентна химична връзка се осъществява между два атома. Свързващите електрони са общи само за двата атома, обслужват две ядра, затова локализираната връзка е двуцентрова. Локализирани са всички σ и част от π -връзките.



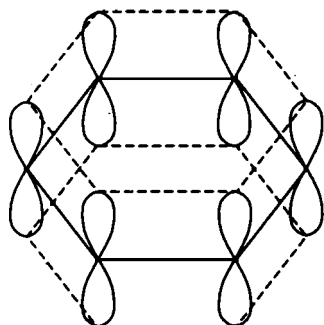
Фиг. 37. Локализирана σ -връзка в молекулата на метана



Фиг. 38. Локализирана σ и π -връзка в молекулата на етена

б) Делокализирана

Делокализираната ковалентна химична връзка е предимно π -връзка. Свързващите електрони са общи за повече от два атома, обслужват повече от две ядра, затова делокализираната връзка е многоцентрова.



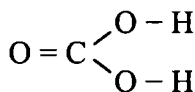
Фиг. 39. Делокализирана връзка в молекулата на бензена

Делокализирана е π -връзката в бензеновото ядро. Тя се образува от шестте p -АО, които се намират при всеки С-атом. Шестте p -АО са перпендикулярни на равнината на σ -връзката, близко разположени една до друга и успоредни помежду си. Те се припокриват над и под равнината на σ -връзката. Тази ковалентна връзка е шестелектронна, шестцентрова, делокализирана (фиг. 39).

Такава е връзката и в анионите на кислородсъдържащите киселини. Например въглеродната киселина се изразява със следните формули:

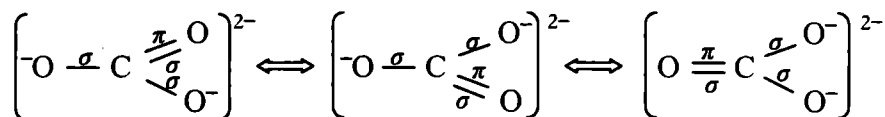


молекулна формула



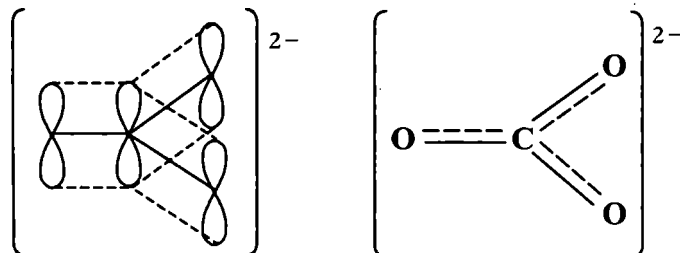
структурна формула

Нейният карбонатен анион може да се запише със следните три структури, в които отрицателният заряд може да бъде при всеки един от кислородните атоми (фиг. 40).



Фиг. 40. Гранични структури на карбонатния анион

Досега не е изяснено при кой кислороден атом е локализиран отрицателният заряд. Тъждествена на тях е следната структура, с делокализирана π -връзка в аниона (фиг. 41).



Фиг. 41. Делокализирана връзка в карбонатния анион.

В карбонатния анион (CO_3^{2-}) С-атомът е в sp^2 -хибридно състояние. С трите си хибридни АО образува три σ -връзки с трите кислородни атома. При С-атома остава една нехибридизирана p -АО. Тя се припокрива с p -АО на кислорода, която не участва в образуване на σ -връзки. Четирите p -АО образуват π -връзка. Тя обхваща четирите ядра на аниона, т.е. създават се условия за образуване на общ електронен облак, делокализирана π -връзка.

5. Според механизма на образуване

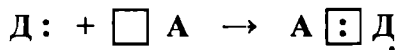
а) Чрез сдвояване на единичните електрони на взаимодействащите атоми

Обща (свързваща) електронна двойка се образува от единичните (несдвоени) електрони на двата атома. За сдвояването им електроните трябва да бъдат с противоположни спинове, а взаимодействащите атоми на благоприятно разстояние ($\min E$).

б) По донорно-акцепторен механизъм

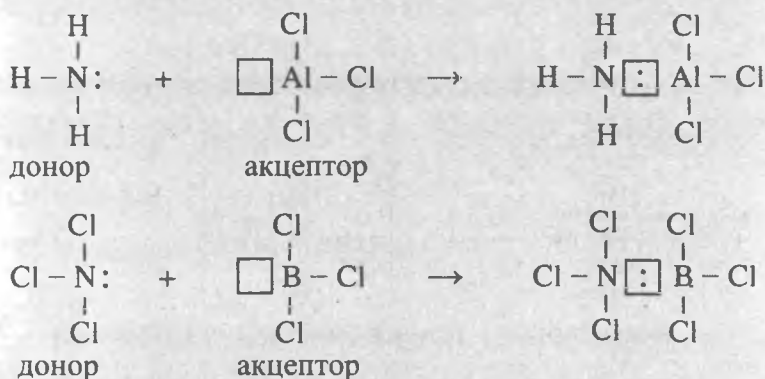
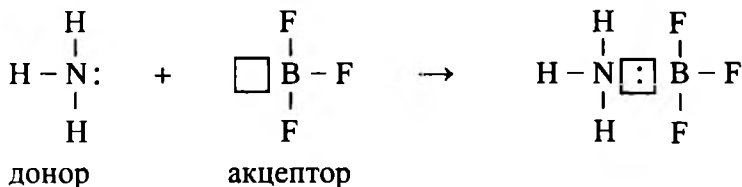
Ковалентна химична връзка може да се осъществява по донорно-акцепторния механизъм. Нарича се донорно-акцепторна връзка или координативна връзка. **Донор (Д) е частица (атом, молекула, йон), която предоставя своята неподелена електронна двойка за образуване на химична връзка.**

Акцепторът (А) е частица (атом, молекула, йон), която предоставя своята вакантна, незаета АО $\square$ за образуване на химична връзка.

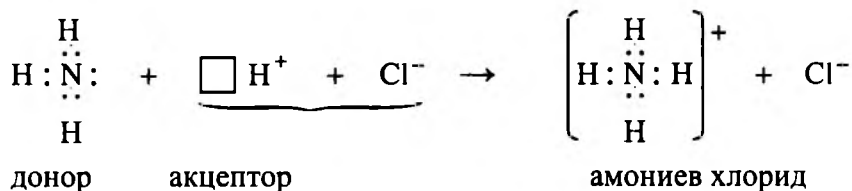


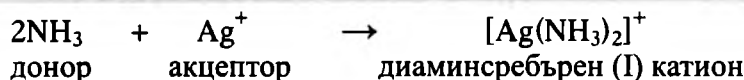
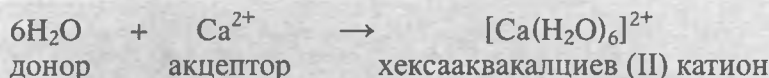
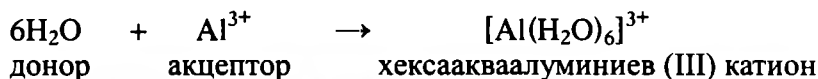
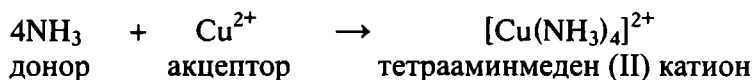
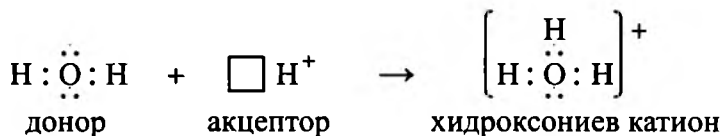
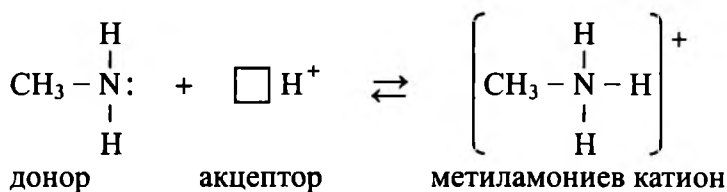
Според вида на гравивните частици, които участват в образуването й, са възможни следните варианти:

- Участват съединения с молекулен строеж, при което се образува междумолекулен комплекс:

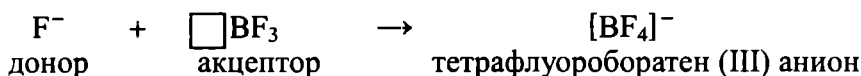
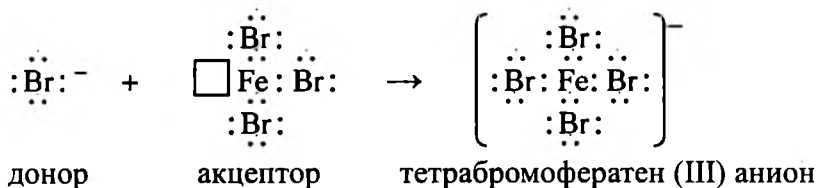


- Осъществява се между съединения с молекулен строеж и катион до образуване на комплексен катион:

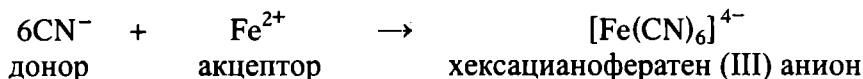




- Осъществява се между съединение с молекулен строеж и анион:



- В образуването ѝ участват противоположно заредени йони:



Химичната връзка, образувана по донорно-акцепторен механизъм, не се различава от другите ковалентни химични връзки образувани чрез сдвояване на електрони с протоположни спинове. Това дава основание тя да се разглежда като ковалентна химична връзка.

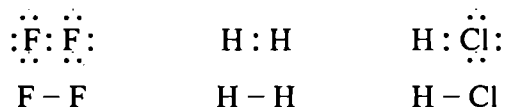
IV. Особености и физични характеристики на ковалентната химична връзка

1. Кратност

Определя се от броя на общите (свързващи) електронни двойки между два атома. Според кратността си ковалентната връзка бива проста и сложна (кратна).

а) Проста ковалентна химична връзка

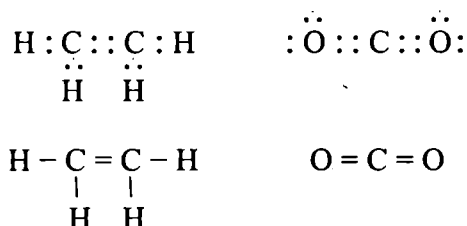
В молекулата на F_2 , Cl_2 , H_2 , HCl , CH_4 и др. химичната връзка между два атома се осъществява само от една обща (свързваща) електронна двойка. Такава връзка се нарича проста.



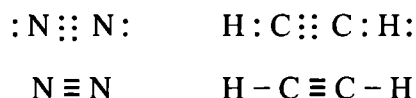
б) Сложна (кратна) ковалентна химична връзка

Ако два атома в една молекула са свързани с две или три общи (свързващи) електронни двойки, връзката е сложна (кратна). Тя може да бъде двойна или тройна.

- Двойна ковалентна химична връзка



- Тройна ковалентна химична връзка



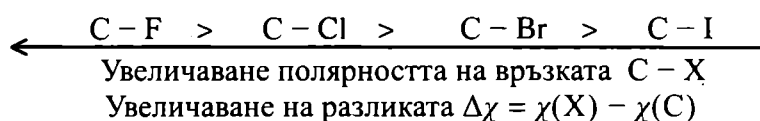
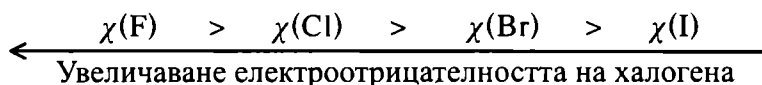
2. Полярност

Определя се от разликата в електроотрицателността на съответните химични елементи. Например химичните връзки $C\delta_1^+ \rightarrow Cl\delta_1^-$ и $C\delta_2^+ \rightarrow Br\delta_2^-$ имат различна степен на полярност, защото $\chi(Cl) \neq \chi(Br)$. Това показва, че $\delta_1^+ \neq \delta_2^+$ и $\delta_1^- \neq \delta_2^-$

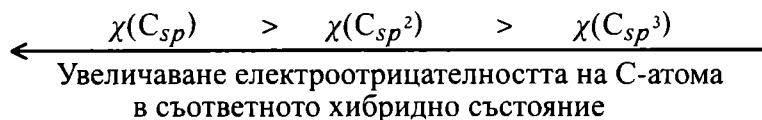
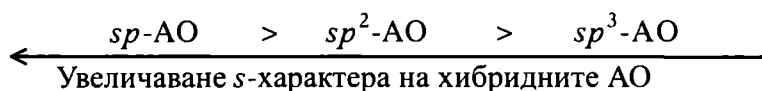
Върху полярността на химичните връзки, а от там и върху цялостното разпределение на електронната плътност в молекулата, влияят множество фактори:

а) Разликата в електроотрицателността на двата елемента

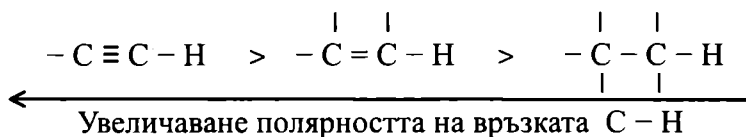
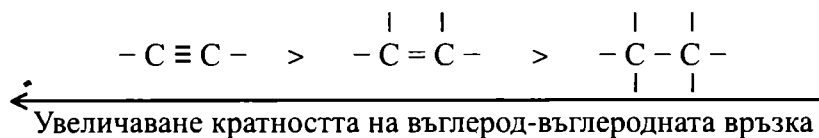
Колкото по-голяма е тази разлика, толкова по-полярна е ковалентната връзка. Например разликата $\Delta\chi = \chi(X) - \chi(C)$, където $X = F, Cl, Br, I$ за различните халогенни елементи е различна.



б) *s*-характерът на хибридните АО и кратността на въглерод-въглеродната връзка



Колкото по-голям е *s*-характерът на хибридните АО, толкова по-електроотрицателен е C-атомът в това хибридно състояние.



в) Електронните ефекти

Електронните ефекти възникват в многоатомни молекули на химични съединения. Те биват индукционен и мезомерен. Под тяхно влияние една химична връзка може да се превърне от неполярна в полярна или полярността ѝ да се измени (да се увеличи или да се намали)

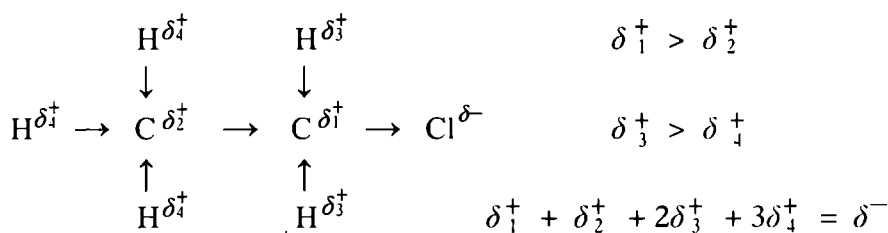
3. Поляризуемост

Превръщането на една неполярна химична връзка в полярна или промяната в степенната на полярност на полярната връзка под действие на външно електрично поле или електронни ефекти се нарича поляризуемост, т.е. допълнителната поляризация на химичните връзки под действие на различни фактори.

Поляризуемостта на ковалентната химична връзка зависи от подвижността на свързващите електронни двойки и вида на химичната връзка. При равни други условия π -връзката се поляризира по-лесно от σ -връзката.

а) Поляризуемост под действие на индукционни ефекти

Наличието на силно полярна връзка в дадена многоатомна молекула предизвиква поляризация на близко разположените до нея химични връзки. Този поляризационен ефект се нарича индукционен. **Индукционният ефект се предава само по σ -връзката и затихва с разстоянието.** Например връзката $C^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ в еднохлороетана е силно полярна, защото $\chi(Cl) > \chi(C)$. В резултат на нейното влияние става поляризиране на останалите връзки, което се означава по следния начин:



Индукционният ефект бива положителен и отрицателен.

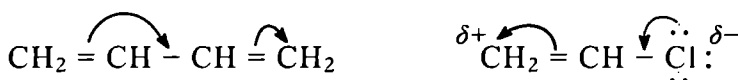
Атоми и атомни групи, които подават електронна плътност, проявяват положителен индукционен ефект (+I). Такива са алкиловите въглеводородни остатъци +I(-R).

Атоми и атомни групи, които изтеглят към себе си електронна плътност, проявяват отрицателен индукционен ефект (-I). С отрицателен индукционен ефект са хидроксилната група -I(-OH), нитрогрупата -I(-NO₂) и др.

б) Ефект на спрягане (мезомерен ефект, *M*-ефект)

Мезомерният ефект се проявява в многоатомни молекули, в които има редуване на прости и сложни връзки (бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) или в съседство до π -връзка има елемент с неподелени електронни двойки (винилхлорид $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$). Между π -връзката и неподелените електронни двойки (обикновено от p -електрони) се осъществява взаимодействие. Нарича се p - π -спрягане (мезомерен ефект). Мезомерният ефект се подава само по π -връзката и не затихва с разстоянието. Означава се с извита стрелка, която сочи накъде се изтегля електронната плътност.

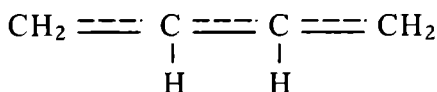
При $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ $-I(-\text{Cl}) > +M(-\text{Cl})$.



Мезомерните ефекти протичат без или с поява на частични заряди. Например в бутадиена частични заряди не се образуват.



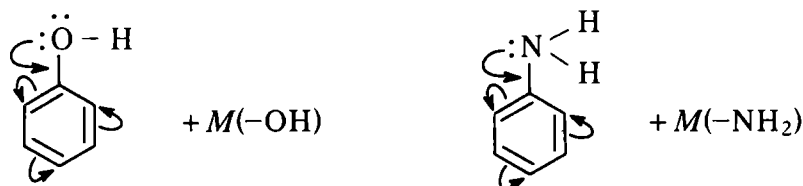
В този случай електронната плътност се преразпределя и молекулата се стабилизира. Химичните връзки по дължина и енергия са изравнени. Образува се делокализирана π -връзка.



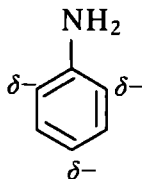
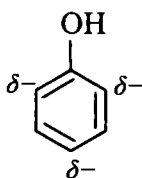
Тук въглерод-въглеродните връзки са междинни по отношение на простата и двойната връзка.

При образуване на частични заряди са възможни следните варианти:

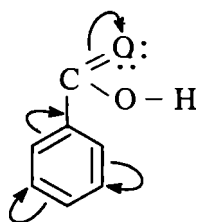
- Атоми и атомни групи, които подават електронна плътност към останалата част от молекулата, са с положителен ефект на спрягане ($+M$). Например: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$.



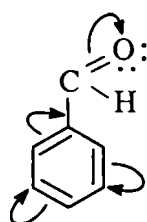
В резултат на положителния мезомерен ефект при С-атомите в ароматното ядро на о- и р-място възникват частични отрицателни заряди.



- Атоми и атомни групи, които изтеглят към себе си електронна плътност от останалата част на молекулата, са с отрицателен ефект на спрягане ($-M$). Например: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$.

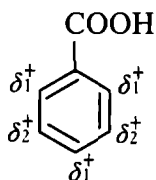


$-M(-\text{COOH})$

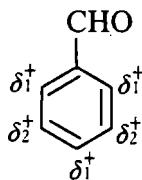


$-M(-\text{CHO})$

В резултат на отрицателния мезомерен ефект при всички С-атомите в ароматното ядро възникват частични положителни заряди, но най-малки са те на m-място.



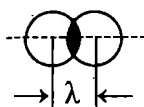
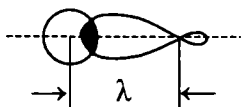
$\delta_1^+ < \delta_2^+$



Когато атом или атомна група проявяват различни по знак електронни ефекти ($-I$, $+M$), крайният резултат се получава като алгебрична сума от двата ефекта.

4. Дължина на връзката

Дължината на ковалентната химична връзка е равна на разстоянието между ядрата на свързаните атоми (фиг. 42). Измерва се в нанометри (nm) или ангстрьоми (Å).



Фиг. 42. Дължина на ковалентна химична връзка

Колкото дължината на връзката е по-малка, толкова тя е по-здрава, а енергията на връзката по-голяма. Например:

$$\lambda(\text{C} - \text{C}) = 0,154 \text{ nm}$$

$$\lambda(\text{C} = \text{C}) = 0,134 \text{ nm}$$

5. Енергия

Количествена мярка за здравината на ковалентната химична връзка е енергията за нейното разкъсване (хомолитично).

$$E(\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ}$$

$$E(\text{C} = \text{C}) = 607 \text{ kJ}$$

Енергията зависи от степента на припокриване на изходните АО. Степента на припокриване зависи от множество фактори:

- характера на химичните елементи и тяхната електроотрицателност, между чиито атоми се образува химична връзка;
- вида на изходните АО, които могат да бъдат нехибридни (s , p , d) или хибридни (sp^3 , sp^2 , sp);
- типа на припокриване - по междудюдрена ос или странично, т.е. σ или π -връзка;
- кратност на връзката.

6. Валентен ъгъл

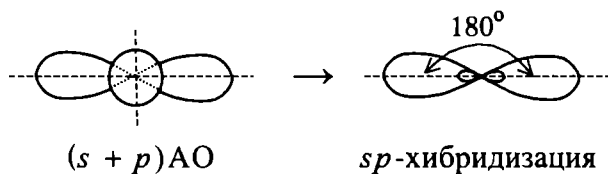
Това е ъгълът, който се образува между две съседни връзки при един и същ атом свързан с други два атома.

7. Насоченост

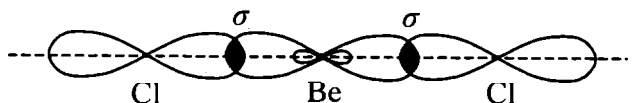
Ковалентната химична връзка се създава при максимално припокриване на валентните атомни орбитали. С изключение на s -АО, p -, d и f -АО са пространствено насочени, ето защо и припокриването им се осъществява в определена посока. В много случаи рентгено-структурният анализ доказва друга пространствена ориентация на химичните връзки. Тези противоречия се преодоляват чрез хибридизацията (виж табл. 10).

Следователно пространствената насоченост на химичните връзки се определя от пространствената насоченост на атомните орбитали (хибридни и нехибридни).

Например линейният строеж на берилиевите халогениди BeX_2 може да се обясни с sp -хибридното състояние на берилиевите атоми. Във възбудено състояние берилиевият атом има конфигурация $1s^1 2p^1$. От тези две валентни атомни орбитали се получават две sp -хибридни атомни орбитали.

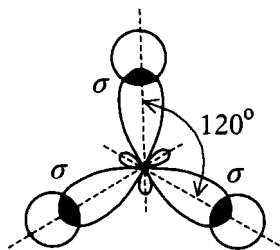


С двете си хибридни атомни орбитали берилият осъществява две σ -връзки с p -АО на двата хлорни атома. Те лежат на една мислена линия, свързваща ядрата на трите атома. Валентният ъгъл е 180° . Линеен строеж на молекулата (фиг. 43).



Фиг. 43. Молекулно-орбитален модел на BeCl_2

Равнинният строеж на BX_3 и BH_3 може да се обясни с sp^2 -хибридно състояние на борните атоми. Във възбудено състояние борът има три валентни атомни орбитали и три несдвоени електрона ($2s^1 2p_x^1 2p_y^1$). С тях той образува три sp^2 -хибридни атомни орбитали (виж табл. 11). В BX_3 борът образува три σ -връзки с p -АО на три халогенни атома, а в BH_3 - три σ -връзки с s -АО на три H-атома. Валентният ъгъл е 120° . Равнинен строеж на молекулата (фиг. 44).



Фиг. 44. Молекулно-орбитален модел на BH_3

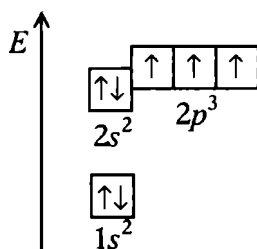
Тетраедричният модел на CH_4 може да се обясни с sp^3 -хибрид-

ното състояние на C-атома (виж табл. 11).

Възможно е при едно и също хибридно състояние молекулите на различни вещества да имат различен строеж (различна пространствена ориентация на химичните връзки). До известна степен това зависи с колко хибридни атомни орбитали даденият атом образува химични връзки, съответно колко неподелени електронни двойки има даденият атом.

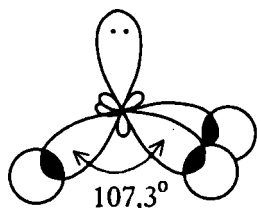
Например в NH_3 и H_2O азотът и кислородът се намират в sp^3 -хибридно състояние.

Азотът има следната енергетична диаграма (фиг. 45).

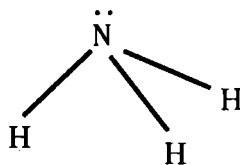


Фиг. 45. Енергетична диаграма на азотен атом в основно състояние

Образуването на химична връзка в амоняка NH_3 може да се представи със следния модел (фиг. 46, 47).



Фиг. 46. Молекулно-орбитален модел на амоняка



Фиг. 47. Тригонална пирамидална структура на амоняка

В молекулата на водата валентният ъгъл е още по-малък, защото две от хибридните атомни орбитали са заети от двете неподелени електронни двойки.

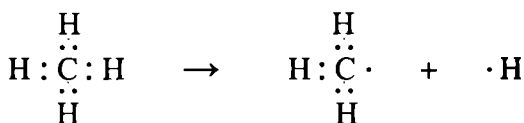
8. Наситеност

Връзката е наситена, защото един несдвоен електрон, заемащ АО, може да образува химична връзка само с един друг несдвоен електрон. Двата електрона трябва да бъдат с противоположни (антипаралелни) спинове и заемат съответната МО.

9. Разкъсване

Ковалентната химична връзка се разкъсва по два начина:

а) Симетрично (хомолитично)



б) Хетеролитично



При хетеролитичното разкъсване се получават йони, а при хомолитичното - силно реактивоспособни частици, съдържащи един несдвоен електрон (радикали). Енергията за разкъсване на ковалентната химична връзка по абсолютна стойност е равна на енергията, която се отделя при нейното образуване.

МЕТАЛНА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

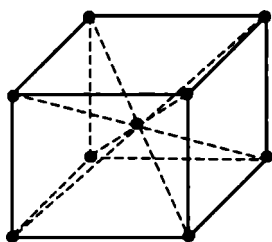
Металите се характеризират главно със следните физични свойства:

- висока топло и електропроводимост;
- твърдо агрегатно състояние и кристална решетка с най-плътна опаковка. В металната кристална решетка всеки атом е свързан с 8 или 12 съседни атома.

Високата топло и електропроводимост може да се обясни с възможността на електроните да се придвижват в целия обем на кристала.

Металната кристална решетка с най-плътна опаковка не може да се обясни с локализирана, двуцентрова връзка, защото броят на валентните електрони на един атом е недостатъчен за образуване на свързващи електронни двойки с всички обкръжаващи го атоми.

Например литиевият кристал има кубична обемноцентрирана елементарна клетка (фиг. 48). За образуване на локализирана химична връзка би трябвало всеки атом литий да предостави 8 валентни електрона, а той има само един.



Фиг. 48. Кубична обемно центрирана клетка

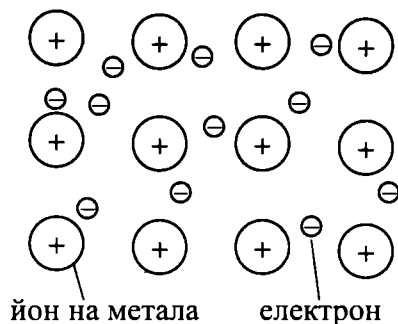
Това противоречие се преодолява с моделиране на метална химична връзка.

В кристала всеки атом литий предоставя 4 валентни АО ($2s$ -АО, $2p_x$ -АО, $2p_y$ -АО, $2p_z$ -АО) и само един валентен електрон ($2s^1$), ето защо броят на валентните АО е по-голям от броя на валентните електрони. Изходните АО на съседните атоми взаимно се припокриват и

електроните могат сравнително свободно да се придвижват от една орбитала на друга. Те участват в образуване на химична връзка между всички атоми в кристала. Електронната плътност е разпределена равномерно около ядрата на атомите. Тази химична връзка е силно делокализирана.

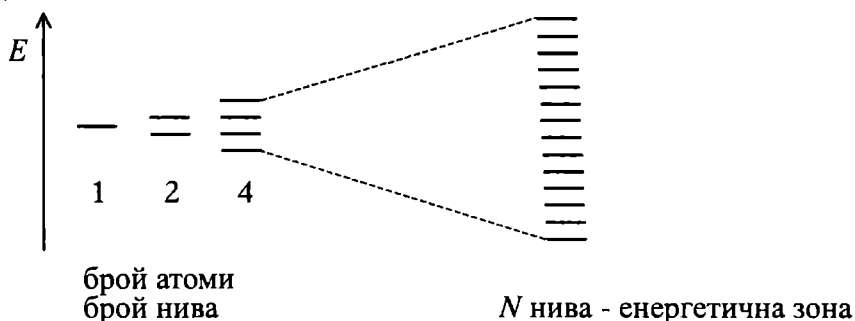
Нарича се метална. Тя може да се разглежда като разновидност на делокализираната ковалентна химична връзка.

Електроните, с които се осъществява металната химична връзка, са общи за целия кристал. Намират се в непрекъснато движение. Наподобяват електронен газ (фиг. 49).



Фиг. 49. Схема на метална кристална решетка

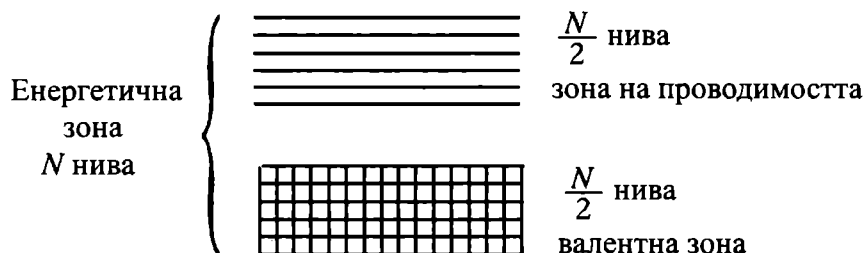
На съвременно научно ниво относително вярно металната химична връзка се интерпретира от метода на молекулните орбитали. Според този метод при взаимодействие на два еднакви атома, от две енергетично равностойни изходни АО се образуват две МО с различни енергетични нива. От N атома с N изходни АО се получават N енергетични нива. Разстоянието между тях е толкова малко, че те се припокриват и образуват енергетична зона. В нея общият брой енергетични нива е равен на енергетичните нива на взаимодействащите атоми. Енергетичната диаграма е следната (фиг. 50).



Фиг. 50. Енергетична диаграма на енергетична зона

Нека разгледаме същия пример с литиевия кристал. Допускаме, че литиевите атоми участват само със своите s -АО, заети с по един електрон. Ако броят на взаимодействащите атоми е N , то s -електроните от N

изходни нива ще заемат $\frac{N}{2}$ енергетични нива, т.е. по два електрона на едно ниво. Нивата заети с валентни електрони образуват валентна зона. Останалите незаети нива, чиито брой също е $\frac{N}{2}$, образуват зона на проводимостта (фиг. 51).



Фиг. 51. Схема на енергетична зона

Разгледаните две теории: на класическо и съвременно ниво (електрохимична и зонна) показват, че досега няма единна общоприета валидна теория за металната химична връзка.

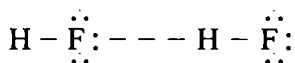
ВОДОРОДНА ВРЪЗКА

Водородната връзка се осъществява с участието на водород, от където носи и названието си. За да се образува водородна връзка е необходимо ковалентно свързан силно електроотрицателен атом с неподелена електронна двойка и водороден атом също ковалентно свързан с атом на силно електроотрицателен елемент.

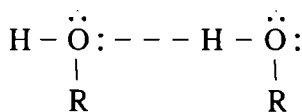
Водородната връзка бива два вида:

- междумолекулна водородна връзка

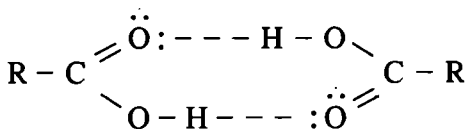
Тя може да се осъществи между молекули на едно и също вещество и между молекули на различни вещества.



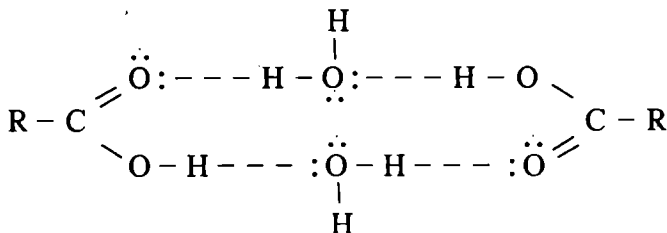
Водородна връзка между
флуороводородни молекули



Водородна връзка между
молекули алкохол



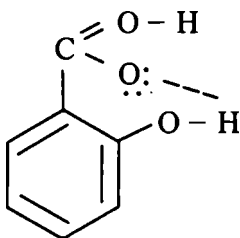
Водородна връзка между молекули
карбоксилна киселина



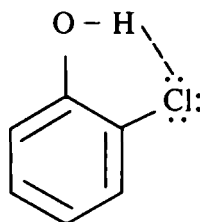
Водородна връзка между молекули вода и
молекули карбоксилна киселина

- вътрешномолекулна водородна връзка

Тя се осъществява между функционалните групи на едно и също вещество.



Вътрешномолекулна водородна
връзка в салицилова киселина



Вътрешномолекулна водородна
връзка в о-хлорофенол

Водородната връзка е по-слаба от химичните връзки, но по-силна от вандерваалсовите взаимодействия.

С наличието на водородна връзка се обясняват много физични и някои химични свойства на веществата. Например високата температура на кипене на водата и високата ѝ плътност при 4 °С, по-високата температура на кипене на карбоксилните киселини в сравнение с тази на алканите със същия брой С-атоми.

В резултат на водородните връзки се осъществява вторичната структура на белтъците - α-спирала и β-структура. Това оказва влияние върху техните свойства.

Внимание!

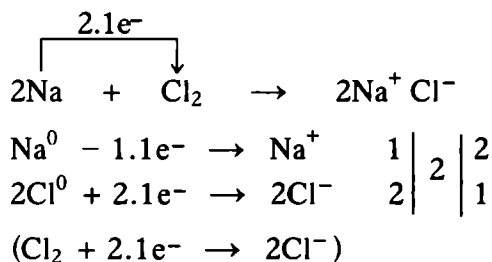
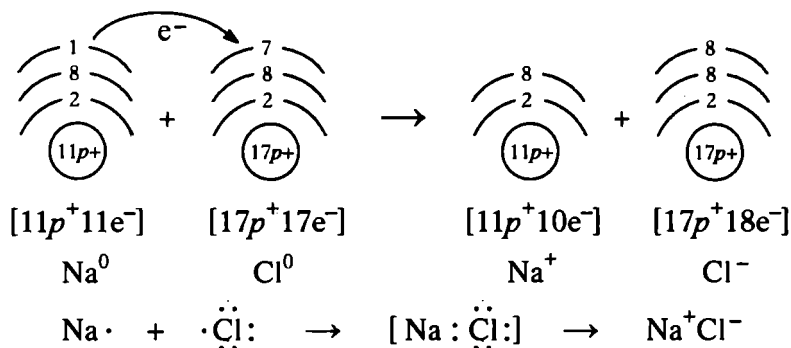
В резултат на преразпределението на електронната плътност е възможно да се образува водородна връзка без да са налице посочените условия. Например при HCN в течно агрегатно състояние.

ЙОННА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

Йонна химична връзка се осъществява между йони с противоположни заряди.

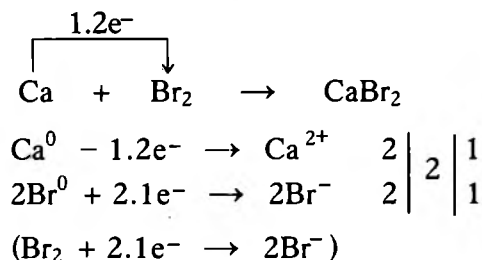
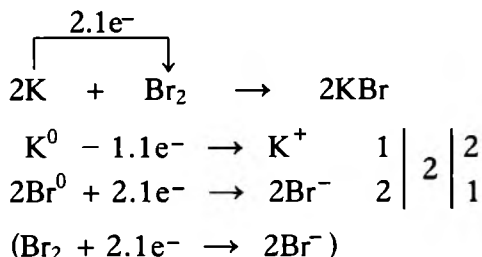
Механизъм на образуване на йонна химична връзка между атоми на елементи с ясно изразен метален и ясно изразен неметален химичен характер, е голяма разлика в електроотрицателността им, при което се образуват прости йони, е следният.

Например при взаимодействието на натриевите и хлорни атоми валентният електрон на натрия Na^0 от състояние $3s^1$ преминава изцяло в електронната конфигурация на Cl^0 . При този процес натриевият атом се превръща в натриев катион с устойчива конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$ на инертния газ Ne. Приемайки един електрон хлорният атом преминава в хлориден анион с устойчива конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ на инертния газ Ar. Този процес може да се изрази по следния начин:



Приема се, че йонната химична връзка също се осъществява от свързваща електронна двойка, но тя изцяло (почти) принадлежи на атома с по-голяма електроотрицателност. В резултат на това електронната плътност е несиметрично разположена между двете ядра на взаимодействащите атоми. Електронната плътност е изцяло изтеглена към атома на по-електроотрицателния елемент, при което се получават противоположно заредени частици - йони.

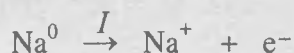
Други примери:



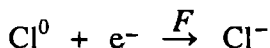
Отдавайки електрони, атомите на химичните елементи с метален химичен характер преминават в катиони, които придобиват устойчива външна електронна конфигурация на предхождащия ги в периодичната система инертен газ. Приемайки електрони, атомите на химичните елементи с неметален химичен характер преминават в аниони, които придобиват устойчива външна електронна конфигурация на следващия ги инертен газ.

В същност катионите и анионите могат да бъдат както прости (даденият пример с метал и неметал), така и сложни каквито са киселинните аниони SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} и др. Между тях и металните катиони се осъществява йонна химична връзка, а съединението е сол (Na_2SO_4 , $NaNO_3$, K_2HPO_4).

Енергията, необходима за откъсване на един електрон от даден атом на безкрайно разстояние от него се нарича йонизационна енергия (I).



Енергията, излъчена при присъединяването на един електрон към дадена атомна система се нарича енергия на електронното сродство (F).



Винаги $I > F$. Разликата между I и F се нарича пасивен баланс. Това е енергията, която не достига, за да се образува йонна химична връзка. Ако се отчита само пасивен баланс, йонна химична връзка не би трябвало да се осъществи.

При взаимодействие на два заряда (катион и анион) се отделя енергия. Нейната стойност се изчислява по закона на Кулон:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

q - заряд на йона
 r - разстояние между зарядите

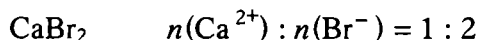
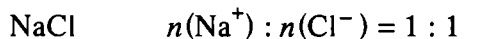
Една част от енергията се изразходва за покриване на пасивния баланс, а друга част се отделя в пространството. Тази, която се отделя в пространството, се нарича енергия на кулоновата стабилизация. В резултат на това получената система (кристал) е по-стабилна, тъй като е победна на енергия.

Йонната химична връзка е ненасочена и ненаситена. Йоните имат формата на сфера. Сферите са неориентирани в пространството, затова връзката е ненасочена. Една сфера може да се свърже с безброй много други сфери. Затова връзката е ненаситена.

Йонната химична връзка се разглежда като крайна степен на полярност на ковалентната химична връзка. Или ковалентната полярна химична връзка има частично йонен характер.

Чисто йонна химична връзка на съвременно ниво не се разглежда. Голяма степен на йонност имат халогенидите и оксидите на алкалните метали.

Веществата с йонна химична връзка имат йонно-кристален строеж. Всеки йон е обграден от противойони. Целият кристал може да се разглежда като една макромолекула, затова веществата с йонна химична връзка се означават само с емпирични формули. Те отразяват моларното отношение на йоните в кристала. Например:



Йонната химична връзка е много здрава. Веществата с йонно-кристален строеж се характеризират със здрава кристална решетка, висока температура на кипене и топене. Техните разтвори и топилки са добри проводници на електричен ток.

Внимание!

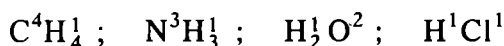
1. От мястото на елемента в периодичната система само до известна степен може да се предвиди характерът на химичната връзка.
2. При $\Delta\chi = 3,2$ степента на йонност на химичната връзка е 92% (максимална стойност). Когато $\Delta\chi = 1,6$ степента на йонност е 50% (виж приложението).

ВАЛЕНТНОСТ И СТЕПЕН НА ОКИСЛЕНИЕ

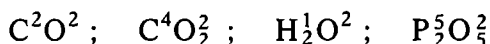
I. Валентност

1. Валентност - на класическо ниво

Понятието валентност е въведено от английския учен Франкланд. **Валентността е свойство на всеки атом от даден химичен елемент да се свързва с точно определен брой атоми от друг химичен елемент.** Валентността на елементите се определя спрямо валентността на водорода, който проявява постоянна първа валентност. На практика числената стойност на валентността се определя от броя на H-атомите, с които е свързан даденият елемент. Например:

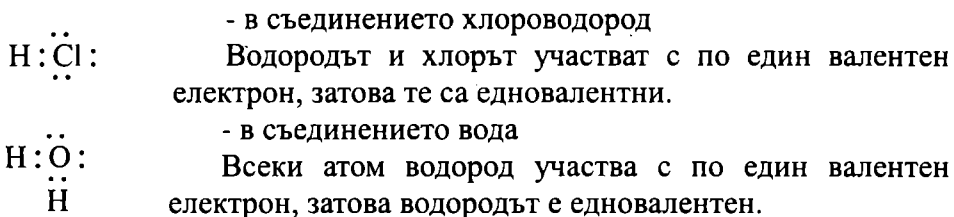


Валентността на даден химичен елемент може да се определи и спрямо валентността на кислорода, който проявява постоянна втора валентност.



2. Валентност - на съвременно ниво

От гледна точка на теорията за строежа на атома **валентността е свойство на всеки атом от 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 създаването 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. Например:



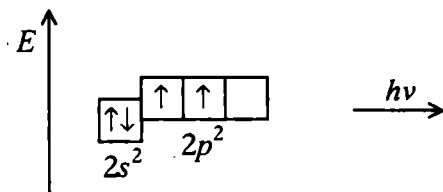
Кислородният атом участва с два валентни електрона, следователно кислородът е двувалентен.

В основно състояние борният атом има конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^1$), а във възбудено ($1s^2 2s^1 2p^1 2p^1$) и три валентни електрона, затова проявява трета валентност.

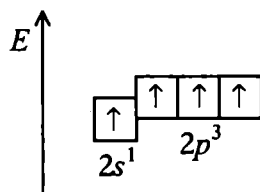


Следователно променливата валентност се обяснява с различните състояния на атома - основно и възбудено (едно, две или три). В различните състояния броят на единичните (валентните) електрони е различен.

Например в основно състояние въглеродът има два единични електрона и проявява втора валентност (CO), а във възбудено състояние има четири единични електрона и проявява четвърта валентност (CH₄).



Фиг. 52. Енергетична диаграма на С-атом в основно състояние



Фиг. 53. Енергетична диаграма на С-атом във възбудено състояние

За сярата тази зависимост е отразена в таблица 12.

Състояние на атома	Електронна конфигурация	Валентни електрони	Валентност
основно	$\cdot \ddot{\text{S}} \cdot$	2	2
възбудено	$\cdot \ddot{\text{S}} :$	4	4
възбудено	$\cdot \ddot{\text{S}} \cdot$	6	6

Таблица 12. Валентни възможности на сярата

Във веществата с йонна химична връзка валентността се определя от броя на отдадените и приетите електрони. Например в CaBr₂ калций е от

втора валентност, защото отдава два валентни електрона, а бромният атом е от първа валентност, защото приема един валентен електрон. Всъщност калцийт, отдавайки два електрона, преминава в катион с два положителни заряда (Ca^{2+}). Бромът приема един електрон и преминава в анион с един отрицателен заряд (Br^-). Това показва, че понятието валентност не може да се използва прецизно.

Още по-трудно се определя валентността на елементите в съединения с химични връзки, образувани по донорно-акцепторен механизъм, където атомите и йоните предоставят своите неподелени електронни двойки и вакантни АО за образуване на химични връзки. Например в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ шестте химични връзки между Fe^{2+} и CN^- са равностойни, въпреки че желязото не е от шеста валентност.

Следователно валентността на елементите и валентните им възможности се обуславят от строежа на техните атоми. За определяне валентността на елементите от значение са единичните, несдвоени електрони на неговите атоми, неподделените им електронни двойки или наличието на вакантни валентни атомни орбитали.

Елементите от I, II и III А-групи проявяват постоянна валентност.

Променлива валентност проявяват елементите от IV до VIII А-групи както и елементите от вторичните Б-групи (табл. 13).

Групи	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Външна електронна конфигурация	$\cdot \text{E}$	$:\text{E}$	$:\ddot{\text{E}}$	$:\ddot{\text{E}}\cdot$	$:\ddot{\text{E}}\cdot$	$:\ddot{\text{E}}\cdot$	$:\ddot{\text{E}}\cdot$	$:\ddot{\text{E}}:$
Валентност към кислород	1	2	3	4 2	5 3	6 4 изкл. O	7 5 3 1 изкл. F	8
Валентност към водород	1	2	3	4	3	2	1	—

Таблица 13. Валентност на елементите от А-групите спрямо кислород и водород

Атомите на тези химични елементи участват в образуване на различен брой химични връзки.

Това се вижда от дадените таблици.

За определяне на валентността на елементите от IV до VII A-групи се използва и правилото на Абег, (табл. 14), което гласи: Сборът от висшата валентност спрямо кислорода и тази към водорода е равна на осем.

Групи	IV A	V A	VI A	VII A
Валентност спрямо кислород	4	5	6	7
Валентност спрямо водород	4	3	2	1
Сума	8	8	8	8

Таблица 14. Доказване правилото на Абег

II. Степен на окисление

Степен на окисление се нарича условният заряд на елемента в състава на химичното съединение, 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 отдадените или приети от неговите атоми електрони.

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 χ 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), $\chi(\text{F}) > \chi(\text{N})$.

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

В простите вещества и степента на окисление на елемента, и валентността му се приемат за 0.

По числена стойност валентността и степента на окисление на даден химичен елемент не винаги съвпадат (табл. 15).

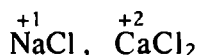
	N ₂	NH ₃	N ₂ H ₄
Степен на окисление на азота	0	-3	-2
Валентност (брой на връзките в химичните съединения)	0	3	3

Таблица 15. Валентност и степен на окисление на азота

Степента на окисление е условно понятие. За определянето ѝ се използват формални практически правила:

1. Зарядът на простия йон е равен на степента на окисление на елемента. Например Na⁺, Ca²⁺ са йони с техните заряди, а степента на окисление на тези елементи е $\overset{+1}{\text{Na}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}$.

2. Елементите с метален химичен характер имат само положителна степен на окисление.

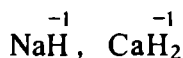


3. Висшата положителна степен на окисление на повечето елементи от А-групите е равна на номера на групата от периодичната система и броя на електроните във външния електронен слой.

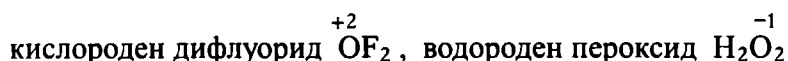


Следващите степени на окисление се получават като висшата степен на окисление последователно се намалява с 2.

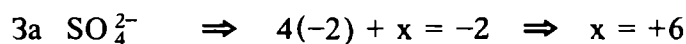
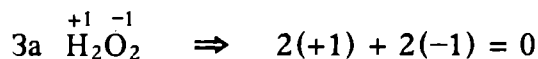
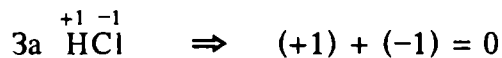
4. Във всички химични съединения водородът има степен на окисление +1 с изключение на алкалните и алкалоземните хидриди:



5. В оксидите кислородът има винаги отрицателна степен на окисление (-2). Изключение правят съединенията:



6. Алгебричната сума от степените на окисление на всички елементи изграждащи съединението, е равна на нула, а при йоните - на заряда на йона.



7. Степента на окисление на елементите се променя от -4 до $+8$.

8. Максималната отрицателна степен на окисление е равна на осем минус номера на групата. Например за азота тя е минус 3 (-3).

9. Степента на окисление на d -елементите се изменя от $+1$ до $+8$.

ТЕРМОХИМИЯ

Процеси, при които се осъществява превръщане на веществата, като се променя тяхната качествена определеност, най-общо се дефинират като химични процеси (химични реакции).

Протичането на химичния процес е свързано най-малко с два съществени признака:

- а) превръщане на изходните вещества в продукти на реакцията;
- б) поглъщане или освобождаване на енергия.

Превръщането на веществата в продукти на реакцията е съпроводено с разкъсване на стари и образуване на нови химични връзки, с пренос на електрони и прегрупиране на градивните частици - атоми, йони, радикали.

Ето защо енергетичните промени са видимите признаци за протичане на много химични реакции, а погълнатата или отделена енергия е под формата на топлина, светлина, звук и т.н.

I. Топлинен ефект на химичната реакция

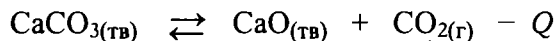
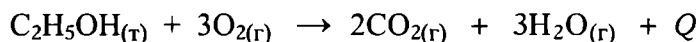
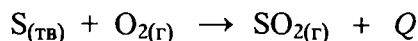
От посочените видове енергия топлинната енергия има голямо значение за протичане на химичната реакция.

Например при горенето на веществата (сяра, спирт, бензин и др.) се отделя топлина и светлина.

При други - нагряването на реакционната смес е необходимо условие за тяхното протичане, т.е. протичат с поглъщане на топлина.

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

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

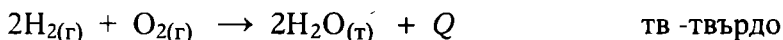
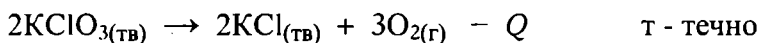
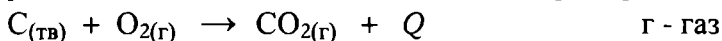


Обикновено топлинният ефект на химичните реакции се измерва в килоджаули (kJ). Един килоджаул е 1000 пъти по-голям от един джаул (J) - единица мярка в СИ.

II. Термохимия - определение. Термохимични уравнения

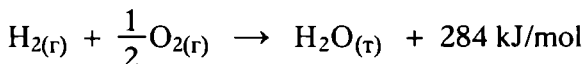
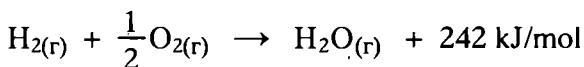
Разделът от науката химия, който изучава топлинните ефекти на химичните реакции, се нарича термохимия.

В термохимията химичните реакции се означават с термохимични уравнения. В тях задължително е означен топлинният ефект на реакцията и агрегатното състояние на веществата. Например:

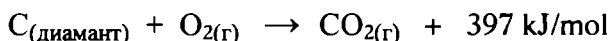
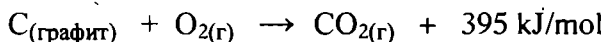


Това е така, защото топлинният ефект на реакцията зависи от агрегатното състояние на веществата и вида на съответната алотропна форма.

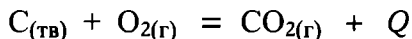
Пример за влияние на агрегатното състояние:



Пример за влияние на алотропната форма:



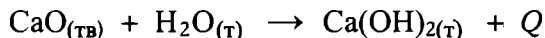
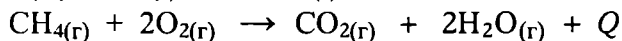
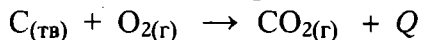
Вместо с термохимични уравнения някои автори работят с термохимични равенства, т.е.



III. Видове реакции според топлинния ефект

1. Екзотермични реакции

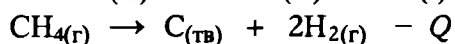
Химични реакции, които протичат с отделяне на топлина в околната среда, се наричат екзотермични. Те се характеризират с положителен топлинен ефект (+Q):



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.

2. Ендотермични реакции

Химични реакции, които протичат с поглъщане на топлина от околната среда, се наричат ендотермични. Те се характеризират с отрицателен топлинен ефект (-Q):



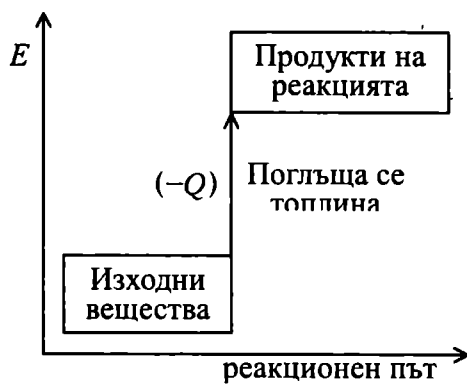
$$Q = 1000^\circ\text{C}$$

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.

Енергетичните промени на система, в която протичат екзотермични и ендотермични реакции, се изразяват с енергетични диаграми. Те отразяват енергията на началното и крайното състояние на реакционната система и топлинния ефект на реакцията (фиг. 54, 55).

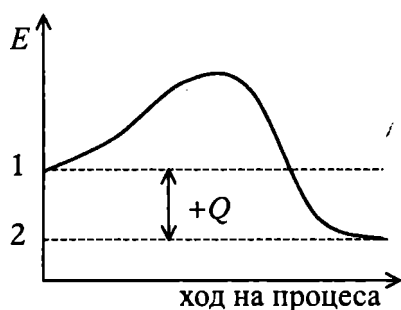


Фиг.54. Енергетична диаграма на екзотермична реакция

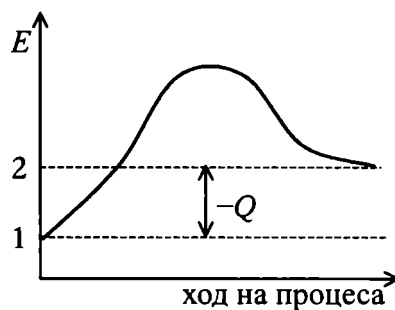


Фиг.55. Енергетична диаграма на ендотермична реакция

По-подробни са енергетичните диаграми, които отразяват изменението на енергията на системата в съответствие с реакционния път (фиг. 56, 57).



Фиг.56. Енергетична диаграма за хода на екзотермична реакция



Фиг.57. Енергетична диаграма за хода на ендотермична реакция

1 - енергия на началното състояние (изходни вещества)

2 - енергия на крайното състояние (продукти на реакцията)

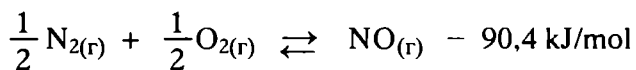
Разликата между енергията на началното и крайното състояние на реакционната система се явява топлинен ефект на реакцията: $+Q$ за екзотермичната и $-Q$ за ендотермичната реакция.

IV. Видове топлинни ефекти в зависимост от вида на химичната реакция или реакционния продукт

1. Моларна топлина на образуване (разлагане)

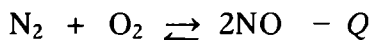
Топлинният ефект, който съпътства образуването (разлагането) на 1 mol химично съединение от (до) съответните стабилни прости вещества при стандартни условия ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1.10^5 \text{ Pa}$) се нарича моларна топлина на образуване (разлагане). Измерва се в kJ/mol.

В следното термохимично уравнение е отразена моларната топлина на образуване на азотния оксид ($-90,4 \text{ kJ/mol}$).



Това термохимично уравнение е изравнено с дробни коефициенти, за да се получи количество вещество азотен оксид 1 mol.

Получаването на два мола азотен оксид се изразява с уравнението:



Тук отрицателният топлинен ефект $Q = -180,8 \text{ kJ}$ т.е.

(2 mol. $-90,4 \text{ kJ/mol} = -180,8 \text{ kJ}$)

Топлините на образуване на простите вещества се приемат за нула. Когато химичният елемент съществува във вид на няколко алотропни форми, една от тях е най-стабилна при обикновени условия. Нейната топлина на образуване има нулева стойност.

Топлината на образуване е количествена характеристика за стабилността на дадено съединение. Колкото по-високи са нейните положителни числени стойности, толкова химичното съединение е по-стабилно. Когато топлината на образуване има отрицателни стойности, химичното съединение е нестабилно.

$Q_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 242 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ е стабилно химично съединение

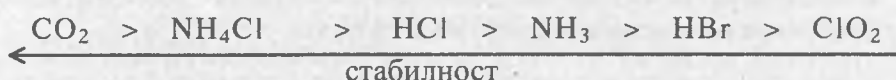
$Q_{\text{обр.}} \text{NO}_{(\text{r})} = -90,4 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{NO}_{(\text{r})}$ е нестабилно химично съединение

Вещество	Q , kJ/mol
HCl _(г)	91,8
NH ₃ (г)	46,2
ClO ₂ (г)	-105,0
HBr(г)	34,1
CO ₂ (г)	393,5
NH ₄ Cl _(тв)	315,0

Таблица 16.

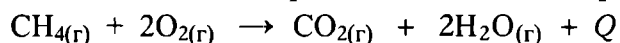
Моларните топлини на образуване на някои съединения са дадени в таблица 16.

От данните се вижда, че с най-голяма положителна стойност е моларната топлина на образуване на въглеродния диоксид CO₂, а с най-ниска - хлорният диоксид ClO₂. Според данните стабилността на тези съединения се изменя в следния ред:



2. Топлина на изгаряне

Топлинният ефект, който съпътства изгарянето на 1 mol количество вещество в кислородна среда до висшите оксиди на съставлящите го елементи се нарича топлина на изгаряне.



За практиката е важно да се знаят топлините на изгаряне на основните за човека енергийни източници - храна и горива (табл. 17).

По числените стойности на топлините на изгаряне се съди за тяхната калоричност. Калория - извънсистемна измерителна единица за количество топлина (1cal = 4,18 J).

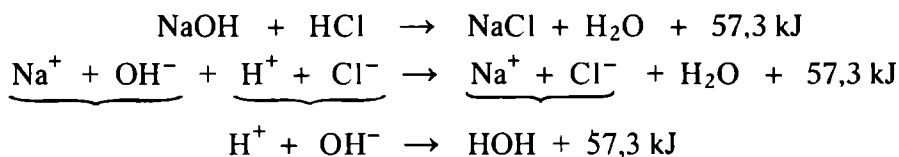
На практика топлината на изгаряне на горива и храни в течно и твърдо агрегатно състояние се измерва в kJ/g или в cal/g. За горивата се използват и kJ/m³ или в cal/m³ газообразно гориво. Топлината на изгаряне се определя опитно с уред - калориметрична бомба.

Горива	Q , kJ/g	Храни	Q , kJ/g
Бензин	48	Мляко	3,0
Въглища	32	Орехи	23,0
Водород	142	Хляб (бял)	12,0
Дървесина	18	Ябълки	2,5
Природен газ	49	Яйца	6,0

Таблица 17. Топлина на изгаряне на някои горива и храни

3. Топлина на неутрализация

Количеството топлина, което се отделя при взаимодействието на силна едноосновна киселина и силна едновалентна основа и има постоянна стойност около 57,3 kJ за 1 mol H₂O, се нарича топлина на неутрализация.



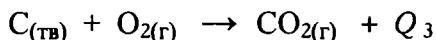
V. Закони в термохимията

1. Закон на Хес

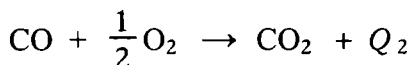
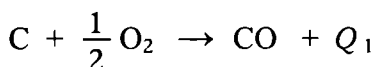
Основен закон в термохимията е законът на Хес. Той гласи: **Топлинният ефект на една химична реакция при определени условия зависи само от началното и крайното състояние на реагиращите вещества, но не зависи от междинните етапи на процеса.**

Законът на Хес дава възможност да се изчислят онези топлинни ефекти, които трудно могат 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 полученият CO да се изолира. В случая приемаме, че CO₂ може да се получи по два реакционни пътя:

- чрез пряко изгаряне на C до CO₂ в кислородна среда:



- степенно, чрез преминаване през CO и окисление на CO до CO₂:



Оформя се реакционна схема (схема 8).

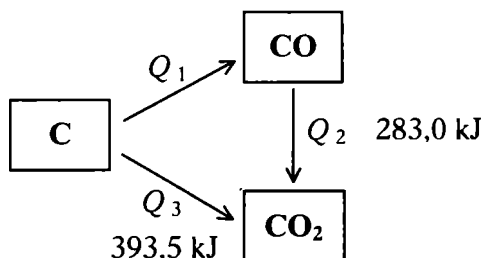


Схема 8. Реакционна схема за определяне топлинния ефект Q_1

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

$$Q_3 = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 = Q_3 - Q_2$$

Откъдето следва, че $Q_1 = 393,5 \text{ kJ} - 283,0 \text{ kJ} = 110,5 \text{ kJ}$, т.е. това е топлината на образуване на CO .

Следствия от закона на Хес:

а) Топлинният ефект на всяка междинна реакция може да се изчисли, ако се знае 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 . При другия - графитът се превръща в диамант, който след това се окислява до CO_2 (схема 9).

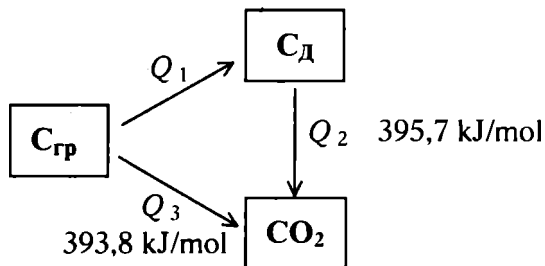


Схема 9. Реакционна схема за определяне топлинния ефект на алотропното превръщане графит - диамант

Резултатът е следният:

$$Q_1 = Q_3 - Q_2$$

$$Q_1 = 393,8 \text{ kJ/mol} - 395,7 \text{ kJ/mol} = -1,9 \text{ kJ/mol}$$

б) Топлинният ефект на една химична реакция е алгебрична сума от топлините на образуване на продуктите минус топлините на образуване на реагентите, умножени по съответния брой молове отразени в химичното уравнение.

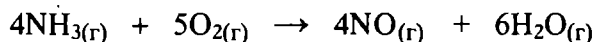
Например топлинният ефект на процеса



може да се изчисли, като се знае, че топлината на образуване на CO е Q_1 , на H_2O - Q_2 , на CO_2 - Q_3 , а топлината на образуване на H_2 е нула. Следователно:

$$Q = Q_3 - (Q_1 + Q_2)$$

В химията се използват термохимични таблици, чиито стойности се дават за стандартни условия: 25 °C и 1 atm налягане. В термохимичните уравнения стойностите се дават отстрани. За стандартни условия се използват означенията Q^0 . Например:



$$Q = 4Q^0_{(\text{NO})} + 6Q^0_{(\text{H}_2\text{O})} - 4Q^0_{(\text{NH}_3)}$$

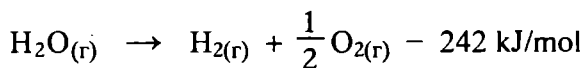
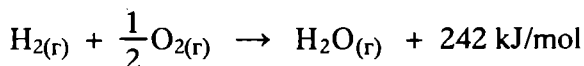
Този израз е верен само за съединения, в които няма промяна на характера на връзките, т.е. за съединения с еднотипни връзки. Изчисленията показват, че трябва да се има предвид и броят на молекулите, отразени в химичното уравнение.

По своята същност законът на Хес е следствие от закона за запазване на енергията, следствие от първия принцип на термодинамиката, приложен към химичните реакции. Ако енергията, която се отделя при протичане 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.

2. Закон на Лавоазие-Лаплас

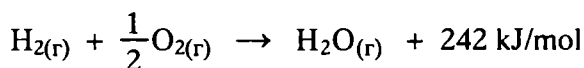
При образуването на едно химично съединение от определени изходни вещества се отделя или поглъща толкова енергия, колкото се поглъща или отделя при разлагането му до същите изходни вещества.

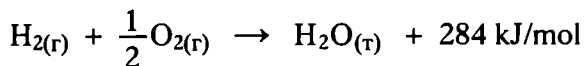
Например:



Следователно топлината на образуване на едно химично съединение от дадени изходни вещества е равна на топлината на разлагане на това съединение до същите вещества, но с противоположен знак.

Тези закони са в сила и тогава, когато физични процеси съпътстват една химична реакция. В тези случаи топлинният ефект на реакцията включва и топлините на фазовите преходи - изпарение, кондензация и т.н. Такъв е следният пример:





Разликата от двата топлинни ефекта 42 kJ/mol дава топлината на фазовия преход водни пари - вода или вода - водни пари със знак "+" (42 kJ/mol) или "-" (-42 kJ/mol).

Топлинният ефект може да се определи и от реакционната схема на процеса (схема 10).

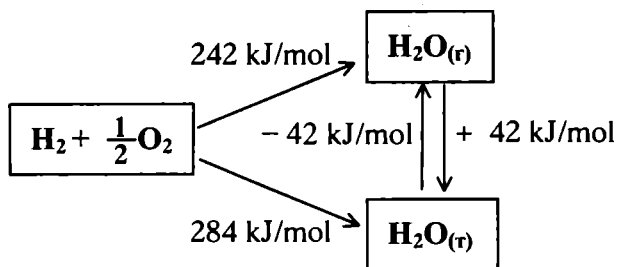


Схема 10. Топлинен ефект на фазовия преход

т.е. фазовият преход водни пари - вода е екзотермичен процес, а фазовият преход вода-водни пари е ендотермичен.

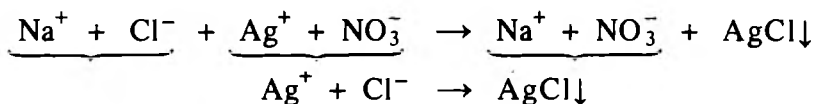
Внимание!

1. Енергията в една затворена система е постоянна.
2. При обмяна на енергия между две системи винаги едната се стабилизира, а другата се дестабилизира.
3. Топлинният ефект на процеса зависи от условията, при които той протича - постоянен обем (Q_v) или постоянно налягане (Q_p).

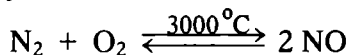
СКОРОСТ НА ХИМИЧНАТА РЕАКЦИЯ

I. Химична кинетика

Различните химични реакции протичат по различен начин във времето. Бавно протича ръждясването на желязото, много бавно - образуването на нефта, изветрянето на скалите. Мигновено протича процесът:



При обикновени условия азотът и кислородът практически не взаимодействат. Необходимо е загряване до 3000 °C (светкавица), за да се получи азотен оксид.



С думите бързо, бавно, мигновено най-общо се характеризира протичането на химичната реакция във времето, т.е. нейната скорост.

Познаването на механизма на химичните процеси и факторите, които изменят скоростта им има голямо значение за химическата промишленост.

Този дял от химията, който изучава скоростта на химичната реакция и механизма на нейното протичане, се нарича химична кинетика.

II. Скорост на химичната реакция. Начини за изразяване на скоростта

1. Средна скорост на реакцията

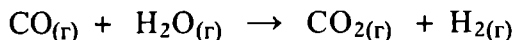
В резултат на взаимодействието между реагиращите вещества се променя количеството вещество измерено в mol на всеки един от компонентите в реакционната система - реагент или продукт.

Промените са в съответствие с моларното отношение съставено по химичното уравнение. Затова някои автори дефинират скоростта на химичната реакция като промяна на количеството вещество, на който и да е реагент или продукт на реакцията за единица време.

На практика промените в количеството вещество (основна физична величина) се отчитат чрез изменението на други физични величини свързани с нея: маса, обем моларна концентрация и др. За всеки процес се избира тази величина, която най-добре се измерва с течение на времето.

Следователно скоростта е производна физична величина, защото винаги се съпоставя промяната на една величина, свързана с процеса, с времето, за което се извършва промяната.

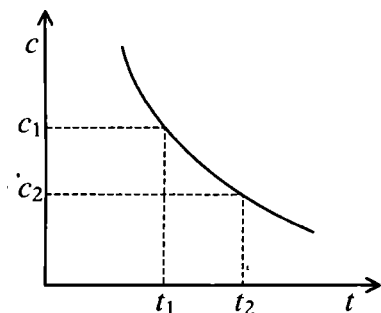
Когато химичната реакция протича в хомогенна система обикновено се следи изменението на моларната концентрация на всяко едно от веществата за един и същ интервал от време. В такава хомогенна газова система протича процесът:



Нека за време t_1 моларната концентрация на всяко едно от веществата (CO , H_2O , CO_2 , H_2) е c_1 , а за време $t_2 > t_1$ моларната концентрация е c_2 . Разликата в моларните концентрации $\Delta c = c_2 - c_1$ за продуктите (CO_2 , H_2) ще има положителен знак ($+\Delta c$), а за реагиращите вещества (CO , H_2O) - отрицателен знак ($-\Delta c$).

Скоростта (средната скорост) на този процес може да се изрази по един от следните начини:

$$v_1 = -\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t}; \quad v_2 = -\frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O})}{\Delta t}; \quad v_3 = \frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t}; \quad v_4 = \frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}$$



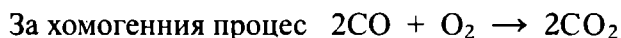
Фиг. 58. Изменение на концентрацията на реагиращите вещества с времето

В изразите за v_1 и v_2 се поставя знак "-", защото скоростта винаги е положителна величина, а Δc на реагиращите вещества има отрицателен знак. С течение на времето концентрацията на изходните вещества намалява (фиг. 58).

Така скоростите v_1 , v_2 , v_3 , v_4 ще имат една и съща числена стойност, защото броят на молекулите на всички вещества по химичното уравнение са равни, т.е.

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

Оттук следва, че $v_1 = v_2 = v_3 = v_4$



скоростта се изразява по следния начин:

$$v_1 = -\frac{\Delta c(\text{CO})}{\Delta t}; \quad v_2 = -\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}; \quad v_3 = \frac{\Delta c(\text{CO}_2)}{\Delta t}$$

В този случай v_1 , v_2 , v_3 също са валидни, но нямат една и съща числена стойност, защото броят на молекулите на всички вещества по това уравнение не са равни, т.е.

$$n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) : n(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2$$

Скоростите ще имат една и съща числена стойност при следното отношение:

$$\frac{v_1}{2} = v_2 = \frac{v_3}{2} \quad \text{или} \quad v_1 = 2v_2 = v_3$$

Изобщо скоростта на химичната реакция може да се изрази с общата формула:

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

Скоростта на химичната реакция е физична величина. Тя се измерва с изменението на моларната концентрация Δc на един от реагентите или продуктите на химичната реакция за единица време Δt .

Така изразена и дефинирана тя се нарича средна скорост на реакцията за интервала от време $t_2 - t_1$.

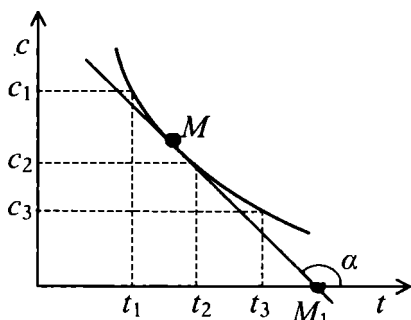
Измерителните единици за скорост на химичната реакция са $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (СИ) или $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Знакът "-" се поставя пред отношението $\frac{\Delta c}{\Delta t}$, когато скоростта се отчита по изменението на моларната концентрация на един от реагентите, защото скоростта е винаги положителна величина, а изменението на концентрацията на реагентите - отрицателна.

2. Моментна скорост на реакцията

Скоростта, на който и да е химичен процес, във всеки момент е различна, затова се работи с моментна скорост. Тя може да се определи от функционалната зависимост на моларната концентрация на един от реагентите или продуктите на реакцията от времето.

Нека за време $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ моларната концентрация на единия реагент



Фиг. 59. Графика за определяне на моментната скорост

е $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$. С получените данни се строи графика (фиг. 59). На абсцисната ос се нанася времето t , а на ординатната ос - моларната концентрация c . Така построената графика се използва за определяне моментната скорост на процеса.

Моментната скорост например в точка M може да се изчисли, като се прекара допирателна към кривата в точка M . Тази допира-

телна пресича абсцисната ос в точка M_1 . По този начин се определя ъгъл α , а моментната скорост - по зависимостта

$$\operatorname{tg} \alpha = v_{\text{моментна}}$$

Математически моментната скорост се изчислява, като се използват първите частни производни на моларната концентрация c от времето t , т.е.

$$v_{\text{мом}} = \pm \frac{dc}{dt},$$

където dc е много малко изменение на моларната концентрация за много малък интервал от време dt ($dt \rightarrow 0$).

ЗАВИСИМОСТ НА СКОРОСТТА НА ХИМИЧНАТА РЕАКЦИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА РЕАГИРАЩИТЕ ВЕЩЕСТВА. ЗАКОН ЗА ДЕЙСТВИЕ НА МАСИТЕ

I. Извеждане на закона за действие на масите

1. Ефективен удар. Елементарен акт

За да протече химично взаимодействие, е необходимо де се осъществи удар между градивните частици (атоми, молекули, йони) на реагиращите вещества. **Удари, които водят до химично взаимодействие, се наричат ефективни удари. Те са съпроводени с разкъсване на стари и образуване на нови химични връзки. Следователно ударът и съпътстващите го взаимодействия се нарича елементарен акт на процеса.**

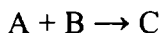
Скоростта на химичната реакция е пропорционална на броя на ефективните удари в единица обем за единица време. Той е толкова по-голям, колкото е по-голям общият брой на ударите - ефективни и неефективни. Общият брой на ударите от своя страна зависи от броя на частиците на реагиращите вещества в единица обем (от тяхната моларна концентрация).

2. Определяне на закона и запис на кинетичното уравнение за скоростта

а) За хомогенна система

Установено е, че броят на ударите между молекулите на реагиращите вещества в единица обем за единица време е пропорционален на произведението от техните моларни концентрации. Следователно щом скоростта е пропорционална на броя на ударите между молекулите, то тя е

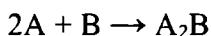
пропорционална и на произведението от моларните концентрации на реагиращите вещества. За химичен процес от вида



тази зависимост за скоростта v може да се изрази по следния начин (кинетично уравнение за скоростта):

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

Ако реакцията, която протича се изразява с уравнението



изразът на кинетичното уравнение за скоростта придобива вида:

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

За реакция от вида



изразът за скоростта е следният:

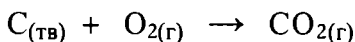
$$v = k \cdot c^n(A) \cdot c^m(B) \dots$$

Издадено с думи: **Скоростта на химичната реакция е пропорционална на произведението от моларните концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на степени, равни на броя на моловете, с които тези вещества участват в реакцията.**

Тази зависимост е известна като **закон за действие на масите или закон на Гулберг и Вааге**, открит в 1884 г.

б) За хетерогенна система

Ако процесът е хетерогенен



изразът за скоростта придобива вида:

$$v = k \cdot c(O_2)$$

Следователно твърдата фаза не се включва в израза за скоростта (кинетично уравнение на скоростта).

3. Скоростна константа k

Коефициентът на пропорционалност k в израза за скоростта (в закона за действие на масите) се нарича скоростна константа. Нейният физичен смисъл се установява при

$$c(A) = c(B) = \dots = 1 \text{ mol/l}$$

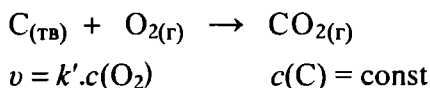
При тези условия скоростната константа k числено е равна на скоростта на процеса v ($v = k$), но има различна размерност.

Скоростната константа е характерна величина за всеки химичен процес. Тя зависи от температурата, природата на реагиращите вещества и

присъствието на катализатори в реакционната смес, но не зависи от концентрацията на реагиращите вещества.

Скоростите на еднотипни реакции може да се сравняват, ако се знаят скоростните им константи при дадена температура. Колкото по-голяма е числената стойност на скоростната константа, толкова по-голяма е скоростта на реакцията, толкова по-бързо протича тя (при равни други условия).

В хетерогенна система, за вещества с кристален строеж, скоростната константа k отчита вида на кристалната решетка и големината на повърхността на твърдата фаза. Колкото повърхността на твърдата фаза е по-голяма, толкова по-голяма е скоростта на процеса. Затова при хетерогенните процеси веществата в твърдо агрегатно състояние се раздробяват. Например:



k' зависи от алотропната форма на въглерода (диамант, графит) и големината на повърхността на твърдата фаза (въглерод).

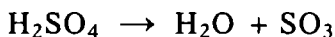
II. Механизъм на химичната реакция. Прецизиране на израза за скоростта на химичната реакция

1. Молекулност на химичната реакция

В елементарния акт на един химичен процес могат да участват различен брой молекули. Това зависи от самия процес. **Броят на молекулите, участващи едновременно в един елементарен акт, отределя молекулността на химичната реакция.**

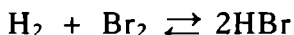
Въз основа на този признак химичните реакции биват:

а) Мономолекулни. Например разлагане на една молекула сярна киселина:



б) Бимолекулни - удар между две молекули

Според някои автори взаимодействието между водород и бром е бимолекулна реакция:



в) Тримолекулни - едновременен удар на три молекули

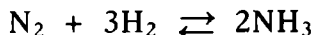
Такъв удар е малко вероятен.

Практически е невъзможно на едно и също място, в едно и също време да се срещнат три, четири и повече молекули. Такъв елементарен акт е малко вероятен.

2. Механизъм на химичната реакция - определение

Твърдението, че четири и повече молекулни реакции са малко вероятни, противоречи на начина, по който се записва химичното уравнение.

Например взаимодействието между азот и водород би трябвало да не протече, защото от уравнението



се вижда, че правата реакция е четиримолекулна. Практически тази реакция протича с измерима скорост. Това показва, че **химичното уравнение дава само материалния баланс, само началното и крайното състояние на системата**. То показва от какво количество изходно вещество ще се получи дадено количество продукт. То не показва пътя, по който се достига от реагиращите вещества до реакционните продукти, т.е. не показва механизма на реакцията, отделните етапи, осъществени с по-малък брой молекули.

Механизъм на една реакция се нарича последователността на елементарните актове, засягащи разрушаването на стари и образуването на нови химични връзки, т.е. последователността на отделните етапи, които водят до превръщане на изходните вещества в крайни продукти на реакцията.

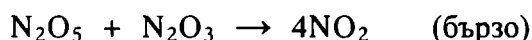
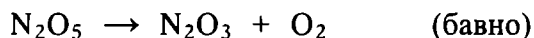
3. Скоростоопределящ етап. Законът за действие на масите, записан за скоростоопределящ етап

Различните етапи, през които минава една химична реакция, имат различна скорост.

От всички последователни етапи на химичния процес винаги има един, който е най-бавен и се нарича скоростоопределящ етап на процеса. Нарича се така, защото скоростта на всеки процес се определя от най-бавния от всички негови междинни етапи. В такъв случай и законът за действие на масите се записва именно за този скоростоопределящ етап. Това определя степенните показатели в израза за скоростта да не съвпадат със стехиометричните коефициенти в уравнението. Например разлагането на N_2O_5 се дава с брутното уравнение



Всъщност реакцията минава през следните етапи:

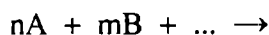


Тук скоростоопределящ е първият етап, а изразът за скоростта придобива вида:

$$v = k.c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

Това показва, че **законът за действие на масите се отнася за скоростопределящия етап**. Почти за всички химични реакции скоростопределящият етап е неизвестен, неизвестен е и механизъмът на химичната реакция.

На практика скоростта на процеса се определя експериментално. Така за уравнението в общ вид



скоростта се записва със следното прецизно кинетично уравнение

$$v = k.c^{n_1}(\text{A}).c^{m_1}(\text{B})\dots$$

Тук степенните показатели $n_1, m_1, \dots$ са опитно установени числени стойности. Те могат да бъдат различни от стехиометричните коефициенти n, m , т.е. $n_1 \neq n, m_1 \neq m$ и т.н.

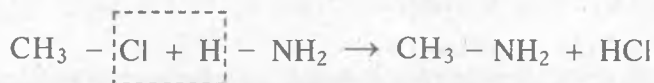
Опитно установените числени стойности може да бъдат цели числа, дробни числа или нула. Фактически се получава противоречие между закона и експеримента. Това е така, защото процесът протича на етапи, а законът за действие на масите се отнася за скоростопределящия етап. Затова степенните показатели в закона за действие на масите (в израза за скоростта), определени експериментално, не винаги съвпадат със стехиометричните коефициенти в химичното уравнение.

4. Порядък на химичната реакция

Сумата от опитно установените степенни показатели се нарича порядък на химичната реакция N .

$$n_1 + m_1 + \dots = N$$

Често понятието механизъм се използва в по-тесен смисъл, като се има предвид не цялостния ход на химичния процес, а детайлите на един от неговите междинни етапи. Съществуват йонен и радикалов механизъм, донорно-акцепторен механизъм и др. Този подход се прилага особено в органичната химия. В уравненията се поставят стрелки или по подходящ начин се заграждат непосредствено участващите във взаимодействието атоми и атомни групи. Така се получава непълна информация за отделните етапи на протичащите процеси. Например:

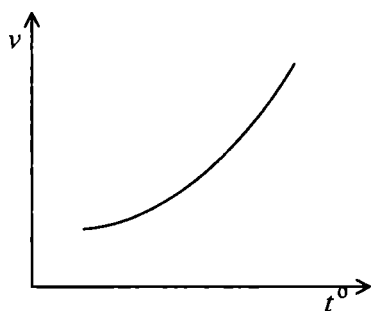


ЗАВИСИМОСТ НА СКОРОСТТА НА ХИМИЧНАТА РЕАКЦИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРАТА. АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ. ЕНЕРГЕТИЧНИ ДИАГРАМИ

1. Емпирично уравнение на Вант Хоф

Скоростта на всяка химична реакция нараства с повишаване на температурата.

Според емпиричното правило на Вант Хоф при повишаване на температурата с 10°C скоростта на химичната реакция нараства от 2 до 4 пъти.



Фиг. 60. Температурна зависимост на скоростта

Зависимостта на скоростта на химичната реакция от температурата е отразена на графиката (фиг. 60). За да се изчисли зависимостта на скоростта на химичната реакция v от температурата t° , се ползва следният израз:

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

γ - температурен коефициент

Температурният коефициент γ показва колко пъти се увеличава скоростта на реакцията при повишаване на температурата с 10°C . Опитно е установено, че при повишаване на температурата с 10°C общият брой на ударите нараства с 1,6 %, а броят на ефективните удари с 200 - 400 %. Следователно с повишаване на температурата се увеличава броят на ефективните удари между частиците. В резултат на това се увеличава скоростта на процеса.

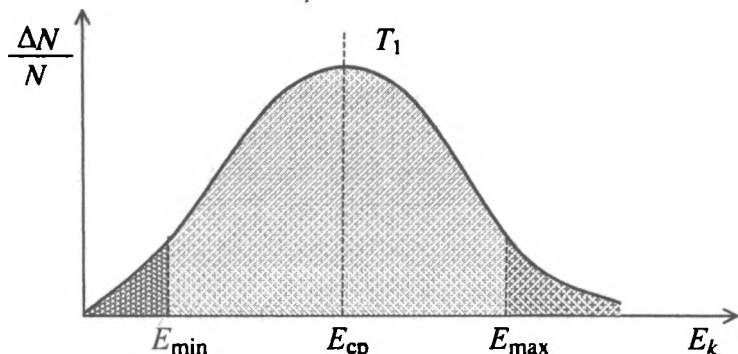
2. Разпределение на молекулите в една хомогенна система по кинетична енергия при различна температура. Активираща енергия

Зависимостта на химичната реакция от температурата може да се обясни, ако се разгледа взаимодействието между молекулите в газообразно агрегатно състояние (хомогенна система) при различна температура.

Знаем, че молекулите на газа се намират в непрекъснато хаотично движение. Те се движат с различна скорост и са с различни стойности на енергията.

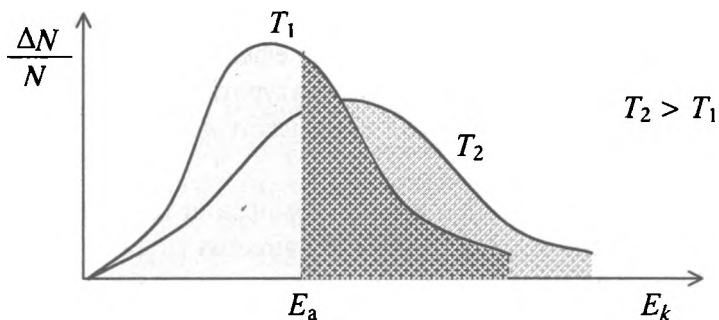
Установено е, че при всяка температура съществува определено статистическо разпределение на молекулите по кинетична енергия (E_k).

Малък брой молекули са с минимални стойности на енергията ($E_{\min}$). Малък е и броят на молекулите с високи стойности на енергията ($E_{\max}$). Голям е броят на молекулите с енергия близка до някаква средна стойност - средна енергия на молекулите ($E_{\text{ср}}$). Това е отразено графично на фиг. 61.



Фиг. 61. Разпределение на молекулите по кинетична енергия при температура T_1

При температура T_2 ($T_2 > T_1$) се установява ново статистическо разпределение на молекулите по кинетична енергия. При тези условия нараства средната енергия на молекулите, расте и относителният дял на енергетично по-богатите молекули, а оттук и броят на ударите между тях. До това заключение може да се стигне, ако се сравнят заштрихованите площи при двете температури (фиг.62).



Фиг. 62. Разпределение на молекулите по кинетична енергия при температура T_1 и T_2

За да протече химичен процес, е необходимо реагиращите молекули да притежават определена енергия характерна за всеки процес, която се нарича активизираща енергия (E_a).

Молекули с енергия над активиращата се наричат активни, а ударите между тях - ефективни.

Така при температура $T_2 > T_1$ расте броят на молекулите с енергия над активиращата, следователно расте броят на ефективните удари. Колкото по-голям е броят на ефективните удари, толкова по-голяма е и скоростта на химичната реакция

Във всяка химична реакция участват само активни молекули. Останалите чрез удари помежду си преразпределят енергията си и се получава ново статистическо разпределение на молекулите по кинетична енергия E_k . Отново молекули, които притежават E_a взаимодействат и т.н. Следователно **минималната сумарна енергия над средната енергия на изходните молекули, която трябва да притежават две или повече молекули (при би и повече молекулни реакции), за да бъдат ударите между тях ефективни, т.е. да се извърши реакцията, се нарича активираща енергия (E_a).**

Ако реакцията е мономолекулна, обмяната на енергия между молекулите чрез удари довежда някои от тях до състояние да се разпаднат на нови молекули. Распадащите се молекули се наричат активни. **Минималната енергия на активните молекули над средната им енергия, необходима, за да се разпаднат и превърнат в други молекули, определя активиращата енергия (E_a) на мономолекулната реакция.**

3. Характеристика на преходното състояние. Активираща енергия

Активиращата енергия е необходима за разхлабване на връзките между атомите в молекулите на реагиращите вещества и преминаването им от начално в междинно (преходно) състояние, състояние на активен комплекс. Това е първият етап на процеса (1). При него се поглъща енергия, необходима за активиране на молекулите.

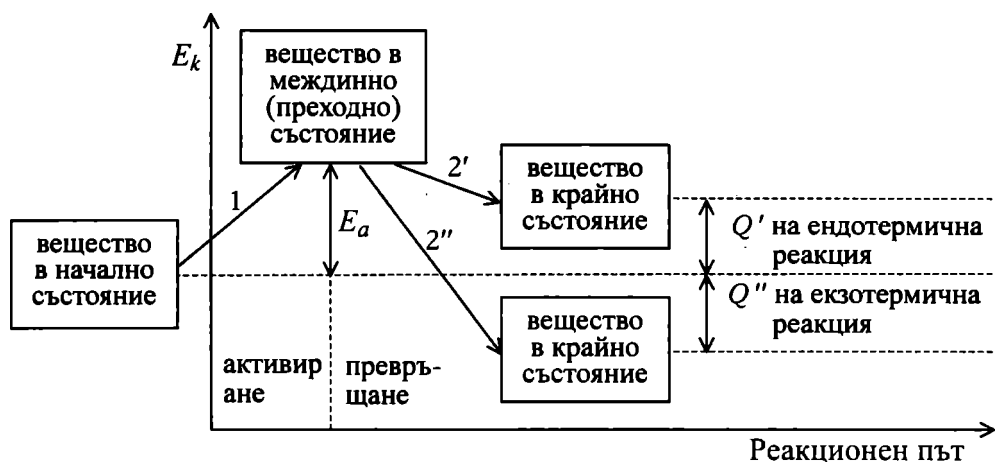
В състояние на активен комплекс (междинно, преходно състояние) старите връзки не са напълно разкъсани, а новите не са напълно създадени.

Енергията необходима за преминаване на веществата в преходно състояние, състояние на активен комплекс, като се излезе от средната енергия на изходните молекули, се нарича активираща енергия (E_a) на процеса.

Преходното състояние е нестабилно, то може самоволно да се разпадне или до изходните вещества, или до продуктите на реакцията. Следователно скоростта на химичната реакция зависи както от възможността реагиращите вещества да образуват активен комплекс, така и от вероятността за разпадането му до продукти на реакцията. Превръщането на

междинното състояние в крайно състояние на реакцията и получаване на реакционните продукти се съпровожда с отделяне на енергия. Това е и вторият етап на процеса (2', 2'').

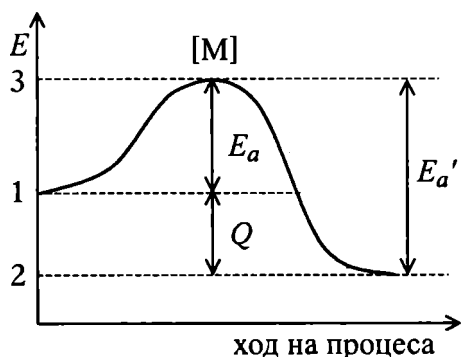
Енергетичните промени, характерни за двата етапа, са показани на следната диаграма (фиг. 63).



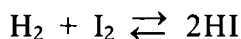
Фиг. 63. Изменение на енергията на една реакционна система в хода на химична реакция

Ако отделената енергия по количество е по-голяма от погълнатата, реакцията е екзотермична (2''), в обратния случай - ендотермична (2').

4. Енергетична диаграма на хомогенен процес. Изразяване на E_a и Q . Представа за активизираща енергия на хомогенния процес



Фиг. 64. Енергетична диаграма на взаимодействието между йод и водород



се получава от графиката (фиг. 64).

Ако системата преминава от начално състояние 1 в крайно състояние 2, процесът е екзотермичен. В хода на процеса се минава през нестабилното преходно състояние 3, точка [M]. Процесът може да се изрази и по следния начин:



Активиращата енергия (E_a) на правата реакция се измерва с височината на енергетичната бариера, т.е. с разликата между енергията на междинното състояние [М] в точка 3 от ординатата (E_3) и енергията на молекулите в началното състояние - точка 1 от ординатата (E_1).

$$E_a = E_3 - E_1$$

Обратният процес - разлагане на йодоводорода е с начално състояние 2 и крайно - 1. Той е ендотермичен. Характеризира се с активираща енергия E_a' .

$$E_a' = E_3 - E_2 \quad \text{или} \quad E_a' = E_a + Q$$

Топлинният ефект (Q) на химичната реакция е равен на разликата между енергията на началното и крайното състояние на реакционната система. За правата реакция топлинният ефект е:

$$Q = E_1 - E_2 \quad E_1 > E_2$$

За обратната реакция се получава:

$$-Q = E_2 - E_1 \quad E_2 < E_1$$

5. Зависимост на скоростната константа k от температурата

Температурната зависимост на скоростта се отчита от скоростната константа k чрез уравнението на Арениус.

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$$

E_a - активираща енергия, R - моларна газова константа, T - абсолютна температура, A - величина, почти независеща от температурата.

Скоростната константа k , а следователно и скоростта на процеса v , са толкова по-големи, колкото е по-малка активиращата енергия и температурата е по-висока.

Най-често използваният вид енергия за внасяне в реакционната смес е топлината. Затова и най-напред е било установено, че при загряване скоростта на химичните процеси нараства. Активирането на молекулите може да стане и от различни други източници на енергия - при облъчване със светлина, с радиоактивни лъчи, при електрически разряд и пр.

ДРУГИ ФАКТОРИ, КОИТО ВЛИЯЯТ ВЪРХУ СКОРОСТТА НА ХИМИЧНАТА РЕАКЦИЯ

1. Природата и състоянието на реагиращите вещества - агрегатно състояние, алотропна форма, химични връзки, кристална структура

Например водородът взаимодейства с различни вещества при различни условия.



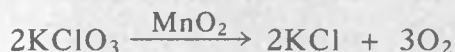
От примерите се вижда, че при смяна на единия партньор процесите протичат с различна скорост при различни условия. В случая флуорът има най-малък атомен радиус и най-голяма електроотрицателност.

Графитът и диамантът са алотропни форми на въглерода с различна кристална решетка. Графитът на въздуха гори, а диамантът - при много специални условия.

2. Катализатори

Катализаторите са вещества, които ускоряват или забавят протичането на химичната реакция, но в края на реакцията остават количествено и качествено непроменени. В зависимост от влиянието си върху скоростта те биват положителни и отрицателни.

Например MnO_2 е положителен катализатор на процеса:

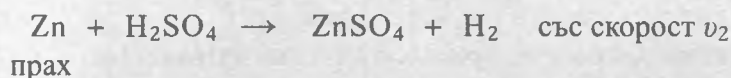
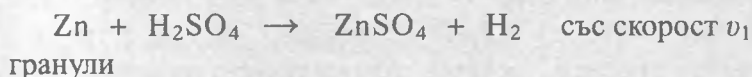


Барбитуровата киселина е отрицателен катализатор на процеса:



3. Допирна (контактна) повърхност на реагиращите вещества

Реагиращите вещества се стриват, смесват или се осъществява противоток. Така се постига максимална допирна повърхност, при която контактът между реагиращите вещества е по-добър, а оттам и скоростта е по-голяма. Това може да се докаже със следните два опита:



При една и съща маса на Zn $v_2 > v_1$, защото допирната повърхност е по-голяма.

Внимание!

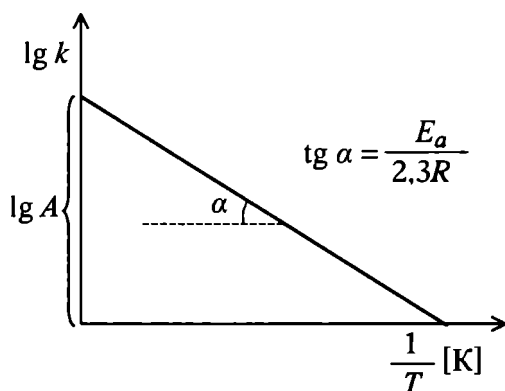
1. Скоростната константа k има размерност, различна от тази на скоростта v . Размерността на скоростната константа k зависи от молекулността на реакцията. Зависимостите са отразени в таблица 18.

Молекулност на реакцията	Уравнение на реакцията	Уравнение за скоростта	Размерност на скоростната константа
Мономолекулна	$A \rightarrow B + C$	$v = k \cdot c(A)$	s^{-1}
Бимолекулна	$A + B \rightarrow C$	$v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
Тримолекулна	$2A + B \rightarrow$	$v = k \cdot c^2(A) \cdot c(B)$	$l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

Таблица 18. Размерност на скоростната константа

2. За решаване на уравнението на Арениус се ползва графична зависимост (фиг. 65).

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$$



Фиг. 65. Графика за решаване уравнението на Арениус

Уравнението на Арениус е обобщение на опитните данни

КАТАЛИЗА

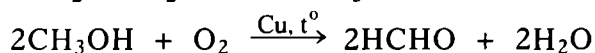
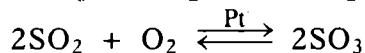
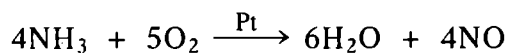
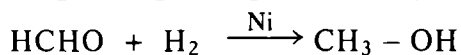
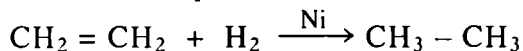
I. Основни понятия

Скоростта на всяка химична реакция зависи от условията, при които протича. Увеличаването на скоростта, чрез повишаване на температурата, е свързано с разход на енергия. Увеличаването на моларната концентрация се прилага предимно за процеси, протичащи в хомогенна система. Някои от тези затруднения се преодоляват чрез използване на катализатори.

Катализаторите са вещества, които променят скоростта на даден химичен процес, в който участват, но в края на процеса остават количествено и качествено непроменени или не търпят значителни количествени и качествени изменения.

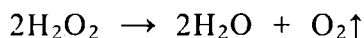
В зависимост от влиянието им върху скоростта на процеса катализаторите биват два вида: положителни и отрицателни (инхибитори).

Положителните катализатори ускоряват протичането на процеса. Такива са Ni, Pt при следните каталитични процеси:



Отрицателните катализатори (инхибиторите) забавят протичането на процеса. Счита се, че отрицателните катализатори най-често намаляват действието на някои други положителни катализатори или примеси, които съдържат даденото вещество.

Например водородният пероксид H_2O_2 има нетрайна молекула. Неговите разтвори се стабилизират с барбитурова или фосфорна киселина - отрицателни катализатори. Без тях той не може да се съхранява, защото веднага се разлага с отделяне на кислород. Някои автори считат, че тези киселини намаляват каталитичното действие на определени примеси във водородния пероксид, които ускоряват разлагането му.

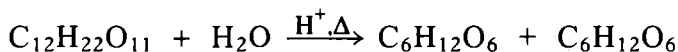
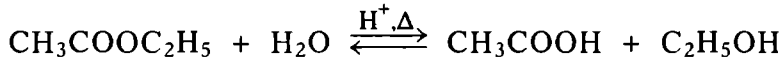
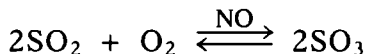


Реакции, които протичат в присъствие на катализатори, се наричат каталитични, а явлението катализа. Катализата бива положителна, когато протича в присъствието на положителни катализатори и отрицателна, когато протича в присъствието на инхибитори.

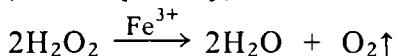
II. Видове катализа

1. Хомогенна катализа

Процеси, при които реагиращите вещества и катализаторът са в една и съща фаза са хомогенно-каталитични, системата, която образуват - хомогенно-каталитична, а катализата - хомогенна. Хомогенно-каталитични процеси протичат в газова или течна хомогенна система. Тя има еднакъв състав и свойства във всяка точка от своя обем. Например:



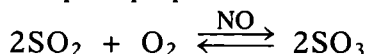
Такъв хомогенно-каталитичен процес е разлагането на водороден пероксид (H_2O_2 - разтвор) в присъствието на катализатор железен трихлорид (FeCl_3 - разтвор).



Ако към еднакви количества разтвор на H_2O_2 , с еднаква моларна концентрация на H_2O_2 , се прибави еднакви количества разтвор на FeCl_3 , но с различна моларна концентрация на FeCl_3 (1 mol/l, 3 mol/l, 5 mol/l) се установява следното: С най-голяма скорост разлагането на H_2O_2 протича там, където моларната концентрация на катализатора FeCl_3 е най-голяма (5 mol/l). Най-голямо е и количеството на отделения кислород. С най-малка скорост реакцията протича при моларна концентрация на FeCl_3 1 mol/l. Следователно **скоростта на хомогенно-каталитичните процеси е пропорционална на моларната концентрация на катализатора.**

От тук следва, че при изчисляване на скоростта на реакцията по закона за действие на масите, се включва и моларната концентрация на катализатора.

Например при хомогенно-каталитичния процес



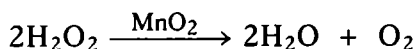
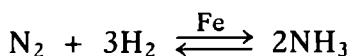
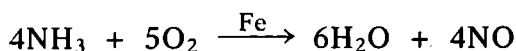
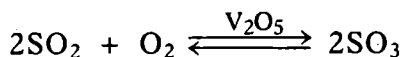
ако се увеличи налягането 3 пъти, то и моларната концентрация на всеки компонент в системата се увеличава 3 пъти ($pV = \text{const}$). Кинетичното уравнение придобива вида:

$$v = k \cdot \underbrace{3^2 c^2(\text{SO}_2) \cdot 3c(\text{O}_2)}_{\text{реагенти}} \cdot \underbrace{3c(\text{NO})}_{\text{катализатор}}$$

2. Хетерогенна катализа

Процеси, при които реагиращите вещества и катализаторът са в различни фази са хетерогенно-каталитични, системата, която образуват - хетерогенно-каталитична, а катализата -хетерогенна. Фазите са разделени с фазова (допирна, гранична) повърхност. На граничната повърхност съставът и свойствата се изменят със скок. Най-често катализаторите са в твърдо агрегатно състояние, а реагиращите вещества в теч-но или газово агрегатно състояние.

Например под действието на твърдите катализатори V_2O_5 , Fe, MnO_2 се ускорява протичането на следните хетерогенно-каталитични процеси:



Ако към еднакви количества разтвор на H_2O_2 , с еднаква моларна концентрация, се прибави твърд катализатор MnO_2 , с еднаква маса, но с различна степен на раздробеност, се установява следното: Скоростта на разлагане на H_2O_2 е толкова по-голяма, колкото по-голяма е допирната (фазова) повърхност, колкото по-раздробен е катализаторът. Следователно **скоростта на хомогенно-каталитичните процеси е пропорционална на повърхността на катализатора.**

За да се осигури по-голяма допирна повърхност, катализаторът се използва във вид на мрежи, порести тела или се нанася на тънък слой върху инертни носители със силно развита повърхност. Добри носители са азбест, въглен, стъкло, вата, диалуминиев триоксид и др.

Обикновено при хетерогенно-каталитичните процеси взаимодействията не протичат върху цялата повърхност на катализатора, а предимно на определени места, наречени активни центрове. Това са ръбове, върхове, различни дефекти на кристалната решетка. Затова активността на твърдия катализатор зависи от неговата химическа природа, вид кристална решетка; от големината и състоянието на неговата повърхност, т.е. от наличието на активни центрове. Най-често използваните катализатори метали са Cu, Ni, Pt, Pd, Ag, Ru, Co и метални оксиди - ZnO , CuO , MnO_2 , V_2O_5 и др.

3. Микрохетерогенна ензимна катализа

Тя заема междинно положение между хомогенната и хетерогенната катализа. Типични микрохетерогенни катализатори са ензимите – високомолекулни вещества, колоидно диспергирани в средата на реагиращите вещества.

Ензимите са биохимични катализатори и катализират биохимични реакции. Като биохимични катализатори **ензимите са белтъчни вещества, изградени от белтъчна част - апоензим и небелтъчна част – кофактор**. Каталитичното им действие се дължи предимно на кофактора (метални катиони, фосфатни остатъци и др.), но той не е в състояние самостоятелно да прояви активност. Смята се, че апоензимът е активатор на кофактора. Следователно каталитичното действие зависи от ензима като цяло, като се отчита влиянието на полярните групи (кофактира).

Ензимите проявяват общите особености на катализаторите. За разлика от тях те имат някои специфични свойства:

а) Проявяват по-висока активност при по-меки условия.

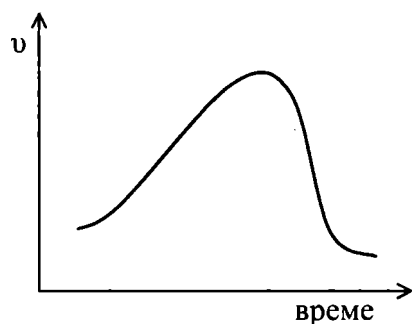
Например: Хидролизата на мазнини в кисела среда (H^+) изисква нагряване до по-висока температура. В организма тя се извършва под действие на ензима липаза при $37^\circ C$.

б) Имат по-силно изразено специфично действие.

Например: Хидролизата на въглехидратите захароза, нишесте, целулоза в лабораторни и промишлени условия се катализира от един и същ катализатор - H^+ . В живите организми хидролизата се катализира от различни ензими - инвертаза, амилаза, целулаза.

в) Проявяват голяма чувствителност.

Много лесно се дезактивират под действие на каталитични отрови и други външни фактори - температура, киселинност на средата (pH) и др.

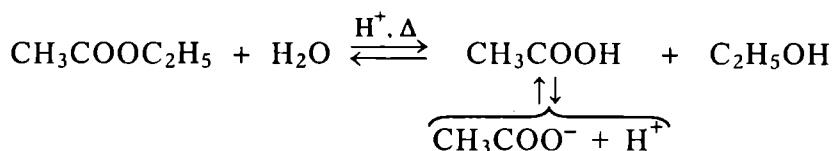


Фиг. 66. Енергетична диаграма на автокаталитичен процес

Ензимите играят огромна роля в живите организми - усвояването на храната, обмяната на веществата, дишането, фотосинтезата и др.

4. Автокатализа

Химични процеси, при които един от реакционните продукти действа като катализатор, се наричат автокаталитични, а катализата - автокатализа (фиг. 66). Такъв автокаталитичен процес е хидролизата на естери.

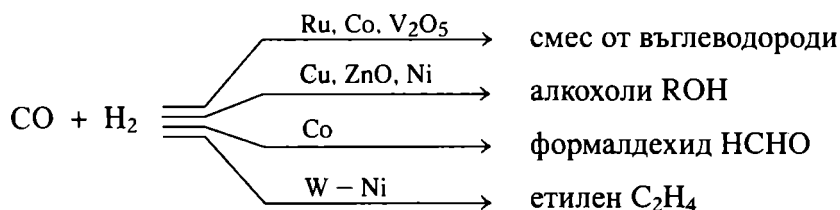


Водородният катион получен при дисоциацията на CH_3COOH е автокатализатор.

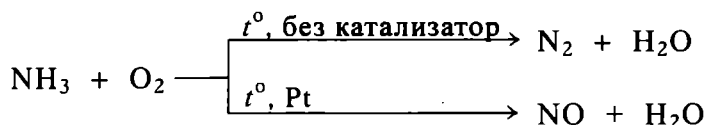
При тези реакции началната скорост е малка. С течение на времето скоростта на процеса расте, защото се увеличава и концентрацията на катализатора. Към края на процеса скоростта се забавя, поради изчерпване на реагиращите вещества.

5. Избирателна катализа

При нея, в зависимост от избрания катализатор, може да се ускори само една от възможните паралелни реакции. **Реакции, при които от едни и същи изходни вещества, в зависимост от условията, могат да се получат различни продукти се наричат паралелни.** Например:



Окислението на NH_3 също може да протече при различни условия и да се получат различни продукти



III. Особенности на катализаторите и тяхното действие

1. Катализаторите ускоряват или забавят само възможни химични реакции. Те не могат да предизвикат химична реакция, която по принцип не протича.

2. Количеството на използвания катализатор е нищожно малко в сравнение с количеството на реагиращите вещества.

3. Понижавайки активизиращата енергия, катализаторите ускоряват химичната реакция или чрез промяна в хода на процеса (хомогенна катализа) или чрез оформяне на повърхностно-адсорбционни комплекси – активиране на молекулите за взаимодействие (хетерогенна катализа).

4. Катализаторите не влияят на началното и крайно състояние на реакционната система и на топлинния ефект на реакцията.

5. Катализаторите не променят химичното равновесие. Тъй като равновесната константа K_c е равна на отношението на скоростните константи на правата и обратната реакции, следва, че катализаторите ускоряват в еднаква степен скоростта на правата и обратната реакция, т.е. ускоряват достигането на химичното равновесие.

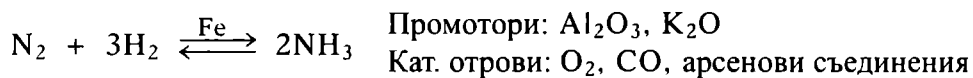
6. Катализаторите проявяват избираща способност. Един катализатор може да катализира група химични процеси, но само един от тях той катализира с максимална скорост.

7. Проявяват специфично действие. Колкото на по-малко реакции действа един катализатор, толкова той е по-специфичен. Катализатори, които ускоряват само една химична реакция се характеризират с голяма специфичност и имат избираща способност. Въз основа на тяхната специфичност и избираща способност може да се провежда избираща катализа. В зависимост от избора на катализатора се ускорява само една от няколко паралелни реакции (виж избираща катализа).

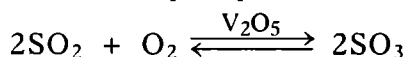
8. При някои химични процеси един от получените продукти може да бъде катализатор на този процес. Нарича се автокатализатор, процесът - автокаталитичен, а катализата - автокатализа (виж автокатализа).

9. Неспецифичните катализатори ускоряват различни химични реакции. Например водородните (хидрогенни) катиони H^+ са неспецифични катализатори. Те катализират хидролизата на естери и въглехидрати, естерификацията на алкохоли с киселини, хидратацията на алкени и алкини и др. Неспецифичен катализатор е и платината. Тя катализира синтеза на NH_3 , окисление на NH_3 до NO , окисление на SO_2 до SO_3 , хидриране на алкени, алкини, алкохоли, алдехиди и др.

10. Активността на катализатора може да се промени чрез прибавяне на малки количества от други вещества. Когато тези вещества предизвикват повишаване на активността му, те се наричат активатори (промотори), а когато я понижават - каталитични отрови. Например катализаторът желязо за синтез на амоняк съдържа калиев и алуминиев оксид като промотор. При наличие на следи от кислород O_2 , въглероден оксид CO или арсенови съединения в азото-водородната смес, катализаторът се отравя.



Още един пример за каталитична отрова:



За да се приготви SO_2 (пържилният газ) за каталитично окисление е необходимо да се прекара през система газочистители. Една от задачите е да се отстранят арсеновите съединения, които са каталитични отрови.

11. Близки до активаторите са така наречените смесени катализатори, които усилват взаимно действието си. Например при окислението на NH_3 се използват смесени катализатори.

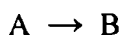
12. Биокатализаторите катализират биохимични реакции. Освен общите особености на катализаторите те имат и някои специфични свойства (виж ензимна катализа).

IV. Механизъм на каталитичното действие

Обяснението на явлението катализа и влиянието на катализатора върху скоростта се основава на познанията ни за активираща енергия и механизма на химичните реакции, приложени за хомогенно- и хетерогенно-каталитични процеси.

1. Механизъм на каталитичното действие при хомогенно-каталитични процеси

Нека протича мономолекулната реакция:



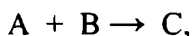
Според закона за действие на масите скоростта на тази мономолекулна реакция е

$$v = k \cdot c(\text{A})$$

При внасяне на положителен катализатор в реакционната система скоростта на процеса се увеличава. При мономолекулна реакция много по-убедително се вижда, че катализаторът не влияе върху моларната концентрация на изходното вещество. Следователно увеличаването на скоростта се дължи единствено на нарастване на скоростната константа k . Скоростната константа k зависи от температурата и активиращата енергия E_a . Тогава **нарастването на скоростната константа k и скоростта на процеса v се обуславя от намаляването на активиращата енергия E_a .**

Намалението на активиращата енергия се обяснява чрез теорията на междинните съединения.

Ако се проследи взаимодействието между веществата А и В, което протича в хомогенна система и се изразява с уравнението:



според закона за действие на масите скоростта на процеса има следния израз:

$$v = k \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$$

В него също участват две величини: моларна концентрация c и скоростна константа k .

При внасяне на положителен катализатор скоростта на процеса се увеличава многократно, тъй като **катализаторът намалява активиращата енергия E_a** . Според теорията на междинните съединения катализаторът K взаимодейства с едно от изходните вещества и образува междинни съединения, които са нетрайни. В края на процеса те се разпадат, катализаторът се възстановява и наново може да взаимодейства. Следователно разглежданият некатализиран процес:

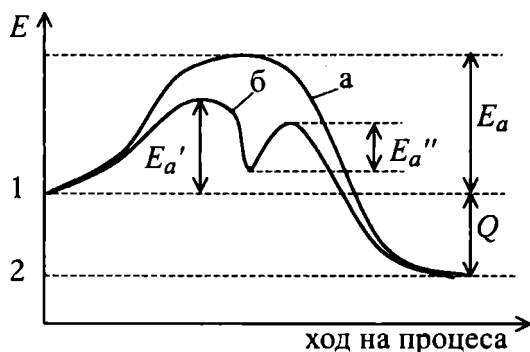


с участието на катализатор минава през междинни етапи, с образуване на междинни съединения (АК или ВК), т.е. променя се неговият ход.

Междинните етапи са:



Това показва, че процесът протича на два етапа. Скоростоопределящ е по-бавният етап. При използване на положителен катализатор скоростоопределящият етап



Фиг. 67. Енергетична диаграма за хода на некатализиран "а" и катализиран "б" хомогенен процес

протича значително по-бързо, с по-ниска активираща енергия от некатализирания процес. Следователно некатализираният и катализираният процес ще имат различни енергетични диаграми (фиг. 67).

Преходът от начално състояние 1 в крайно състояние 2 се осъществява по два различни ре-

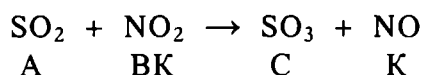
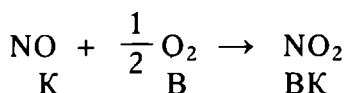
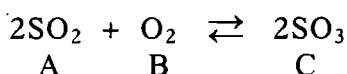
акционни пътя. Активиращата енергия E_a съответства на некатализираната реакция (крива "а").

В присъствие на катализатор реакцията протича на два етапа, с образуване на междинни съединения. Енергетичната бариера се снижава и разцепва (крива "б"). Всеки етап се характеризира със своя активираща енергия E_a' и E_a'' . Височината на по-високата от двете получени бариери съответства на активиращата енергия на катализирания

процес, т.е $E_a' > E_a''$, затова E_a' е активиращата енергия на скоростоопределящия етап и на целия катализиран процес.

От енергетичния профил на химичната реакция $A + B \rightarrow C$ се вижда, че катализаторът променя реакционния път и намалява активиращата енергия на хомогенния процес. Непроменени остават топлинният ефект Q на реакцията, началното и крайното енергетични състояния на системата.

Теорията на междинните съединения е общоприета. В много случаи междинните съединения са изолирани и доказани. Например окислението на SO_2 до SO_3 протича в хомогенна система с катализатор азотен оксид NO . Според теорията на междинните съединения процесите са:

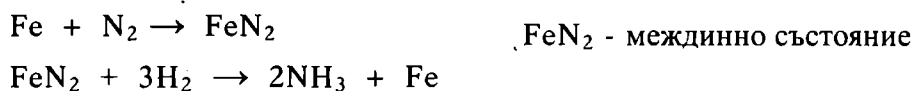


Тук катализаторът е NO , а NO_2 е междинно съединение.

2. Механизъм на каталитично действие при хетерогенно-каталитичните процеси

Хетерогенно-каталитичните процеси протичат в хетерогенно-каталитична система, образувана от реагиращи вещества-катализатор. Обикновено катализаторът е в твърдо агрегатно състояние. Колкото по-голяма е неговата допирна повърхност (фазова граница), толкова възможността за контакт между реагиращите вещества и катализатора е по-голяма.

В някои случаи теорията на междинните съединения е валидна и за хетерогенно-каталитичните процеси. Например синтезата на амоняк NH_3 под действието на катализатор желязо Fe протича по следния механизъм:

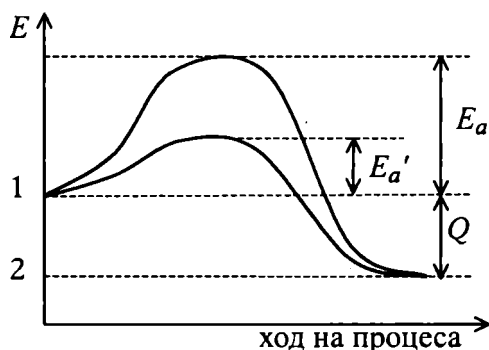


Доказано е, че на повърхността на катализатора се образува междинно съединение с предполагаем състав FeN_2 . То реагира с водорода, а повърхността на желязото се освобождава.

При повечето хетерогенно-каталитични процеси междинните съединения нямат характер на определени химични съединения, а представляват повърхностно-адсорбционни комплекси. За тяхното

образуване основна роля играе повърхността на катализатора, неговите активни центрове. Активните центрове заемат малка част от повърхността на катализатора. Това са върхове, ръбове или дефекти в металната кристална решетка. Тук се адсорбират молекулите на реагиращите вещества. Тяхното състояние е различно от това на неадсорбираните молекули в газова фаза. По пътя на адсорбцията катализаторът намалява здравината на химичните връзки и подготвя молекулите за следващото взаимодействие (прави ги по-реактивоспособни).

Енергетичният профил на хомогенно-каталитичен процес без образуване на дефинирани междинни съединения има следния вид (фиг. 68).



Фиг. 68. Енергетична диаграма на некатализиран и катализиран хетерогенен процес

Енергетичната бариера не се разцепва на две по-ниски, а общо се деформира - снижава се. Активиращата енергия E_a намалява. При хетерогенно-каталитичния процес активиращата енергия е E_a' , като $E_a' < E_a$. И тук топлинният ефект на реакцията, началното и крайното енергетично състояние на системата остават непроменени.

Характерна особеност на хетерогенните процеси е техният многостадийен маханизъм, свързан

със структурата на повърхността на катализатора.

Възможните етапи на многостадийния маханизъм са:

1. Дифузия на реагиращите вещества към повърхността на катализатора.
2. Сорбция
3. Химична реакция върху повърхността на твърдата фаза с участие на частици от нея и сорбираните вещества.
4. Десорбция на крайния продукт и освобождаване на междофазова повърхност. При получаване на нелетливи съединения този етап не е характерен.
5. Отвеждане на продукта на реакцията от междофазовата повърхност в една от фазите. Това става пак чрез дифузия.

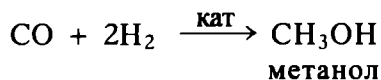
От всички етапи ще има един, който е най-бавен, и той ще бъде скоростопределящ. На него съответства активиращата енергия E_a' . Опре-

делянето ѝ става в доста широк интервал от условия. Получените данни се ползват за оптимално управление на процеса.

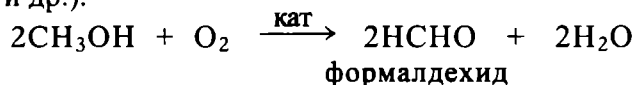
В заключение, **катализаторът ускорява химичните реакции, понижавайки тяхната активизираща енергия, или като променя реакционния път, или като активира молекулите на взаимодействащите вещества и ги прави по-реактивоспособни чрез образуване на повърхностно-адсорбционни комплекси.**

V. Значение на катализата

Катализаторите намират широко приложение в промишлеността, тъй като са мощно средство за въздействие върху скоростта на реакцията. Повечето промишлени процеси протичат в присъствие на катализатори. Например при производството на NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , азотни торове и др. Под действие на катализатори се извършва и следният процес:



Окислението на метанола също се извършва върху катализатори (Cu, Ag и др.).

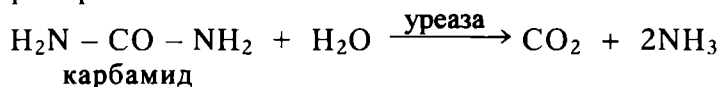


С получения формалдехид се произвеждат различни видове формалдехидни смоли.

Пак от воден газ, но с други катализатори, се получават синтетични моторни горива. Катализата широко се прилага в нефтопреработвателната промишленост (каталитичен крекинг), при хидриране на мазнини, при получаване на високомолекулни съединения.

Разработен е катализатор за обезвреждане на отпадъчните автомобилни газове чрез хетерогенно-каталитично окисляване на CO и на неизгорели въглеводороди, и редукция на азотните оксиди.

Голямо значение имат и биокатализаторите за живите организми. Например:



Биокатализаторите са и основа на съвременните биотехнологични процеси.

Внимание!

В присъствие на катализатор активизиращата енергия на даден процес е опитно установена величина. Тя не винаги е равна на активизиращата енергия на скоростоопределящия етап.

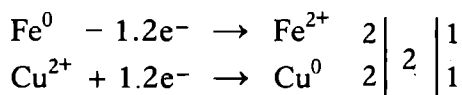
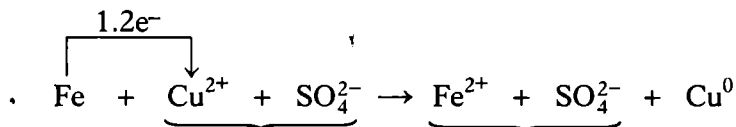
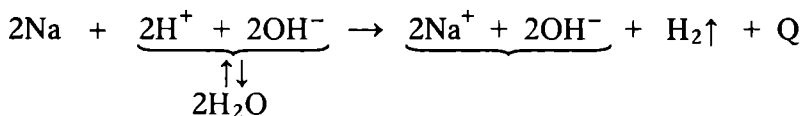
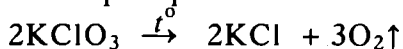
ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

I. Обратими и необратими химични процеси

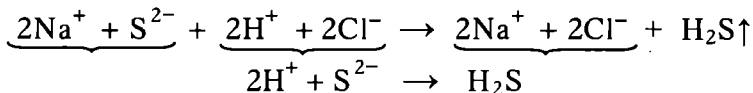
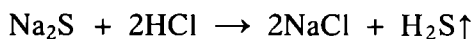
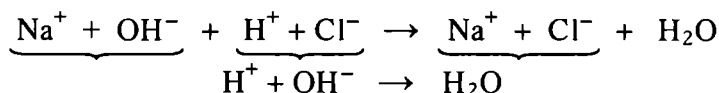
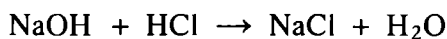
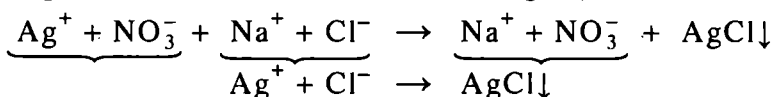
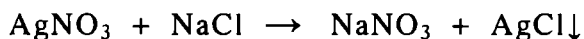
В зависимост от степента на превръщане на веществата химичните процеси биват обратими и необратими.

1. Необратими химични процеси

Необратимите химични процеси протичат само в една посока и са свързани с пълно превръщане на изходните вещества в продукти на реакцията. Например:



Практически необратими са следните процеси:



2. Обратими химични процеси

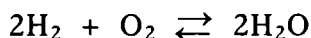
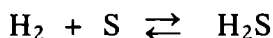
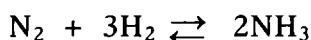
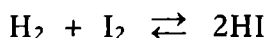
Обратимите химични процеси протичат в две противоположни посоки (говорим за права и обратна реакция).

При определени условия от реагентите се получават крайни продукти (права реакция) и от крайните продукти може да се получат изходните вещества (обратна реакция). Затова при обратимите химични процеси изходните вещества не се превръщат изцяло в продукти на реакцията.

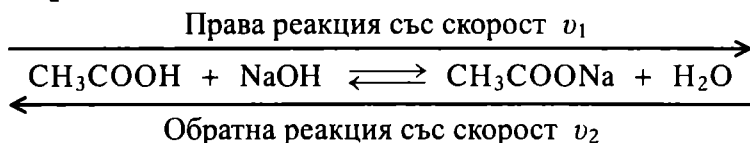
Тази способност на химичните процеси да протичат едновременно в две противоположни посоки се нарича химическа обратимост.

Теоретично всички процеси може да се разглеждат като обратими, но практически не винаги е възможно да се реализират условията, при които даден процес може да протече и в обратна посока.

Обратими са следните химични процеси:



Правата реакция се характеризира със скорост v_1 , а обратната - със скорост v_2 .



II. Химично равновесие

В началото на всеки обратим процес концентрацията на изходните вещества е голяма. В съответствие със закона за действие на масите взаимодействието протича с голяма скорост. С течение на времето концентрацията им намалява, намалява и скоростта v_1 на правата реакция. В същото време концентрацията на продуктите се увеличава, затова и скоростта v_2 на обратната реакция расте. Следователно при обратимите химични процеси между скоростите на правата и обратната реакции са възможни следните три случая.

$$v_1 > v_2$$

$$v_1 < v_2$$

$$v_1 = v_2$$

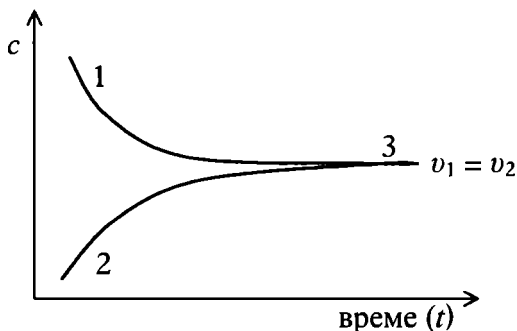
Когато скоростта на правата реакция стане равна на скоростта на обратната реакция, се установява химично равновесие. От този момент концентрациите на всички вещества в системата се запазват пос-

тоялни неопределено дълго време. Това е така, защото за единица време се синтезират толкова мола продукт, колкото се и разлагат.

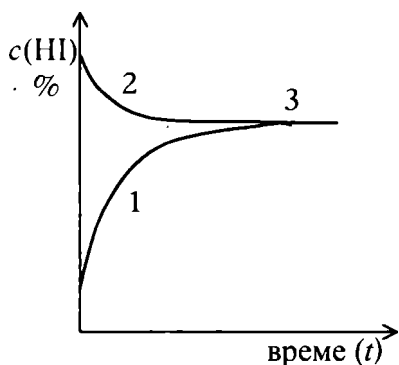
Състояние, при което в една затворена система, при дадени условия, скоростите на правата и обратната реакции се изравняват, а концентрациите на всички участващи в реакцията вещества се запазват постоянно неопределено дълго време, се нарича равновесно, системата - равновесна, а концентрациите - равновесни.

В система, в която не е достигнато химично равновесие, може да протекат спонтанни процеси. Те винаги се стремят към достигане на химично равновесие и установяване на равновесно състояние. В състояние на химично равновесие спонтанни процеси не протичат.

Равновесието зависи само от условията, при които се намира системата. Това състояние на химично равновесие може да се изрази и графично (фиг. 69).



Фиг. 69. Изменение концентрацията на реагентите и продуктите до установяване на равновесие

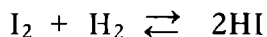


Фиг. 70. Равновесна концентрация на HI в равновесната система

В началото концентрацията на изходните вещества е голяма. Реакцията протича с голяма скорост. С течение на времето концентрацията намалява, намалява и скоростта v_1 (крива 1), а концентрацията на продуктите се увеличава, увеличава се и скоростта v_2 (крива 2). В състояние на равновесие двете скорости

се изравняват (точка 3). От този момент нататък концентрацията на участващите вещества в системата се запазват, защото за единица време се синтезира толкова мола продукт, колкото се разлага.

До същата графична зависимост може да се достигне като се проследи изменението на концентрацията само на продукта (фиг. 70). Например:



При протичане на правата реакция концентрацията на HI расте (крива 1), а на обратната - намалява (крива 2). В състояние на равновесие тя остава постоянна (3). Математически следва, че $\Delta c = 0$ (точка 3), т.е. за единица време колкото мола HI се синтезират, толкова се и разлагат.

III. Равновесна константа

Кинетичното уравнение за скоростта на всяка химична реакция се изразява чрез закона за действие на масите. В състояние на химично равновесие скоростите на двете противоположни реакции се изразяват чрез равновесните моларни концентрации на веществата. За равновесната система H_2 , I_2 , HI скоростите на правата и обратната реакции се изразяват по следния начин:

$$v_1 = k_1 \cdot c(H_2) \cdot c(I_2)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c^2(HI)$$

В състояние на равновесие $v_1 = v_2$, следователно

$$k_1 \cdot c(H_2) \cdot c(I_2) = k_2 \cdot c^2(HI)$$

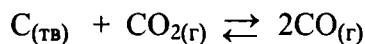
След преобразуване на този израз се получава:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) \cdot c(I_2)}$$

Отношението на двете скоростни константи k_1 и k_2 също е константа. Тя се нарича равновесна константа K_c и е основна количествена характеристика за химичното равновесие.

Равновесната константа е равна на произведението от равновесните моларни концентрации на реакционните продукти към произведението от равновесните моларни концентрации на изходните вещества, повдигнати на степени, равни на броя молекули, с които съответните вещества участват в химичната реакция, т.е. равновесната константа е равна на отношението от тези произведения. При дадена температура това отношение е постоянна величина. .

Когато равновесието е установено в хетерогенна система, концентрацията на твърдата фаза не участва в израза за действие на масите, затова тя не участва и в израза за равновесната константа. Например:



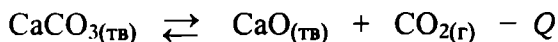
$$K_c = \frac{c^2(CO)}{c(CO_2)}$$

В случая равновесната константа може да се изрази и чрез парциалните налягания на отделените газообразни вещества. Означава се с K_p .

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$$

По принцип и твърдата фаза поддържа определено парно (сублимационно) налягане.

За хетерогенната равновесна система



при $t^\circ = \text{const}$ и парното налягане $p(\text{CaCO}_3)$ и $p(\text{CaO})$ също е постоянно, но то не участва в израза за равновесната константа. За този процес тя се дава със следния израз:

$$K_c = \text{const} \cdot c(\text{CO}_2) \text{ или}$$

$$K_c = k \cdot c(\text{CO}_2), \text{ където } k \text{ е специфична константа.}$$

Специфичната константа отчита вида на кристалната решетка и големината на повърхността на твърдата фаза.

Равновесната константа K_c е израз на закона за действие на масите при система, намираща се в състояние на химично равновесие. Тя показва, че в условия на химично равновесие концентрацията на всички вещества в равновесната система са взаимно зависими. Отделните концентрации могат да се менят, но отношението им, при дадена температура, се запазва постоянно. Следователно **за даден равновесен процес, при всяка температура, K_c има различни, но постоянни, точно определени стойности.** Те може да се определят експериментално (при различни температури), като се измерват равновесните концентрации на веществата при всяка дадена температура.

Всичко това показва, че **равновесната константа K_c зависи само от температурата и от природата на участващите в равновесието вещества, но не зависи от концентрациите им, от налягането или присъствието на катализатори.**

При промяна в налягането равновесните концентрации могат да се изменят, но съотношението им при дадена температура остава постоянно, постоянна е и K_c .

Внасянето на катализатор променя активизиращата енергия E_a на двете противоположни реакции и то в еднаква степен. Така той влияе в еднаква степен и на двете скоростни константи k_1 и k_2 . Това показва, че катализа-

торът променя в еднаква степен скоростта на правата и на обратната реакция. Следователно катализаторът не променя мястото на химичното равновесие. Чрез катализатори само по-бързо се достига до химичното равновесие.

Числената стойност на K_c е пряко свързана с мястото на химичното равновесие и характеризира тенденцията за осъществяване на процеса в права посока.

Големи числени стойности на K_c се получават при високи равновесни концентрации на продуктите на реакцията. Преобладава правата реакция и се осъществява значително превръщане на изходните вещества в продукти на реакцията. При много големи стойности на K_c реакцията протича практически докрай. В такъв случай химичното уравнение изразява необратим процес и се записва с еднопосочна стрелка:

реагенти $\rightarrow$ продукти

При ниски числени стойности на K_c правата реакция протича в незначителна степен, т.е. преобладава числената стойност на знаменателя, преобладават равновесните моларни концентрации на изходните вещества. Следователно правата реакция протича в незначителна степен.

Дисоциацията на слабите електролити е обратим процес. Обратният процес е моларизация. Например:



Между двата противоположни процеса може да се установи динамично равновесие, което също се характеризира с равновесна константа. В случая тя се нарича дисоциационна константа K_d .

$$K_d = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Водата също е слаб електролит:



Нейната равновесна константа (дисоциационна константа) е:

$$K_d = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

Многоосновни киселини и многовалентните основи се дисоциират на степени. Тук всяка степен (всеки стадий) се характеризира със своя константа. Например:

Първи етап



Втори етап



Аналогично на равновесната константа е произведението на разтворимост (ПР). То се явява количествена характеристика за разтворимостта на малко разтворимите вещества (утайки). Например:



В съответствие със закона за действие на масите и тук твърдата фаза (AgCl) не участва в израза за произведението на разтворимост (ПР).

IV. Особенности на химичното равновесие

1. В равновесната реакционна смес се съдържат равновесни моларни концентрации и от реагентите, и от крайните продукти на реакцията.

2. Химичното равновесие зависи от условията, при които се намира. То не зависи от пътя, по който се е достигнало до него. При дадена температура $K_c = \text{const}$ независимо дали до равновесието се е достигнало чрез правата или обратната реакция.

3. То е динамично. Моларните концентрации на участващите в равновесната система вещества за дълго време са постоянни, но двете противоположни реакции протичат с измерими скорости, които са равни.

4. Химичното равновесие е подвижно. При промяна на условията равновесието в системата се нарушава. Преимуществено протича една от двете противоположни реакции, което води до установяване на ново равновесие, характерно за новите условия. Това състояние се характеризира и с нови равновесни концентрации.

V. Изместване на химичното равновесие. Принцип на Льо Шателие-Браун

Промяната в състава на равновесната смес, вследствие изменение на външните условия, се нарича изместване на химичното равновесие. То позволява да бъдат овладени равновесните процеси, да се подберат условията, при които добивът ще бъде най-голям.

За изместване на химичното равновесие се отнася принципът на Льо Шателие-Браун, който гласи:

Ако в една равновесна система се упражни външно въздействие, в нея настъпват промени, равновесието се измества в посока, която

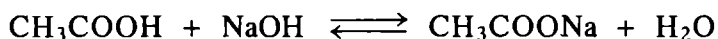
намалява ефекта на външното въздействие; която консумира външното въздействие

Под действие на външни фактори равновесието може да се измести надясно, по посока на правата реакция, или наляво, по посока на обратната реакция.

VI. Фактори, които влияят върху химичното равновесие

1. Влияние на концентрацията

Процесът:



е обратим и равновесен. Той се характеризира със следната равновесна константа:

$$K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{NaOH})}$$

Равновесието може да се измести надясно по посока на правата реакция при следните външни въздействия:

Първи вариант

Изместване на равновесието по посока на правата реакция чрез увеличаване моларната концентрация на един от реагентите.

Ако в равновесната смес се увеличи моларната концентрация на реагента CH_3COOH , то ще се увеличи числената стойност на знаменателя, а K_c ще намалее. За да се запази нейната числена стойност (при $t^\circ = \text{const}$, K_c е const) трябва да нарастне числителят, а знаменателят да намалее. Това се постига чрез протичане на правата реакция с по-голяма скорост. В съответствие със закона за действие на масите тя протича с по-голяма скорост, защото е увеличена концентрацията на един от реагентите (външно въздействие). В този момент $v_1 > v_2$. Равновесието е нарушено и изтеглено по посока на правата реакция. Равновесните концентрации на всички вещества в системата са изменени. При същата температура, когато съотношението на концентрациите достигне стойностите на K_c , се установява ново равновесие. Отново $v_1 = v_2$, но равновесните моларни концентрации на веществата в реакционната система са други.

Аналогични промени биха настъпили при увеличаване на концентрацията на другото изходно вещество (в случая NaOH).

Този ефект може да се обясни и с принципа на Льо Шателие-Браун. При внасяне на CH_3COOH , върху равновесната система се упражнява външно въздействие. В системата протичат такива процеси, които ще намалят ефекта на външното въздействие, т.е. протичат процеси, които ще

намалят моларната концентрация на оцетната киселина. Единствената възможност за това е нейното изразходване. То се осъществява чрез протичане на правата реакция.

Втори вариант

Изместване на равновесието по посока на правата реакция чрез намаляване моларната концентрация на един от продуктите.

При същата температура, ако се намали концентрацията на един от продуктите на реакцията, числителят намалява, намалява и числената стойност на K_c . Следователно равновесието е нарушено. Нарушаването на равновесието предизвиква протичането на правата реакция с по-голяма скорост до установяване на ново равновесие, с нови равновесни концентрации и достигане числените стойности на K_c .

Следователно, когато равновесната концентрация на кое и да е изходно вещество се повиши или равновесната концентрация на реакционният продукт се понижи, равновесието се измества по посока на правата реакция.

Изместване на равновесието по посока на обратната реакция:

Ако се намали концентрацията на някое от изходните вещества, намаляват стойностите на знаменателя, а числената стойност на K_c се увеличава. Равновесието е нарушено. За възстановяването му е необходимо да протече процес, който да доведе до намаляване стойностите на числителя, т.е. ще се увеличи скоростта на обратната реакция, докато се установи ново равновесие и се достигнат числените стойности на K_c .

Аналогично, увеличаването на концентрацията на някой от продуктите на реакцията ще измести равновесието в посока на обратната реакция.

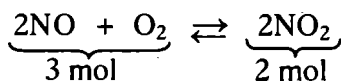
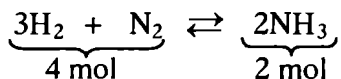
Следователно равновесието се измества по посока на обратната реакция чрез намаляване концентрацията на един от реагентите или чрез увеличаване концентрацията на продукта.

При йонообменните реакции, дадени в началото, също се установява химично равновесие. Те се разглеждат като практически необратими, защото един от продуктите е газ, утайка или слаб електролит. Той непрекъснато се отстранява (извежда) от системата и равновесието се измества по посока на правата реакция.

В производствени условия обикновено се увеличава концентрацията на по-евтината суровина или от равновесната система се извежда някой от продуктите. В резултат на това равновесието се измества по посока на правата реакция, а добивът е по-голям.

2. Влияние на общото налягане

За изместване на химичното равновесие при хомогенни газови системи обикновено се действа чрез промяна в налягането. Това се прилага тогава, когато броят на молекулите реакционен продукт е различен от броя на молекулите изходни вещества, т.е. различен брой молекули преди и след реакцията. Например:



Равновесните константи на тези процеси са:

$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)}$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}$$

Ако при дадена температура увеличим налягането четири пъти обемът ще намалее четири пъти. Това е в съответствие със закона на Бойл-Мариот ($pV = \text{const}$). В такъв случай моларната концентрация на всяко от веществата в равновесната система ще се увеличи четири пъти. При тези условия равновесните константи на дадените процеси придобиват вида:

$$K_c' = \frac{4^2 \cdot c^2(\text{NH}_3)}{4^3 \cdot c^3(\text{H}_2) \cdot 4 \cdot c(\text{N}_2)}$$

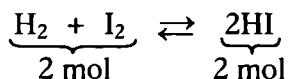
$$K_c' = \frac{4^2 \cdot c^2(\text{NO}_2)}{4^2 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot 4 \cdot c(\text{O}_2)}$$

Чрез елементарни пресмятания се вижда, че и в двата случая знаменателят е нарастнал, т.е. $K_c' < K_c$. За да се запази K_c постоянна трябва да нарастне и числителят, т.е. преимуществено протича правата реакция. Това показва, че **при увеличаване на общото налягане равновесието се измества по посока на по-малкия обем**. Увеличава се добивът на продуктите (NH_3 , NO_2). В този момент $v_1 > v_2$. Това продължава до установяване на ново равновесие ($v_1 = v_2$). То се характеризира с нови равновесни концентрации. При дадената температура тяхното съотношение става равно на числената стойност на K_c .

Според принципа на Льо Шателие-Браун увеличаването на общото налягане върху равновесната смес представлява външно въздействие. То води до увеличаване на моларната концентрация на газовете в равновесната смес. При тези условия преимуществено протича правата реакция ($v_1 > v_2$). Равновесието се измества по посока на по-малкия обем, чрез което се намалява ефектът на външното въздействие. Установява се равновесие с нови равновесни концентрации, но числената стойност на K_c е запазена.

Ако се намали общото налягане над сместа, обемът ще се увеличи, моларната концентрация на всички вещества ще намалее и резултатът ще бъде обратен. Преимуществено ще протече обратната реакция, т.е. **при намаляване на общото налягане равновесието се измества към по-големия обем**. Част от продуктите се разлагат докато се достигнат стойностите на K_c .

При обратимите процеси, които протичат с равен брой молове преди и след реакцията, промяната на общото налягане не оказва влияние върху химичното равновесие. Такава е например реакцията:



Равновесната константа на тази реакция е:

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

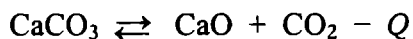
При същите изменения на налягането (повишаване два пъти) концентрациите на всички вещества също се увеличават два пъти, при което

$$K_c' = \frac{2^2 \cdot c^2(\text{HI})}{2 \cdot c(\text{H}_2) \cdot 2 \cdot c(\text{I}_2)}$$

В този случай промяната на общото налягане не влияе върху равновесното състояние на системата.

3. Влияние на температурата

Промените в температурата влияят само на равновесни процеси, които протичат с отделяне или с поглъщане на топлина (температурно зависими). Повишаването на температурата обикновено се постига, като в системата се внесе определено количество топлина. Според принципа на Льо Шателие-Браун в системата протича процес, който намалява ефекта от външното въздействие, т.е. протича процес с поглъщане на топлина. Такъв процес е ендотермичната реакция.



При повишаване на температурата с по-голяма скорост ще протече правата реакция, която е ендотермична

При повишаване на температурата равновесието се измества по посока на ендотермичната реакция, а при понижаване на температурата - към екзотермичната реакция.

Разгледаните фактори: промяна в концентрацията (увеличаване концентрацията на реагента или извеждане на продукта от реакционната система), промяна на общото налягане (увеличаване или намаляване), промяна в температурата (повишаване или намаляване) са обобщени в един принцип, наречен принцип на подвижното равновесие, принцип на Льо Шателие-Браун.

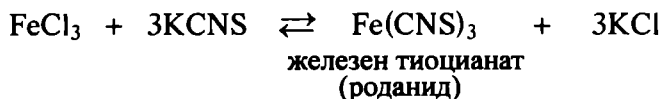
Принципът е открит от Льо Шателие и теоретично обоснован от Браун.

Действително повишаването на концентрацията на едно от реагиращите вещества води до процес, при който се намалява концентрацията на това вещество; повишаването на налягането на реагиращата смес води до процес, при който системата намалява обема си; повишаването на температурата предизвиква протичане на реакцията, при която се поглъща топлина и обратно.

Внимание!

1. При наличие на външно въздействие равновесната система не противодейства, а се приспособява към него.

2. Взаимодействието на FeCl_3 и KCNS е обратим процес.



Железният тиоцианат има червен цвят. По промяната в интензивността на цвета му може да се определи накъде се измества равновесието, коя реакция протича преимуществено.

3. При повишаване на температурата скоростта и на двете реакции (права и обратна) се увеличава, но в различна степен, затова преимуществено протича една от двете противоположни реакции (Вант Хоф).

ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ

СЪЩНОСТ НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИТЕ ПРОЦЕСИ

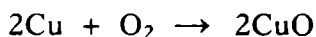
В зависимост от степента на окисление на един химичен елемент в даден процес химичните реакции биват два вида: реакции, които протичат без промяна в степента на окисление (виж електролити) и реакции, при които степента на окисление на елемента се променя - окислително-редукционни.

1. Характеристика на окислително-редукционните процеси

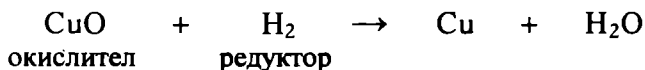
1. Окислително-редукционни процеси на класическо ниво

Исторически понятието окислително-редукционни процеси е възникнало при изучаване на реакциите, в които участват атоми на химичния елемент кислород. При свързването им с атоми на други химични елементи казваме, че те се окисляват, а самият процес е окисление. При отнемане на кислород от даден оксид, оксидът се редуцира, а процесът е редукция. Атомът, който отнема кислорода, е редуктор. Например:

При взаимодействие на мед с кислород се получава меден оксид. Медта се окислява.



При взаимодействие на CuO с H₂ се получава мед и вода:



В този процес водородът е редуктор, защото отнема кислорода от медния оксид. Редукторът се окислява. Окислител е медният оксид. Той се редуцира до мед в елементарно състояние. Процесът е окислително-редукционен.

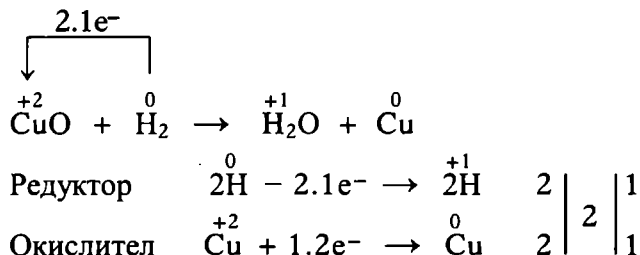
2. Характеристика на окислително-редукционните процеси от гледна точка на теорията за строежа на атома

а) Редуктор и окислител

От гледна точка на теорията за строежа на атома същността на окислително-редукционните процеси се състои в пренос на електрони. При това **редуктор (Red)** е частица - атом или йон, която отдава електрони. Редукторът отдавайки електрони, повишава степента си на окисление. **Окислител (Ox)** е частица - атом или йон, която приема елек-

трони. Приемайки електрони, окислителят понижава степента си на окисление.

От това научно ниво взаимодействието на меден оксид (CuO) с водород (H₂) се изразява по следния начин:

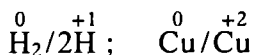


б) Окисление и редукция

От примера са вижда, че редукторът, отдавайки електрони, се окислява и преминава в окислена форма, т.е. **окислението е процес на отдаване на електрони**. Окислителят приема електрони и се редуцира (минава в редуцирана форма), т.е. **редукцията е процес на приемане на електрони**. Затова сумарно процесът е окислително-редукционен (редокси-процес).

в) Редоксидвойки

При протичане на всеки редоксипроцес се оформят по две редоксидвойки. В горния пример редоксидвойките са:



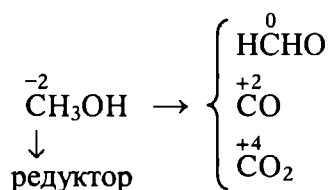
Водородът (H₂) от първата редоксидвойка е редуктор, отдава електрони и повишава степента си на окисление. Медният катион (Cu⁺²) от втората редоксидвойка е окисител, приема електрони и понижава степента си на окисление.

г) Изразяване на окислително-редукционните процеси

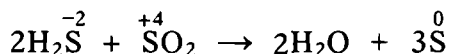
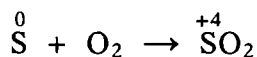
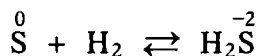
Окислително-редукционните процеси се изразяват с електронно-ионни уравнения. В тях преносът на електрони се означава със стрелка над уравнението в посока от редуктора към окислителя. Над стрелката се означава броят на отдадените електрони. Той е равен на броя на приетите електрони. Под уравнението се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

Голяма част от химичните процеси са окислително-редукционни. Те протичат както с неорганични, така и с органични вещества. При реакциите с органични вещества много често се осъществява пренос на водородни атоми, т.е. говорим за хидриране (хидрогениране) и дехидриране (дехидрогениране). Хидрирането е редукционен процес, а дехидрирането е равнозначно на окисление.

При окислително-редукционните процеси един и същ елемент може да бъде редуктор или окислител. Това зависи от другия участник в реакцията, от степента му на окисление, от условията за нейното протичане. Например от метанола, в зависимост от условията, може да се получат различни продукти, а степента на окисление на въглерода се повишава.

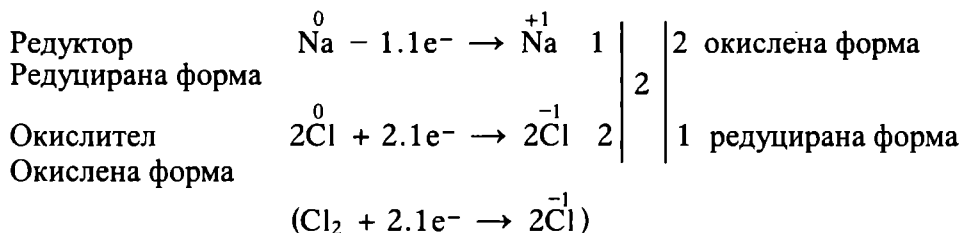
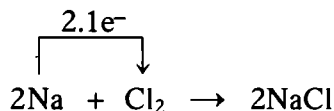


Друг пример с химичния елемент сяра:

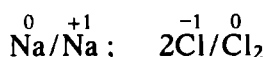


д) Примери на редоксипроцеси

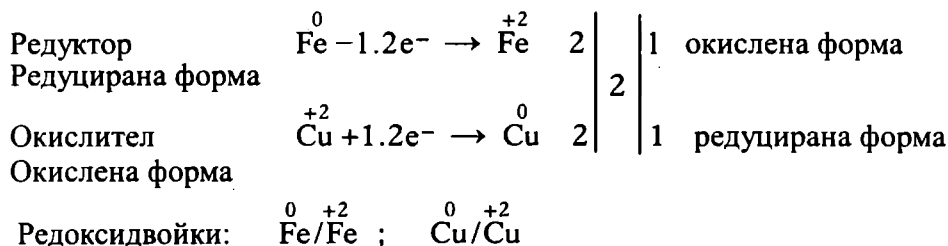
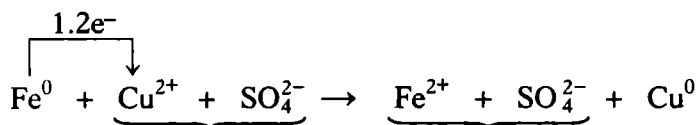
- взаимодействие на метал и неметал



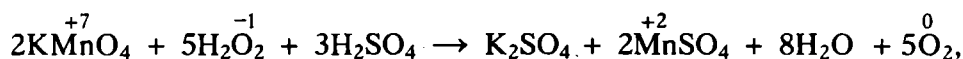
Редоксидвойки на процеса са:



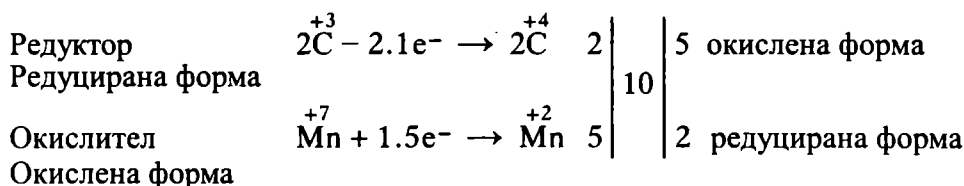
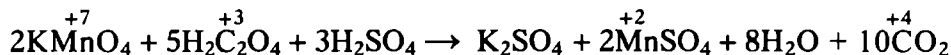
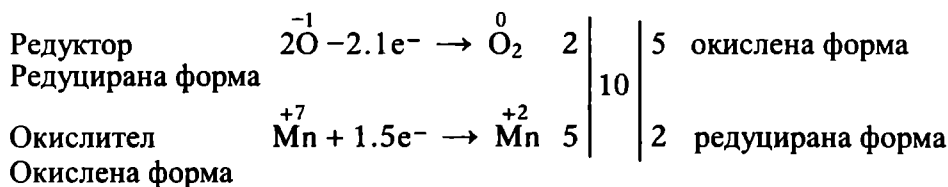
- взаимодействие на метал със сол, съдържаща метален катион на метал с по-слабо изразени редукционни свойства, т.е. неговият катион е по-добър окислител.



- други взаимодействия



защото в $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ връзката $-\text{O}-\text{O}-$ определя нулева $\text{CO}(\overset{0}{\text{O}})$.



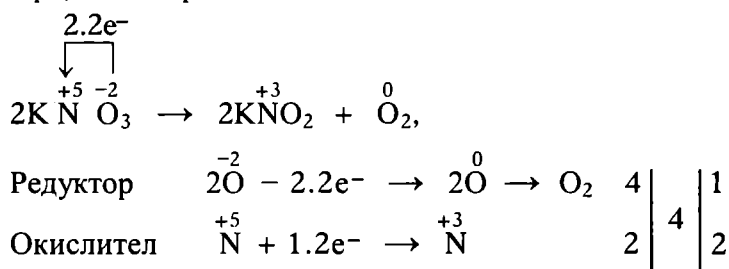
II. Видове окислително-редукционни процеси според принадлежността на окислителя и редуктора, между които се извършва пренос на електрони

1. Междумолекулни

Междумолекулните окислително-редукционни процеси протичат с промяна в степента на окисление на редуктора и окислителя, но те са градивни частици на различни вещества. Междумолекулни са всички примери разгледани дотук.

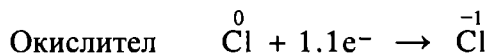
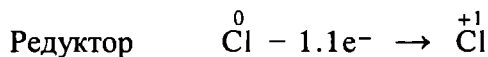
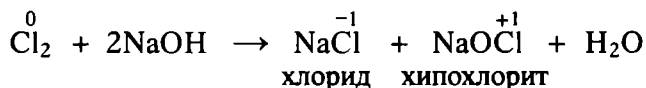
2. Вътрешномолекулни

Това са процеси, при които преносът на електрони се извършва между градивните частици на едно вещество. То съдържа и окислителя и редуктора, които променят степента си на окисление.



3. Диспропорциониране (самоокисление - саморедукция)

При диспропорционирането атоми на един и същ химичен елемент, който се намира в една форма и в едно и също състояние, една степен на окисление повишават и понижават тази степен на окисление, т.е. едни атоми отдават електрони, а други приемат електрони.



III. Окислителни и редукционни свойства на химичните елементи

Химичният характер на елементите се обуславя от строежа на техните атоми и мястото им в периодичната система. Зависимостта между химичния характер на елемента и изграждането на подслоеве на техните атоми е отразена в периодичния закон и система (схема 5).

s-елементите са с метален химичен характер. Те образуват I А и II А групи на периодичната система. Атомите им имат голям атомен радиус, ето защо елементите се характеризират с ниски стойности на йонизаци-

онната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ). Въз основа на това те са и силни редутори. Лесно отдават валентните си s -електрони от външния електронен слой. Проявяват постоянна положителна степен на окисление.

p -елементите вляво от диагонала В-Ат са със слабо изразен метален химичен характер. Атомите им имат малък брой електрони във външния електронен слой (по-голям от s -елементите) и по-малък атомен радиус от атомите на s -елементите. Характеризират се с по-високи стойности на йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ) от s -елементите. Затова те са по-слаби редутори от тях. Проявяват променлива степен на окисление.

d -елементите са със слабо изразен метален или двойствен химичен характер. Наричат се още преходни метали. Те изграждат вторичните подгрупи (Б-групи). Проявяват променлива степен на окисление. В нисшата си степен на окисление те отдават валентните си s -електрони от посления електронен слой. В междинната си и висша степен на окисление участват и d -електрони от предпоследния електронен слой.

f -елементите също са по-слаби редутори.

p -елементите вдясно от диагонала В-Ат са с добре и ясно изразен неметален химичен характер. В сравнение с s -елементите и някои p -елементи вляво от диагонала В-Ат техните атоми имат по-малък атомен радиус и по-голям брой електрони във външния електронен слой. Характеризират се с високи стойности на йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ). Затова спрямо редуторите те се отнасят като окислителни, приемат електрони. Те също проявяват променлива степен на окисление.

Най-силни редутори са елементите от I А-група на периодичната система. С увеличение на поредния им номер атомият радиус на техните атоми се увеличава, расте и редуционната им способност, а йонизационната енергия (I) и електроотрицателността (χ) намаляват.

Елементите с ясно изразен неметален химичен характер (VII А-група, VI група) са силни окислителни.

Мярка за редуционната способност на атомите на химичните елементи е йонизационната енергия (I). Колкото йонизационната енергия е по-малка, толкова атомът по-лесно отдава електрони, толкова той е по-добър редутор. Мярка за окислителната способност на атомите на химичните елементи е електронното сродство (F). Колкото електронното сродство е по-голямо, толкова атомът по-лесно приема електрони, толкова той е по-добър окислител.

В А-групите с увеличение на поредния номер на елемента, атомният радиус се увеличава, йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ) намаляват. Следователно намалява окислителната способност на атомите на елементите, а се засилва редукионната способност.

В малките периоди поредният номер на елемента се увеличава, атомният радиус намалява, йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ) се увеличават (изключение VIII А-група). Следователно редукионната способност на атомите на елементите намалява, а се засилва окислителната (схема 11).

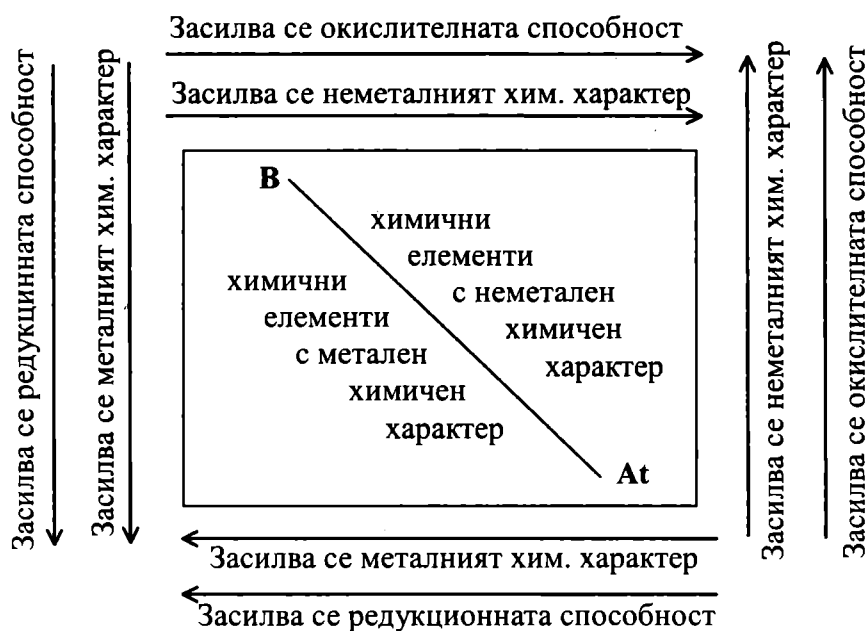


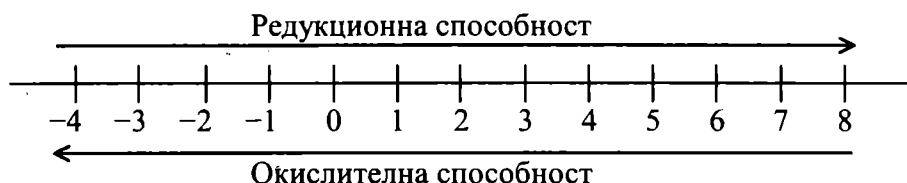
Схема 11. Връзка между мястото на елемента в периодичната система химичния му характер и редукионната (окислителна) способност

Елементите с променлива степен на окисление могат да бъдат и редуктори и окислители, в зависимост от това дали повишават или понижават степента си на окисление.

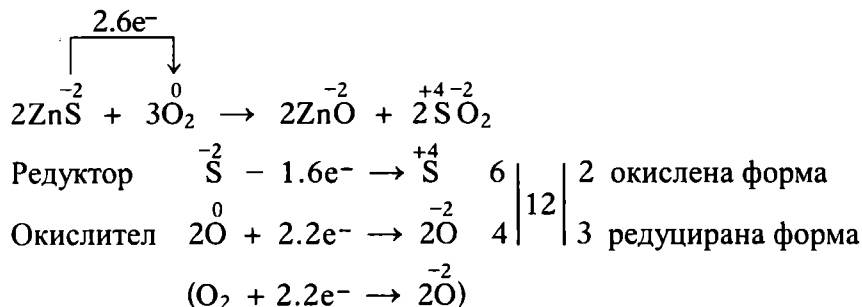
Химичен характер на елемента		Степен на окисление		Редокси-свойства
Елемент с ясно изразен метален хим. характер (<i>s</i> -елементи)	→	постоянна	→	редуктор
Елемент със слабо изразен метален химичен характер (<i>p, d, f</i> -елементи)	↗ → ↘	нисша средна висша	↗ → ↘	редуктор окислител
Елемент със силно изразен неметален химичен характер (<i>p</i> -елементи)	↗ → ↘	нисша средна висша	↗ → ↘	редуктор окислител

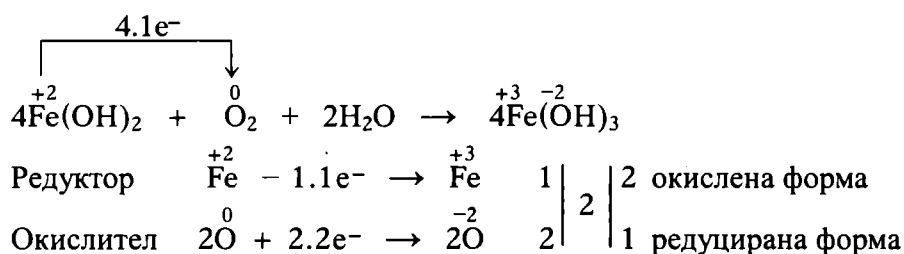
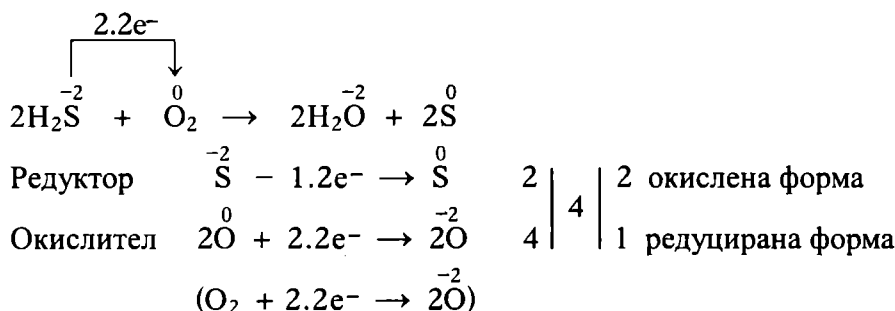
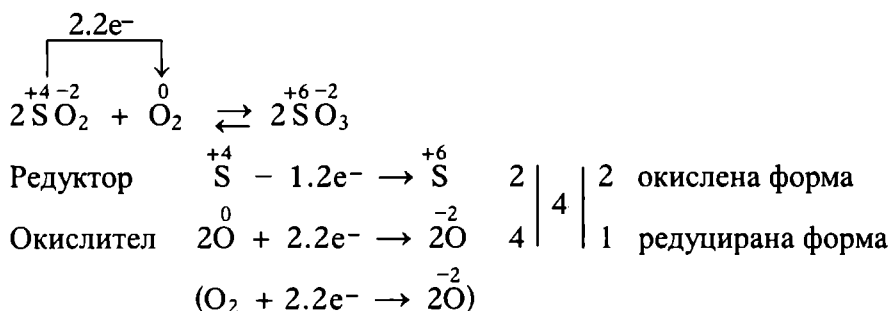
Схема 12. Зависимост между химичен характер на елемента, степента му на окисление и окислителната (редукционна) способност

Следователно, когато един елемент променя степента си на окисление от нисша към висша, проявява редукционни свойства, а от висша към нисша - окислителни свойства.



Примери:





РЕД НА ОТНОСИТЕЛНАТА АКТИВНОСТ НА МЕТАЛИТЕ. МЯСТО НА ВОДОРОДА В ТОЗИ РЕД

I. Обобщени модели на редоксипроцеси

Същността на окислително-редукционните процеси може да се систематизира в следните обобщени модели:

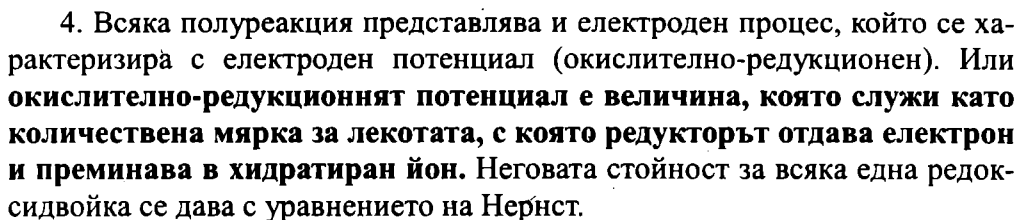
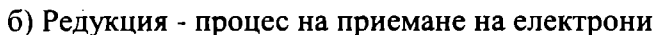
1. При всеки редоксипроцес

броят на отдадените e^- = броя на приетите e^-

2. При всеки редоксипроцес се оформят по две редоксидвойки

$\overset{0}{\text{Me}} / \overset{+n}{\text{Me}}; \overset{-n}{\text{неMe}} / \overset{0}{\text{неMe}}$ Me - метал; неMe - неметал

а) Окисление- процес на отдаване на електрони



Уравнението на Нернст се използва за определяне на стандартния електроден потенциал. То има следния вид:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \lg c(\text{Me})^{\text{+n}},$$

т.е. простото вещество $\overset{0}{\text{Me}}$ от редоксидвойката $\overset{0}{\text{Me}}/\overset{+n}{\text{Me}}$ не се включва в уравнението на Нернст.

Такава редоксидвойка $\overset{0}{\text{Me}}/\overset{+n}{\text{Me}}$ се оформя винаги, когато $\overset{0}{\text{Me}}$ се потопи в разтвор на собствена сол, а между метала $\overset{0}{\text{Me}}$ и неговите катиони $\overset{+n}{\text{Me}}$ възниква електроден потенциал.

От изложеното се вижда, **че стандартният електроден потенциал е количествена характеристика за редукционната способност на металите и окислителните свойства на техните катиони.**

Колкото E_0 е по-малък за дадена редоксидвойка, толкова редукционните свойства на метала са по-големи, т.е. той е по-добър редуктор. Казваме, че металът е по-активен. Например:

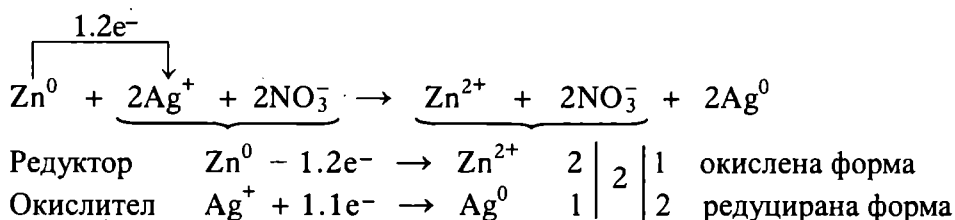
$$E_0(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) < E_0(\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}) < E_0(\text{Ag}^0/\text{Ag}^+)$$

Следователно Zn^0 е по-добър редуктор и по-електроположителен от Cu^0 , която макар и малко е по-добър редуктор и по-електроположителна от Ag^0 . От тази група най-добър редуктор е металът цинк Zn^0 , а най-добър окислител е сребърният катион Ag^+ .

Тези резултати може да се потвърдят със следните опитни постановки:

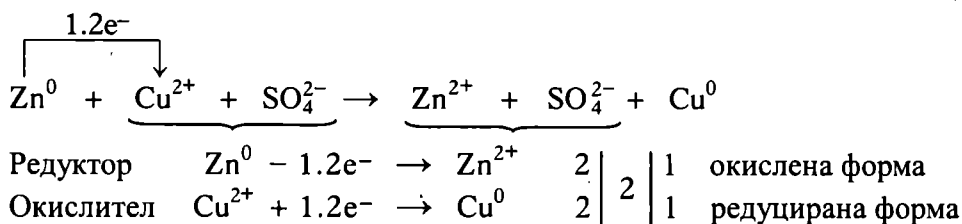
Опит 1.

Цинкова пластина, потопена в разтвор на сребърен нитрат. Протича процесът:



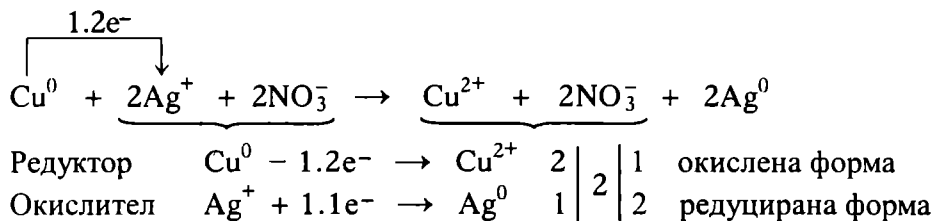
Опит 2.

Цинкова пластина, потопена в разтвор на меден сулфат. Наблюдаваме, че цинковата пластина се покрива с елементарна мед. Протича процесът:



Опит 3.

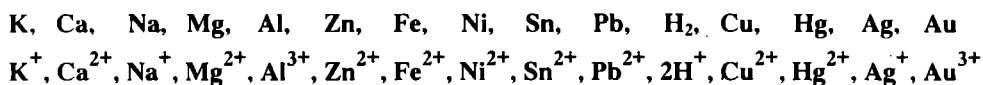
Медна пластина, потопена в разтвор на сребърен нитрат. Медната пластина се посребрява. Протича процесът:



III. Оформяне на РОА

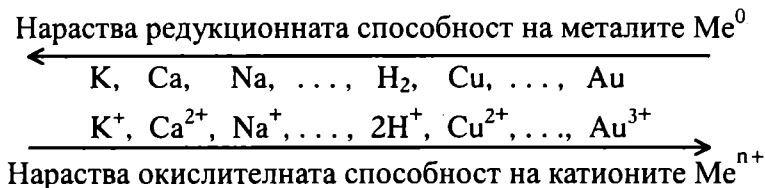
Редоксидвойките подредени по възходяща степен на стандартния електроден потенциал E_0 , образуват реда на относителната активност на металите и съответно на техните катиони. За нулев стандартен потенциал се приема този на редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$.

Метали, участващи в редоксидвойки, със стандартен електроден потенциал $E_0 < 0$ се наричат активни. В реда на относителната активност те се намират преди редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$, а тези след него - слабоактивни ($E_0 > 0$).



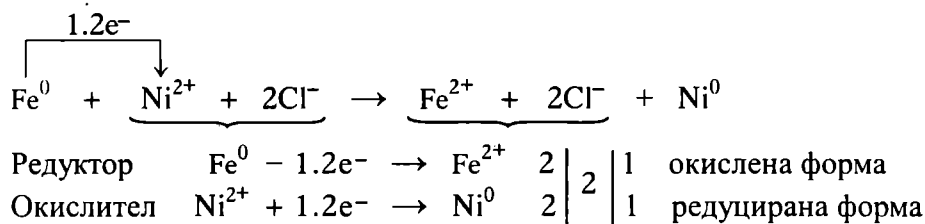
Най-добрите редуктори се намират в началото на реда от метали.

Най-добрите окислители се намират в края на реда от металните катиони, т.е.

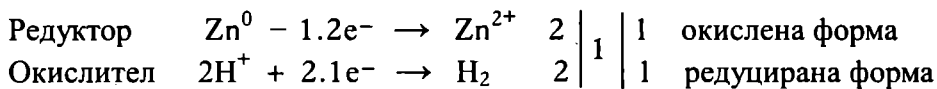
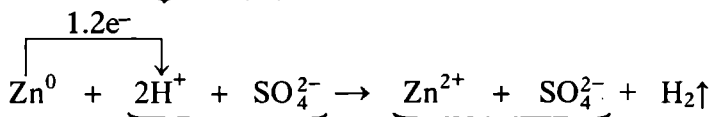
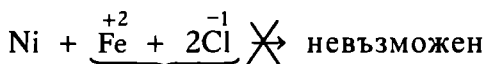


Например: .

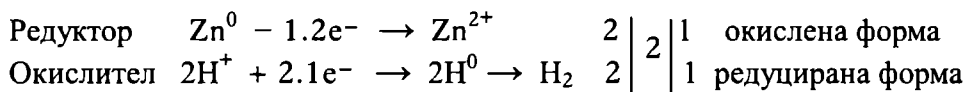
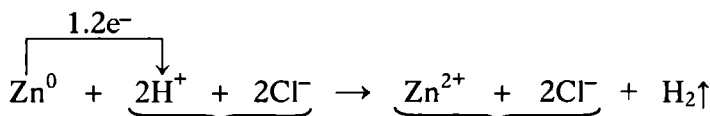
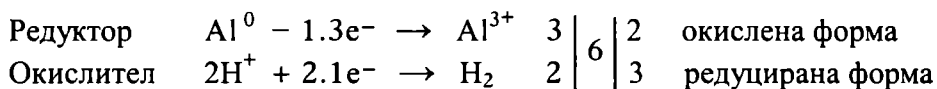
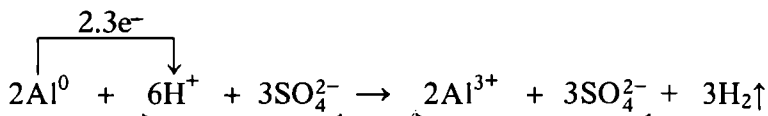
Възможен е процесът:



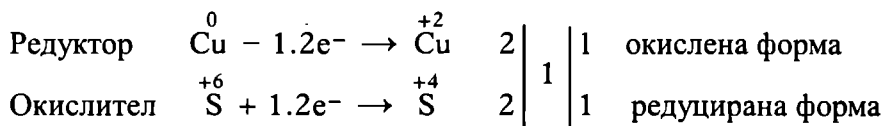
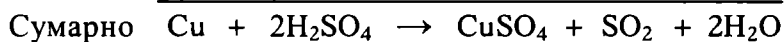
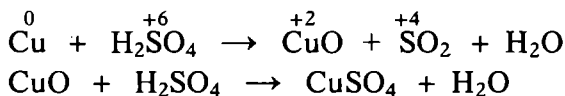
Процесът



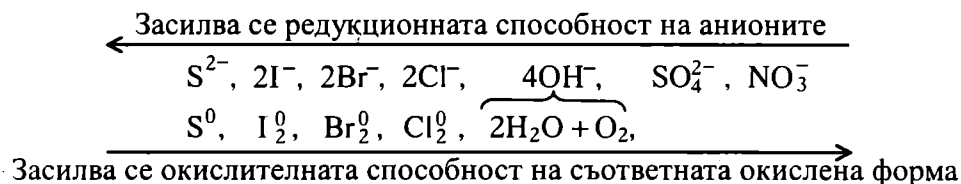
Редоксидвойките са: $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$; $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$



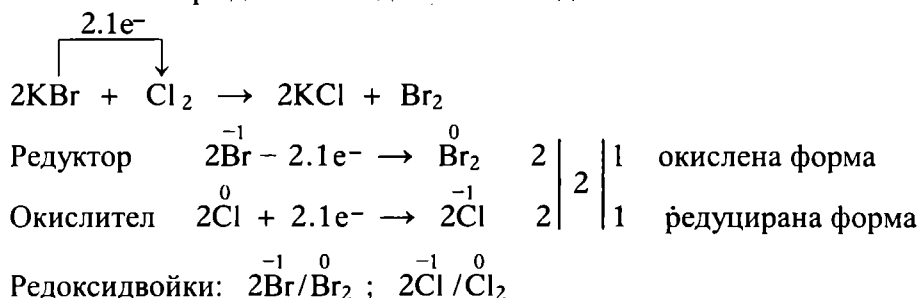
Метали участващи в редоксидвойки, със стандартен електроден потенциал $E_0 > 0$, са слабоактивни. Те не могат да взаимодействат с разредени киселини, т.е. не могат да отдават електрони на водородните катиони (H^+). Те взаимодействат с концентрирани киселини. Окислително-редукционен е само първият етап на взаимодействието им. В редокси-процеса не участват водородните катиони H^+ , а централният атом на съответната киселина. В случая по-долу централен атом е сярата S.



Подобно на металите анионите също може да се подредят в ред според способността им да се окисляват, т.е. да бъдат редуктори.



Това се потвърждава от следното взаимодействие:



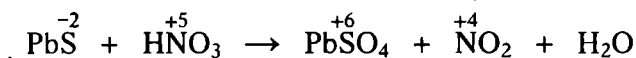
IV. Правила за изравняване на уравнения на окислително-редукционните процеси

При изравняване на уравнения на по-сложни окислително-редукционни процеси се спазва следната последователност на действията.

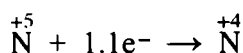
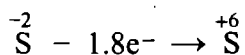
1. Записват се формулите на всички изходни и получени при реакцията вещества



2. Определят се химичните елементи, които променят степента си на окисление и въз основа на това се определят окислителят и редукторът



3. Записват се двете полуреакции за редуктора и окислителя



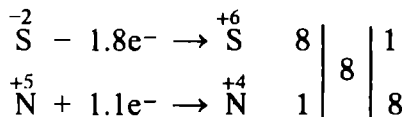
4. Съставя се електронен баланс

а) намира се най-малкото общо кратно на числата, показващи броя на отдадените и на приетите електрони
на 8 и на 1 НОК = 8

б) определят се допълнителните множители:

$$8 : 8 = 1 \quad 8 : 1 = 8$$

в) записват се допълнителните множители до уравнения на двете полуреакции



5. Поставят се допълнителните множители като коефициенти в химичното уравнение пред окислителя и пред редутора

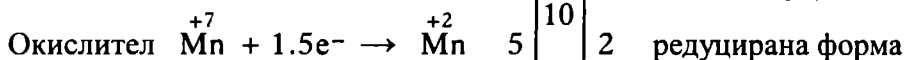
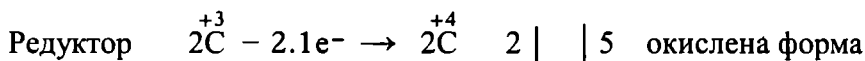
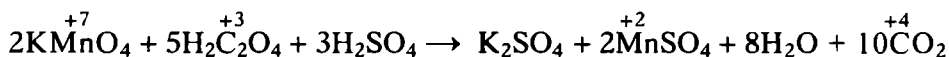


6. Изчисляват се и се записват останалите коефициенти



7. Извършва се проверка

Пример:

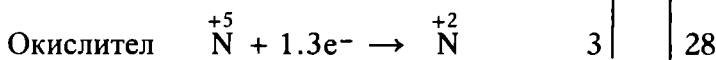
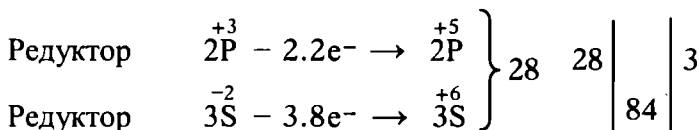
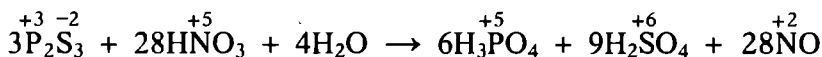


Внимание!

1. Съществуват процеси, при които едновременно има два редутора или два окислителя в едно и също вещество

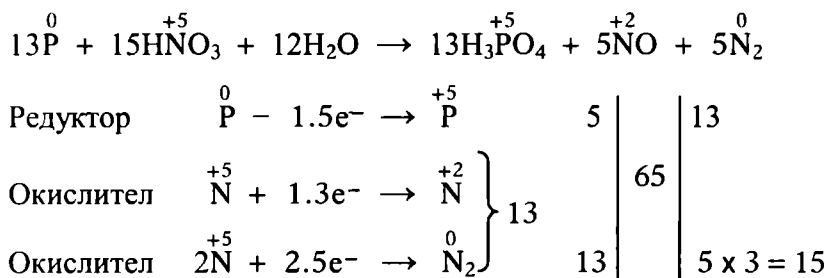
а) Два редутора

В този случай първо се намира общият брой на отдадените електрони и тогава се определя НОК.



б) Два окислителя

Тук първо се намира общият брой на приетите електрони, след което се изчислява НОК.



Тъй като окислители са 3 атома N, то коефициентът 5 се умножава по 3 и се получава 15 - коефициентът пред HNO_3 в уравнението.

ЕЛЕКТРОЛИЗА

I. Електролиза - определение

Окислително-редукционни процеси, които протичат в стопилки или в разтвори на електролити под действие на постоянен електричен ток се наричат електролизни, а явлението - електролиза. Те протичат в съответствие с реда на относителната активност на металите и техните катиони, допълнен от реда на относителната активност на анионите и техните неутрални форми. Електролизните процеси не са спонтанни. По това те съществено се различават от изучените до сега окислително-редукционни процеси.

II. Видове електролиза

1. Електролиза на вода

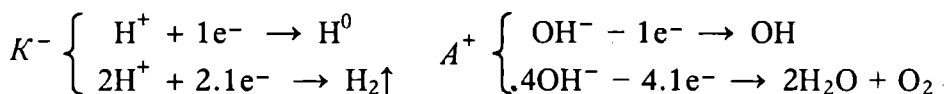
Водата е слаб електролит. Дисоциацията ѝ се изразява с уравнението:



Ако във вода се потопят два инертни електрода - катод (K^-) и анод (A^+) и се пропусне постоянен електричен ток, хаотичното движение на йоните преминава в насочено. Към отрицателния електрод - катода (K^-) се насочват водородните (хидрогенни) катиони (H^+), а към положителния електрод - анода (A^+) се насочват хидроксидните аниони (OH^-). На катода водородните катиони (H^+) приемат електрони, електронеутрализират се и преминават в електронеутрална форма (H^0). На анода хидрок-

сидните аниони (OH^-) отдават електрони. Получените неутрални форми се прегрупираат до вода (H_2O) и кислород (O_2).

Процесите се изразяват по следния начин:



Чрез електролиза на водата се получава водород (H_2), който се отделя на катода и кислород (O_2), който се отделя на анода. **При електролизата катодът отдава електрони и действа като редуктор. Анодът приема електрони и действа като окислител. Затова казваме, че се извършва катодна редукция и анодно окисление.**

2. Електролиза на соли

а) Електролиза на стопилки от соли

Солите имат йонна кристална решетка. При стапянето им кристалната решетка се разгражда и в стопилката се движат йони. Например в стопилката на NaCl се движат натриеви катиони (Na^+) и хлоридни аниони (Cl^-). При пропускането на постоянен електричен ток през стопилката хаотично движещите се йони се насочват към електродите. Катионите (в случая Na^+) се насочват към отрицателния електрод - катода (K^-). Те приемат електрони от катода (електронеутрализират се) и преминават в неутрални атоми. Анионите (в случая Cl^-) се насочват към положителния електрод - анода (A^+). На анода те се electroneutralizirats, като отдават електрони и преминават в неутрални атоми.

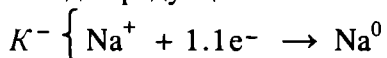
Процесите се изразяват със следната схема:

Дисоциация на електролита:



йони в стопилката: Na^+ , Cl^-

катодна редукция



анодно окисление



Методът се използва за получаване на алкални метали.

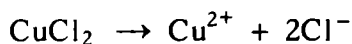
б) Електролиза на сол във воден разтвор

Електролизата на сол във воден разтвор също протича под действие на постоянен електричен ток и е в съответствие с реда на относителната активност. При нея винаги с дисоциацията на солта се изразява и дисоциацията на водата.

Пример 1.

Електролиза на разтвор от CuCl_2 .

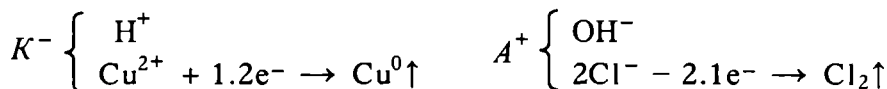
Дисоциация на солта и на водата:



йони в разтвора: Cu^{2+} , H^+ , Cl^- , OH^-

катодна редукция

анодно окисление

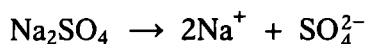


Към катода се насочват катионите H^+ и Cu^{2+} . На катода се електроненутрализират Cu^{2+} , защото са по-добри окислителни от H^+ . В реда на относителната активност редоксид двойката $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ е след редоксид двойката $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Към анода се отправят анионите OH^- и Cl^- . На анода се електроненутрализират Cl^- . Хлоридният анион Cl^- е по-добър редуктор от OH^- . В реда на относителната активност на анионите редоксид двойката $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ е преди редоксид двойката $4\text{OH}^-/2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Пример 2.

Електролиза на разтвор от Na_2SO_4 .

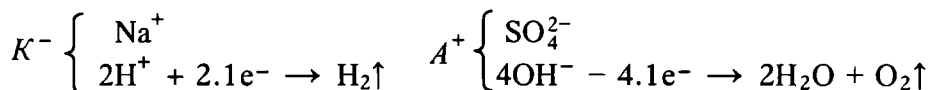
Дисоциация на солта и на водата:



йони в разтвора: Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , OH^-

катодна редукция

анодно окисление



Ог двата катиона Na^+ и H^+ по-добър окислител е H^+ . Редоксид двойката Na^0/Na^+ има по-малък стандартен електроден потенциал (намира се по-напред в реда на относителната активност) от редоксид двойката $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Затова на катода се електроненутрализира H^+ . Той е по-добър окислител и преминава в неутрална форма H_2 . От двата аниона SO_4^{2-} и OH^- по-добър редуктор е OH^- . В реда на относителната активност на анионите хидроксидните аниони са преди сулфатните аниони, затова хидроксидните аниони (OH^-) са по-добри редуктори, отдават електрони и преминават в неутрална форма ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

III. Особенности при електролизата

Най-общо електролизата зависи от природата на електролита, концентрацията на йоните в разтвора, киселинността (pH) на средата, естеството на електродите и др. Електродите могат да бъдат инертни, да не взаимодействат с продуктите на електролизата, или разтворими, какъвто е анодът за пречистване и получаване на чисти метали.

Алкални и алкалоземни метали се получават само чрез електролиза на стопилки от техни соли.

Метали, намиращи се в реда на относителната активност след редоксидвойката $\text{H}_2^0 / 2\text{H}^+$, може да бъдат получени чрез електролиза както на стопилки от техни соли така и на разтвори от съответните соли.

При електролиза на соли, съдържащи метални катиони на метали, стоящи в реда на относителната активност между $\text{Al}^0 / \text{Al}^{3+}$ и $\text{H}_2^0 / 2\text{H}^+$, на катода едновременно могат да се отделят (електронеутрализират) Me^0 и H_2 .

При електролиза на водни разтвори на кислородсъдържащи соли на анода винаги се отделя кислород (O_2), защото се електронеутрализират хидроксидните аниони OH^- .

Електролизата започва след достигането на точно определено, характерно за всеки електролит, напрежение. Различните йони в разтвора се окисляват, съответно редуцират, при различни окислително-редукционни потенциали.

Това напрежение, при което започва електролизата, се нарича разложително напрежение.

IV. Приложение на електролизата

Промислени производства, основани на електрохимията, се наричат електрохимични производства. При тях огромен дял се пада на електролизните процеси, чрез които се получават някои основни продукти за неорганичния синтез.

1. Получаване на прости вещества - метали (Na, K, Al) и неметали (Cl_2 , H_2).

2. Получаване на хидроксиди

При електролиза на водни разтвори на алкални и алкалоземни хлориди се получават алкални и алкалоземни основи, водород (H_2) и хлор (Cl_2). Такъв процес е хлоралкалната електролиза на натриев хлорид (NaCl), а продуктите са напrieва основа (NaOH), водород (H_2) и хлор (Cl_2).

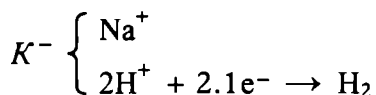
Протичат следните процеси:

Дисоциация на солта и на водата:

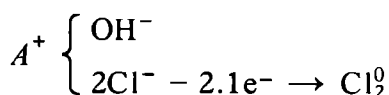


йони в разтвора преди електролизата: Na^+ , H^+ , Cl^- , OH^-

процеси на катода



процеси на анода



йони в разтвора след електролизата: Na^+ , OH^-

Към катода се ориентират двата катиона Na^+ и H^+ . В съответствие с реда на относителната активност на металите по-добър окислител е H^+ и той се електронеутрализира. Кам анода се ориентират анионите Cl^- и OH^- . В съответствие с реда на относителната активност на анионите по-добър редуктор е хлоридният анион Cl^- . Той се окислява.

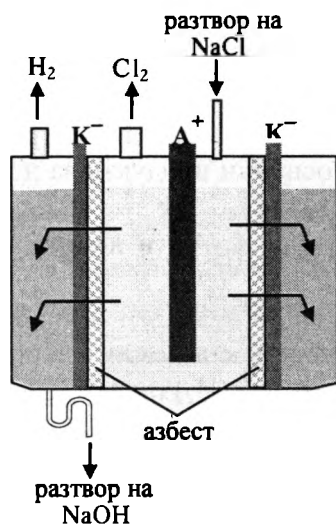
В разтвора получената NaOH може да реагира с отделяния се хлор Cl_2 . Поради това при конструкцията на електролизната вана (съдът, в който се извършва електролизата), се вземат мерки за разделянето на тези вещества. За целта се използват железен катод и графитен анод. Катодът е плътно покрит с азбестов картон, който играе ролята на преграда – диафрагма, която не пропуска хлора. От тук и методът се нарича диафрагмен.

Разтворът на NaCl се подава първо в пространството около анода. На анода се отделя хлорът. Водородните и натриевите катиони се привличат

от катода. Те минават през диафрагмата, като привличат и хидроксидните аниони. Водородът се отделя на катода, а разтворът с Na^+ и OH^- се събира и източва през отвор, който е разположен близо до катода (фиг. 71).

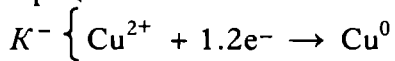
3. Пречистване на метали

Чрез електролиза се пречистват (рафинират) някои метали. По този метод примерно се получава електролитна (рафинирана) мед. За целта електролизната вана се пълни с разтвор на CuSO_4 , подкиселена със сярна киселина H_2SO_4 . Катодът е направен от чиста мед, а техническата (онечистена) мед, която ще се пречиства, служи за анод.

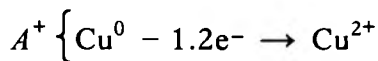


Фиг. 71. Електролизна вана за хлоралкална електролиза

Процесите са:



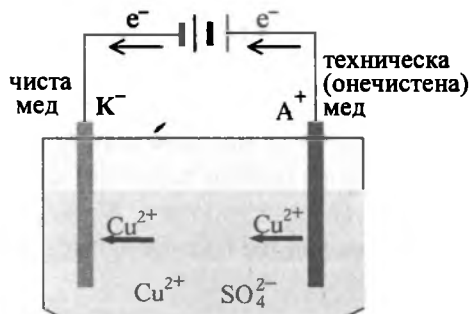
↓
чиста мед



↓
техническа
(онечистена) мед

По външната верига онечистената мед отдава електрони, които чрез източника на ток се пренасят на катода. Получените на анода Cu^{2+} преминават в разтвора и поддържат постоянна концентрация на Cu^{2+} , т.е. анодът се разтваря. На катода медните катиони приемат електрони, електронеутрализират се и се отлагат на катода като чиста мед (катодът "дебелее").

Примесите от анода остават в разтвора или заедно с фини частици Ag и Au се утаяват под анода (анодна тиня). Тя се използва за получаване на Ag и Au (фиг. 72).



Фиг. 72. Электролизна ванa за получаване на рафинирана мед

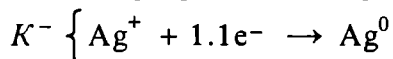
4. Получаване на метални покрития

а) Галваностегия - метални покрития върху метал

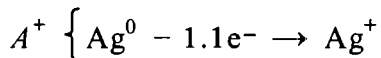
Предметът, който ще се покрива се поставя на катода. Анодът се изработва от метал, който ще се използва за метално покритие, и се потапя в разтвор на собствена кислородсъдържаща сол. Примери:

- Посребряване

Извършва се чрез електролиза на разтвор от AgNO_3 и анод от онечистено сребро. Ако на катода се постави метален предмет, той ще се покрие със слой от сребро (ще се посребри).



Анодът се разтваря, защото протича процесът:



Получените сребърни катиони преминават в разтвора и поддържат постоянна концентрацията на Ag^+ . Разтворът е електронеутрален.

- Помедняване - покрития от мед

Анодът е от онечистена мед, а разтворът от CuSO_4 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

- Поникеляване - покрития от никел

Разтворът е от $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а анодът от Ni (онечистен) и т.н.

б) Галванопластика - метално покритие върху неметал

Предварително неметалът се прави повърхностно проводим. За целта той се покрива с парафин, върху който се нанася графитово покритие (неметалът се графитизира).

КОРОЗИЯТА КАТО РЕДОКСИПРОЦЕС

Терминът корозия произлиза от латинското "кородере" (corrodere), което значи разяждане. Днес с него се означава разрушаването на твърдите тела под влияние на околната среда. Кородират скалите, металите, сплавите и т.н.

Корозията на металите и техните сплави е процес, който протича между тях и веществата от околната среда. Той води до разрушаване на металите и сплавите им. Вследствие корозията металите изгубват много от ценните си качества: якост, механична устойчивост, електропроводимост и др.

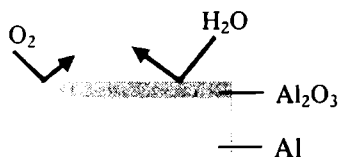
Корозията бива главно химична и електрохимична.

Химичната корозия се осъществява в резултат на окислително-редукционни процеси. Те протичат между метала и различни химични агенти - газове или течности, които обикновено не са електролити. Корозионно действат кислородът O_2 , водните пари H_2O , оксидите CO_2 , SO_2 , NO_2 и др., които нерядко се срещат във въздуха.

Получените продукти покриват повърхността на метала. Образуват се покрития с различна плътност, защото не винаги имат структура аналогична на основния метал. Плътните корозионни покрития могат да предпазят метала от по-нататъшно разрушаване. Те играят ролята на защитно покритие.

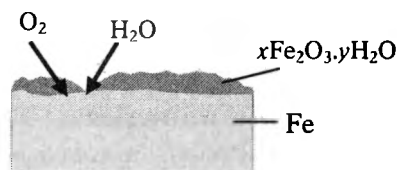
Метали, които могат да образуват плътно корозионно покритие се наричат корозионно устойчиви. Такива са Al, Zn, Sn, Cu, Ag.

На въздуха алуминият се окислява и покрива с плътен слой от Al_2O_3 (фиг. 73).



Фиг. 73. Корозия на алуминий

Под действието на CO_2 и H_2O медта се покрива със синьозелен слой от медни карбонати - патина. Патината най-често е основен меден карбонат с формула $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ag под действие на H_2S във въздуха се покрива с черен Ag_2S - потъмняване на среброто.



Фиг. 74. Корозия на желязо

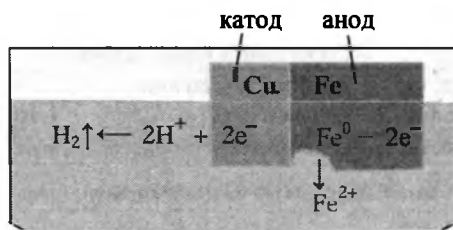
ръжда с формула $x\text{Fe}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$. Повърхността на метала е достъпна за корозиращите агенти (фиг. 74).

Най-често се среща електрохимичната корозия. На нея са подложени металите, когато са в контакт с вода или водни разтвори, например морската вода, почвената влага и др.

При електрохимичната корозия протичат електрохимични процеси на повърхността на метала или сплавта, водещи до разрушаването им.

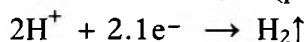
Металите използвани в практиката съдържат обикновено примеси. Когато два метала са в контакт един с друг, между тях възниква потенциална разлика. Металът, който е по-активен, отдава електрони и се зарежда положително, а по-малко активният - отрицателно.

Например от двойката Fe - Cu желязото е по-активно. Ако тази метална двойка се потопи в разтвор на електролит, например H_2O , богата на CO_2 , двата метала се превръщат в двойка електроди (фиг. 75). Желязото отдава електрони и се зарежда положително - играе ролята на анод.



Фиг. 75. Електрохимична корозия

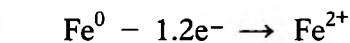
метал Cu, който играе ролята на катод. На катода става електронеутрализиране на H^+ от водата (разтвора).



Редоксидвойката е $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Катодът Cu остава непроменен.

При електрохимичната корозия на повърхността на метала се формират микрогалванични елементи от основния метал и намиращите се в него примеси. Ролята на електролит обикновено играе атмосферната влага. При работа на тези микрогалванични елементи винаги по-активният метал се разтваря, а на по-слабо активния се отделя водород.

При корозия на желязото (ръждясване на желязото) не се образува плътно покритие. Желязото взаимодейства с кислорода от въздуха и влагата. Този процес в който водата действа и каталитично, води до окисляване на желязото. То се покрива с рохкава червено-кафява



Редоксидвойката е $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$. Процесът наподобява разтваряне (в случай разрушаване) на анода. Електроните преминават към по-неактивния

ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ. РАЗТВОРИ

I. Дисперсна система - определение, основни понятия

Системата е обемно ограничена част от пространството, в която веществата се намират в някакво взаимодействие и подлежат на изследване.

Система от две или повече вещества, при които частиците на едното вещество са равномерно разпръснати (диспергирани) между частиците на другото вещество, се нарича дисперсна система. Веществото, чиито частици са диспергирани, се нарича дисперсна фаза, а веществото, между чиито частици е диспергирана дисперсната фаза, е дисперсна среда. Дисперсната фаза и дисперсната среда могат да бъдат и в трите агрегатни състояния и с различна големина на градивните частици, което обуславя многообразието на дисперсните системи.

II. Класификация на дисперсните системи

1. В зависимост от агрегатното състояние (схема 13)

Дисперсни системи	Дисперсна фаза	Дисперсна среда	Примери
Газообразни	течност твърдо вещество газ	газ газ газ	аерозоли - мъгла аерозоли - дим газова смес - въздух
Течни	газ течност твърдо вещество	течност течност течност	въздух във вода емулсии - мляко суспензии - варно мляко
Твърди	газ течност твърдо вещество	твърдо вещество твърдо вещество твърдо вещество	водород в платина живак в сребро сребро в злато

Схема 13. Дисперсни системи в зависимост от агрегатното състояние

2. В зависимост от дисперситета и стабилността на системата

а) Грубо-дисперсни системи - с големина на частиците на дисперсната фаза над 100 nm. Те са макрехетерогенни и нестабилни. Съдържат кристалчета, капчици, мехурчета. Пример за такава система са суспензията на глина във вода и емулсията на олио във вода.

б) Колоидно-дисперсни системи - с големина на частиците на дисперсната фаза от 1 до 100 nm. В сравнение с грубо-дисперсните системи те са по-стабилни и микрехетерогенни. Съдържат макромолекули и групировки от атоми, молекули и йони. Колоидно-дисперсните системи са колоиден разтвор на белтък, на бариев сулфат, на AgS, метали и др.

в) Истински разтвори - молекулно или йонно-дисперсни системи с големина на частиците на дисперсната фаза до 1 nm. Частиците на дис-

персната фаза са с ниска молекулна маса (най-много до димери). Те са стабилни и хомогенни. Такива са захарните, алкохолните и разтворите на соли във вода.

3. В зависимост от състава и свойствата

а) Хетерогенни дисперсни системи

При хетерогенните системи съществува рязък скок в състава и свойствата на системата. Всяка хетерогенна система се състои от две или повече фази. Фазата е хомогенна съставна част на една хетерогенна система. Фазите са разделени с фазова граница. Хетерогенни са грубо-дисперсните и колоидно-дисперсните системи.

б) Хомогенни дисперсни системи

Хомогенната система има еднакъв състав и свойства във всяка точка от обема си. Такива са молекулните и йонни разтвори.

III. Количествени характеристики на дисперсните системи

Даден разтвор се състои от веществата А и В. Масата на разтвореното вещество А (на дисперсната фаза) е $m(A)$, а масата на разтворителя В (на дисперсната среда) е $m(B)$. Възможни са следните количествени характеристики на разтвора:

1. Безразмерни величини:

- масова част на разтвореното вещество А - $w(A)$

$$w(A) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} = \frac{m(A)}{m(p-p)} \quad \frac{\text{маса на разтвореното вещество}}{\text{маса на разтвора}}$$

$$w\%(A) = \frac{m(A)}{m(p-p)} \cdot 100$$

- обемна част на разтвореното вещество А - $\varphi(A)$

$$\varphi(A) = \frac{V(A)}{V(p-p)} \quad \frac{\text{обем на разтвореното вещество}}{\text{обем на разтвора}}$$

$$\varphi\%(A) = \frac{V(A)}{V(p-p)} \cdot 100$$

- моларна част на разтвореното вещество А - $\chi(A)$

$$\chi(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} = \frac{n(A)}{n(p-p)} \quad \frac{\text{количество вещество, разтворено в разтвора}}{\text{количество вещество разтвор}}$$

$$\chi\%(A) = \frac{n(A)}{n(p-p)} \cdot 100$$

2. Величини с размерност:

- масова концентрация на разтвореното вещество A - $\rho(A)$

$$\rho(A) = \frac{m(A)}{V(p-p)} \frac{\text{маса на разтвореното вещество}}{\text{обем на развора}}$$

Измерителни единици: g/ml; g/l; kg/m³

- моларна концентрация на разтвореното вещество A - $c(A)$ по обем

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(p-p)} \frac{\text{количество вещество, разтворено в развора}}{\text{обем на развора}}$$

Измерителни единици: mol/m³; mol/cm³; mol /l; mol/ml

- моларна концентрация на разтвореното вещество A - $c(A)$ по маса

$$c(A) = \frac{n(A)}{m(p-p)} \frac{\text{количество вещество, разтворено в развора}}{\text{маса на развора}}$$

Измерителни единици: mol/kg; mol/g

- молална концентрация на разтвореното вещество - $c_m(A)$

$$c_m(A) = \frac{n(A)}{m(B)} \frac{\text{количество вещество, разтворено в развора}}{\text{маса на разтворителя}}$$

Измерителни единици: mol/kg; mol/g

ИСТИНСКИ РАЗТВОРИ

I. Обща характеристика на истинските разтвори

1. Признаци на истинските разтвори

Истинските разтвори са хомогенни дисперсни системи от две или повече вещества, количествата на които могат да се изменят в определени граници. Разтвореното вещество е във вид на молекули или йони, с размери на частиците до 1 nm. Затова те са хомогенни и стабилни. Могат да съществуват неопределено дълго време без частиците на разтвореното вещество да се утаят. Това е така, защото частиците на разтвореното вещество са с малки размери, топлинното им движение е интензивно и преодолява силите на земното привличане.

2. Компоненти на истинските разтвори

Истинските разтвори се състоят от разтворено вещество и разтворител, които са в една и съща фаза. Компонентът на разтвора, който е в най-голямо количество и в същото агрегатно състояние като разтвора, се нарича разтворител, т.е. агрегатното състояние на разтвора се определя от това на разтворителя. Останалите компоненти са разтворени вещества. Най-често използваният разтворител е водата. Като разтворители се използват и различни органични вещества - бензол, толуол, етилов алкохол, ацетон и др.

3. Сравняване на разтворите с химичните съединения и механичните смеси

Разтворите заемат междинно положение между механичните смеси и химичните съединения.

По своята хомогенност, топлинен ефект на разтваряне, промяна в някои свойства при получаване на разтворите (цвят, обем), образуване на групировки с разтворителя, разтворите приличат на химичните съединения. Например разтворът на йод във вода има кафяв цвят, докато простото вещество йод е с виолетов цвят; разтварянето на етилов алкохол във вода протича с намаление (контракция) на обема.

По това, че разтворите нямат точно определен и постоянен състав, компонентите на разтвора запазват повече от свойствата си и могат да се разделят по физичен път (чрез физични методи), разтворите приличат на механичните смеси.

Вант Хоф и Арениус дефинират разтворите като механични смеси. Впоследствие Менделеев създава солватната (хидратна) теория.

II. Разтваряне на веществата

Разтварянето е спонтанен процес, при който частиците на разтвореното вещество се разпределят равномерно между частиците на разтворителя.

1. Разтварянето като физикохимичен процес. Топлинен ефект на разтваряне

За да се разтвори едно вещество е необходимо да се преодолеят както силите на привличане, действащи между неговите градивни частици, така и силите, действащи между молекулите на разтворителя. Ако разтворителят е вода, трябва да се преодолеят и водородните връзки, които водят до образуване на водни асоциати (групировки) с формула $(\text{H}_2\text{O})_n$, където $n = 2, 3, \dots, 6$.

При разтваряне се разкъсват връзките между градивните частици на разтворимото вещество. Този процес винаги е ендотермичен $(-Q_1)$. От

друга страна между тези градивни частици и частиците на разтворителя възникват сили на взаимодействие (електростатични). В резултат на тях се образуват групировки наречени солвати. При разтворител вода те се наричат хидрати. Така всяка частица на разтвореното вещество е обградена от молекулите на разтворителя, които образуват солватна (хидратна) обвивка. Процесът се нарича солватация (хидратация). Той винаги е екзотермичен ($+Q_2$). Общият топлинен ефект на процеса разтваряне се определя от алгебричната сума на двата топлинни ефекта - Q_1 и Q_2 . Следователно **разтварянето не е само физичен, а физико-химичен процес, защото протича с определен топлинен ефект Q .**

$$Q = -Q_1 + Q_2 \quad \text{или} \quad Q = Q_2 - Q_1$$

Например общият топлинен ефект на разтваряне на веществата KOH, Ca(OH)_2 , AlCl_3 и др. е положителен, защото $Q_2 > Q_1$ и $Q > 0$. Процесът е екзотермичен.

Топлинният ефект на разтваряне на веществата KNO_3 , NH_4Cl и др. е отрицателен. Тук $Q_1 > Q_2$ и $Q < 0$. Процесът е ендотермичен.

Топлинният ефект, който съпровожда разтварянето на количество вещество 1 mol в даден разтворител, се нарича топлина на разтваряне.

Топлината на разтваряне зависи от природата на разтворимото вещество и разтворителя, концентрацията на получения разтвор и температурата.

Нерядко разтвореното вещество и хидратната обвивка образуват стабилни частици, с определен количествен състав. При вещества с кристален строеж те се наричат кристалохидрати. Такива са кристалохидратите $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Те запазват своя състав и след кристализацията. Хидратите на сярната киселина имат променлив състав. Например: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Повечето хидрати нямат постоянен състав.

2. Механизъм на разтваряне

За да се разтвори едно вещество е необходимо връзките между неговите частици да съответстват по вид и здравина на връзките между частиците на разтворителя. Опитно е установено, че вещества с полярни молекули и с йонно-кристален строеж се разтварят добре в полярни разтворители, а неполярните - в неполярни разтворители, т.е. подобни се разтварят в подобни. Например водата добре разтваря киселини, основи, соли, а бензолът - неполярни органични съединения. Ето защо за разтварянето от значение са следните взаимодействия:

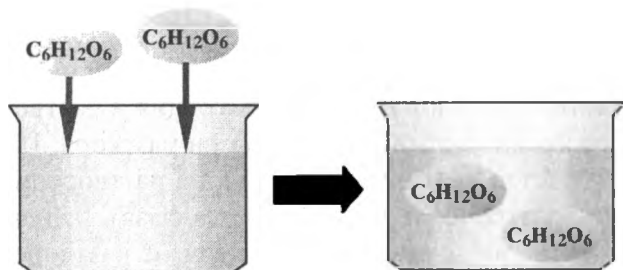
- между градивните частици на разтворимото вещество;

- между молекулите на разтворителя;
- между градивните частици на разтворимото вещество и разтворителя.

а) Механизъм на разтваряне на вещества с ковалентна химична връзка

Разтварянето на веществата с ковалентна химична връзка протича по различен начин. Това зависи преди всичко от полярността на химичните връзки в техните молекули.

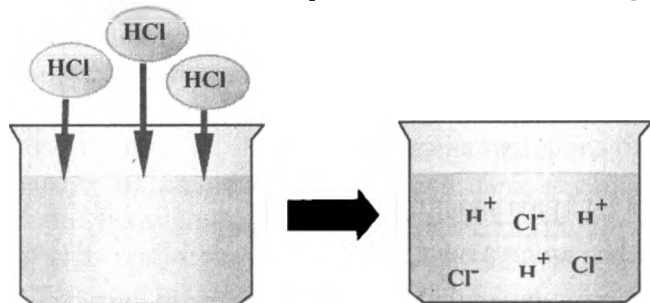
Например, под действие на водните молекули, кристалчето захар се разрушава и молекулите на захарта се смесват с водните молекули. Получава се еднородна (хомогенна) система - захарен разтвор със сладък вкус. При разтваряне молекулите на захарта не търпят промени. Колкото мола



Фиг. 76. Молекулен разтвор

молекули захар се разтвoрят в даден обем вода, толкова мола молекули се съдържат в разтвoра. Полученият разтвор е молекулен. Такива молекулни разтвори образуват глюкозата, фруктозата, етанолът и др. (фиг. 76).

Разтварянето на хлороводород във вода протича различно от това на захарта. Молекулите на хлороводорода и водата са силно полярни. Те се привличат с противоположните си полюси (електростатични сили). Всяка молекула хлороводород е обградена от множество водни молекули. Под тяхно действие молекулата хлороводород първоначално се деформира, а в последствие се разкъсва (дисоциира). При това от 1 mol хлороводород се получават 2 mol йони: 1 mol положителни водородни йони и 1 mol отрицателни хлоридни йони.



Фиг. 77. Йонен разтвор

Полученият разтвор е йонен (фиг. 77).

Това показва, че едновременно с процеса разтваряне протича и процесът дисоциация, затова броят на частичките в разтвoра се увеличава.

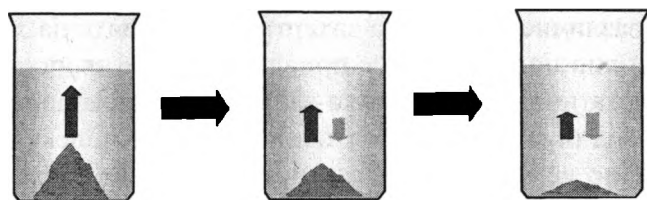
б) Механизъм на разтваряне на вещества с йонна химична връзка

Натриевият хлорид е съединение с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж, добре разтворим във вода. При поставяне на кристали натриев хлорид във вода възникват електростатични сили на привличане между йоните от кристалната решетка и полярните молекули на разтворителя. Към положителните натриеви йони водните молекули се насочват с отрицателните си заряди, а към отрицателните хлоридни йони - с положителните си заряди. Под действие на полярните водни молекули кристалната решетка се разгражда.

В резултат на тези взаимодействия йоните се откъсват от кристалната решетка и преминават във водата. И тук едновременно с разтварянето на натриевия хлорид протича и дисоциацията му.

3. Разтварянето като обратим равновесен процес

Разтварянето на захар в чаша чай протича спонтанно. Колкото повече захар добавяме, толкова по-голяма е моларната ѝ концентрация в разтвора. Това води до увеличаване броя на частиците в обема на разтвора. По този начин се увеличава вероятността за контакт, сблъсък на разтворените частици с повърхността на неразтворената захар (твърда фаза), паднала на дъното на чашата. В резултат на тези сблъсъци някои от разтворените частици може да се присъединят към твърдата фаза. Този процес е противоположен на разтварянето и се нарича кристализация. При кри-

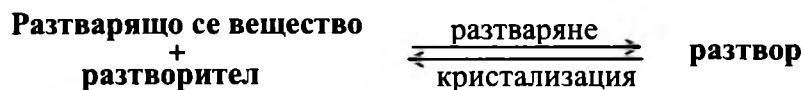


Фиг. 78 . Установяване на равновесие при разтваряне на захар

стализацията част от разтвореното вещество се отделя от разтвора във вид на кристали.

Следователно в разтвор на твърдо вещество може да протекат два противоположни процеса - разтваряне и кристализация. Когато скоростите им се изравнят, в разтвора се установява динамично равновесие (фиг. 78)..

То може да се запише по следния начин:



В състояние на динамично равновесие и постоянна температура моларната концентрация на разтвореното вещество в разтвора остава постоянна за неопределено дълго време.

4. Видове разтвори в зависимост от равновесното състояние

Разтвор, който при дадена температура се намира в състояние на равновесие се нарича наситен. При тези условия той има концентрация равна на равновесната, затова разтворът не може да приема повече от разтворимото вещество.

Наситеният разтвор може да се превърне в ненаситен чрез прибавяне на разтворител (разреждане) или чрез повишаване на температурата му. Повишаването на температурата влияе в указаната посока на тези вещества, чието разтваряне е ендотермичен процес (принцип на Льо Шателие - Браун).

Ненаситеният разтвор се характеризира с моларна концентрация по-малка от равновесната при дадена температура. Тук равновесието не е достигнато и разтворът може да приеме още от разтворимото вещество. Разтварянето продължава до превръщането му в наситен разтвор. Ненаситеният разтвор може да се превърне в наситен още чрез изпарение на част от разтворителя или чрез охлаждането му, ако разтварянето е ендотермичен процес (принцип на Льо Шателие-Браун).

При дадена температура преситеният разтвор има моларна концентрация по-голяма от равновесната. Това показва, че равновесието е нарушено. Такъв разтвор е нестабилен.

Под външно въздействие (попадане на малки кристалчета, прах и др.) част от разтвореното вещество кристализира. Разтворът преминава в равновесно състояние.

5. Кристализация

Процесът на отделяне на разтвореното вещество от разтвора във вид на кристали се нарича кристализация.

Кристали може да се получат по следните два начина - чрез изпаряване на разтворителя и чрез понижаване температурата на наситения разтвор, получен при висока температура. Кристализацията има голямо значение за получаване на свърхчисти вещества.

Когато едно вещество многократно се разтваря в нов разтворител и се оставя от всеки разтвор да изкристализира, то се очиства от примесите. Тази операция се нарича прекристализация и представлява метод за получаване на свърхчисти вещества. При всяко следващо кристализиране новополучените кристали са по-чисти в сравнение с изходните. Съдържат по-малко примеси. Примесите остават в разтвора, защото те са по-малко и по отношение на тях разтворът е ненаситен.

III. Разтворимост на веществата

Понятията разтваряне и разтворимост, които ползваме ежедневно, съществено се различават. **Разтварянето е процес, а разтворимостта - свойство.**

1. Разтворимост

От практиката знаем, че олио, бензин, масло са малко разтворими във вода, а захар, сол, етанол - добре разтворими.

Свойството на веществата да образуват разтвори в подходящи разтворители се нарича разтворимост.

Тя има определени граници, защото разтварянето протича до установяване на равновесие ($t = \text{const}$). От този момент равновесната концентрация на разтвореното вещество и разтворителя остават непроменени. Това дава възможност да се измери и сравни разтворимостта на различни вещества при едни и същи условия.

Разтворимостта при дадена температура се измерва с грамове разтворено вещество в 100 g разтворител или с моловете разтворено вещество в един l разтворител.

Например разтворимостта на натриев хлорид във вода при 0°C е равна на 35 g в 100 g вода, а разтворимостта на натриев нитрат - 70 g в 100 g вода. Данните показват, че натриевият нитрат има два пъти по-голяма разтворимост от натриевия хлорид.

2. Видове вещества според разтворимостта им

Разтворимостта на веществата в различни разтворители (включително и във вода) се движи в широки граници. От теоретична гледна точка абсолютно неразтворими вещества няма. Затова често пъти се използва понятието практически неразтворими вещества.

Според разтворимостта си във вода и в зависимост от агрегатното си състояние се обособяват различни групи вещества:

а) Разтворимост на твърдите вещества

По своята разтворимост твърдите вещества се обособяват в три групи:

- много разтворими - захар, NaOH , NaCl , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.
- малко разтворими - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , PbCl_2 и др.
- практически неразтворими - сребро, стъкло, метали, AgCl , PbS , BaSO_4 и др.

б) Разтворимост на течните вещества

Разтворимостта на течните вещества в течни разтворители е различна. И тук се наблюдават три случая:

- неограничена разтворимост в съответния разтворител (пълна взаимна разтворимост) - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 , глицерин и др. във вода; C_6H_6 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; C_6H_6 в бензин;

- ограничена разтворимост - C_6H_6 и анилин във вода. При смесване на равни количества анилин и вода се получават два слоя. Горният слой е наситен разтвор на вода в анилин, (т.е. анилинът е разтворител), а долят - наситен разтвор на анилин във вода;

- пълна взаимна неразтворимост (практически несмесващи се течности) - C_6H_6 и CCl_4 във вода.

в) Разтворимост на газове

- много разтворими - NH_3 и HCl във вода. Един обем вода разтваря 750 обема NH_3 или 450 обема HCl ;

- малко разтворими - N_2 , O_2 , CO_2 ;

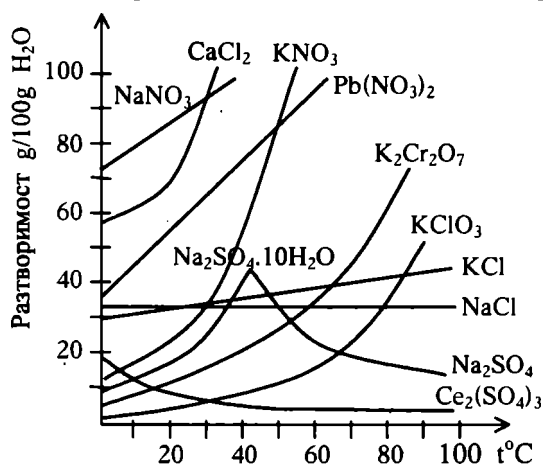
- практически неразтворими - CH_4 , Ne и др.

3. Фактори, от които зависи разтворимостта на веществата

Разтворимостта е характерно свойство на веществата. Тя зависи от няколко групи фактори:

На първо място разтворимостта на веществата зависи от природата на разтворимото вещество и разтворителя, от техния състав и строеж: вид, здравина и полярност на химичната връзка, и полярност на молекулата. Най-общо веществата с йонно-кристален строеж или с полярни молекули са добре разтворими във вода (полярен разтворител), т.е. подобни се разтварят в подобни.

На второ място това са външните фактори температура и налягане.



Фиг. 79. Криви на разтворимост на твърди вещества

Влиянието на тези фактори е в съответствие с принципа на Льо Шателие - Браун.

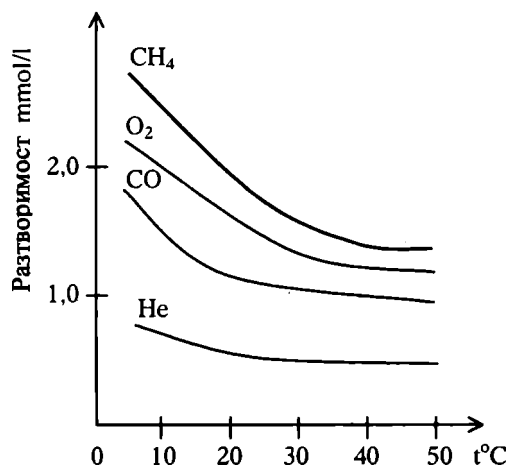
Ако разтварянето е ендотермичен процес, то при повишаване на температурата разтворимостта на веществото се увеличава. Обратно, ако разтварянето е екзотермичен процес, повишаването на температурата намалява разтворимостта му.

Зависимостта на разтворимостта на твърдите вещества ($\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$) от темпера-

турата се дава с така наречените криви на разтворимост (фиг. 79). Всяка точка от кривата на разтворимост съответства на състава на посочения наситен разтвор при дадена температура.

От графиката се вижда, че разтворимостта на KNO_3 се увеличава с повишаване на температурата, защото разтварянето на KNO_3 е ендотермичен процес. Разтварянето на $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ е екзотермичен процес, ето защо с повишаване на температурата разтворимостта му намалява.

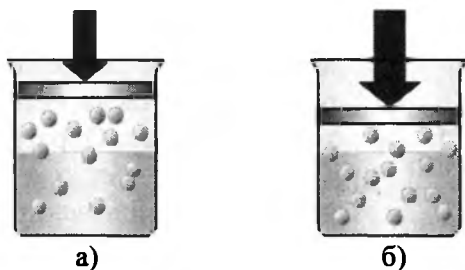
Разтворимостта на твърдите вещества в течност практически не зависи от налягането, защото обемът на разтвора се променя незначително.



Фиг. 80. Криви на разтворимост на газове

намалява, защото процесът разтваряне е екзотермичен (фиг. 80).

Тази зависимост на разтворимостта на газовете от температурата води до понижаване количеството на разтворения кислород в някои топли езера. Това затруднява живите организми в тях.



Фиг. 81. Влияние на налягането върху разтворимостта на газа.

а) по-ниско налягане

б) по-високо налягане над течността

Разтварянето на газове в течност (H_2O) също зависи от техния състав и строеж. Вещества с полярни молекули (HCl , NH_3) са добре разтворими във вода. Газове с неполярни молекули (N_2 , O_2 , CH_4) са малко разтворими във вода.

Разтварянето на газове в течности (H_2O) зависи от температурата и налягането. При повишаване на температурата разтворимостта на газовете във вода намалява,

защото процесът разтваряне е екзотермичен (фиг. 80). Тази зависимост на разтворимостта на газовете от температурата води до понижаване количеството на разтворения кислород в някои топли езера. Това затруднява живите организми в тях.

Разтварянето на газове в течности е свързано със значителна промяна в обема. Колкото по-високо е налягането над разтвора, толкова по-голяма е неговата разтворимост при дадена температура (фиг. 81).

Количествено тази зависимост се дава със закона на Хенри, който гласи:

При постоянна температура концентрацията на газа (c_r) в разтвора е пропорционална на налягането на газа (p_r) над разтвора.

$$c_r = k \cdot p_r$$

k - константа на Хенри

Този закон може да се обясни и чрез принципа на Льо Шателие - Браун, защото при разтваряне на газ в течност обемът на системата значително намалява.

газ + течност $\rightleftharpoons$ наситен разтвор на газ в течност

$$V(\text{газ}) + V(\text{течност}) > V(\text{разтвор})$$

Следователно, при повишаване на налягането, равновесието се измества към по-малкия обем. Преимуществено протича разтварянето. Разтворимостта се увеличава.

Газирането на течности (безалкохолни и алкохолни) се извършва при повишено налягане. Разтвореният в тях въглероден диоксид CO_2 , стимулира до известна степен храносмилането и дихателните центрове в мозъчната кора.

ОБЩИ СВОЙСТВА НА РАЗТВОРИТЕ

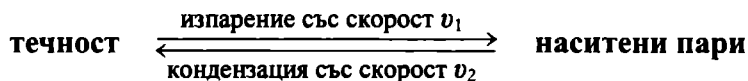
Общите свойства на химичните съединения се определят от химичните връзки и функционални групи, които те съдържат. Общите свойства на разтворите се обуславят от моларната концентрация на разтвореното вещество, т.е. от броя на частичките в разтвора. Не рядко те се наричат частичкови свойства. Такива са парното налягане, температурата на кипене и на замръзване, дифузията, осмозата, осмотичното налягане и др.

Общите свойства на разтворите са най-добре изучени при силно разредените разтвори на неелектролити с молекулен строеж и ниска молекулна маса - те са най-близко до идеалните разтвори.

I. Парно налягане. Закон на Раул

Ако в съд поставим дадена течност, например вода, веднага започва процес изпарение. Водните молекули с достатъчно голяма енергия напускат повърхността на течността. Едновременно с това протича и обратният процес - кондензация - връщане на молекули от парите в течността. Когато скоростта на изпарение се изравни със скоростта на кондензация (броят на изпарените за единица време молекули се изравни с броя на кондензираните), в системата вода-водни пари се установява динамично равновесие. **В затворена система всяка течност се намира в равновесие с парите си. Парите над течността, които са в динамично равновесие с**

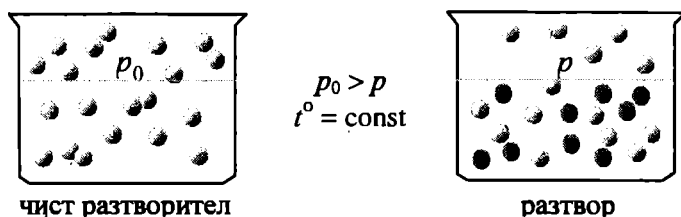
нея, се наричат наситени пари, налягането, което упражняват върху разтвора, се нарича парно налягане.



В състояние на динамично равновесие $v_1 = v_2$.

При всяка температура парното налягане над течността има определена стойност. С повишаване на температурата се увеличава броят на енергетично богатите молекули, които могат да преодолеят междумолекулните взаимодействия и да напуснат течността. Тогава с повишаване на температурата стойността на парното налягане расте.

При разтваряне на нелетливо вещество в разтворител, парното налягане над разтвора е винаги по-ниско от налягането над чистия разтворител (фиг. 82). Това е така, защото част от повърхността на разтвора е заета от нелетливите молекули и броят на изпаряваните молекули от единица повърхност за единица време е по-малък за разтвора отколкото за чистия разтворител. Това може да се онагледява със следния модел (фиг. 82):



Фиг. 82. Понижаване на парното налягане над разтвора

Затова равновесното състояние разтвор-пари за разтвора се установява при по-ниско парно налягане, отколкото това на чистия разтворител при $t^o = \text{const}$.

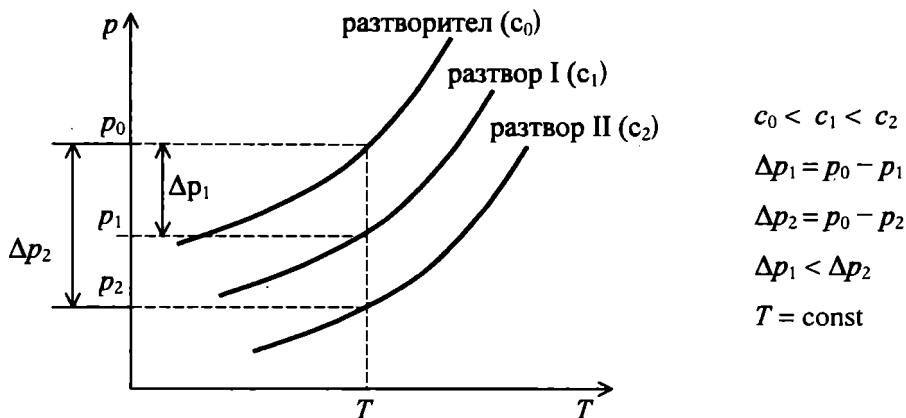
Колкото по-концентриран е даден разтвор, толкова по-голямо е понижението на парното налягане. Зависимостта на парното налягане над чистия разтворител и над разтвора на нелетливи вещества с различна моларна концентрация от температурата може да се изрази графично (фиг. 83).

Тази зависимост е установена от френския учен Раул и е известна като първи закон на Раул.

Законът на Раул гласи: Относителното понижение на парното налягане на разтвора Δp ($\Delta p = p_0 - p$) спрямо парното налягане на чистия разтворител p_0 е пропорционално на моларната концентрация $c(B)$ на разтвореното вещество.

$$\Delta p = k \cdot c(B)$$

Разтвори, които се подчиняват на закона на Раул, се наричат идеални разтвори.



Фиг. 83. Относително понижение на парното налягане на разтвора

II. Температура на кипене и замръзване на разтворите

Температурата, при която парното налягане над течността се изравни с атмосферното налягане, се нарича температура на кипене. Кипенето е процес на буйно изпарение на течността от целия ѝ обем. Чистите вещества в течно агрегатно състояние имат определена и постоянна температура на кипене и замръзване, което за разтворите не е характерно.

За да се изравни пониженото парно налягане на разтвора с атмосферното (разтворът да закипи), е необходимо той да се загрее до температура по-висока от температурата на кипене на чистия разтворител. Колкото по-концентриран е даден разтвор на нелетливо вещество, толкова при по-висока температура ще закипи. Това следва и от закона на Раул (фиг. 84).

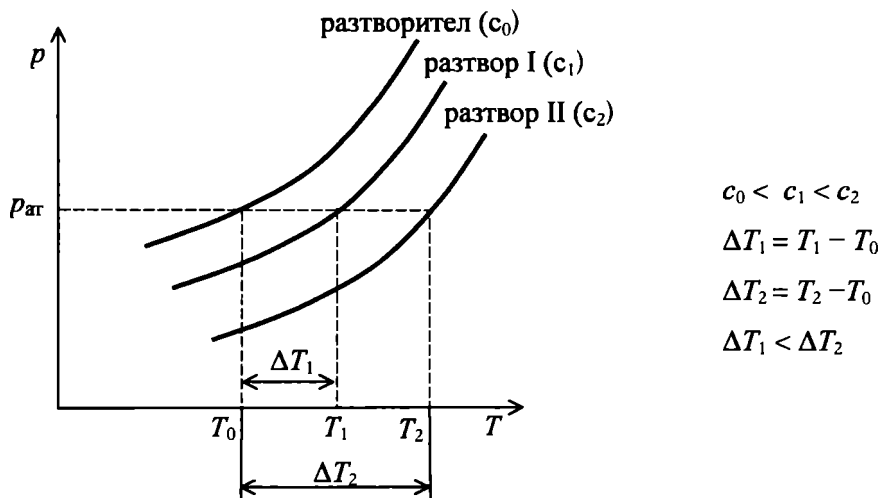
Следователно температурното повишение при кипене на разтворите е пропорционално на моларната концентрация на разтвореното вещество.

$$\Delta T_E = E \cdot c(B)$$

Колкото по-голяма е моларната концентрация на разтвореното вещество, толкова по-голямо е температурното повишение при кипене на разтворите. Това се вижда от графичната зависимост (фиг. 84).

Тази зависимост е известна като закон на Бекман.

Коефициентът на пропорционалност E се нарича ебулиоскопска константа. Тя зависи само от природата на разтворителя. Затова се казва, че тя е специфична за даден разтворител и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата.



Фиг. 84. Относително повишение на температурата на кипене на разтвора

Течностите замръзват при температура, при която налягането на парите им се изравни с това на твърдата фаза. Температурата, при която парното налягане над разтвора се изравнява с това на твърдата фаза, се нарича температура на замръзване. Тъй като парното налягане над разтвора е по-ниско от парното налягане над чистия разтворител, то температурата на замръзване на разтвора е по-ниска от температурата на замръзване на разтворителя. Ако T е температурата на замръзване на разтвора, а T_0 е температурата на замръзване на чистия разтворител, то температурното понижение на замръзване на разтворите се дава с израза

$$\Delta T_K = T_0 - T$$

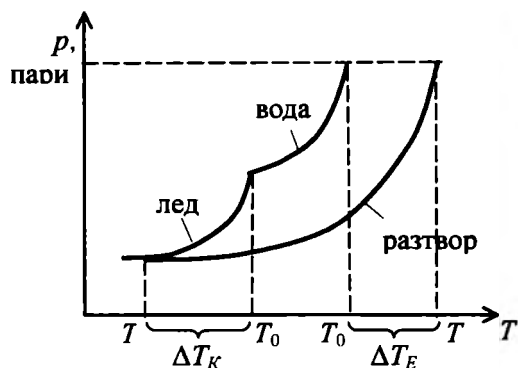
Температурното понижение на замръзване на разтворите е пропорционално на моларната концентрация $c(B)$ на разтвореното вещество.

$$\Delta T_K = K \cdot c(B)$$

Коефициентът на пропорционалност K се нарича криоскопска константа. Тя зависи само от природата на разтворителя. Затова тя е специфична константа за разтворителя и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата.

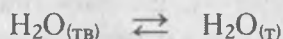
Двете зависимости може да се изразят по следния начин:

Понижението на температурата на замръзване и повишението на температурата на кипене на разтворите в сравнение със съответните температури на чистия разтворител са пропорционални на моларната концентрация на разтвореното вещество (фиг. 85).



Фиг. 85. Повишение температурата на кипене и понижение температурат на замръзване на разтвора

Разгледаните зависимости са в съответствие с принципа на Льо Шателие - Браун. Например при 0°C между течност и твърда фаза (вода - лед) се установява равновесие.



Ако във водата (течност) се разтвори вещество, то концентрацията на водата, като компонент на разтвора, се понижава. Равновесието е нарушено. За да се увеличи нейната концентрация

трябва част от леда да се стопи. Установява се ново равновесие при по-ниска температура.

Разтвори на различни неелектролити с еднакво изменение на температурата на кипене и замръзване, са с еднакви моларни концентрации

Това свойство на разтворите намира широко приложение в практиката. Етиленгликолят е основен компонент на антифриза, който се използва в автомобилните двигатели. При прибавянето му към вода температурата на замръзване на получения разтвор се понижава и той не замръзва през зимата. През лятото етиленгликолят препятства кипенето на течността, която охлажда двигателя, тъй като повишава температурата ѝ на кипене.

Подобно е влиянието на солените луте, с които се посипват пътищата през зимата.

Има смеси, които не могат да се разделят на съставлящите ги чисти компоненти чрез ректификация. Такива са етанол-бензен, етанол-тетрахлорометан и др. При неколkokратно повторение на циклите се получава смес наречена азеотропна. Тя се характеризира с определен състав, еднакъв и за течността, и за парите. Азеотропните смеси имат точно определена температура на кипене.

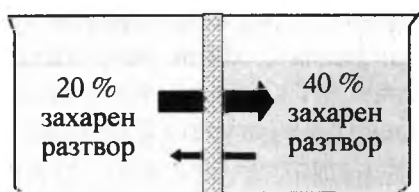
III. Дифузия

Процесът на изравняване на концентрацията на разтвореното вещество (респективно на разтворителя) във всяка точка от обема на разтвора без външна намеса се нарича дифузия. Тя се предизвиква от топлинното движение на частиците и от разликата в концентрациите в различните точки на разтвора. Първоначално частиците на разтвореното вещество се движат от места с по-висока към места с по-ниска концентрация. Движението им води до изравняване на концентрациите във всички точки на разтвора. След това частиците продължават да се движат хаотично в целия разтвор.

Скоростта на дифузията се измерва с количеството вещество, пренесено за единица време през единица площ. Скоростта е пропорционална както на разликата в концентрациите между две точки от разтвора (концентрационен градиент), в който се извършва, така и на температурата, защото дифузията е ендотермичен процес.

IV. Осмоза. Осмотично налягане

Ако между два разтвора, на едно и също вещество с различна моларна концентрация, се постави полупропусклива преграда, пропускаща само молекули на разтворителя, се наблюдава стремеж за изравняване на концентрациите. Това изравняване се постига чрез преминаване на молекули разтворител от разтвора с по-ниска концентрация на разтвореното вещество, към разтвора с по-висока концентрация. В същност молекули на разтворителя преминават и в двете посоки, но броят на частиците (молекулите), които преминават от разтвора с по-ниска към разтвора с по-висока концентрация, за единица време през единица площ, е много по-голям. Затова сумарният ефект е еднородна дифузия (фиг. 86).



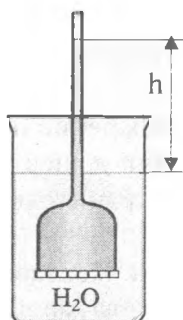
Фиг. 86. Осмотична клетка с полупропусклива преграда

Процесът на еднородно преминаване на молекули на разтворителя през полупропусклива преграда между два разтвора с различна концентрация на едно и също вещество се нарича осмоза.

Процесът продължава докато се установи равновесие между преминаващите молекули на разтворителя от двете страни на преградата.

Това може да се установи с осмометър (фиг. 87). За целта изследваният разтвор се поставя в тръбичка с разширение, което е затворено отдолу с полупропусклива преграда. Тръбичката се поставя в чаша с

чист разтворител така, че нивата на разтвора в нея и на чистия разтворител да са на еднаква височина. Веднага започва осмозата. Нивото на течността в тръбичката започва да се покачва, защото водата от чашата



Фиг. 87. Осмометър

преминава по-бързо в тръбичката. При определена височина (h) на стълба течност в тръбичката осмозата спира.

Хидростатичното налягане на стълба течност, което спира осмозата, е мярка за осмотичното налягане и е количествена характеристика на осмозата.

Колкото разликата в концентрацията е по-голяма, толкова осмотичното налягане е по-високо. Осмотичното налягане се бележи с буквата π .

Първи изследвания върху осмотичното налягане прави Пфефер. Той въвежда следните закони:

При постоянна температура ($t = \text{const}$) осмотичното налягане е пропорционално на концентрацията на разтвора ($\pi \sim c$).

$$\pi = k \cdot c$$

При постоянна концентрация на разтвора ($c = \text{const}$) осмотичното налягане е пропорционално на температурата ($\pi \sim T$).

$$\pi = k \cdot T$$

По-късно Вант Хоф обединява тези зависимости в единен закон:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

π - осмотично налягане

c - моларна концентрация

R - моларна газова константа, равна на $8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$

T - абсолютна температура

След малки преобразувания на уравнението за идеалния газ, Вант Хоф установява определено сходство в законите за идеалния газ и за осмотичното налягане:

$$pV = n \cdot R \cdot T, \text{ като знаем, че } \frac{n}{V} = c, \text{ следва } p = c \cdot R \cdot T$$

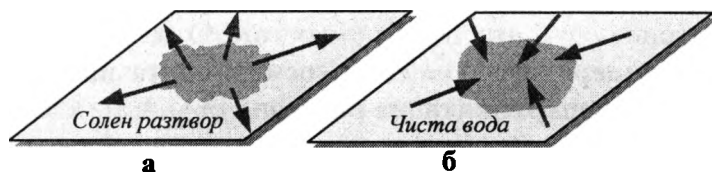
От тази зависимост Вант Хоф прави извода: Осмотичното налягане на разтвора е равно на налягането, което би упражнило разтвореното вещество върху стените на съда, ако се намира в газообразно агрегатно състояние и заема при същата температура обем, равен на обема на разтвора.

Разтвори с еднаква моларна концентрация, при една и съща температура, имат еднакво осмотично налягане. Тези разтвори са изотонични.

Например налягането на човешката кръв е равно на налягането на воден разтвор на NaCl с $w(\text{NaCl}) = 0,95\%$. Този разтвор се нарича физиологичен и е изотоничен на човешката кръв.

Осмозата има голямо значение за биосистемите. Благодарение на нея кореновата система на растенията поема вода и хранителни вещества от почвата. През клетъчната мембрана в клетката постъпват хранителни вещества, а се отделят продуктите на жизнената дейност.

Подобни процеси протичат и с червените кръвни телца. Поставени в солен разтвор те се свиват и набръчкват. Протича процес плазмолиза. В чиста вода те се издуват и клетъчната мембрана може да се пукне - хемолиза (фиг. 88).



Фиг.88 . Осмоза през клетъчната мембрана на червени кръвни телца а) плазмолиза ; б) хемолиза

Внимание!

1. Механизмът на разтваряне на веществата във вода зависи от техния строеж. Това определя и вида на получения разтвор: молекулен, молекулно-йонен или йонен.

2. При разтваряне на количество вещество 1 mol в равен обем вода моларната концентрация на частичките в посочените разтвори е различна. Различна е и температурата им на кипене и замръзване. Зависимостта е:

повишаване температурата на кипене	→
молекулен < молекулно-йонен < йонен	
понижаване температурата на замръзване	→

ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ

ОСНОВНИ ПОЛОЖЕНИЯ НА ТЕОРИЯТА ЗА ЕЛЕКТРОЛИТНАТА ДИСОЦИАЦИЯ

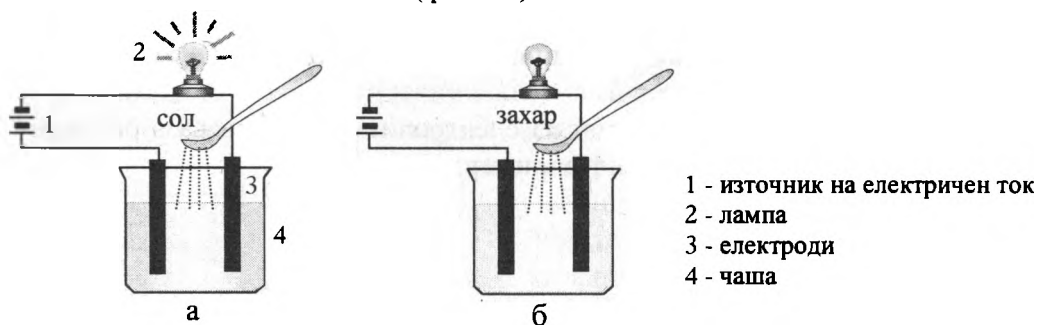
I. Електролити и неелектролити

Разтворите и стопилките на някои вещества са електропроводими с различна степен на проводимост. Разтворите на други вещества не провеждат електричен ток. Въз основа на това им свойство, установено от Фарадей, веществата биват електролити и неелектролити.

Неелектролитите са вещества с неполярни молекули (азот N_2 , кислород O_2 , захар $C_{12}H_{22}O_{11}$). Водните им разтвори не са електропроводими. Разтвореното вещество е във вид на молекули. Разредените им разтвори се подчиняват на законите на Раул ($\Delta p = k \cdot c$), Бекман ($T_{\text{кип}} = E \cdot c$) и Вант Хоф ($\pi = c \cdot R \cdot T$).

Електролитите са съединения с йонно-кристален строеж ($NaCl$, K_2SO_4 , KOH) или полярни молекули (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). Стопилките и водните им разтвори провеждат електричен ток.

Електропроводимостта на разтворите им може да се докаже със следната опитна постановка (фиг. 89):



Фиг. 89. Разтвори на електролит "а" и неелектролит "б".

Електропроводимост на електролит "а"

Ако през разтвор на електролит се пропусне постоянен електричен ток, веригата се затваря и лампата светва.

Електропроводимостта се дължи на насоченото движение на електрични заряди (йонна проводимост). Следователно във воден разтвор и в стопилки електролитите са във вид на йони. Разтворите им не се подчиняват на законите на Раул, Бекман и Вант Хоф.

II. Отклонения в свойствата на разтворите на електролитите от свойствата на разредените разтвори на неелектролити

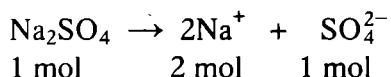
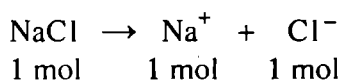
Общите свойства на разредените разтвори на неелектролитите: дифузия, осмоза, парно налягане, кипене и замръзване на разтворите се изменят пропорционално на моларната концентрация на разтвореното вещество. Това са така наречените частичкови свойства, т.е. свойства, които зависят от броя на частиците в разтвора.

Разтворите на електролити със същата моларна концентрация на разтвореното вещество проявяват отклонение от законите на разредените разтвори на неелектролити.

Разтворите на електролити имат по-високо осмотично налягане от това на разредените разтвори на неелектролити. Осмотичното им налягане се определя по закона на Вант Хоф с корекция, т.е. $\pi = icRT$, където i е корекционен (изотоничен) коефициент. Той показва колко пъти осмотичното налягане на електролита е по-голямо от осмотичното налягане на неелектролита със същата моларна концентрация на разтвореното вещество. На практика изотоничният коефициент i показва колко пъти се увеличава моларната концентрация на частиците на разтвореното вещество в разтвор на електролит, респективно броят на частиците на разтвореното вещество, в сравнение с това на неелектролит.

Например разтвори от NaCl и Na_2SO_4 с еднаква моларна концентрация на разтвореното вещество mol/m^3 имат различен изотоничен коефициент. При тези условия изотоничният коефициент за разтвор от NaCl е 2, а за разтвор от Na_2SO_4 $i \approx 3$.

Броят на частиците в разтвор на електролит се увеличава в резултат на електролитната дисоциация. Например:



Много често изотоничният коефициент заема стойности на дробни числа. С разреждането на разтвора те се доближават до цели числа. Това показва, че при разреждането на разтвора броят на частиците (йоните) в разтвора се увеличава.

На същото основание парното налягане над електролита е по-ниско, от теоретично определеното по закона на Раул. Разтворите им кипят при по-висока температура и замръзват при по-ниска температура от моле-

кулните разтвори със същата моларна концентрация на разтвореното вещество.

Отклоненията им от свойствата на разредените разтвори се обясняват със създадената от шведския химик Сванте Арениус теория за електролитната дисоциация.

III. Същност на теорията за електролитната дисоциация

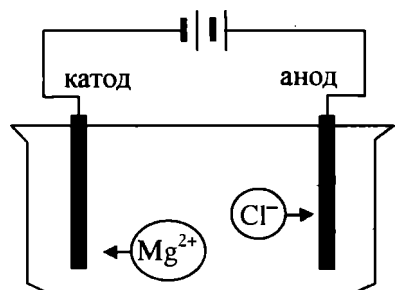
1. Основни положения

Според Арениус във воден разтвор и стопилка електролитите се дисоциират до йони. **Процесът на разграждане (дисоциация) на електролитите до йони в разтвор или в стопилка се нарича електролитна дисоциация.** Този процес е спонтанен. Арениус не обяснява кои са причините за дисоциацията и защо тези вещества са електролити. Заслуга за разрешаването на този въпрос има руският учен Каблуков. Той предлага теорията на Арениус да се свърже с хидратната теория на Менделеев.

Според Арениус йоните в разтвора са "свободни" частици. Според хидратната теория на Менделеев те са хидратирани (солватирани).

От тези позиции електролитната дисоциация е процес, при който **разтвореното вещество се разпада на йони (катиони и аниони) под действие на полярните молекули на разтворителя. Йони се получават и в стопилки на електролити при разграждане на тяхната кристална решетка под действие на топлината.** Въз основа на дисоциацията се увеличава броят на частиците в разтвора, затова разтворите на електролитите се отклоняват от законите на разредените молекулни разтвори.

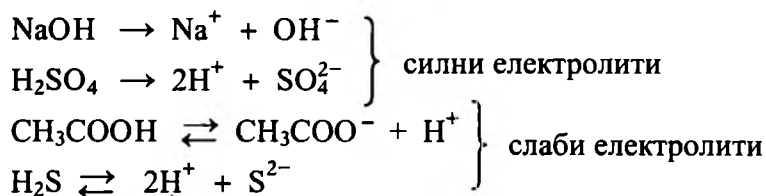
Като цяло разтворът (стопилката) на електролита е електронеутрален, защото сумата от положителните заряди на катионите е равна на сумата от отрицателните заряди на анионите.



Фиг. 90. Електролиза на MgCl_2

Поради електричните си товари йоните имат свойства различни от неутралните атоми. При пропускане на постоянен електричен ток се създават условия за насоченото им движение. Положителните йони се насочват към катода (K^-), затова се наричат катиони, а отрицателните йони - към анода (A^+). Наричат се аниони (фиг. 90).

Електролитната дисоциация се изразява с уравнения. За силните електролити тя е необратим процес, а за слабите електролити - обратим.

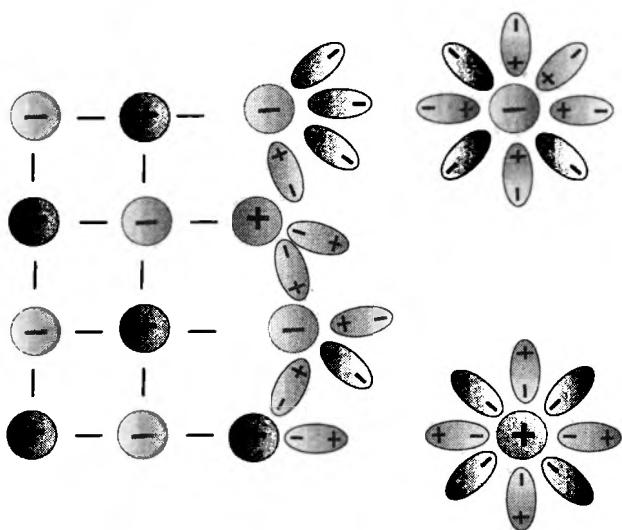


2. Механизъм на електролитната дисоциация

Теорията за природата на химичната връзка позволи да се изяснят причините за електролитната дисоциация и да се обясни механизмът на нейното протичане.

а) Механизъм на електролитна дисоциация на вещества с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж

Градивните частици на веществата с йонно-кристален строеж са йони с противоположни заряди, свързани с йонна химична връзка. В кристалната решетка йоните са обособени. В полярен разтворител дисоциацията на тези вещества се свежда до разграждане на кристалната решетка (фиг. 91).



Фиг. 91. Електролитна дисоциация на NaCl

За по-голяма яснота може да се обособят следните етапи на дисоциация:

- ориентиране на полярните молекули на разтворителя (вода или друг полярен разтворител) към йоните на кристалната решетка. Положителните полюси на водните молекули се ориентират и обграждат отрицателните йони от кристалната решетка и обратно;

- разграждане на кристалната решетка до

йони под действие на полярните молекули на разтворителя. Разграждането се осъществява в резултат на електрични сили на привличане между йоните на кристалната решетка и полярните молекули на разтворителя. Когато тези сили станат по-големи от силите на привличане между йоните от кристалната решетка (също електростатични), йоните се откъсват от кристалната решетка и преминават във водата.

Разграждането на кристалната решетка (разкъсване на химичните връзки) е ендотермичен процес, свързан с поглъщане на топлина ($-Q$).

При този процес се увеличават само разстоянията между йоните, затова терминът електролитна дисоциация за тях не е много подходящ. Йоните са обособени.

- хидратация на йоните (солватация, ако разтворителят не е вода). При хидратацията (солватацията) всеки йон се обгражда с хидратна (солватна) обвивка, която няма постоянен състав. Получават се сложни групировки, наречени солвати (хидрати), а явлението - солватация (хидратация).

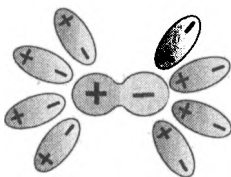
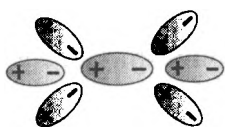
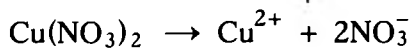
Солватацията (хидратацията) е екзотермичен процес, свързан с отделяне на топлина ($+Q$);

- придвижване (дифузия) на йоните в развора. Хидратирани йони се движат хаотично в развора и се разпределят (дифундират) равномерно в него.

Така описаните етапи не са стриктно разделени във времето. Те протичат едновременно (синхронно).

За вещества с йонно-кристален строеж процесът на електролитна дисоциация е едновременно и процес на разтваряне. В развора разтвореното вещество е във вид на йони - хидратирани (солватирани).

Стопилките на веществата с йонно-кристален строеж съдържат свободни (несолватирани) йони. При стапяне кинетичната енергия на йоните е по-голяма от енергията на взаимното им привличане. Йоните се "откъсват" от решетката и преминават в стопилката - кристалът се разрушава. За разлика от йоните в развора, йоните в стопилката не са солватирани. В стопилката йоните също се движат хаотично.

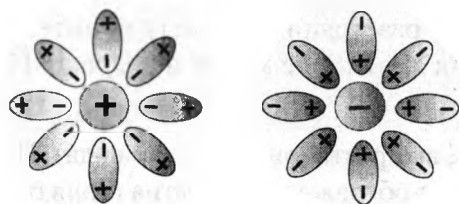


б) Механизъм на електролитна дисоциация на вещества с полярни молекули

Механизмът на дисоциация на вещества с полярни молекули включва следните етапи:

- ориентация на водните молекули към молекулите на разтвореното вещество под действие на ориентационните сили. При това молекулите на разтворителя

обграждат молекулите на разтвореното вещество;

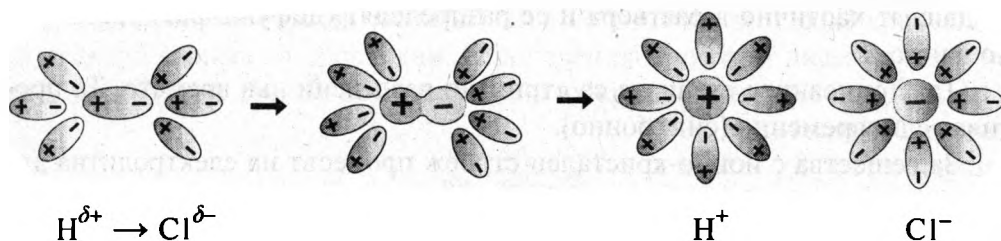


- деформация на молекулите на разтвореното вещество под действие на полярните молекули на разтворителя;

- дисоциация на молекулите на разтвореното вещество, при което полярната ковалентна химична връзка преминава в йонна.

Следват аналогичните етапи, както при веществата с йонно-кристален строеж - хидратация и дифузия.

Дисоциацията може да се изрази със следната обобщена схема (фиг. 92).



Фиг. 92. Електролитна дисоциация на хлороводород

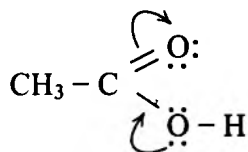
Посочените етапи се осъществяват в резултат на възникналите електрични сили между полярните молекули на електролита и разтворителя.

В разтвор на електролити с ковалентна полярна химична връзка и полярни молекули има както солватирани йони, така и солватирани цели молекули.

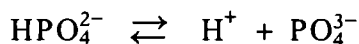
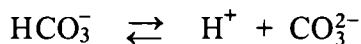
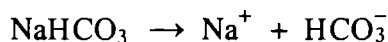
При електролитната дисоциация във воден разтвор най-напред се разкъсват йонните или най-силно полярните връзки. Например:



В натриевия хидроксид се разкъсва йонната химична връзка, а в оцетната киселина най-полярна е връзката $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ от карбоксилната група. Затова допринасят електронните ефекти:



Въз основа на различната полярност на химичните връзки в едно и също съединение електролитната дисоциация може да протече на степени. Например:



3. Видове йони

При електролитната дисоциация се получават йони: катиони – положително заредени частици и аниони – отрицателно заредени частици. Йоните може да се класифицират по различни признаци (табл. 19).

Признаци за класификация	Видове йони	Примери
1. Според заряда	катиони	Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	аниони	Cl^- , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
2. Според състава	прости	Na^+ , Cl^- , N^{3-} , Mg^{2+}
	сложни	SO_4^{2-} , NH_4^+ , CO_3^{2-}
	комплексни	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
3. Цвят на йона	хидратиран катион	Cu^{2+} - син, Ni^{2+} - зелен, Fe^{2+} - бледозелен, Fe^{3+} - ръждивокафяв
	хидратиран анион	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - оранжев, MnO_4^- - виолетов, MnO_4^{2-} - зелен, TcO_4^- - розов

Таблица. 19. Класификация на йони

Всичко това определя качествения аспект на електролитната дисоциация.

4. Електролитната дисоциация като обратим равновесен процес. Дисоциационна константа

Електролитната дисоциация е обратим процес. Едновременно с разпадането на електролита до йони (дисоциация) протича и обратният процес – моларизация (свързване на йоните в молекули) за веществата с мо-

лекулен строеж и кристализация (включване на йоните в кристалната решетка) при електролити с йонно-кристален строеж. Например:



Като всеки обратим процес и при електролитната дисоциация между двата протоположни процеса, дисоциация и моларизация (при електролити с полярни молекули) или дисоциация и кристализация (при електролити с йонно-кристален строеж, се установява динамично равновесие. В състояние на динамично равновесие скоростите на двата противоположни процеса са равни. Това състояние на всеки електролит се характеризира с равновесна константа, която в случая се нарича дисоциационна константа K_d . Нейното изразяване е в пряка зависимост от конкретния електролит.

Обратимият процес



протича в хомогенна система. В съответствие със закона за действие на масите дисоциационната му константа се изразява по следния начин:

$$K_d = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Дисоциационната константа е равна на произведението от равновесните моларни концентрации на йоните на електролита в разтвора към равновесната моларна концентрация на недисоциираните молекули.

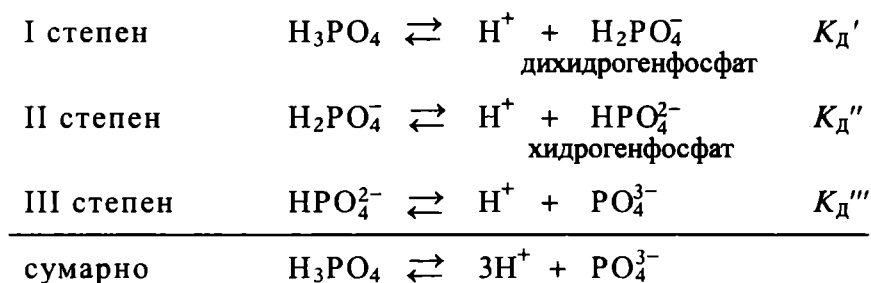
Дисоциационната константа на даден електролит при дадена температура е посоянна величина. Тя зависи от:

- природата на електролита. С увеличаване полярността на връзките K_d расте;
- природата на разтворителя. Колкото по-полярни са неговите молекули, толкова влиянието на разтворителя е по-голямо;
- температурата. Най-общо с увеличаване на температурата K_d расте. Тъй като процесът е обратим, то влиянието на температурата е в съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун. Ако дисоциацията е ендотермичен процес, то при увеличаване на температурата K_d расте (по-големи числени стойности на числителя).

Дисоциационната константа не зависи от концентрацията на разтвореното вещество.

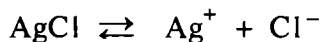
Дисоциационната константа е количествена характеристика на електролитната дисоциация и силата на електролита. На големи стойности на K_d съответстват по-силни електролити (голяма стойност на числителя). Слабите електролити имат дисоциационна константа $K_d < 10^{-4}$.

Ако даден електролит се дисоциира на степени, то всяка степен се характеризира със своя дисоциационна константа. Например:



Зависимостта е следната: $K_d' > K_d'' > K_d'''$

Обратимият процес



протича в хетерогенна система. (AgCl е малко разтворимо вещество). Равновесната (дисоциационна) константа на това хетерогенно равновесие е:

$$K_d = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

В съответствие със закона за действие на масите в израза за K_d твърдата фаза не участва. В случая K_d е количествена характеристика за разтворимостта на малко разтворимите вещества (утайки) и се нарича произведение на разтворимост (ПР).

$$\text{ПР} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

5. Степен на електролитната дисоциация

Освен дисоциационната константа Арениус въвежда и друга количествена характеристика за определяне силата на електролита. Нарича се степен на електролитната дисоциация α .

Степента на електролитната дисоциация α е равна на отношението между броя на дисоциираните молекули (a) и общия брой на разтворените молекули (A).

$$\alpha = \frac{a}{A}$$

Тя може да се изрази и в проценти:

$$\alpha = \frac{a}{A} \cdot 100$$

Степента на електролитна дисоциация α е безразмерна величина и се изменя от 0,1 до 1 или от 1 % до 100 %. Тя показва каква част от разтворените молекули са дисоциирани до йони (част от цяло). Най-голямата стойност на α е 1 или 100 %.

6. Фактори, от които зависи степента на електролитна дисоциация α

а) Природата на електролита

Определяща е полярността на връзката. Веществата с йонно-кристален строеж или силно полярни молекули имат големи стойности за α . Дисоциацията им е необратим процес. Такива са:

Соли - NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Основи - KOH , NaOH

Неорганични киселини - HCl , H_2SO_4 , HNO_3

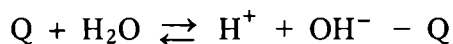
Вещества със слабо полярни молекули имат ниска стойност за α . Например сяроводородна киселина (H_2S), сериста киселина (H_2SO_3), въглеродна киселина (H_2CO_3), оцетна киселина (CH_3COOH) и др.

б) Природата на разтворителя

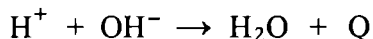
Колкото по-полярни са молекулите на разтворителя, толкова α има по-големи числени стойности.

в) Температура

Зависимостта на α от температурата е сложна. Ако топлинният ефект на електролитната дисоциация е известен, то зависимостта може да се предвиди чрез принципа на Льо Шателие-Браун. Например дисоциацията на водата е ендотермичен процес:



Следователно при повишаване на температурата степента на електролитна дисоциация на водата ще нараства. Че дисоциацията на водата е ендотермичен процес може да се предвиди и от процеса неутрализация, който е противоположен на дисоциацията и е екзотермичен.



г) Концентрацията на разтвореното вещество

Установено е, че с разреждането (намаляване концентрацията на разтвореното вещество) степента на електролитна дисоциация се увеличава. При силните електролити, с разреждане на разтвора, влиянието на йонния облак намалява, защото се увеличава разстоянието между йоните. Намаляват и електростатичните взаимодействия между йоните, а α се увеличава. При слабите електролити с разреждането също се увеличава разстоянието между йоните. Намалява и възможността за среща между

тях. В резултат на това се забавя скоростта на процеса моларизация и α расте. По този признак α съществено се различава от K_d , защото K_d не зависи от концентрацията.

Например за различни моларни концентрации на калиевия хлорид $\alpha(KCl)$ има различни стойности (табл. 20).

$c, \text{ mol/l}$	0,01	0,1	1,0	2,0
$\alpha, \%$	94,2	86,2	75,6	71,2

Таблица. 20. Зависимост на $\alpha(KCl)$ от $c(KCl)$

Затова стойностите на α за различните електролити са сравними само при еднаква моларна концентрация в един и същ разтворител при еднаква температура.

Обикновено стойностите за α се дават при стандартни условия $t = 25^\circ\text{C}$ и $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

7. Видове електролити според числената стойност на α

Според числената стойност на α електролитите биват силни, средни и слаби (табл. 21).

Електролит	$\alpha, \%$	Вид на електролита
HNO_3	82	силен
HCl	78	силен
KOH	77	силен
NaOH	73	силен
H_2SO_4	56	силен
H_3PO_4	26	среден
HF		среден
CH_3COOH	0,4	слаб
NH_4OH	0,4	слаб
H_2CO_3	0,2	слаб
H_2S		слаб

Таблица. 21. Сила на електролита в зависимост от α

Силните електролити имат степен на електролитна дисоциация от 30 % до 100 %. Те са вещества с йонна химична връзка или със силно полярна ковалентна химична връзка. В единица обем от водния разтвор на силен електролит има голямо количество йони и незначително количество недисоциирани молекули.

Средните електролити имат степен на електролитна дисоциация от 3 % до 30 %. Те са вещества с полярни молекули.

В единица обем от воден разтвор на тези електролити има както значителен брой йони, така и значителен брой недисоциирани молекули.

Слабите електролити са със степен на електролитна дисоциация от 0,1 % до 3 %. Те са вещества със слабо полярни молекули. В единица

обем от воден разтвор те имат голям брой недисоциирани молекули и незначителен брой йони.

Разделянето на електролитите според числените стойности на α до голяма степен има условен характер. Обикновено се търси връзка между строежа на електролита (природата на химичната връзка) и силата на електролита.

СЛАБИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

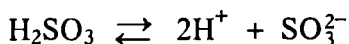
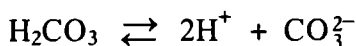
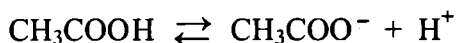
I. Обща характеристика

Електролитната дисоциация е процес на разграждане (дисоциация) на електролита до йони в стопилки под действие на топлината или в разтвор под действие на полярните молекули на разтворителя.

Слабите електролити са с полярна ковалентна химична връзка и слабо полярни молекули (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HgCl_2 и др.), затова дисоциацията им протича в незначителна степен. Те са със степен на електролитна дисоциация от 0,1 до 3 %. В единица обем от водните им разтвори има малко количество йони и голямо количество недисоциирани молекули, затова водните им разтвори проявяват слаба електропроводимост.

II. Електролитна дисоциация на слабите електролити

Дисоциацията на слабите електролити е обратим процес. Едновременно с процеса дисоциация протича и обратният процес - моларизация.



Като всеки обратим процес дисоциацията на слабите електролити достига до равновесие. То се характеризира с равновесна константа, която се нарича дисоциационна константа K_d (следва всичко за K_d).

Друга количествена характеристика на електролитната дисоциация е степен на електролитната дисоциация α (следва всичко за α).

III. Изместване на дисоциационното равновесие

Електролитната дисоциация на слабите електролити е обратим процес.



Под действие на външни фактори това равновесие може да се измести надясно към дисоциацията или наляво към моларизацията. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун равновесието ще се изтегли (измести) в посока, която ще намали ефекта на външното въздействие.

При оказване на външно въздействие върху електролитната дисоциация на слабия електролит числените стойности на K_d и α се изменят по различен начин.

1. Влияние на разреждането. Закон на Оствалд за разреждането

Количествено и качествено влияние на разреждането върху електролитната дисоциация на слабия електролит може да се определи чрез дисоциационната константа K_d ($t^\circ = \text{const}$).

Ако разтворът на оцетна киселина се разреди n пъти, дисоциационната ѝ константа придобива вида:

$$K_d' = \frac{\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n} \cdot \frac{c(\text{H}^+)}{n}}{\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{n}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{n c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Той показва, че при разреждането знаменателят нараства n пъти, n пъти намалява и числената стойност на K_d' . За да се запази числената стойност на K_d ($t^\circ = \text{const}$) трябва да се увеличи моларната концентрация на йоните в разтвора (да нарасне числителят). При разреждане нови молекули киселина се дисоциират. Равновесието се измества в посока на дисоциацията. Степента на дисоциация α се увеличава, а числената стойност на K_d се запазва, но с други равновесни концентрации.

Резултатът показва, че при разреждането знаменателят нараства n пъти (в конкретния случай - 2 пъти). Следователно числената стойност на K_d' е n (два пъти) по-малка от тази на K_d преди разреждането. За да се запази нейната числена стойност ($t^\circ = \text{const}$) трябва да се увеличи моларната концентрация на йоните в разтвора (да нарасне числителят). Трябва да протече дисоциация на разтвореното вещество. Това се осъществява с разреждането. Равновесието се измества в посока на дисоциацията. Степента на дисоциация α се увеличава, защото се намалява възможността за контакт между йоните, т.е. намалява възможността за протичане на про-

цеса моларизация. Числената стойност на K_d се запазва, но с други равновесни концентрации.

Точна количествена характеристика на влиянието на разреждането върху K_d и α се дава от закона на Оствалд за разреждането. Законът изразява връзката между дисоциационната константа K_d и степента на електролитна дисоциация α . Той се отнася предимно за средни и слаби електролити.

За извеждането му се използват дисоциационната константа на слабия електролит CH_3COOH .

$$K_d = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Равновесните моларни концентрации може да се изразят чрез степента на дисоциация α , т.е.

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \alpha \cdot c$$

$$c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = (1 - \alpha) \cdot c$$

При изразяване на K_d с тези концентрации се получава следният резултат:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

За средни и слаби електролити α има минимални стойности. Те може да се пренебрегнат, ето защо $1 - \alpha \approx 1$, а дисоциационната константа придобива вида:

$$K_d = \alpha^2 \cdot c$$

От тук следва зависимостта: $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$

Това е законът на Освалд за разреждането. **При разреждане на разтвора моларната концентрация c намалява. Следователно степента на електролитна дисоциация α се увеличава (при $t^0 = \text{const}$, K_d е const).**

2. Прибавяне на общ, едноименен йон към разтвор на слаб електролит

Ако към разтвор на слаб електролит се прибави силен електролит, който при дисоциацията си дава същия йон като слабия електролит, равновесието може да се измести по посока на моларизацията.

За слабия електролит оцетна киселина този ефект може да се постигне по следния начин:

а) Прибавяне на силен електролит, какъвто е натриевият ацетат

Дисоциацията на натриевия ацетат е необратим процес.



В резултат на дисоциацията се увеличава концентрацията на ацетатния анион CH_3COO^- , общ, едноименен йон за слабия и силния електролит. Равновесието е нарушено. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун при увеличаване концентрацията на който да е от продуктите (външно въздействие) равновесието се измества в посока на обратната реакция - към моларизацията. Така намалява дисоциацията на слабия електролит CH_3COOH (α намалява), а концентрацията на целите молекули се увеличава.

До същия извод може да се стигне чрез използване на дисоциационната константа на слабия електролит. В случая

$$K_d = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

При прибавяне на натриев ацетат ще се увеличи числителят, защото се увеличава концентрацията на CH_3COO^- . Тъй като K_d при дадените условия е константа, то трябва да нарастне знаменателят, а числителят да намалее. Това се постига чрез протичане на процеса моларизация. Така α намалява, а K_d остава постоянна.

Разтвор, който съдържа слаба киселина и нейна сол със силна основа (CH_3COOH , CH_3COONa) или слаба основа и нейна сол със силна киселина (NH_4OH , NH_4Cl) се нарича буферен.

Буферният разтвор потиска дисоциацията на слабия електролит (киселина или основа).

б) Прибавяне на силен електролит, какъвто е солната киселина (HCl)

Дисоциацията на солната киселина се изразява с уравнението



В този случай се увеличава концентрацията на водородните (хидрогенни) катиони H^+ в разтвора, общи, едноименни йони за слабия и силния електролит. Настъпват аналогични изменения.

Следователно, чрез прибавяне на общ, едноименен йон към разтвор на слаб електролит, се потиска дисоциацията на слабия електролит, α намалява, K_d се запазва.

3. Прибавяне на вещества, които свързват (извличат) йоните на слабия електролит от неговия разтвор

а) Извличане на водородните катиони чрез прибавяне на силна основа, например NaOH

Дисоциацията на натриевата основа се изразява с уравнението:



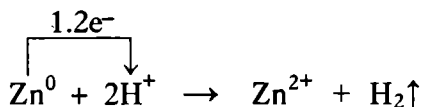
При дисоциацията ѝ се получават хидроксидни аниони OH^- . Те се свързват с водородните катиони на слабия електролит оцетна киселина до слабия електролит вода, т.е.



По този начин от разтвора се извличат водородните катиони. Равновесието е нарушено. То се възстановява при нови равновесни концентрации, получени в резултат на дисоциацията на CH_3COOH , т.е. равновесието е изместено надясно. Степента на дисоциация α расте, K_d остава постоянна.

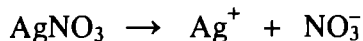
б) Извличане на водородните катиони чрез прибавяне на активен метал, например цинк Zn

В реда на относителната активност на металите цинкът се намира преди редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$, затова ще протече процесът

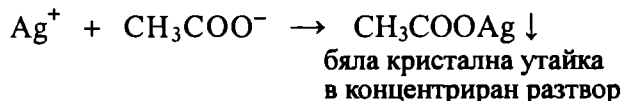


В резултат на този процес концентрацията на H^+ намалява, дисоциацията на CH_3COOH се увеличава, α расте, K_d остава постоянна.

в) Извличане на ацетатните аниони чрез прибавяне на друг електролит, който с ацетатните аниони ще даде утайка. Например AgNO_3 , който е разтворим електролит



Полученият сребърен катион Ag^+ ще се свърже с ацетатния анион до утайка от CH_3COOAg в силно концентриран разтвор



Резултатът и разсъжденията са аналогични.

Внимание!

Солите на оцетната киселина (ацетатите) са разтворими. За да се получи утайка от сребърен ацетат CH_3COOAg разтворът трябва да бъде концентриран.

СИЛНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

Силните електролити са вещества с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж или с полярна химична връзка и силно полярни молекули. Ако електролитът съдържа сложни йони и други групировки, то химичните връзки са с различна степен на полярност, но винаги най-полярна е йонната химична връзка (крайна степен на полярност).

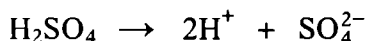
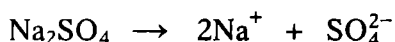
Силни електролити са повечето соли, някои основи и киселини:

Соли - NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Основи - KOH , NaOH , CsOH

Киселини - HCl , H_2SO_4 , HNO_3

Във воден разтвор (полярен разтворител) силните електролити практически са дисоциирани до йони. Равновесието е изтеглено надясно и дисоциацията им се изразява като необратим процес.



Силните електролити имат степен на електролитна дисоциация от 30 % до 100 %. В единица обем от водните им разтвори има голямо количество йони и незначително количество недисоциирани молекули (за вещества с молекулен строеж).

При средни и високи концентрации на електролита експериментално установената стойност на α съществено се отличава от 100 %. С повишаване на концентрацията на електролита α намалява, сякаш дисоциацията протича непълно.

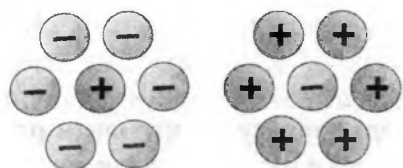
Независимо от това в сравнение със средните и слаби електролити разтворите на силните електролити проявяват по-добра електропроводимост.

Разтворите на силните електролити проявяват следните отклонения:

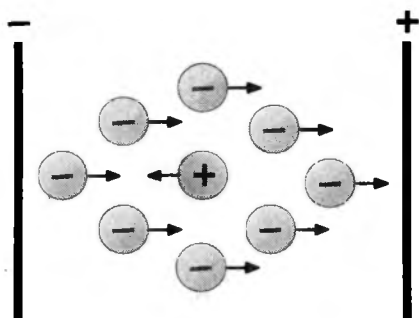
- по-ниска електропроводимост от теоретично определената;
- по-ниска степен на електролитна дисоциация от теоретично изчислената;
- по-ниско осмотично налягане от теоретично определеното.

Тези отклонения са предпоставка за създаването на теория за силните електролити, създадена от Дебай и Хюкел.

Според тази теория между йоните в разтворите на силни електролити се проявява електростатично взаимодействие. В резултат на това всеки йон се обгражда от противоположни по заряд йони, които образуват така наречения йонен облак или йонна атмосфера (фиг. 93).



Фиг. 93. Йони с йонна атмосфера



Фиг. 94. Йон с йонна атмосфера в постоянно електрично поле

При разтвори с голяма концентрация йонните облаци са много плътни. Всеки йон може да участва в изграждането на дадена йонна атмосфера и сам да бъде централен йон на друга. Това намалява подвижността на йоните.

При отсъствие на външно електрично поле йонната атмосфера е симетрична и силите, действащи на централния йон, се уравновесяват.

Ако през такъв разтвор се пропусне постоянен електричен ток, то за единица време на електродите ще се електро-неутрализират по-малко количество йони, отколкото теоретично изчислените. Движението на йоните е затруднено, защото цен-

тралният йон и йоните от йонната обвивка са носители на противоположни заряди и се движат в различни посоки (фиг. 94).

Затова разтворите на силните електролити показват по-малка електропроводимост от тази, която съответства на пълната им дисоциация.

Аналогични са и другите отклонения в свойствата на силните електролити, които зависят от концентрацията на йоните в разтвора (от броя на частичките). Например осмотичното налягане на силен електролит е по-ниско (двукратно или трикратно) от теоретично изчисленото.

Тъй като α се определя въз основа на измерване електропроводимостта или осмотичното налягане на разтвора, то експерименталните данни за α винаги са по-ниски от теоретично изчислените, поради посочените по-горе фактори.

Йонната атмосфера и йон-йонното взаимодействие намаляват подвижността на йоните в разтвора. Разтворът на силния електролит се отнася като разтвор с по-малка моларна концентрация (с по-малък брой частици).

При силните електролити опитно установената стойност на α се нарича "привидна" степен на електролитната дисоциация (α_1). Обикновено $\alpha_1 < \alpha$.

При безкрайно разреждане плътността на йонната атмосфера намалява, подвижността на йоните се увеличава и α_1 клони към своята действителна стойност 1. Валиден е законът на Оствалд за разреждането.

За количествено разглеждане на различните свойства на силните електролити Люис въвежда понятието активност на йоните (a). Връзката между активността на йоните a и тяхната моларна концентрация c се дава с израз:

$a = f \cdot c$, където f е коефициент на пропорционалност

Винаги $a < c$. Хипотетично, когато $a = c$, следва, че $f = 1$, т.е. това е възможно при безкрайно разреждане. Тогава се проявява действителната активност на силните електролити.

При смесване на два електролита, например NaCl и K₂SO₄, йонните облаци ще станат още по-плътни, а йон-йонното взаимодействие ще се засилва. За характеризиране на междуйонното взаимодействие е въведена величината йонна сила на разтвора (μ). Тя е равна на полусумата от произведенията на моларните концентрации от наличните йони в разтвора и техните валентности, повдигнати на квадрат.

$$\mu = \frac{1}{2} (n_1^2 c_1 + n_2^2 c_2 + n_3^2 c_3 + \dots)$$

Разтвори с еднаква йонна сила имат един и същ коефициент на активност f .

КИСЕЛИНИ, ОСНОВИ И СОЛИ

Теорията за електролитната дисоциация на Арениус дефинира основните класове съединения киселини, основи и соли. Обоснова и общите им свойства.

I. Киселини и основи

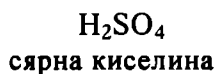
1. Киселини според Арениус

Според теорията за електролитната дисоциация **киселините са електролити, които във воден разтвор се дисоциират само на водородни (хидрогенни) катиони и киселинни аниони.**

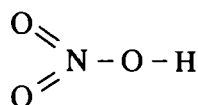
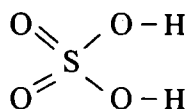
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	хлориден анион
$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	нитратен анион
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	сулфатен анион
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	фосфатен анион
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	ацетатен анион
$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	хипохлоритен анион
$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	хлоритен анион
$\text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	хлоратен анион
$\text{HClO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	перхлоратен анион

Дисоциацията на киселините се обяснява с техния състав и строеж. Те имат молекулен строеж, затова се означават с молекулни и структурни формули.

молекулни формули



структурни формули

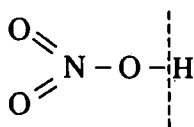
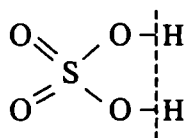


В кислородсъдържащите киселини (оксокиселините) най-полярна е връзката $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ в хидроксилната група.

Върху полярността на тази връзка влияят следните фактори:

- електроотрицателността на централния елемент (в случая S, N);
- степента му на окисление. Колкото по-голяма е нейната числена стойност, толкова по-полярна е тази връзка.

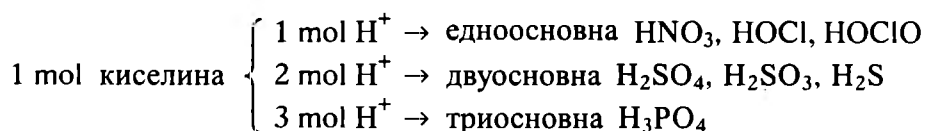
Под действие на полярните молекули на водата връзката $\text{O}-\text{H}$ се разкъсва, защото е най-полярна.



Киселините имат общи химични свойства. Те се дължат на водородните катиони, които са общи за всички киселини във воден разтвор.

Дисоциацията на киселините се характеризира със следните величини - основност, степен на дисоциация α и дисоциационна константа K_d .

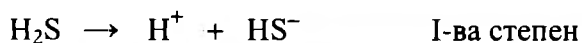
Броят на молекулите H^+ , които се отделят при дисоциация на 1 mol киселина, определят нейната основност.



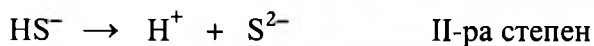
Според степента на дисоциация киселините биват силни ($\alpha \gg 30\%$), средни (α е между 3 % и 30 %) и слаби (α е от 0,1 % до 3 %).

Електролитната дисоциация на многоосновните киселини протича на степени. Всяка степен се характеризира с отделна дисоциационна константа. С най-голяма лекота протича първата степен на дисоциация. Тя се характеризира с най-голяма стойност на дисоциационната константа.

Например:



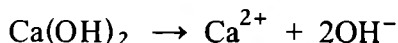
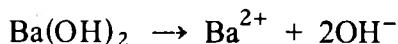
$$K_d' = \frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{c(H_2S)} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} \quad (\text{при } 25^\circ C)$$



$$K_d'' = \frac{c(H^+) \cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l} \quad (\text{при } 25^\circ C)$$

2. Основи според Арениус

Основите са електролити, които във воден разтвор се дисоциират само на хидроксидни аниони и метални или амониеви катиони. Дисоциацията на слабите електролити (NH_4OH) е обратим процес.



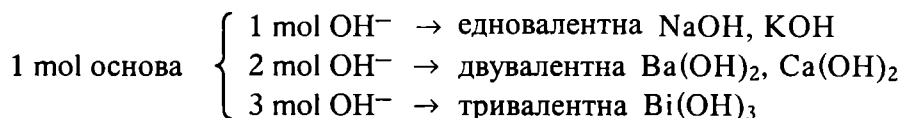
Основите са съединения с йонна химична връзка между металния катион и хидроксидния анион и с йонно-кристален строеж. При електро-

литната дисоциация се разкъсва йонната химична връзка (крайна степен на полярност).

Основите имат общи химични свойства. Те се дължат на хидроксидните аниони OH^- , които са общи за всички основи във воден разтвор.

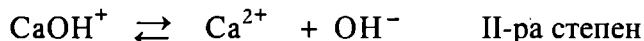
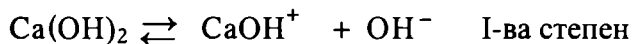
Дисоциацията на основите се характеризира с величините валентност, степен на дисоциация α и дисоциационна константа K_d .

Броят на молекулите OH^- , които се отделят при дисоциация на 1 mol основа, определя тяхната валентност.



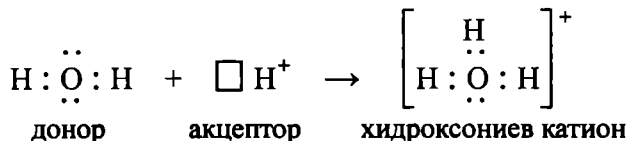
Според степента на дисоциация основите биват силни ($\alpha \gg 30\%$), средни (α е между 3 % и 30 %) и слаби (α е от 0,1 % до 3 %).

Според някои автори електролитната дисоциация на многовалентните основи също протича на степени.

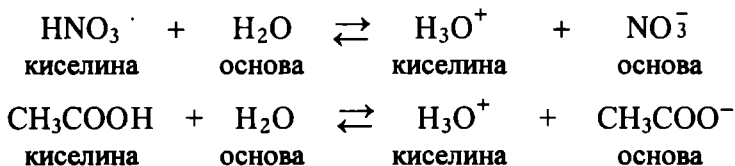


3. Киселини и основи според протолитичната теория на Брьонстед-Лоури

Според протолитичната теория киселини са всички молекули и йони, които отдават протони (H^+), а основи - които присъединяват протони. Във воден разтвор на киселина водородните катиони H^+ взаимодействат с водата и образуват хидроксониеви катиони H_3O^+ . Връзката е ковалентна, образувана по донорно-акцепторен механизъм.



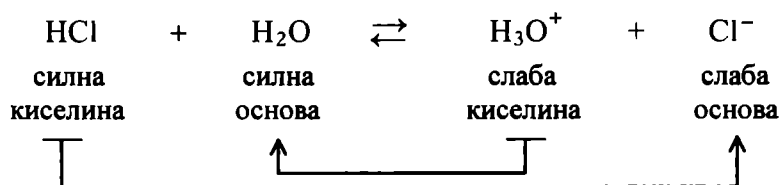
Затова дисоциацията на киселините във вода се изразява по следния начин:



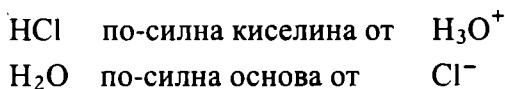


Въпреки, че е показан механизмът на образуване на връзката, протолитичната теория следи само прехода на протона.

При киселинно-основното взаимодействие се оформят по две двойки киселина и спрегнатата ѝ основа. В следното уравнение киселината и спрегнатата ѝ основа са означени със стрелка.

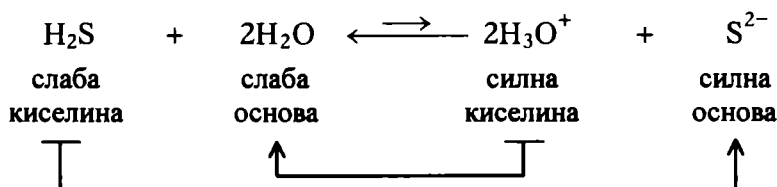


Колкото една киселина по-лесно отдава протон, толкова спрегнатата с нея основа по-трудно го приема, т.е. **колкото по-силна е киселината, толкова по-слаба е спрегнатата ѝ основа**. Това ни дава основание да направим следното сравнение:



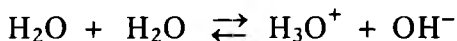
Затова във воден разтвор на HCl водата отнема водорода от HCl. Равновесието е изтеглено вдясно по посока на слабата киселина и слабата основа.

В следващото киселинно-основно взаимодействие равновесието е изтеглено наляво към слабите електролити.

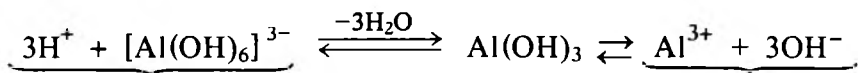
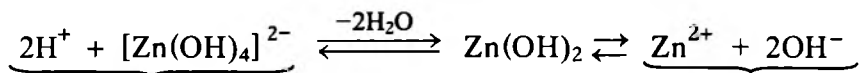


На слабата сероводородна киселина (H_2S) съответства силната спрегнатата основа S^{2-} . S^{2-} е по-силна основа от H_2O , затова тя отнема почти всички протони от H_3O^+ .

Според протолитичната теория водата е амфотерен електролит (амфолит), защото се отнася и като киселина, и като основа.



Теорията на Арениус е частен случай от теорията на Брьонстед-Лоури. Според теорията на Арениус основните хидроксиди са основи, оксокиселините са киселини, а амфотерните хидроксиди, в зависимост от това как се дисоциират, могат да се проявят и като киселини, и като основи. Такива са следните хидроксиди:



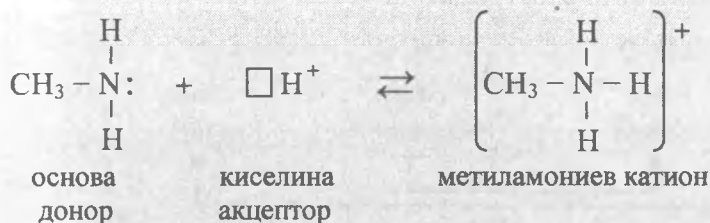
Всички реакции, които протичат с преход на протон H^+ , са обратими.

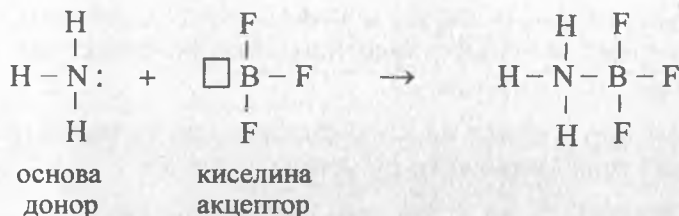
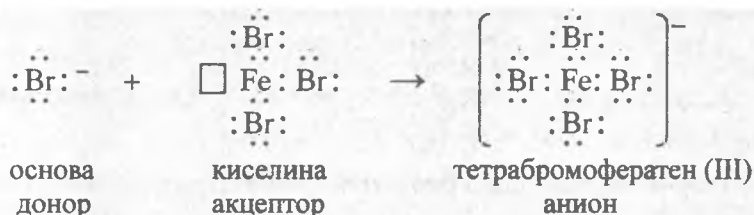
4. Киселини и основи според електронната теория на Люис

Електронната теория на Люис за киселините и основите е много по-обхватна. За определяне на киселината и основата тя разглежда механизма на образуване на химичната връзка.

Според електронната теория на Люис киселината е частица (атом, молекула, йон), която предоставя своята вакантна (незаета) атомна орбитала $\square$ за образуване на химичната връзка. Следователно киселината е акцептор.

Основата е частица (атом, молекула, йон), която предоставя своята неподелена електронна двойка за образуване на химична връзка. Следователно основата е донор на неподелена електронна двойка.

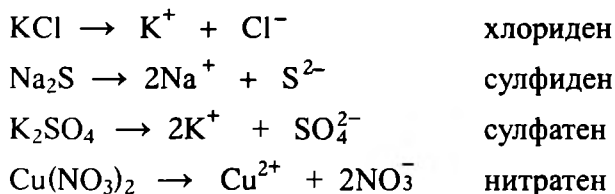




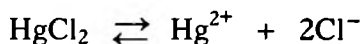
II. Соли

Солите са електролити - стопилките и водните им разтвори провеждат електричен ток. Електропроводимостта се обяснява със значителната полярност на връзките, което благоприятства електролитната дисоциация. Продуктите на електролитната дисоциация се определят от състава на солите и от мястото на най-полярната химична връзка, дефинирана от този състав.

Солите с йоннокристален строеж са силни електролити. Повечето от тях се дисоциират необратимо до йони.

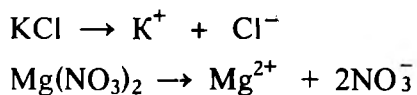


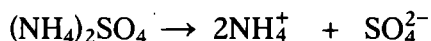
Солите с молекулен строеж са слаби електролити. Електролитната дисоциация при тях протича обратимо (обратим процес).



Според електролитната дисоциация солите биват:

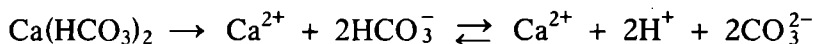
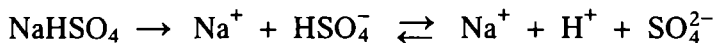
а) Нормални соли - продуктите на дисоциацията са метални или амониеви катиони и киселинни аниони





Нормалните соли са продукти на пълна неутрализация.

б) Кисели (хидроген) соли - при дисоциацията им се получават метални и водородни катиони, и киселинни аниони



За разлика от нормалните соли киселите соли са продукт на непълната неутрализация на многоосновните киселини. Дисоциират се на две степени. Втората степен е обратим процес.

в) Основни соли - продуктите на дисоциацията са метален катион и два вида аниони - киселинен и хидроксиден



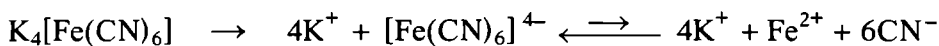
Основните соли са продукт на непълната неутрализация на многовалентните основи. По това те се различават от нормалните соли. Дисоциацията им също протича на степени и втората степен е обратим процес.

г) Комплексни соли - при дисоциацията един от получените йони е комплексен

- комплексен анион

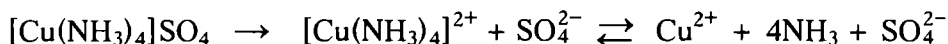


натриев тетрахидроксоцинкат (II)

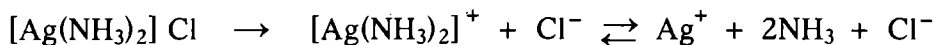


калиев хексацианоферат (II)

- комплексен катион

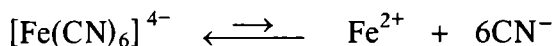


тетрааминмеден (II) сулфат



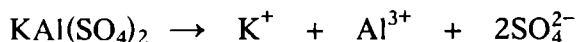
диаминсребърен (I) хлорид

Комплексните йони имат различна стабилност и дисоциацията им протича в различна степен. Например йонът $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ е много стабилен и равновесието е изтеглено изцяло към комплексния йон.



Това показва, че концентрацията на йоните Fe^{2+} и 6CN^- в разтвора е незначителна и трудно може да бъде доказана.

Ако комплексният йон лесно се дисоциира, солите са двойни. Следователно двойките соли се дисоциират до два различни метални катиона и киселинен анион.



Типични представители на двойните соли са така наречените стипци: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - алуминиева (обикновена) стипца, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - хромена стипца.

ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ НА ВОДАТА. ВОДОРОДЕН ПОКАЗАТЕЛ (ЕКСПОНЕНТ)

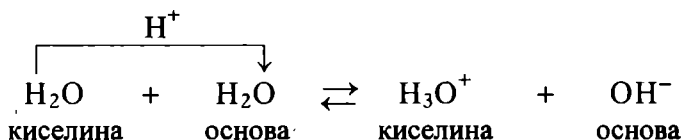
I. Водата като електролит

Експериментално е установено, че макар и в малка степен, водата се дисоциира до йони. Дисоциацията ѝ се изразява с уравнението:



От гледна точка на теорията за електролитната дисоциация (теорията на Арениус) водата може да се разглежда като киселина, защото при дисоциацията си дава водородни катиони H^+ , и като основа, защото се дисоциира и до хидроксидни аниони OH^- . Затова в зависимост от условията тя може да се прояви и като киселина, и като основа. Такива вещества, които могат да се проявят и като киселина, и като основа, се наричат амфотерни електролити (амфолити).

Според протолитичната теория на Брьонстед и Лоури водата също е амфотерен електролит. Това следва от възможността нейните молекули да отдават и да приемат протони H^+ . Процесът се изразява по следния начин:



Молекула вода, която отдава H^+ , играе ролята на киселина, а молекула вода, която приема H^+ - на основа.

Пренос на протон между молекули на едно и също вещество се нарича автопротолиза (самодисоциация) на водата.

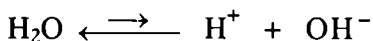
Преносът на протон е обратим процес и показва, че преход (пренос) на протон може да се осъществи както от една молекула вода на друга, така и от хидроксониев катион към хидроксиден анион.

Лесният пренос на протон може да се обясни с множеството водородни връзки, образувани между молекулите вода, които разхлабват хи-

мичните връзки в самите молекули. В резултат на този лесен пренос на H^+ много малка част от водните молекули са в дисоциирано състояние, средно една от всеки 10^8 молекули (стайна температура), т.е. водата е много слаб електролит.

II. Йонно произведение на водата. Водороден експонент

Дисоциацията на водата е обратим процес и равновесието практически е изтеглено към целите молекули.



Дисоциационната й константа е:

$$K_{\text{д}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

Тъй като степента на електролитна дисоциация на водата е пренебрежимо малка, то приемаме че $c(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$. Числената й стойност в 1 l вода е следната:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n}{V} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol} \cdot 1\text{l}} = 55,56 \text{ mol/l}$$

Преобразуваме израза за $K_{\text{д}}$ и заместваем с числени стойности.

$$K_{\text{д}} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \cdot 55,56 \text{ mol/l} = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

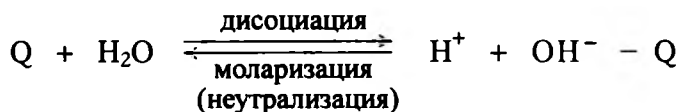
или

$$K_{\text{д}} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{w}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Произведението от тези две константи също е константа и се нарича йонно произведение на водата (K_{w}).

Йонното произведение на водата е равно на произведението от равновесните моларни концентрации на водородните катиони и хидроксидните аниони. При дадена температура йонното произведение на водата е постоянна величина. При $t^\circ = 25^\circ\text{C}$ $K_{\text{w}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

Йонното произведение на водата K_{w} и дисоциационната константа $K_{\text{д}}$ са температурно зависими. С повишаване на температурата техните числени стойности нарастват. Тази зависимост е в съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун. Електролитната дисоциация на водата е ендотермичен процес. Дисоциацията на водата може да се разглежда като процес, противоположен на неутрализацията, която е екзотермичен процес, т.е.



Йонното произведение на водата K_w не зависи от концентрацията на H^+ или OH^- . Ако се повиши концентрацията на H^+ , то концентрацията на OH^- трябва да се намали така, че K_w да остане постоянна величина. Например, ако концентрацията на H^+ се повиши до 10^{-3} mol/l чрез прибавяне на киселина във вода, то концентрацията на OH^- трябва да намалее така, че K_w да остане равна на $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

$$K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c(OH^-) = \frac{K_w}{c(H^+)} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-3} \text{ mol/l}} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Следователно необходимо е да се знае концентрацията на H^+ , за да се определи концентрацията на OH^- . Затова химичният характер на разтвора може да се определи еднозначно чрез $c(H^+)$.

Тъй като числените стойности на K_w и $c(H^+)$ са много малки (с отрицателен степенен показател), е прието да се работи с величината водороден показател (експонент) рН. Зависимостта е следната:

$$\text{pH} = -\lg c(H^+)$$

III. Химичен характер на водните разтвори според рН

На основата на йонното произведение на водата K_w и водородният експонент рН, може да се определи химичният характер на средата (на разтвора) - кисел, алкален или неутрален.

1. Неутрален разтвор

Разтвор, в който моларната концентрация на H^+ е равна на моларната концентрация на OH^- , се нарича неутрален. В неутрален разтвор

$$c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = 7$$

2. Кисел разтвор (разтвор с киселинен химичен характер)

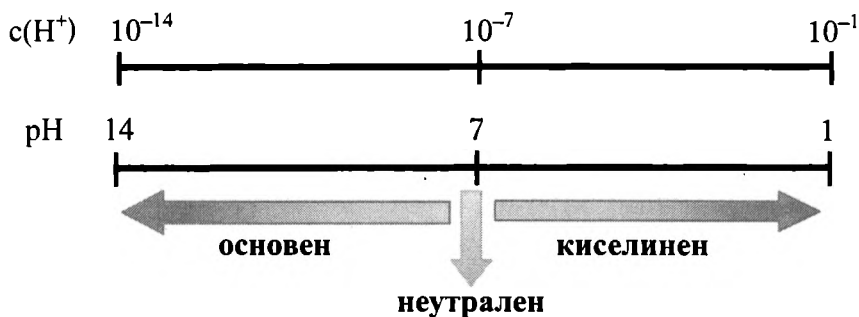
Разтвор, в който моларната концентрация на H^+ е по-голяма от моларната концентрация на OH^- , се нарича кисел, т.е. разтворът има киселинен химичен характер. В кисел разтвор

$$c(H^+) > c(OH^-), \text{ т.е. } c(H^+) > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} < 7$$

3. Основен разтвор (разтвор с основен химичен характер)

Разтвор, в който моларната концентрация на H^+ е по-малка от моларната концентрация на OH^- , се нарича основен, т.е. разтворът има основен химичен характер. В основен разтвор

$$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-), \text{ т.е. } c(\text{H}^+) < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} > 7$$

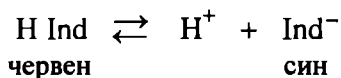


Ясно е, че за да се определи химичният характер на средата, трябва да се знае концентрацията на H^+ , откъдето еднозначно ще се определи концентрацията на OH^- .

Киселинно-основните свойства на разтворите имат голямо значение за всички области на експерименталната и приложна химия. С тези свойства са свързани отпадните води, скоростта на корозия, пригодността на водата за живот, pH в живите организми и др.

Количествено pH на средата се измерва с уреди наречени pH-метри, а качествено - с индикатори.

Индикаторите обикновено са слаби органични киселини или основи, чиято молекулна форма има един цвят, а дисоциираната форма - друг.



Ако индикаторът (Ind) е лакмус със син цвят и се прибави киселина (H^+) равновесието се измества наляво към целите молекули (червен цвят).

Най-често употребяваните индикатори и характерните им цветове при различно pH (различен химичен характер на разтвора) са дадени в таблица 22.

Индикатор	Среда		
	кисела	неутрална	основна
Метилоранж	червен $\text{pH} < 3,1$	оранжев $3,1 < \text{pH} < 4,4$	жълт $\text{pH} > 4,4$
Фенолфталейн	безцветен $\text{pH} < 8,0$	безцветен $8,0 < \text{pH} < 9,8$	малинов $\text{pH} > 9,8$
Лакмус	червен $\text{pH} < 5,0$	виолетов $5,0 < \text{pH} < 8,0$	син $\text{pH} > 8,0$

Таблица 22. Зависимост между pH и цвета на индикатора

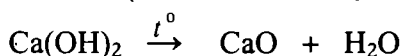
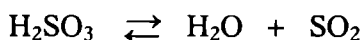
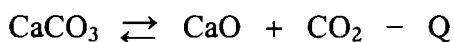
ЙОНООБМЕННИ РЕАКЦИИ

В зависимост от степента на окисление на един химичен елемент в даден процес химичните реакции биват два вида:

- реакции, които протичат с промяна в степента на окисление на елемента (елементите). Тези процеси са окислително-редукционни;
- реакции, които протичат без промяна в степента на окисление.

Към процесите, които протичат без промяна в степента на окисление, спадат две големи групи реакции:

- реакции, които не са йонообменни. Например:



- реакции, които са йонообменни.

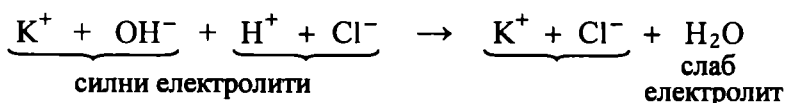
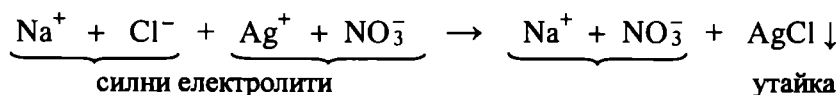
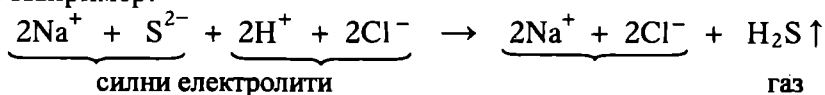
I. Характеристика на йонообменните реакции

Реакциите, които протичат между водни разтвори на електролити, без промяна в степента на окисление на елементите, се наричат йонообменни.

Йонообменните процеси са обратими и се установява химично равновесие. Равновесието може да се измести вдясно, правата реакция да протече докрай и йонообменният процес да се превърне в практически необратим процес при следните условия:

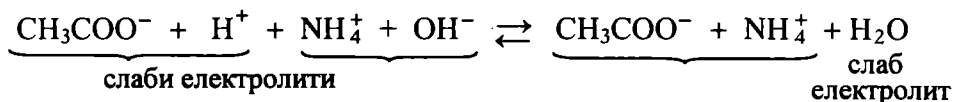
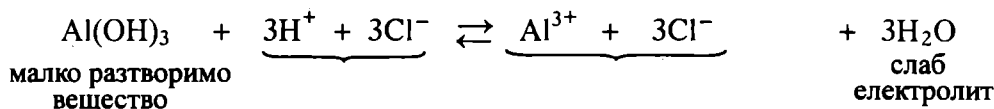
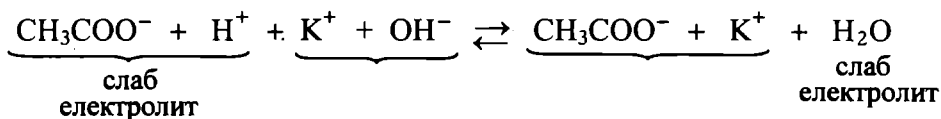
1. Един от продуктите на йонообменния процес да бъде газ, утайка или слаб електролит. По този начин продуктът напуска реакционната система.

2. Взаимодействащите вещества да са разтворими и силни електролити. Например:



Изместването на равновесието вдясно по посока на правата реакция, е в съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун, защото продуктът (газ, утайка, слаб електролит) напуска реакционната система. По този начин равновесните концентрации на продуктите се понижават, намалява числената стойност на K_c (намалява числителят). За да се възстанови равновесието и да се запазят числените стойности на K_c ($t^0 = \text{const}$), трябва да се увеличи концентрацията на продукта (да нарасне числителят). Това се постига чрез протичане на правата реакция. Продуктите пак напускат реакционната система. Процесът протича докато се изчерпят реагиращите вещества и се превръща в практически необратим.

Ако едно от изходните вещества е слаб електролит или малко разтворимо вещество, а получената сол разтворима, реакцията между електролитите ще бъде обратима. Например:

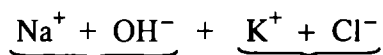


В тези случаи равновесната константа K_c на всеки един от йонообменните процеси зависи от степента на електролитната дисоциация α на слабите електролити (реагиращи вещества и продукти) или от относителната разтворимост на участващите малко разтворими вещества (виж произведение на разтворимост).

Разгледаните три примера на обратимо взаимодействие между електролити съответстват на две групи реакции:

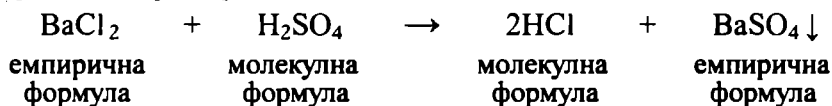
- права реакция - неутрализация;
- обратна реакция - хидролиза.

Възможен е и трети вариант, при който взаимодействие между електролити не се осъществява. Това са случаи, при които всички вещества в системата са силни електролити. Например:

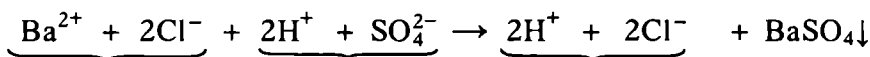


Йонообменните реакции се означават с химични уравнения по три различни начина: с молекулно уравнение, с пълно йонно уравнение и със съкратено йонно уравнение.

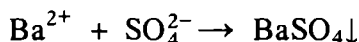
В молекулното уравнение всички вещества са означени с молекулни и емпирични формули. С молекулни формули се означават простите вещества и химичните съединения с ковалентна химична връзка, а с емпирични - веществата с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж. Например:



В пълното йонно уравнение с молекулна или емпирична формула се означават само слабият електролит, утайката или газът. Записани са и всички йони в разтвора, съответстващи на силните електролити. Например:



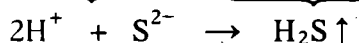
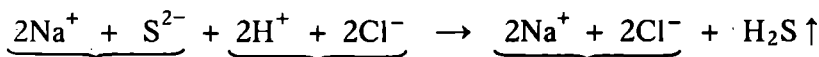
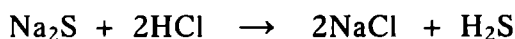
Съкратеното йонно уравнение всъщност изразява същността на процеса. В него участват само йоните, от които се получава продуктът (газ, утайка, слаб електролит). Например:



Йонообменните процеси протичат бързо, мигновено.

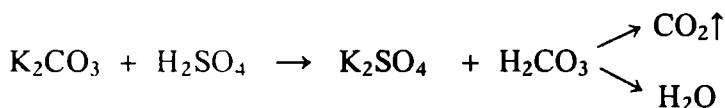
II. Йонообменни реакции, които протичат докрай

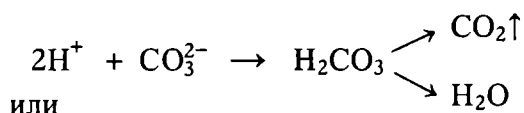
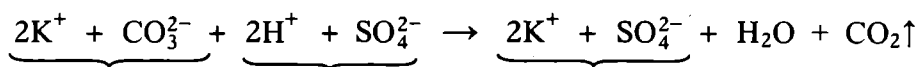
1. Йонообменни реакции, при които се получава газ



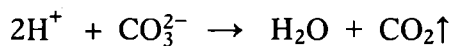
Реакцията протича, защото H^+ и S^{2-} се свързват в газ (H_2S), който напуска системата. Всъщност H_2S е малко разтворим.

Реакцията може да се използва за доказване на сулфиден анион S^{2-} , като се действа със силна киселина (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), защото се получава газ сярководород H_2S с мирис на развалени яйца. Всъщност развалените яйца миришат на сярководород.

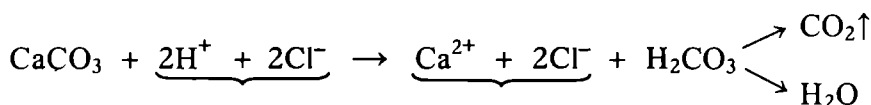
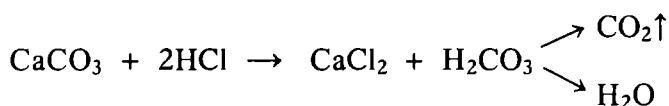




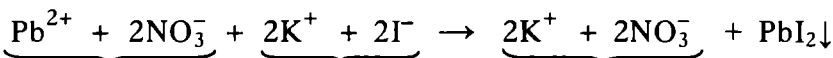
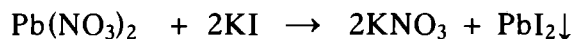
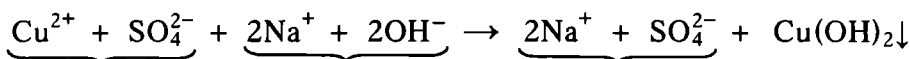
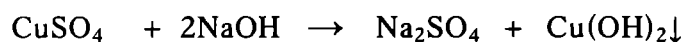
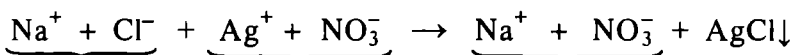
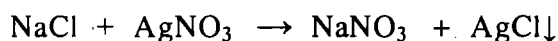
или



Полученият въглероден диоксид е с неполярна молекула, практически неразтворим във вода и "излита" с характерен шум, затова реакцията е известна като "шумяща" проба за доказване на карбонати (разтворими и неразтворими). Неразтворим карбонат е CaCO_3 .

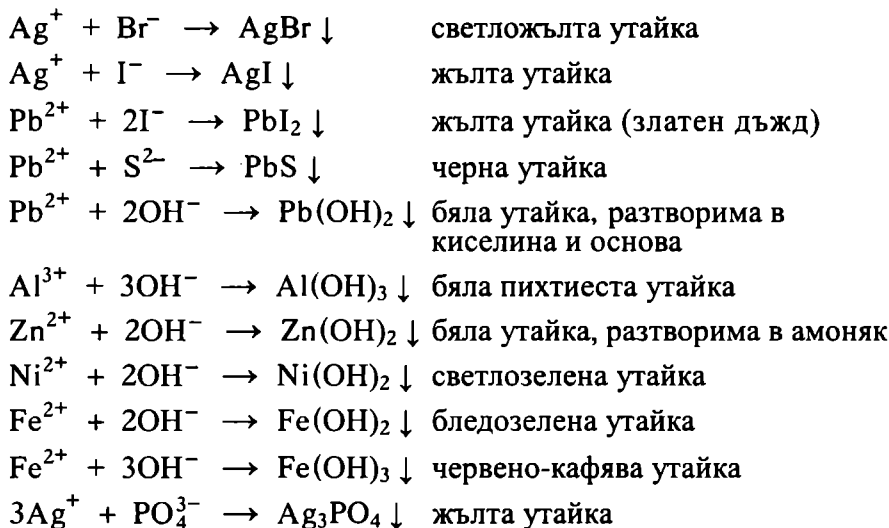


2. Йонообменни реакции, при които се получава утайка

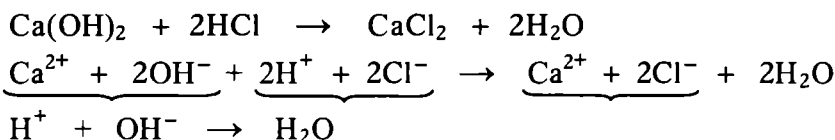
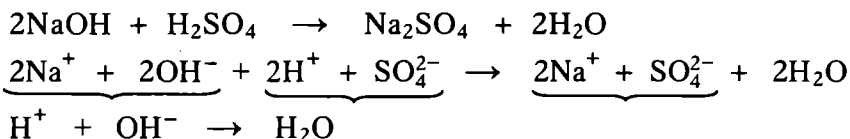


Количествено разтворимостта на веществата се определя чрез таблицата за разтворимост.

Образуването на утайки с различен цвят и свойства се използва за качествено доказване на различни йони.



3. Йонообменни реакции, при които се получава слаб електролит (обикновено вода)



Тези две реакции са разновидности на процеса неутрализация, защото взаимодействат H^+ и OH^- , при което се получава слаб електролит вода.

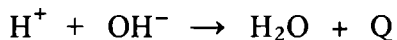
III. Неутрализация

От гледище на класическата атомно-молекулна теория **неутрализацията е процес, при който взаимодействат водни разтвори на основа и киселина, а продуктите са сол и вода.**

Основа + киселина $\rightarrow$ сол + вода

От тези позиции тя се изразява с молекулно уравнение.

От гледище на теорията за електролитната дисоциация **неутрализацията е процес, при който се осъществява свързване на водородните (хидрогенни) катиони H^+ с хидроксидните аниони OH^- до слабия електролит вода H_2O .**



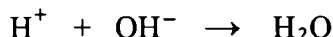
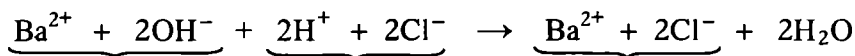
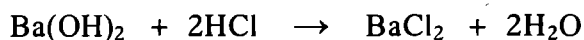
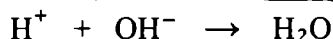
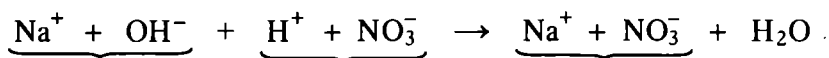
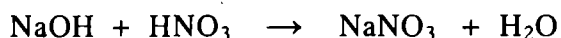
Това е съкратено йонно уравнение на всеки неутрализационен процес.

Неутрализацията е екзотермичен процес. Топлината, която се отделя при получаване на количество вода 1 mol в резултат на взаимодействието на силна едновалентна основа и силна едноосновна киселина, се нарича неутрализационна топлина.

Неутрализацията може да протече като необратим йонообменен процес и като обратим йонообменен процес.

1. Неутрализацията като необратим процес

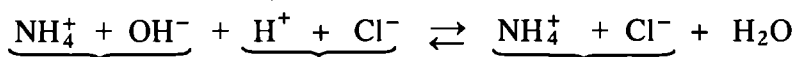
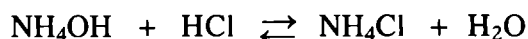
Неутрализацията като необратим процес, протичаща докрай, се осъществява при взаимодействие на силна киселина и силна основа. Например:



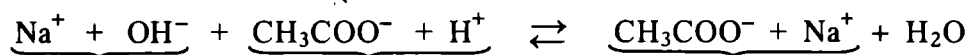
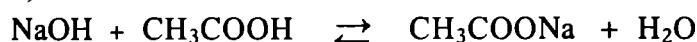
2. Неутрализацията като обратим процес

Неутрализацията като обратим процес протича при следните взаимодействия:

а) Взаимодействие на слаба основа и силна киселина

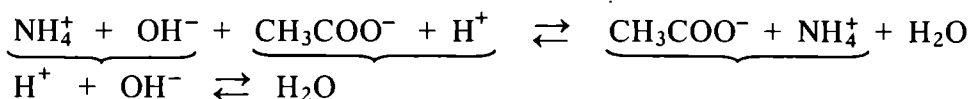
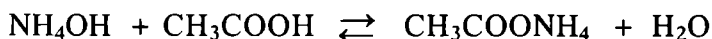


б) Взаимодействие на силна основа и слаба киселина





в) Взаимодействие на слаба основа и слаба киселина



В този случай обратният процес на неутрализацията е хидролиза на получената сол.

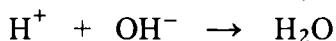
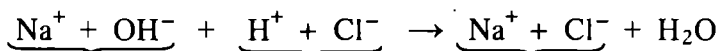
Тъй като неутрализацията е екзотермичен процес, то обратната реакция хидролиза е ендотермичен процес. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун при повишаване на температурата равновесието ще се измести към хидролизата, а при охлаждане ще протече процес неутрализация.

ХИДРОЛИЗА

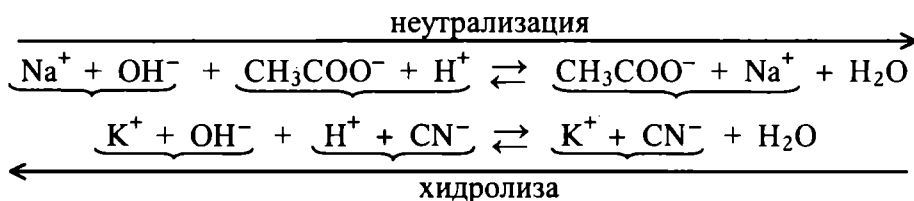
I. Хидролиза. Хидролизни процеси

Процесите на обратимото взаимодействие между йоните на водата и йоните на солта се наричат хидролизни, а явлението - хидролиза. Хидролизните процеси винаги водят до изменение на съотношението между водородните катиони (H^+) и хидроксидните аниони (OH^-) в разтвора.

Солите са продукти на процеса неутрализация. Според представите на Арениус неутрализацията е процес, при който взаимодействат водни разтвори на основа и киселина и се получава сол и вода. Неутрализацията протича докрай, когато и двата електролита (киселина и основа) са силни.

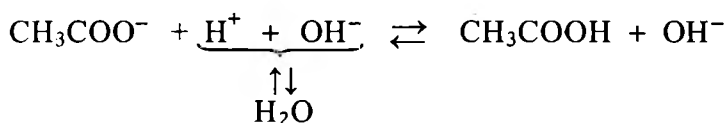


Когато киселината или основата са слаби електролити и получената сол е разтворима, процесът ще бъде обратим. Правата реакция е неутрализация, а обратната - хидролиза.



От примерите се вижда, че **хидролизата е процес, противоположен на неутрализацията**. Той води до изменение на съотношението между водородните катиони (H^+) и хидроксидните аниони (OH^-), т.е. до определен химичен характер на разтвора.

Според теорията на Брьонстед-Лоури хидролизата на сол може да се разглежда като киселинно-основно взаимодействие. Водата играе ролята на киселина, защото отдава H^+ . Например:



Това показва, че при разтваряне на някои соли във вода протича химично взаимодействие, което води до нарушаване на равенството $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, характерно за дестилираната вода.

Подобни процеси протичат и в неводни разтвори. При разтворител амоняк NH_3 те се наричат амонолизис, а при разтворител алкохол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - алкохолизис

II. Водата като слаб електролит. Химичен характер на средата

Знаем, че водата е слаб електролит. Дисоциацията ѝ се изразява с уравнението:



Дисоциационната константа на процеса е:

$$K_d = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

Тъй като степента на електролитната дисоциация на водата е пренебрежимо малка, се приема, че моларната концентрация на водата $c(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ и горният израз се преобразува.

$$K_d \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Тази стойност се получава като се знае, че $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$, а $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,56 \text{ mol/l}$

Константата K_w се нарича йонно произведение на водата. Подобно на дисоциационната константа K_d йонното произведение на водата зависи от температурата и не зависи от концентрацията на H^+ или OH^- . Прието е химичният характер на средата да се определя чрез концентрацията на H^+ .

Тъй като числените стойности на K_w и $c(H^+)$ са много малки, се работи с величината водороден показател (водороден експонент) рН. Зависимостта е следната:

$$pH = -\lg c(H^+)$$

Следователно въз основа на йонното произведение на водата и водородния експонент, може да се определи химичният характер на разтвора - кисел, алкален или неутрален.

В неутрални разтвори:

$$c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH = 7$$

В кисели разтвори:

$$c(H^+) > c(OH^-), \text{ т.е. } c(H^+) > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH < 7$$

В алкални разтвори:

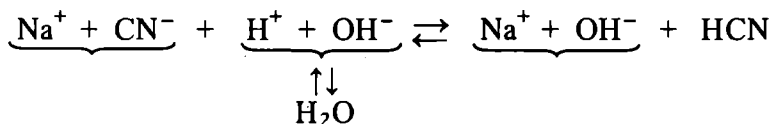
$$c(H^+) < c(OH^-), \text{ т.е. } c(H^+) < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH > 7$$

Тези зависимости се използват и при хидролизните процеси за определяне химичния характер на средата (на разтвора).

III. Хидролизна константа

По определение хидролизата е процес противоположен на неутрализацията, т.е. обратим процес. Всеки обратим процес достига до равновесие и се характеризира с равновесна константа. За хидролизата тя се нарича хидролизна равновесна константа (K_h).

Например хидролизата на натриев цианид NaCN се изразява с уравнението:



Равновесната константа на този процес е:

$$K_c = \frac{c(HCN) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O) \cdot c(CN^-)}$$

Тъй като моларната концентрация на водата е постоянна величина, т.е. $c(H_2O) = \text{const}$, то горният израз придобива вида:

$$K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(HCN) \cdot c(OH^-)}{c(CN^-)} = K_h$$

и се нарича хидролизна константа.

Ако в този израз се умножи числителят и знаменателят с $c(\text{H}^+)$, се получава:

$$K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)}$$

След преобразуване на този израз се получава

$$K_h = \frac{K_w}{K_c(\text{HCN})}$$

Стойността на хидролизната константа на този процес се определя от отношението между йонното произведение на водата K_w и дисоциационната константа на циановодородната киселина (слаб електролит).

IV. Изместване на хидролизното равновесие

1. Варианти за стимулиране на хидролизата

а) Природата на солта

Колкото по слаби са електролитите (киселина или основа), от които е получена солта, толкова по-пълно протича хидролизата.

б) Температурата

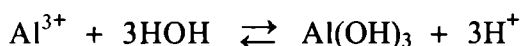
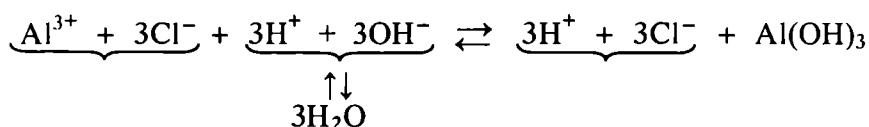
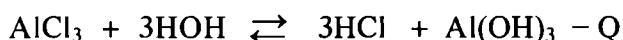
Тъй като неутрализацията е екзотермичен процес, следва, че хидролизата е ендотермичен процес. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун повишаването на температурата ще стимулира протичането на хидролизата, т.е. равновесието ще се измести надясно.

в) Разреждането

Водата е изходно вещество (реагент) за хидролизата. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун разреждането благоприятства хидролизата.

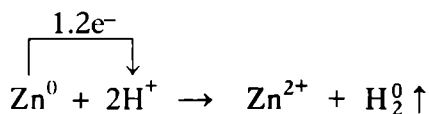
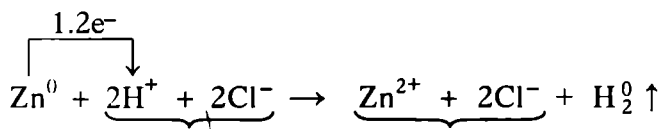
г) Прибавяне на активен метал, който е и комплексобразувател

- Активен метал се прибавя при хидролиза на сол получена от слаба основа и силна киселина, например при хидролиза на AlCl_3 .

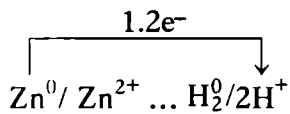
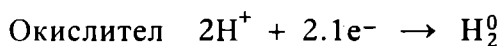
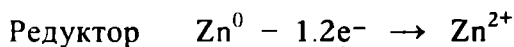


При този разтвор химичният характер е киселинен и лакмусът се багри в червено.

Ако към тази система се прибави цинк на прах Zn^0 , той ще взаимодейства с водородните катиони H^+ на получената при хидролизата на $AlCl_3$ солна киселина (HCl). Протича следният процес:



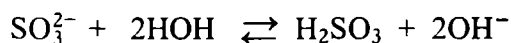
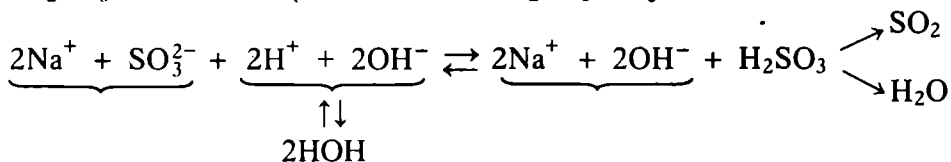
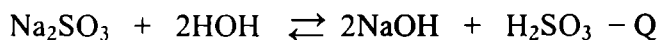
Този процес е възможен, защото в РОА редоксидвойката Zn^0 / Zn^{2+} е преди редоксидвойката $H_2^0 / 2H^+$. Цинкът Zn^0 действа като редуктор, а водородните катиони H^+ като окислител:



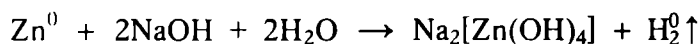
В резултат на този процес концентрацията на водородните катиони намалява, т.е. намалява концентрацията на един от продуктите на хидролизата. В съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун преимуществено протича хидролизата. Така се намалява ефектът на външното въздействие.

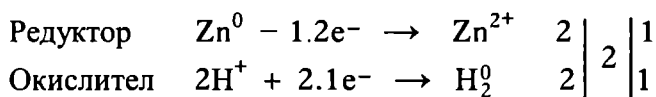
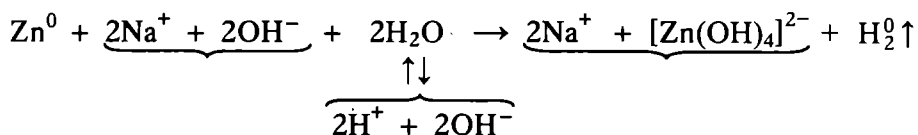
- Комплексообразувател се прилага при хидролиза на алкална сол.

Хидролизата на Na_2SO_3 се изразява със следните уравнения:



Ако към разтвор на такава сол се прибави Zn^0 (Al^0), протича следният процес:





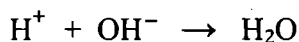
В резултат на този процес концентрацията на хидроксидните аниони в разтвора намалява, защото металният катион Zn^{2+} ги свързва в стабилен комплекс. Но хидроксидните аниони са продукт на хидролизата, следователно, в съответствие с принципа на Льо Шателие-Браун, равновесието се измества по посока на правата реакция. Преимуществено протича хидролизата.

д) Прибавяне на основа

Натриевата основа е силен електролит. Дисоциацията ѝ се изразява с уравнението:



Внесените по този начин хидроксидни аниони OH^- взаимодействат с водородните катиони H^+ на получената при хидролизата на AlCl_3 солна киселина, т.е. към сол на слаба основа и силна киселина:



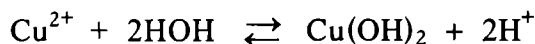
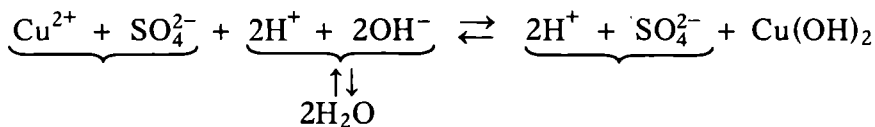
Така концентрацията на H^+ намалява, а те са продукт на хидролизата. В резултат равновесието се измества по посока на правата реакция, т.е. преимуществено протича хидролизата.

2. Варианти за потискане на хидролизата

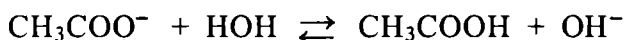
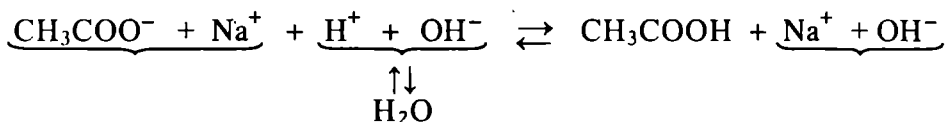
а) Понижаване на температурата (охлаждане)

б) Прибавяне на киселина или основа

Хидролизата на сол получена от силна киселина и слаба основа се потиска чрез прибавяне на силна киселина. Чрез силната киселина се увеличава концентрацията на H^+ в разтвора, които са продукт на хидролизата и равновесието се измества наляво към неутрализацията. Например:



Хидролизата на сол получена от силна основа и слаба киселина се потиска чрез прибавяне на силна основа. По този начин се увеличава концентрацията на OH^- в разтвора, който е продукт на хидролизата и равновесието се измества наляво към неутрализацията. Например:

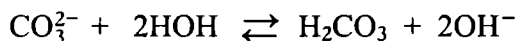
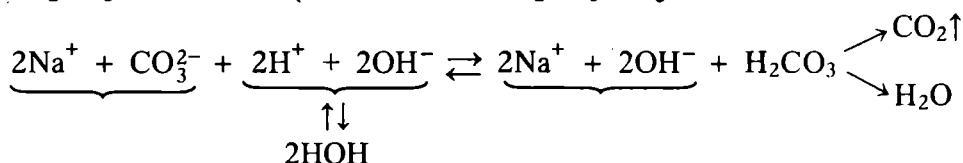
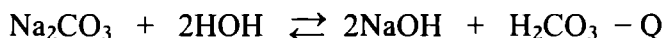


Затова, за да се избегне хидролизата, разтворите на солите се приготвят концентрирани и се съхраняват при ниски температури подкиселени или алкализирани.

3. Превръщане на хидролизата в необратим процес

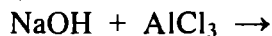
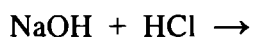
Това се постига при смесване на водни разтвори на две соли, които хидролизират с противоположен химичен характер.

Дадената сол AlCl_3 хидролизира и нейният воден разтвор има киселинен химичен характер. Na_2CO_3 също хидролизира, но водният му разтвор има основен химичен характер. Във воден разтвор на Na_2CO_3 протича процесът:

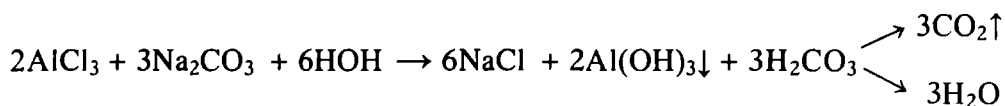


Това доказва, че разтворът има основен химичен характер.

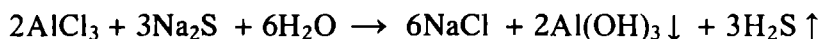
Трябва да се има предвид, че при смесване на разтворите от AlCl_3 и Na_2CO_3 протичат и процесите:



Тези процеси не са изразени, но крайният резултат след смесването на разтворите на двете соли AlCl_3 и Na_2CO_3 може да се изрази със следното общо уравнение:



В този случай хидролизата и на двете соли се превръща от обратима в необратима. Това е възможно само тогава, когато в резултат на смесването един от продуктите е утайка (в случая $\text{Al}(\text{OH})_3$), а другият е газ (в случая CO_2), който напуска системата (т.е. полученият газ трябва да бъде малко разтворим или практически неразтворим). Такива газове са CO_2 и H_2S . Затова подобно действие върху хидролизата на AlCl_3 има и Na_2S . Крайният процес е:



H_2S е малко разтворим във вода и напуска системата.

V. Хидролиза на соли

Според силата на киселините и основите, от които са получени, солите биват четири вида: соли на силни киселини и слаби основи; соли на силни основи и слаби киселини; соли на слаби киселини и слаби основи; соли на силни киселини и силни основи;

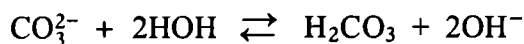
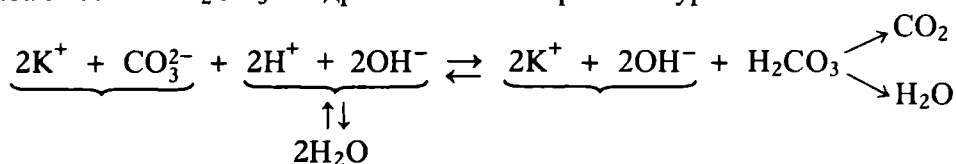
В зависимост от това хидролизата бива три вида:

1. Хидролиза на сол, получена от силна основа и слаба киселина

Водата е слаб електролит. Тя се дисоциира в незначителна степен и има неутрален характер, защото $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$.

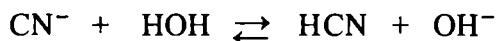
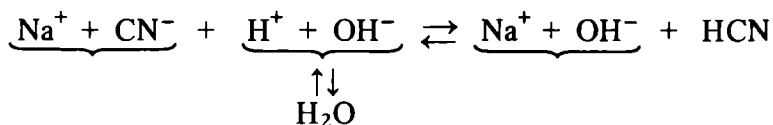


Калиевият карбонат (K_2CO_3) е сол, получена от силна основа KOH и слаба киселина H_2CO_3 . Хидролизата ѝ се изразява с уравнението:

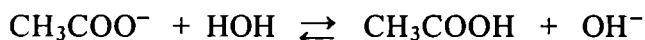
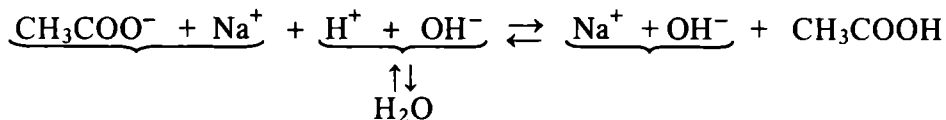


От взаимодействието на карбонатните аниони (CO_3^{2-}) и водородните катиони (H^+) се получава слабата и нетрайна въглеродна киселина (H_2CO_3). Тя се разпада обратимо на въглероден диоксид (CO_2) и вода (H_2O). По този начин от разтвора се извличат H^+ , а в излишък остават OH^- . Вследствие на това $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$; $c(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} > 7$. Разтворът има основен химичен характер и оцветява червения лакмус в синьо, а фенолфталейна в малиново червено.

Водният разтвор на натриев цианид NaCN също има основен химичен характер. Хидролизата на NaCN се изразява с уравнението:



Аналогична е хидролизата на натриевия ацетат.



Хидролизните константи на последните два процеса са съответно:

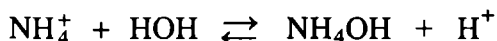
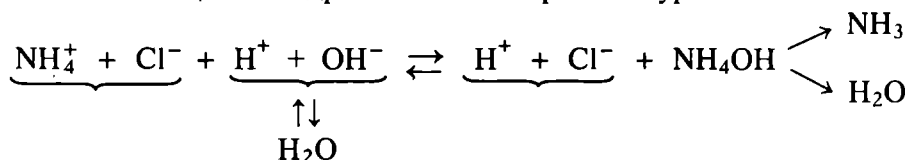
$$K_h = \frac{K_w}{K_c(\text{HCN})} ; \quad K_h = \frac{K_w}{K_c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Хидролизната константа на сол, получена от силна основа и слаба едноосновна киселина, е равна на отношението между йонното произведение на водата (K_w) и равновесната константа на слабата киселина.

2. Хидролиза на сол, получена от силна киселина и слаба основа

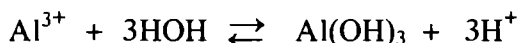
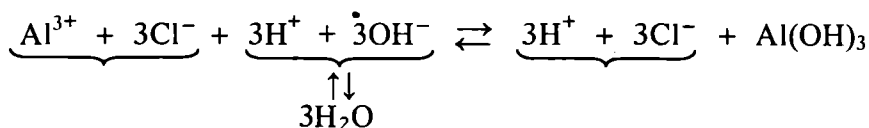
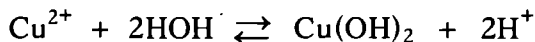
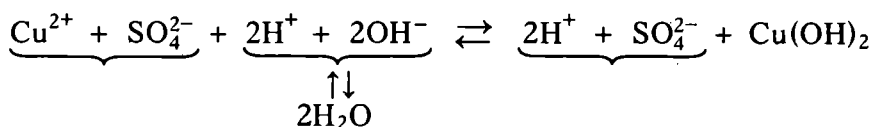
Посочено бе, че водата има неутрален химичен характер, защото $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$.

Амониевият хлорид (NH_4Cl) е сол, получена от силна киселина HCl и слаба основа NH_4OH . Хидролизата ѝ се изразява с уравнението:



В резултат на взаимодействието между амониевите катиони (NH_4^+) и хидроксидните аниони (OH^-) се образува амониев хидроксид. Той се разпада на амониак (NH_3) и вода (H_2O). От разтвора ще се извлекат хидроксидните аниони (OH^-). В резултат на това $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$; $c(\text{H}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} < 7$. Разтворът ще има киселинен характер и ще оцветява синия лакмус в червен.

Други примери:



Хидролизната константа на първия процес е:

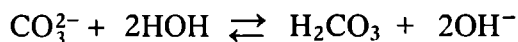
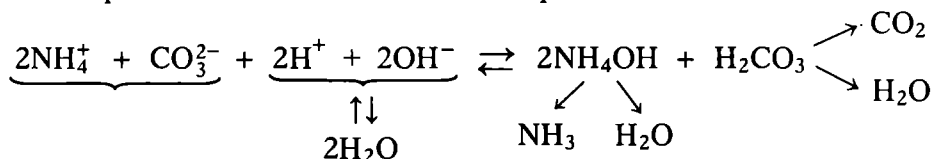
$$K_h = \frac{K_w}{K_c(\text{NH}_4\text{OH})}$$

Хидролизната константа на сол, получена от силна киселина и слаба едновалентна основа, е равна на отношението между йонното произведение на водата (K_w) и равновесната константа на слабата основа.

3. Хидролиза на сол, получена от слаба киселина и слаба основа

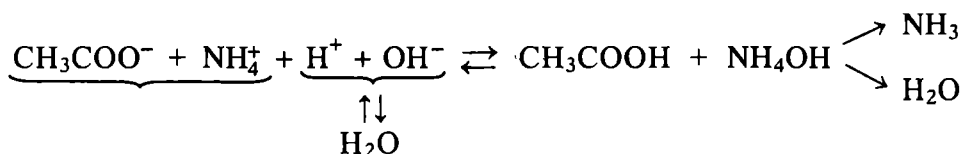
Химичният характер на разтвора в този случай ще се определи от това кой от получените слаби електролити - киселината или основата има по-висока степен на електролитна дисоциация, т.е. от относителната сила на киселината или основата. Тя може да се определи и от числените стойности на дисоциационните константи. Следователно възможни са и двата случая: $c(\text{H}^+) \gtrless c(\text{OH}^-)$.

Например при хидролизата на амониевия карбонат се получават слабите електролити амониева основа и въглеродна киселина.



Водният разтвор има основен химичен характер, т.е. $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, защото $\alpha_1(\text{NH}_4\text{OH}) > \alpha_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$. Това показва, че въглеродната киселина е по-слаб електролит от амониевата основа.

Сол от подобен вид е и амониевият ацетат.



В този случай $\alpha_1(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \alpha_2(\text{NH}_4\text{OH})$. Следователно разтворът има неутрален характер.

За последния пример:

$$K_h = \frac{K_w}{K_c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_c(\text{NH}_4\text{OH})}$$

Хидролизната константа на сол, получена от слаба едноосновна киселина и слаба едновалентна основа, е равна на отношението между йонното произведение на водата (K_w) и равновесните константи на слабата основа и слабата киселина.

4. Сол, получена от силна киселина и силна основа не хидролизира

Например при дисоциацията на натриевия хлорид NaCl се получават натриеви катиони (Na^+) и хлоридни аниони (Cl^-). Те не могат да дадат слаб електролит. Съотношението между H^+ и OH^- не се изменя. Разтворът остава неутрален. Следователно $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 7$.

Не хидролизират и солите, които са неразтворими във вода. Например AgCl , AgBr , AgI , PbI_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , PbCO_3 , $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)$, BaSO_4 и др.

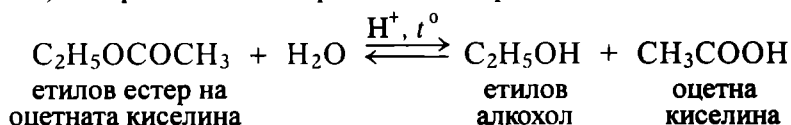
VI. Обратима и необратима хидролиза

В зависимост от степента на превръщане хидролизните процеси биват обратими и необратими.

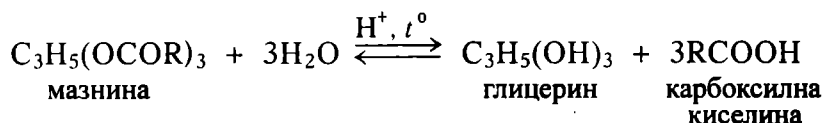
1. Обратими хидролизни процеси

Това са всички случаи, разгледани дотук. Към тях спадат и следните обратими хидролизни процеси:

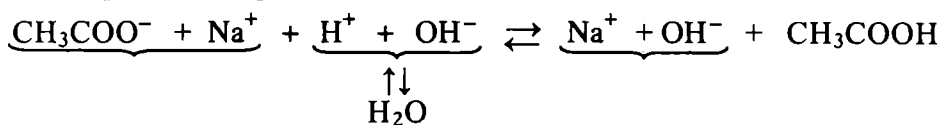
а) Хидролиза на естери в кисела среда



Хидролизата на естерите е бавен, молекулен и обратим процес.



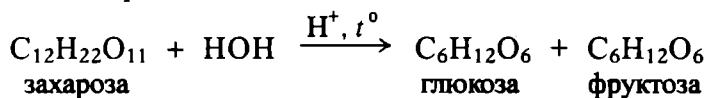
б) Хидролиза на органични соли



2. Необратими хидролизни процеси

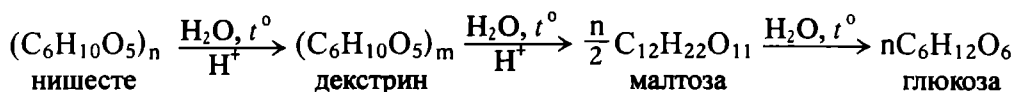
а) Хидролиза на въглехидрати

- на захароза



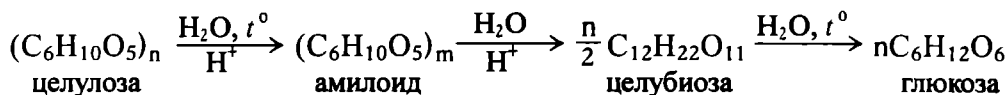
Хидролизата може да протече и под действие на ензима инвертаза.

- на нишесте



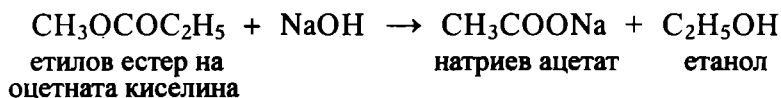
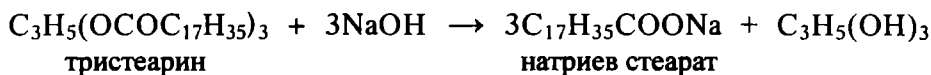
Хидролизата на нишестето протича и с ензима амилаза.

- на целулоза

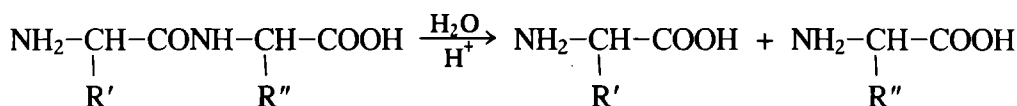


Хидролизата на целулозата се извършва и под действие на ензима целулаза.

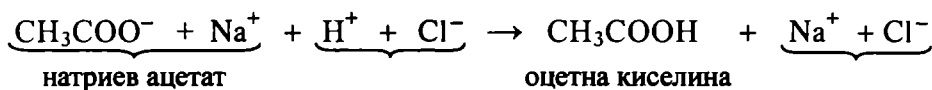
б) Алкална хидролиза на естери - осапунване на мазнини



3. Хидролиза на пептиди

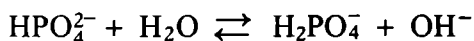
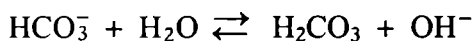


г) Кисела хидролиза на органични соли



VII. Значение на хидролизата

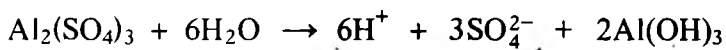
Хидролизата има голямо значение за много процеси, протичащи в живия организъм. Например в състава на кръвта влизат солите NaHCO_3 и Na_2HPO_4 . Те поддържат постоянна концентрацията на H^+ поради установяването на хидролизното равновесие:



Ако в кръвта се създаде излишък от H^+ , концентрацията на OH^- намалява и равновесието ще се измести вдясно. Аналогично се отразява и поемането на малки количества OH^- , но изместването е наляво.

При здравия човек рН на кръвта се колебае около средната стойност 7,4. За картофите рН = 5, а за люцерната рН = 8, което показва, че с внасяне на соли и торове се променя рН на почвата.

Водните разтвори на солите имат широко разпространение. Поради това хидролизните процеси играят важна роля в химическата промишленост и в бита. Свойствата на някои соли да хидролизират намира приложение в багрилната техника, за избистряне на мътни течности, избистряне на вино, за импрегниране на тъкани и др. Например:



VIII. Сравнително разглеждане на хидролизните процеси

1. Хидролизата на соли и естери е обратим процес, а на въглехидратите - необратим.

2. Хидролизата на солите е бърз, спонтанен процес, който протича без катализатори. Хидролизата на естерите и въглехидратите е бавен процес. За да се ускори хидролизата им, обикновено се провежда при висока температура и в присъствие на катализатори.

3. Хидролизата на солите е йонен процес, а на естерите и въглехидратите - молекулен.

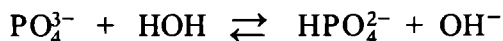
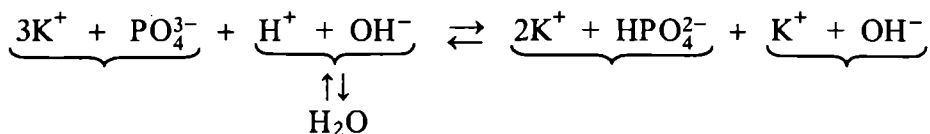
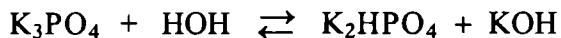
4. При хидролизата на някои соли и някои естери се променя химичният характер на средата. При хидролизата на въглехидратите химичният характер на средата не се променя.

Внимание!

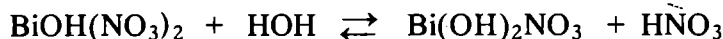
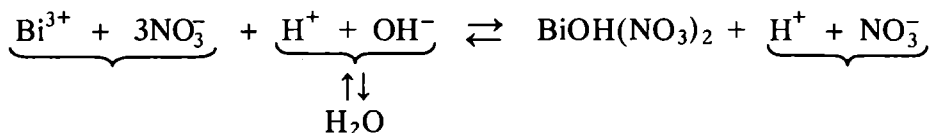
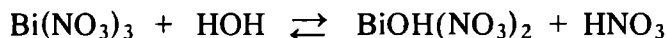
Хидролизата на някои соли протича на степени. Само при безкрайно разреждане хидролизата им протича до киселина и основа.

Например:

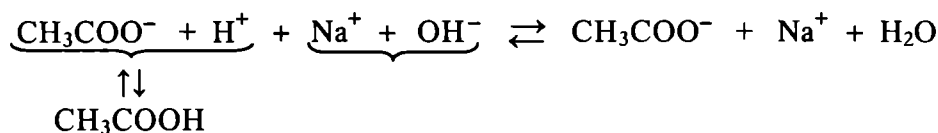
1. Сол, която съдържа едновалентен метален катион на силна алкална основа (на алкален метал) и многовалентен анион на слаба киселина, хидролизира до кисела (хидроген) сол и основа.



2. Сол, която съдържа многовалентен метален катион на слаб хидроксид и едновалентен анион на силна киселина, хидролизира до основна (хидроксо) сол и киселина.



3. Слаби електролити като H_2CO_3 , CH_3COOH , NH_4OH и др. в лявата част на уравнението се записват по следния начин:



Така е означена и водата, защото е слаб електролит (виж хидролиза).

КОЛОИДНО-ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ

В научната литература се срещат тъждествените понятия колоидно-дисперсна система, колоиден разтвор, колоид, зол. Когато дисперсната среда на една колоидна система е вода, тя се нарича хидрозол.

Понятието колоид е въведено от Томас Грем - английски химик. Според него веществата биват кристалоиди (лесно кристализират) и колоиди - клеоподобни вещества. Впоследствие бе доказано, че типични колоиди, при определени условия, могат да образуват монокристали.

Колоидно-дисперсните системи са с размери на частиците на дисперсната фаза от 1 до 100 nm. В сравнение с грубодисперсните системи те са микрохетерогенни и по-стабилни.

I. Класификация на колоидно-дисперсните системи

1. В зависимост от отношението на дисперсната фаза към дисперсната среда

В зависимост от отношението на дисперсната фаза към дисперсната среда колоидно-дисперсните системи биват лиофилни и лиофобни.

а) Леофилни колоидно-дисперсни системи

При леофилните колоидно-дисперсни системи се наблюдава взаимодействие между фазата и средата. Когато дисперсната среда е вода, системите са хидрофилни. При леофилните колоиди дисперсната фаза е много силно солватирана (хидратирана). Леофилни колоиди са разтворите на нишесте във вода, на желатин във вода, т.е. високомолекулни вещества във вода и някои нискомолекулни вещества (H_2SiO_3).

б) Леофобни колоидно-дисперсни системи

При леофобните колоидно-дисперсни системи практически не се осъществява взаимодействие между фаза и среда. Когато разтворител е водата, говорим за хидрофобни колоиди. Такива са золите на благородни метали, оксиди, сулфиди и различни малко разтворими (практически нерезтворими) соли - хлориди, карбонати и др. във вода.

2. В зависимост от строежа на частиците на дисперсната фаза

В зависимост от строежа на частиците на дисперсната фаза, колоидно-дисперсните системи биват асоциативни и молекулни.

а) Асоциативни (мицеларни) колоидно-дисперсни системи

При асоциативните колоиди (наричат се още миееларни) колоидната частица е образувана от атоми, молекули или йони с големина от 1 до 100 nm. Връзките в такива частици може да бъдат метални, ковалентни, йонни или водородни. Обикновено асоциативните золи са леофобни, например бензен-натриев хлорид, вода-графит и т.н.

б) Молекулни колоидно-дисперсни системи

Колоидните частици на молекулните золи са изградени от цели молекули. Такива колоиди образуват вещества с висока молекулна маса (полимери или най-малкото димери), например нишесте във вода, белтък във вода и др. В повечето случаи тези золи са лиофилни.

3. В зависимост от агрегатното състояние на дисперсната среда хидрофобните колоиди биват:

- а) Аерозоли - при дисперсна среда газ;
- б) Лиозоли - при дисперсна среда течност;
- в) Твърди золи - при дисперсна среда в твърдо агрегатно състояние.

4. В зависимост от химическата природа на дисперсната среда лиозолите биват:

- а) Хидрозоли - с дисперсна среда вода, например белтък-вода;
- б) Бензенозоли - с дисперсна среда бензен, например натриев хлорид-бензен;
- в) Етерозоли - с дисперсна среда етер и т.н.

Голямото разнообразие на колоидите определя и различни начини за тяхното получаване.

II. Получаване

1. Получаване на молекулни золи

Молекулните золи се получават както истинските разтвори. При съприкосновение на дисперсната фаза и дисперсната среда разтварянето протича спонтанно. Например разтварянето на естествен каучук в бензен, желатин във вода, хлоропренов каучук в бензен. Главна движеща сила на такъв процес е топлинното движение на колоидните частици, тяхната кинетика и термодинамика. Спонтанното протичане на този процес се обяснява и с повишаване на ентропията на системата, защото се преминава от едно по-подредено състояние в друго по-неподредено. Така се получават предимно лиофилните колоиди.

2. Получаване на асоциативни колоиди

Асоциативните колоиди се получават чрез физични и химични методи, но се спазват следните условия:

- да има два взаимно неразтворими компонента, които ще образуват две фази (хетерогенна система);
- частиците на фазата да бъдат уедрени (раздробени) до колоидни размери;
- частиците на дисперсната фаза да се стабилизират, за да бъде траен золът.

а) Физични методи

- дисперсионни методи

Диспергирането на изходните вещества до частици с колоидни размери, в повечето случаи става с помощта на колоидни мелници. На колоидната мелница се придават въртения с определена честота, така че да се получат частици с колоидни размери. Ако частиците на дисперсната фаза са по-големи от тези на колоида, те да се раздробят; ако са по-малки - те да се асимилират, да се уедрият. Съвременните методи за раздробяване използват ултразвук или електрична дъга. Например колоиден разтвор на графит се получава чрез продължително стриване на графита в присъствие на вода и добавки.

- кондензационни методи

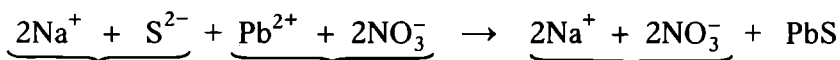
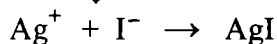
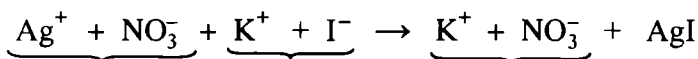
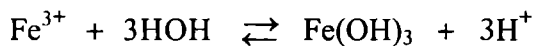
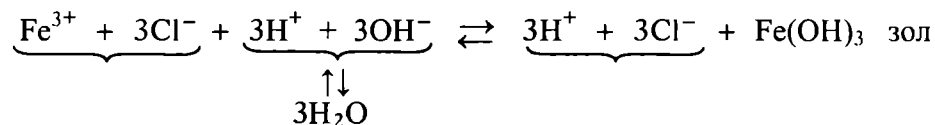
Може да се кондензират атоми, молекули или йони до съответните размери. Единият начин за кондензиране е, като се намали разтворимостта на дисперсната фаза до получаване на колоидни частици. Например ако към етерен (спиртен) разтвор на колофон или сяра се прибави вода, разтворимостта на колофона или сярата намалява и частиците на дисперсната фаза се уедрияват. При веществата, чието разтваряне е ендотермичен процес, колоидни размери на частиците могат да се получат чрез охлаждане. Към посочените примери на физична кондензация спада и изпускането на водна пара в студен въздух.

Съществено при тези методи е, че химически дисперсната фаза не се променя, затова те са физични методи.

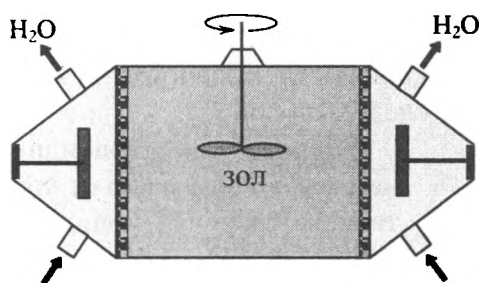
б) Химични методи

Химичните методи също биват дисперсионни и кондензационни. Диспергирането се извършва с пептизатори. Химичната кондензация се основава на различни химични процеси.

Такива са различни йонообменни реакции, при които един от продуктите е утайка. Например хидролиза на сол, взаимодействие между соли и др.



компонентите на системата през полупропусклива преграда. Золът, който ще се пречиства, се поставя в по-малък съд с дъно от полупропусклива преграда. Този съд се поставя в по-голям съд с дестилирана вода. Йоните и молекулите с ниска молекулна маса (примесите) преминават през преградата и попадат в дестилираната вода, която се подменя непрекъснато до отстраняването им. Уредите, в които протичат тези процеси, се наричат диализатори (фиг. 95). В съвременните диализатори се съчетава обикновената диализа с електролиза, затова уредите се наричат електродиализатори (фиг. 96).



Фиг. 96. Провеждане на диализа чрез електродиализатор

IV. Строеж на колоидите

Строежът на лиофилните колоиди е близък до строежа на молекулните разтвори. Строежът на лиофобните колоиди се обяснява чрез мицеларната теория и може да се представи схематично (схема 14).

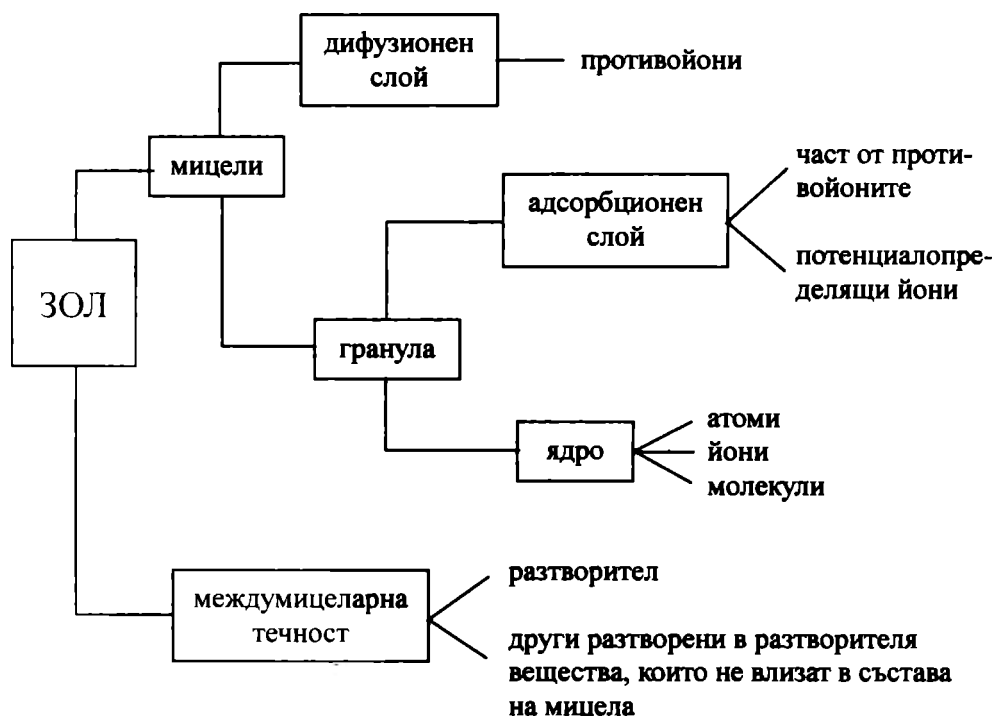
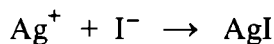
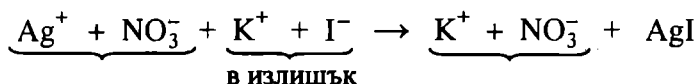


Схема 14. Схематично представяне строежа на лиофобен колоид

От схемата се вижда, че мицелът е основна структура на лиофобния колоид. В зависимост от веществата и условията, при които се получава колоидът, мицелът има определен строеж.

Например при взаимодействието на сребърен нитрат AgNO_3 и калиев йодид KI се получава утайка от сребърен йодид .



Ако това взаимодействие протича в излишък от калиев йодид KI , то строежът на колоидната частица ще бъде следният (фиг 97).



Фиг. 97. Строеж на колоидна частица от AgI в излишък от KI

Ядрото на колоидната частица е образувано от кристалчета сребърен йодид AgI . Върху повърхността на ядрото се адсорбират йодидни аниони (избирателна адсорбция). Адсорбират се предимно йодидни аниони, защото със сребърните катиони от ядрото на колоидната частица мислено може да образуват неразтворимо вещество. Йодидните аниони привличат противоположните по заряд

йони (в случая калиеви катиони). Те се наричат противойони. Оформените два подслоя от йодидни аниони и калиеви катиони образуват адсорбционен слой. Адсорбционният слой и ядрото образуват гранулата. Тя е отрицателно заредена. Зарядът ѝ се определя от първия подслой на адсорбционния слой (от йодидните аниони). Те са потенциалопределящи. Тъй като гранулата е електрозаредена, тя привлича останалите противойони (калиеви катиони), които с течността оформят дифузионен слой. Гранулата и дифузионният слой образуват мицел, който е електронеутрален. Този строеж може да се изрази със следната обобщена формула:

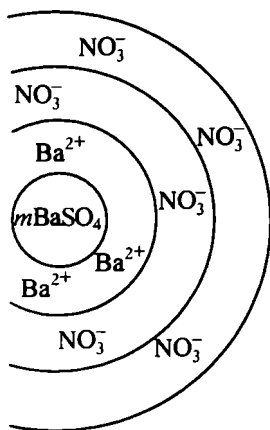
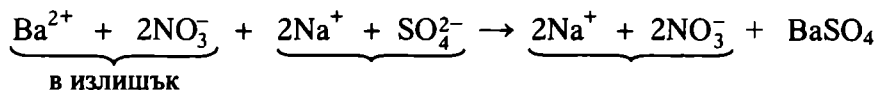


← ядро → ← адсорбционен слой → ← дифузионен слой →

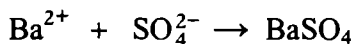
← гранула →

← мицел →

При взаимодействие на натриев сулфат Na_2SO_4 в излишък от бариев нитрат $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ се получава утайка от бариев сулфат.

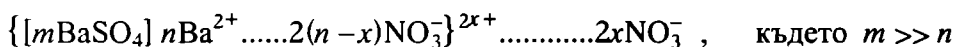


Фиг. 98. Строеж на колоидна частица от BaSO_4 в излишък от $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$



Бариевият сулфат оформя ядрото на колоидната частица. Гранулата ще има положителен заряд, който се определя от бариевите катиони. Те са потенциалопределящи. Мицелът ще има следния строеж (фиг. 98).

Обобщената формула е:

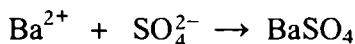
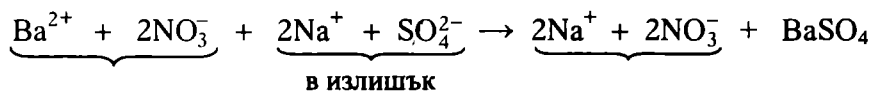


← ядро →

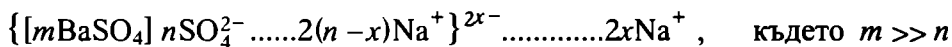
← гранула →

← мицел →

Ако взаимодействието протича в излишък от динариев сулфат Na_2SO_4 , уравнението е:



Получава се следният резултат:



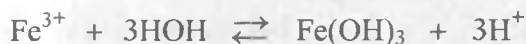
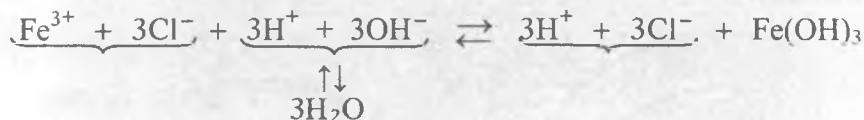
← ядро →

← гранула →

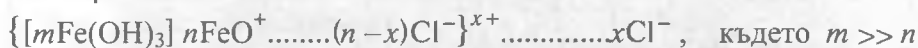
← мицел →

Сульфатните аниони SO_4^{2-} са потенциалопределящи, а гранулата е отрицателно заредена.

С обобщена формула може да се представи строежът на всяка колоидна частица. Например:



Строежът на колоидната частица е:



← ядро →

← гранула →

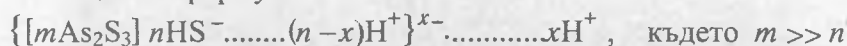
← мицел →

FeO^+ се нарича ферилиев катион. Той е потенциалопределящ, а гранулата е положително заредена.

Друг пример:

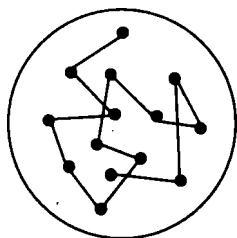


Обобщената формула е:



V. Свойства на колоидно-дисперсните системи

Колоидните разтвори имат редица общи свойства. Те се обуславят от броя на частиците в единица обем (от моларната концентрация), от размера на колоидните частици и от специфичния им строеж. Общите им свойства са кинетични, оптични, електрични и такива, които характеризират стабилността на зола.



Фиг. 99. Брауново движение

1. Кинетични свойства

Кинетичните свойства са свързани с хаотичното топлинно движение на частиците на дадена система. Носят количествен характер. Към тях спадат брауновото движение, дифузията, осмозата и седиментацията.

а) Брауново движение

Брауновото движение е непрекъс-

нато хаотично топлинно движение на колоидните частици по начупена линия (фиг. 99). То е резултат от непрекъснатото хаотично топлинно движение на молекулите на дисперсната среда. Всяка колоидна частица изпитва удари от тези молекули от всички страни и се движи в посока, определена от равнодействащата (резултантната), получена като векторна сума от всички сили, действащи върху нея. Брауновото движение е толкова по-интензивно, колкото по-малко са компенсирани ударите, които тя получава едновременно от молекулите на дисперсната среда. То се увеличава с повишаване на температурата, с намаляване размера на колоидните частици и плътността на средата.

б) Дифузия

И тук както при истинските разтвори, дифузията е спонтанен процес. Дължи се на топлинното движение на частиците в системата и протича до изравняване на концентрацията на разтвореното вещество в целия обем на разтвора (зола). При постоянна температура скоростта на дифузията зависи от концентрационния градиент, големината и масата на частиците на дисперсната фаза. Затова, поради по-големите размери и маса на колоидните частици, дифузията при колоидите протича по-бавно, отколкото при истинските разтвори. Скоростта на дифузията в колоидните разтвори се увеличава с повишаване на температурата, намаляване плътността на дисперсната среда и размера на частиците.

в) Осмоза, осмотично налягане

Осмозата представлява еднопосочна дифузия на молекулите на разтворителя (на дисперсната среда) през полупропусклива преграда между два разтвора (два зола) на едно и също вещество с различна моларна концентрация. В резултат на осмозата възниква осмотично налягане. Осмотичното налягане е правопрпорционално на броя на частиците (на моларната концентрация) на разтвореното вещество. При една и съща маса на разтвореното вещество (на дисперсната фаза) в единица обем от разтвора (зола) броят на колоидните частици в зола е по-малък от този на истинските разтвори. Това се дължи на по-големите размери, затова колоидите имат по-ниско осмотично налягане от истинските разтвори. Те имат и по-ниско парно налягане от чистия разтворител. Понижението на парното налягане при колоидните разтвори е незначително в сравнение с понижението на парното налягане на истинските разтвори. За да се изравни налягането на колоидния разтвор с това на истинския разтвор, той трябва да се загрее до температура, малко по-висока от температурата на кипене на истинския разтвор, т.е. относителното повишаване на темпера-

турата на кипене на колоидния разтвор е незначително в сравнение с това на истинския разтвор.

г) Седиментация

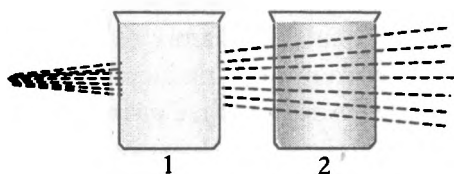
Седиментацията е процес на утаяване на колоидните частици под действие на земното привличане. Седиментацията е правопрпорционална на размера на частиците, на тяхната маса. Тя е толкова по-ясно изразена, колкото по-големи са размерите и плътността на колоидните частици. На седиментацията противодейства дифузията и брауновото движение.

Обикновено седиментацията се предшества от коагулация - процес, при който колоидните частици се слепват, уедряват и затова трудно се задържат в зола. Те се утаяват, а получената утайка се нарича коагулат.

2. Оптични свойства

Оптичните свойства на колоидите се дължат на по-големите размери на колоидните частици в сравнение с размерите на частиците на истинските разтвори. Размерите на колоидните частици са съизмерими с дължината на вълната във видимата част на спектъра. Ето защо при преминаване на слънчев лъч през зол се наблюдава разсейването му във всички посоки. Разсейването на светлината се дължи на дифракцията. С разсейването на светлината се обясняват и свойствата на някои колоиди да опалесцират, т.е. да изглеждат мътни в отразена светлина. Например золите на сребърен хлорид, на колофон са бели, а опалесцират в синкав цвят.

За първи път дифракционно разсейване на светлината е забелязано от Ломоносов. По-късно Фарадей наблюдава това явление в колоидно злато. Дифракцията на светлината в течности и газове най-задълбочено е анализирана от английските учени физици Тиндал и Рейли. Например при преминаване на светлинен лъч през зол се наблюдава разсейването му във всички посоки. Това явление се нарича тиндалов ефект (фиг. 100).



Фиг. 100. Тиндалов ефект

- 1 - чаша с разтвор на NaCl във H_2O
- 2 - чаша с разтвор на яйчен белтък във H_2O - колоид

Той не се наблюдава при обикновени разтвори. Когато разсейването на светлинния лъч се наблюдава странично, се вижда, че пътът му наподобява светещ конус.

Оцветяването на золите се дължи на избирателното поглъщане и дифракционното разсейване на светлината от колоидните частици.

Най-силно се разсейват светлинните лъчи с по-малка дължина на вълната. На нееднаквото разсейване на лъчите с различна дължина се дължи и цветът на много колоиди. Например синият цвят на разреденото мляко, на езерната вода, на небесната синева и др. се обяснява с разсейването на лъчите с по-малка дължина на вълната.

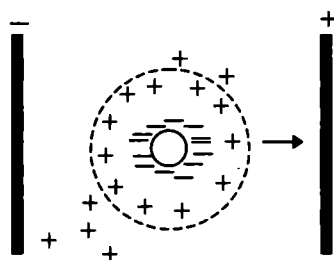
Повечето колоидни разтвори са ярко оцветени в най-разнообразни цветове. Например золът на As_2S_3 е яркочълт, на Sb_2S_3 - оранжев, на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - червено-кафяв, на Au - червен, на Ag - черен.

Някои золи притежават свойството полихромия - един и същ зол има различно оцветяване, което се определя от различната форма и големината на колоидните частици, които проявяват и различна абсорбционна способност към светлината. Полихромията се определя от начина на получаване на зола.

Въз основа на свойството на колоидните частици да разсейват светлината, са създадени два метода за изучаване на колоидните разтвори: нефелометрия и ултрамикроскопия. С нефелометрите се определя интензивността на разсейването на светлината и се правят изводи за концентрацията на колоидните частици в зола. Ултрамикроскопите пък дават възможност да се броят колоидните частици. При тях, за разлика от обикновените микроскопи, наблюденията се извършват в отразена вместо в преминала светлина.

3. Електрични свойства

Те се дължат на заряда на гранулата. Колоидните частици с определени електрични заряди, поставени в електрично поле, получават насочено движение към противоположно заредените електроди. Това явление се нарича електрофореза (фиг. 101). Електрофорезата се прилага за почистване на природен каолин главно от $\text{Fe}(\text{OH})_3$, на някои аерозоли (SO_2 от As_2S_3 и други примеси), покриване на изделия с тънък каучуков слой, при физиотерапията и др.



Фиг. 101. Колоидна частица в електрично поле

Придвижването на разтворителя през полупропусклива преграда под действие на постоянен електричен ток се нарича електроосмоза. Електроосмозата се прилага за обезводняване на порести материали. Чрез електрофореза се доказва електричният заряд на частиците. В един зол всички гранули са с еднакъв заряд и се отблъскват.

В един зол всички гранули са с еднакъв заряд и се отблъскват.

VI. Стабилност на колоидните системи. Коагулация и пептизация

В сравнение с истинските разтвори колоидните системи са по-малко стабилни. Стабилността на лиофобните колоиди се дължи на едноименните заряди на колоидните частици, ето защо те се отблъскват и не коагулират. Стабилността на хидрофобен колоид може да се увеличи чрез добавяне на хидрофилен колоид, защото хидрофилните частици се адсорбират върху колоидните частици на хидрофобните колоиди, т.е. осъществява се колоидна защита. За стабилизирането на лиофилните (хидрофилните) колоиди допринася солватната (хидратна) обвивка на колоидната частица. При стоене или под външно въздействие стабилността на колоидните системи се нарушава, защото се създават условия за коагулация (уедряване) на колоидните частици и седиментация (утаяване). В резултат на това колоидът преминава от състояние зол в състояние гел.

За да се наруши стабилността на колоидната система, да се предизвика коагулация и седиментация, трябва да се премахне стабилизиращата защита - едноименните заряди на колоидните частици (на гранулите) при лиофобните колоиди и солватната (хидратна) обвивка на лиофилните (хидрофилните) колоиди.

Премахване на едноименните заряди на гранулите и коагулация на лиофобните колоиди може да се осъществи по няколко начина:

- при загряване колоидните частици губят заряда си, защото се предизвиква десорбция на йоните, частиците се утаяват и золът коагулира. Всъщност равновесието адсорбция $\rightleftharpoons$ десорбция се измества към процеса десорбция (Льо Шателие-Браун);

- чрез добавяне на друг зол, който е с противоположно заредени гранули. Гранулите на двата колоида са с противоположни заряди, може да се уедрят (коагулират). Протича съкоагулация;

- чрез прибавяне на електролит, който неутрализира електричния заряд на гранулата. В този случай коагулиращата роля на електролита силно нараства с повишаване заряда на коагулиращия йон (правило на Шулце-Харди). Коагулационната активност на йоните на електролита е пропорционална на техния заряд, повдигнат на шеста степен:

$$(\text{Cl}^-) : (\text{SO}_4^{2-}) : (\text{PO}_4^{3-}) = 1^6 : 2^6 : 3^6$$

- чрез електрофореза

Премахването на солватната обвивка на колоидната частица и коагулация на лиофилния колоид също може да се осъществи по няколко начина:

- чрез повишаване температурата на разтвора. В този случай равновесието адсорбция $\rightleftharpoons$ десорбция се измества към процеса десорбция (Льо Шателие-Браун);

- чрез прибавяне на силен и концентриран електролит - сол (изсолване), който отнема част от солватната обвивка на колоидната частица, защото той се солватира;

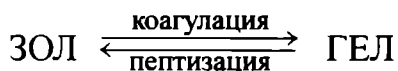
- чрез прибавяне на киселина, основа, алкохол.

Изсолването например е важен етап от производството на сапун. То е самоволно протичащ процес в природата. При среща на мътни речни води (сладки води) със солени води на моретата и океаните диспергираните частици коагулират и седиментират.

Получените утайки се наричат гели. Гелите на лиофилните колоиди са пихтиести на вид.

Някои гели може отново да се разтворят до золи. Такива колоиди са обратими. Колоиди, чиито гели не се разтварят, се наричат необратими. Например естественият каучук може да се разглежда като обратим колоид. Латексът, добиван от каучуковото дърво, е зол на естествения каучук. След коагулация се образува гел, който е разтворим. Белтъчните вещества обикновено се отнасят към необратимите колоиди. Ако коагулира белтъчен зол, разтварянето на получения гел е невъзможно.

Примерите показват, че коагулацията бива обратима и необратима. Обратният процес на коагулацията се нарича пептизация.



За да се предизвика пептизация на хидрофобен колоид, трябва отново да се възстанови електричният заряд на неговите частици. Това става по следните начини:

а) Промиване на утайката с разтвор на електролит, който се адсорбира от колоидните частици и те стават електрозаредени

б) Промиване с чиста вода на утайка, която е коагулирана преди това с електролит. В този случай се отмиват адсорбираните преди това йони и зарядът на колоидната частица се възстановява.

В повечето случаи коагулацията на лиофилните колоиди е необратима. Обратимите лиофилни колоиди могат да образуват галерти. Това е гел, който съдържа значително количество от дисперсната среда. Такива галерти са туткалът, пектинът и др. Те могат многократно да преминат от състояние гел в състояние зол при определени условия (промяна в количеството на дисперсната среда и на температурата).

VII. Разпространение и значение

Золи са широко разпространени. Золи са млякото, кръвта, протоплазмата на клетките, лимфата, растителните сокове и др., които като золи осигуряват живота на организмите. Под формата на гели мускулните влакна, сухожилията, съединителната тъкан и др. изпълняват определени функции в живите организми. Минералите опал, ахат, рубин и др. са твърди колоидни разтвори. В кръвта се съдържат калциеви фосфати и карбонати, които не се утаяват, поради защитното действие на белтъците. При някои заболявания белтъчната (колоидна) защита намалява и солите от кръвта се утаяват във вид на пясък и камъни в бъбреците и пикочния мехур.

Глината и други утаечни материали са също золи. Колоидните разтвори имат важна роля за определяне структурата на почвата, определят адсорбционните ѝ свойства, участват в почвените процеси.

Золи те намират приложение в редица производствени процеси на хранителната, текстилната, кожухарската, каучуковата и други промишлености. Редица химични производства (на пластмаси, багрила, изкуствени влакна, каучук и др.) се основават на процеси, протичащи в колоидни системи. Силикагелът (обезводнен гел на силициевата киселина) се използва за почистване чрез адсорбция на течности и газове.

ХИМИЧЕН ЕЛЕМЕНТ

СЪЩНОСТ НА ПОНЯТИЕТО ХИМИЧЕН ЕЛЕМЕНТ

I. Определение

Понятието химичен елемент е претърпяло дълга еволюция.

Пръв Роберт Бойл го определя като химически неразложимата съставна част на простите и сложните вещества.

Според класическата атомно-молекулна теория **химичният елемент е съвкупност от еднакви по вид атоми с еднакви химични свойства.**

От гледище на съвременната теория за строежа на атома **химичният елемент представлява съвкупност от атоми с еднакъв брой протони в ядрата им.**

В природата по-голяма част от химичните елементи съществуват във вид на изотопи, ето защо **химичният елемент се дефинира и като смес от изотопи.**

Изучаването на химичните елементи е свързано с решаването на два основни проблема: определяне и описание на химичния характер на елемента.

II. Определяне химичния характер на елемента

1. Въз основа на строежа на атома

При определяне химичния характер на елемента въз основа на строежа на атома се ползва следната информация:

а) Броят на електроните във външния електронен слой

Атомите на елементите с метален химичен характер съдържат във външния си електронен слой от 1 до 3 електрона, а на елементите с неметален химичен характер - от 4 до 8 електрона (с малки изключения).

б) Видът на подслоя, който се изгражда

Зависимостта между химичния характер на елементите и изграждането на подслоеве на техните атоми е следната: (схема 15).

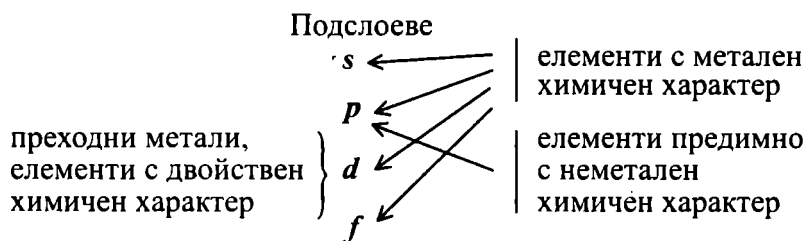


Схема 15. Определяне химичния характер на елемента в зависимост от изграждащия се подслой

При съчетаване на двата признака - брой на електроните във външния електронен слой и вида на подслоя, който се изгражда, успешно се определя химичният характер на елемента.

2. В зависимост от мястото им в периодичната система

а) Според групата, в която се намира елементът

Елементите от I до III А-групи и всички Б-групи са с метален и двойствен химичен характер, а от IV до VII А-групи - предимно с неметален химичен характер.

б) В зависимост от диагонала В - At

Елементите вляво от диагонала В - At са с метален химичен характер, вдясно от него - с неметален, а по диагонала - с двойствен химичен характер - амфотерни оксиди и хидроксиди.

3. Въз основа на генетичната връзка (схема 16)

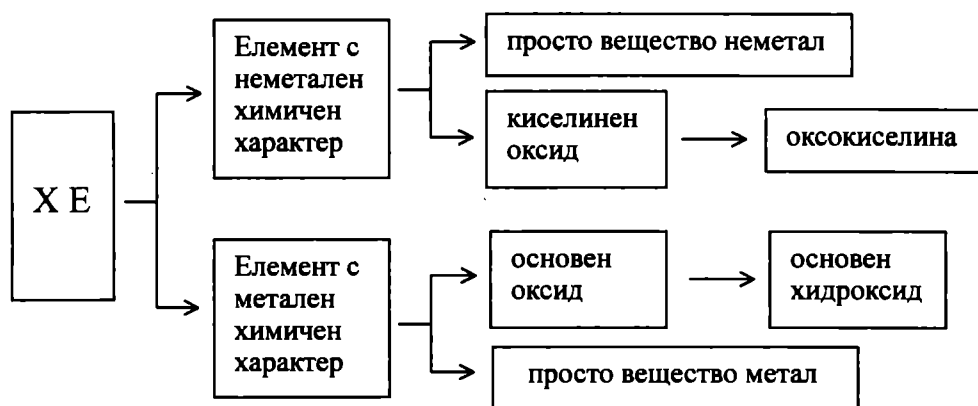


Схема 16. Генетична връзка между химичен елемент, просто вещество и техните съединения

4. Според редукионната (окислителната) им способност (схема 17)

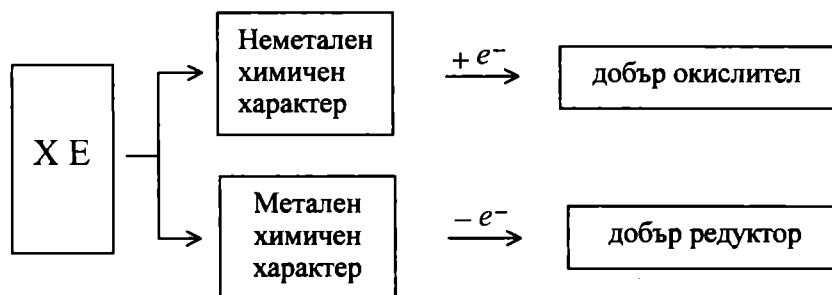


Схема 17. Зависимост между химичен характер на елемента и редукионната (окислителната) му способност

III. Описание на химичния характер на елементите

1. Строеж на атомите на химичните елементи и мястото им в периодичната система

Според строежа на електронната обвивка на атомите химичните елементи биват *s*-, *p*-, *d*- и *f*-елементи.

Елементи, в електронната обвивка на чиито атоми се изгражда *s*-подслой ($1s, 2s, 3s, \dots$), се наричат *s*-елементи. Те имат във външния си електронен слой от 1 до 2 електрона. Обобщената формула е:

$$ns^{1\div 2}$$

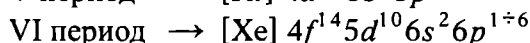
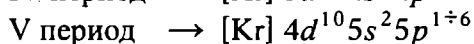
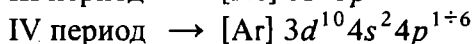
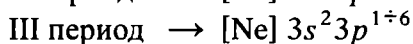
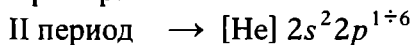
Предпоследният им електронен слой има конфигурацията на инертен газ. *s*-елементите образуват I А и II А-групи на периодичната система. Към *s*-елементите спадат и химичните елементи водород (H) и хелий (He).

Елементите, в електронната обвивка на чиито атоми се изгражда *p*-подслой ($2p, 3p, 4p, \dots$), се наричат *p*-елементи. В *p*-подслой те имат от 1 до 6 електрона. Обобщената формула е:

$$ns^2 np^{1\div 6}$$

За разлика от *s*-елементите те имат различна конфигурация на предпоследния ($n - 1$) електронен слой.

Пример:



p-елементите образуват от III А до VIII А-групи

Елементи, в атомите на които се изгражда *d*-подслой ($3d, 4d, 5d, \dots$) на предпоследния електронен слой (обикновено), се наричат *d*-елементи. Те имат външна електронна конфигурация:

$$(n - 1)d^{1\div 10} ns^2, \text{ по-рядко } ns^1, \text{ където } n = 4, 5.$$

d-елементите образуват вторичните (Б-групи) на периодичната система и първите хоризонтални редове на големите периоди.

В атомите на *f*-елементите се изгражда *f*-подслой на предпоследните слоеве (трети отвън навътре). Те образуват семействата на лантаноидите и актиноидите.

Схематично тези зависимости са отразени в периодичен закон и система.

2. Физични характеристики на елемента

Основните физични характеристики на атомите (атомни и йонни радиуси) и на елементите (йонизационна енергия I , електронно сродство F , електроотрицателност χ) са в зависимост от строежа на атома - броя на ядрените заряди Z и големината на атомния радиус.

С увеличаване на поредния номер Z атомният радиус и йонизационната енергия до известна степен се изменят периодически. Зависимостите може да се изразят графично (виж "Периодичен закон").

Между атомния радиус, физичните величини I , F , χ и химичния характер на елемента, съответно редукионната (окислителната) им способност съществува следната определена зависимост. Колкото атомният радиус е по-голям, толкова йонизационната енергия е по-малка, а елементът е с метален химичен характер и добър редуктор. Колкото атомният радиус е по-малък, толкова електронното сродство е по-голямо, а елементът е с неметален химичен характер и добър окислител (схема 18).

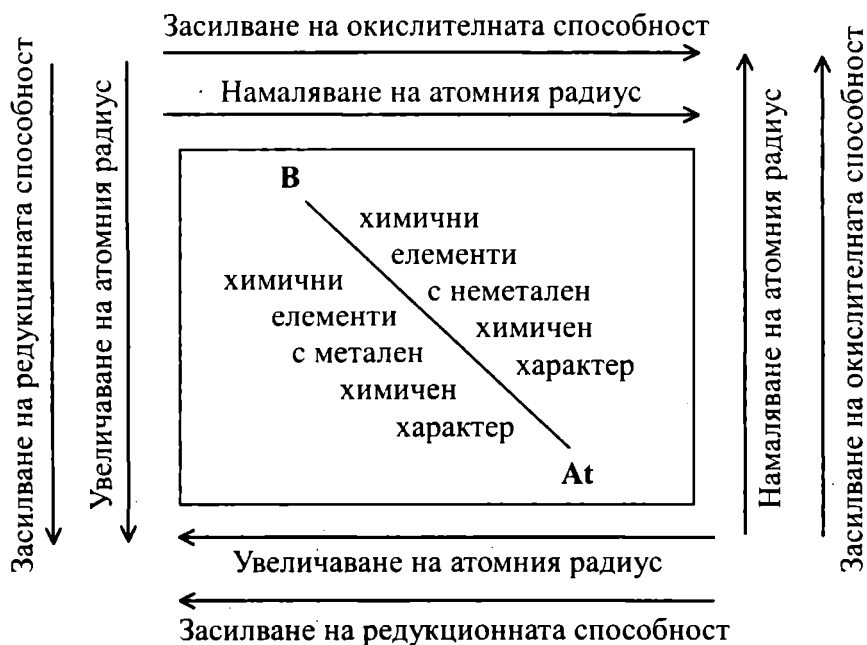


Схема 18. Зависимост между мястото на елемента в периодичната система и окислителната (редукионната) му способност

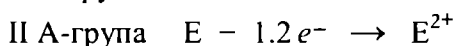
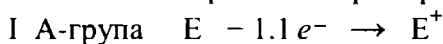
3. Валентни възможности на елементите

Валентните електрони, с които атомите създават химични връзки, заемат различни атомни орбитали (табл. 23).

Елементи	Валентни АО		Валентни електрони
<i>s</i>	<i>s</i> -АО		от 1 до 2
<i>p</i>	<i>s</i> -АО	<i>p</i> -АО	от 1 до 7, рядко 8
<i>d</i>	<i>s</i> -АО	<i>d</i> -АО	от 1 до 7, рядко 8
<i>f</i>	<i>s</i> -АО	<i>d</i> -АО рядко <i>f</i> -АО	

Таблица 23. Валентни АО и валентни електрони

Химичните елементи от I и II А-групи проявяват постоянна валентност, числено равна на броя на електроните във външния електронен слой. Имат малък брой електрони, които лесно отдават и образуват съединения с йонна химична връзка. Например:



Постоянна валентност проявяват и някои елементи от III А-група.

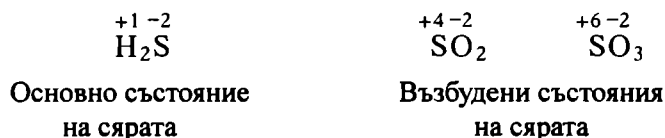
Химичните елементи от IV до VIII А-група (с малки изключения) проявяват променлива валентност (по числена стойност) и променлива степен на окисление, която в бинерните съединения числено е равна на валентността на елемента, но има условен знак "+" или "-".

Променливата валентност (степен на окисление) се обяснява с различните състояния на атома - основно и възбудено (едно, две или три). В различните състояния броят на единичните (валентните) електрони е различен. За сярата тази зависимост е отразена в таблица 24.

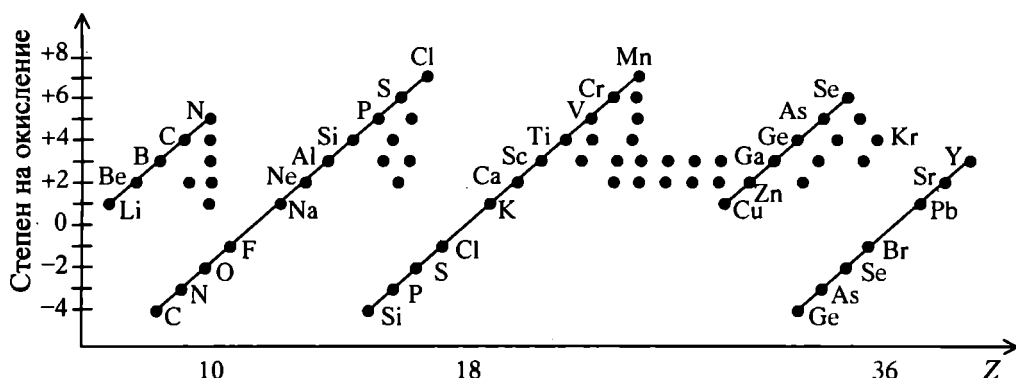
Състояние на атома	Електронна конфигурация	Валентни електрони	Валентност
основно	$\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$	2	2
възбудено	$\cdot\ddot{\text{S}}:$	4	4
възбудено	$:\ddot{\text{S}}\cdot$	6	6

Таблица 24. Валентност на сярата в различните състояния на атома

Дали степента на окисление е положителна или отрицателна зависи и от електроотрицателността χ на другия химичен елемент, с който е свързан даденият *p*-елемент. Например:



По числена стойност и знак степента на окисление се изменя от -4 до $+8$. Тя зависи от поредния номер Z на елемента (от броя на ядрените заряди) и външната електронна конфигурация (валентни слоеве и валентни атомни орбитали). Тази функционална зависимост е отразена на дадената графика (фиг. 102).



Фиг. 102. Зависимост на степента на окисление от поредния номер Z

4. Описание на елементите в зависимост от подслоеве

а) Елементи с метален химичен характер

s-елементи

s-елементите са с метален химичен характер. Съществуват под формата на просто вещество метал. Атомите им имат голям атомен радиус, ето защо елементите се характеризират с ниска стойност на йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ). Въз основа на това те са и силни редутори. Лесно отдават валентните си s-електрони от външния електронен слой. Проявяват постоянна положителна степен на окисление (постоянна валентност), равна на броя на електроните във външния електронен слой и на номера на групата. В получените съединения преобладава йонна химична връзка, основни оксиди и хидроксида.

d-елементи

d-елементите са със слабо изразен метален или двойствен химичен характер. Наричат се още преходни метали. Съществуват под формата на просто вещество метал. Те са по-слаби редутори. В нисшата си степен

на окисление те отдават s -електрони от последния електронен слой и образуват съединения с йонна химична връзка. Оксидите и хидроксидите са с основен химичен характер. В междинната и висша степен на окисление участват и d -електрони от предпоследния електронен слой. В съединенията преобладава ковалентната полярна химична връзка. Оксидите и хидроксидите са с амфотерен или киселинен химичен характер.

f -елементи

f -елементите са със слабо изразен метален химичен характер. Също са слаби редутори.

Оксидите и хидроксидите са с основен или амфотерен химичен характер. Те не образуват киселинни оксиди и оксокиселини.

p -елементи

p -елементите вляво от диагонала В - At са със слабо изразен метален химичен характер. Образуват просто вещество метал. Атомите им имат по-голям брой електрони във външния електронен слой и по-малък атомен радиус от атомите на s -елементите. Затова са по-слаби редутори от тях. Проявяват променлива степен на окисление. За тях е характерна нисша степен на окисление, а образуваните оксиди и хидроксиди са с основен или амфотерен химичен характер.

Химични елементи, които проявяват редуционни свойства, образуват прости вещества метали, основни или амфотерни оксиди и хидроксиди, са елементи с метален химичен характер.

б) Елементи с неметален химичен характер

p -елементи

p -елементите вдясно от диагонала В - At са с добре и ясно изразен неметален химичен характер. Атомите им имат по-малък атомен радиус и по-голям брой електрони във външния електронен слой. Характеризират се с високи стойности на йонизационната енергия (I), електронното сродство (F) и електроотрицателността (χ). Затова спрямо редуторите те се отнасят като окислителни, приемат електрони. В образуваните химични съединения преобладава йонната химична връзка. p -елементите взаимодействат помежду си (включително с водород и кислород). Получените химични съединения са с ковалентна полярна връзка, но с различна степен на полярност. Образуват киселинни оксиди и оксокиселини. p -елементите от VIII А-група са с неметален химичен характер. Атомите им имат устойчива външна електронна конфигурация, малък атомен радиус, характеризират се с високи стойности на йонизационната енергия и ниски стойности на електронното сродство.

Химични елементи, които проявяват окислителна способност, образуват прости вещества неметали, киселинни оксиди и оксокиселини, са елементи с неметален химичен характер.

Извод:

Подобието в свойствата на химичните елементи се дължи на подобие в строежа на валентните електронни слоеве на атомите (последните два). Това подобие се изразява чрез свойствата на химичния елемент, съответния тип просто вещество, водородно съединение, оксид, хидроксид, оксокиселина.

Химичният характер на елементите се изменя пириодично с увеличаване на поредния номер.

Периодичността в свойствата на химичните елементи и техните съединения се обуславя от слоестото изграждане на електронната обвивка на атомите им; повторение на аналогични електронни конфигурации.

ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА

В състава на което и да е просто вещество участват атоми на един химичен елемент, свързани помежду си с определен вид химична връзка. Изключение правят химичните елементи от VIII А-група, т.нар. инертни газове, които съществуват като свободно движещи се атоми на съответния химичен елемент, т.е. едноатомни молекули.

Характерно за простите вещества е, че не търпят химично разлагане и не се получават чрез химично съединяване.

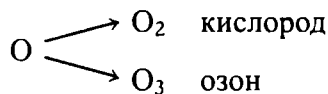
I. Състав и строеж на простите вещества

Всяко просто вещество е изградено от атоми на един химичен елемент. Атомите са свързани с определен вид химични връзки (метелна, ковалентна) в молекули или кристални решетки.

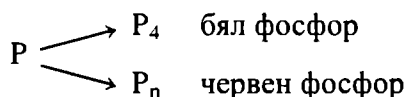
Броят на простите вещества (400) е по-голям от броя на химичните елементи (112). Това се дължи на явлението алотропия. **Алотропията е свойство на един химичен елемент да съществува под формата на няколко прости вещества.** Различните прости вещества на един и същ химичен елемент се наричат алотропни форми (модификации). Алотропните форми (различните прости вещества) на един химичен елемент се различават по своя количествен състав (различен брой атоми) или строеж. Най-общо алотропията се обуславя от следните фактори.

1. Различен брой атоми в молекулите на съответните прости вещества (различен количествен състав). Например химичният елемент кислород

(O) съществува под формата на две прости вещества - кислород (O_2) с дву атомна молекула и озон (O_3) с триатомна молекула.

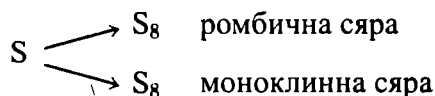


2. Различен вид градивни частици в кристалната решетка. Наблюдава се при химичния елемент фосфор, на който съответсват простите вещества бял фосфор (P_4) с молекулна кристална решетка и червен фосфор (P_n) с атомна кристална решетка. При температура 1000°C - молекулен P_2 .

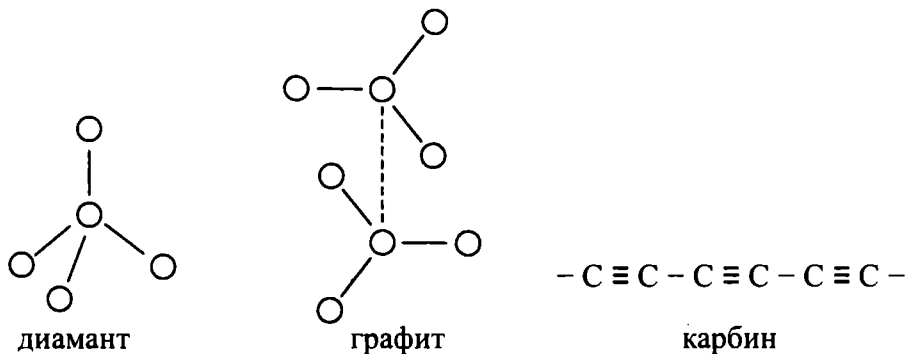


3. Еднакъв вид градивни частици, които имат различно пространствено разположение, образуват различни кристални решетки с различен вид елементарни клетки. Еднаквите градивни частици могат да бъдат молекули или атоми, а съответните прости вещества са с молекулна или атомна кристална решетка.

С молекулна кристална решетка са простите вещества ромбична и моноклинна сяра. Двете прости вещества са с осематомни молекули (S_8), но разположени по различен начин в кристалната решетка.



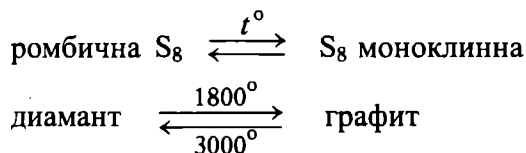
С атомна кристална решетка са простите вещества диамант, графит, карбин и фулерени - алотропни форми на химичния елемент въглерод (фиг. 103). При диаманта въглеродният атом е в sp^3 -хибридно състояние. С четирите си sp^3 -хибридни атомни орбитали всеки въглероден атом образува четири σ -връзки. Те определят характерните му свойства - голяма



Фиг. 103. Алотропни форми на въглерода

твърдост и др. При графита въглеродният атом е в sp^2 -хибридно състояние. Всеки въглероден атом с трите си sp^2 -хибридни атомни орбитали образува три σ -връзки. Остава една нехибридна p -атомна орбитала, с която участва в делокализирана π -връзка. Делокализираните връзки определят електро- и топлопроводимостта на графита. Отделните слоеве са свързани и с вандерваалсови връзки. При карбина въглеродният атом е в sp -хибридно състояние. Всеки въглероден атом участва в две σ -връзки с sp -хибридните си атомни орбитали. Остават по две нехибридни p -атомни орбитали, с които въглеродните атоми образуват делокализирана π -връзка. За разлика от графита, карбинът е полупроводник, защото делокализацията не е пълна.

При определени условия алотропните форми могат да преминават една в друга. Осъществява се така нареченото алотропно превръщане.



Алотропията е характерна предимно за елементите с неметален химичен характер, но се среща и при елементи с метален химичен характер. Например: калай (Sn) - бял и сив, желязо (Fe) - α и γ , и т.н.

Химичните елементи с неметален химичен характер образуват прости вещества неметали. Химичните елементи с метален химичен характер образуват прости вещества метали (схема 19).



Схема 19. Връзка между химичен характер на елемента и вид просто вещество

Простите вещества неметали може да бъдат с молекулен или атомен строеж.

Почти всички прости вещества неметали имат молекулен строеж с неполярна ковалентна химична връзка. Тя най-често е локализирана между еднаквите атоми в молекулите или кристалната решетка. Тъй като мо-

лекулите са неполярни, то междумолекулните сили са много слаби: незначителни при веществата в газообразно агрегатно състояние (O_2 , N_2 , Cl_2 , H_2); малко по-големи между бромните молекули на брома в течно агрегатно състояние и относително най-големи във веществата с молекулна кристална решетка (S_8 , P_4 , I_2).

С атомен строеж са инертните газове (едноатомни молекули), алотропните форми на въглерода - диамант, графит, карбин и фулерени, силиций - кристален, аморфен и др. (атомна кристална решетка).

За металите е характерна метална химична връзка и метална кристална решетка - кубична или хексагонална, с най-плътна опаковка. В металната кристална решетка всеки атом е заобиколен от 8 или 12 съседни атоми (фиг. 104).



Фиг. 104. Елементарни клетки на метални кристални решетки

Атомите на елементите с метален химичен характер имат малък брой валентни електрони (1 или 2) и по-голям брой валентни атомни орбитали. Изходните АО на съседните атоми взаимно се припокриват. Електроните могат сравнително свободно да се придвижват от една орбитала на друга в целия обем на кристала. Тази връзка е силно делокализирана. Нарича се метална химична връзка.

II. Физични свойства

Физичните свойства на простите вещества зависят от състава (природата на образуващите ги елементи) и от строежа.

Металите притежават редица общи физични свойства, които са характерни за тях: твърдо агрегатно състояние с изключение на живака, който е течен, висока плътност, метален блясък, ковкост и изтегливост, топло и електропроводимост.

Твърдостта и температурата на топене варират в широки граници и зависят от здравината на кристалната решетка. Най-твърди са металите от VI Б-група (Cr по твърдост е близък до диаманта), а най-меки - алкалните

метали. Повечето метали имат сребърно бял цвят до сив (изключение Cu, Au). Цветът се определя от селективната адсорбция и отразяване на светлината. Метали, отразяващи еднакво всички светлинни лъчи, са сребърно бели. Металите имат метален блясък. Той се обуславя от отразяването на светлинните лъчи. Метали с голяма отражателна способност се употребяват за направа на огледала (Ag и Pd). На свойството на металите напълно да отразяват радиовълните се основава радиолокацията.

Металите са топло и електропроводими - това се определя от голямата подвижност на електроните в металната кристална решетка. Електроните се движат хаотично. При прилагане на електрично напрежение движението им става насочено. Те са проводници от I-ви род. С повишаване на температурата колебателното движение на електроните се увеличава. Това затруднява движението им и електропроводимостта намалява. При понижаване на температурата тя расте. Близко до абсолютната нула е налице свърхпроводимост. Най-добри електропроводници са Ag и Cu).

Металите са еластични и пластични - могат да се коват и изтеглят на тънки жици, особено при високи температури. При упражняване на натиск става изместване на градивните частици на металната кристална решетка (хлъзгане на слоевете един спрямо друг), металът се деформира, но не се разрушава. При механична обработка пластичността се губи, защото се нарушава кристалната решетка.

Метали с плътност до 5 g/cm^3 се означават като леки, а останалите като тежки.

Металите биват диамагнити - които се изтласкват от магнитното поле и парамагнити - които се разполагат по посока на магнитните силови линии. Метали със силно изразени парамагнитни свойства (Fe, Co, Ni) се характеризират като феромагнити.

Разнообразието в строежа на неметалите е причина за разнообразието в свойствата им. При обикновени условия те съществуват и в трите агрегатни състояния. Газовете обикновено са с двуатомни молекули - O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , H_2 и др. Твърдите образуват кристални решетки: атомна - диамант, графит или молекулна - йод, сяра, фосфор. Течен е само бромът. Твърдите неметали обикновено са крехки - при удар се разпращат.

Неметалите имат различна разтворимост, плътност, разнообразни температури на топене и кипене. Някои от тях сублимират - йод.

Обикновено неметалите с молекулна кристална решетка проявяват малка твърдост, ниски температури на топене и кипене, слаба топло и електропроводимост. Те са крехки - при удар се разпращат.

Неметалите с атомна кристална решетка имат по-голяма твърдост, високи температури на топене и кипене, с малки изключения (графит) не провеждат електричен ток. Те също са крехки, но твърди. С най-голяма твърдост е диамантът.

Голяма част от неметалите - диамант, сяра, фосфор и др. са диелектрици. Силиций, бор, телур, германий и др. са полупроводници.

Неметалите нямат общи физични свойства, което се дължи на различния им строеж.

По отношение на физичните свойства рязка граница между метали и неметали няма. Например графитът по металния си блясък и електропроводимостта си прилича на металите, а по своята крехкост и незначителната си твърдост - на неметалите.

III. Химични свойства

Простите вещества проявяват определени химични свойства. В условията на химично взаимодействие връзките между атомите в молекулите или в кристалите на простите вещества се разкъсват. В химичните процеси участват атомите на съответния химичен елемент.

Реакционната способност на дадено просто вещество зависи предимно от два фактора: а) от здравината на химичните връзки в съответното просто вещество; б) от химичната активност на самия елемент, т.е. от строежа на неговите атоми. Например азотът и диамантът имат слаба реакционна способност поради голямата здравина на химичните връзки - тройна в азотната молекула и локализирани σ -връзки в кристалната решетка на диаманта.

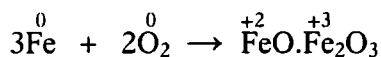
Химичната активност на елементите е различна. Атомите на елементите с метален химичен характер (s -елементите) се характеризират с голям атомен радиус и ниски стойности на йонизационната енергия и електроотрицателността. Те лесно отдават валентните си s -електрони, ето защо те са силни редуктори. p -, d и f -елементите проявяват редукционно действие предимно в нисшата си степен на окисление. В сравнение с s -елементите те са по-слаби редуктори. Неметалите се проявяват предимно като окислители.

Общи химични свойства на елементите с метален химичен характер.

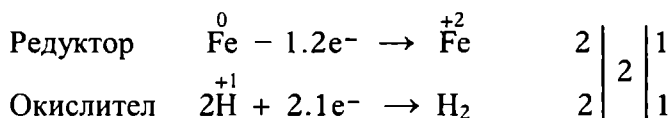
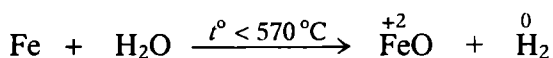
1. Взаимодействие с неметали

а) Взаимодействие с кислород

Най-активните метали взаимодействат с кислород при обикновени условия, затова алкалните метали се съхраняват под петрол. Продуктите са оксиди с основен или амфотерен химичен характер. В оксидите преобладава йонна химична връзка.

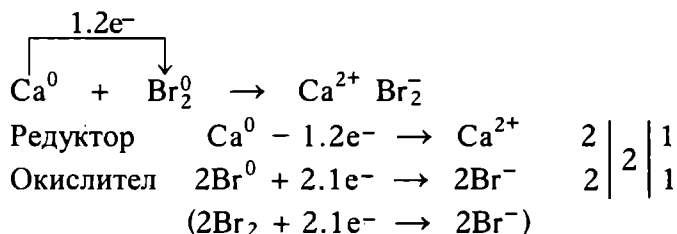
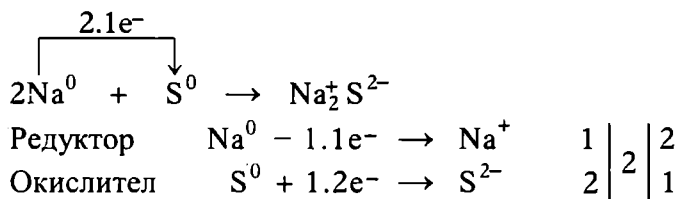
$$4\text{Na}^0 + \text{O}_2^0 \xrightarrow{4.1\text{e}^-} 2\text{Na}_2^+\text{O}^{2-} + \text{Q}$$


При $t^{\circ} < 570^{\circ}\text{C}$ продуктът е FeO .



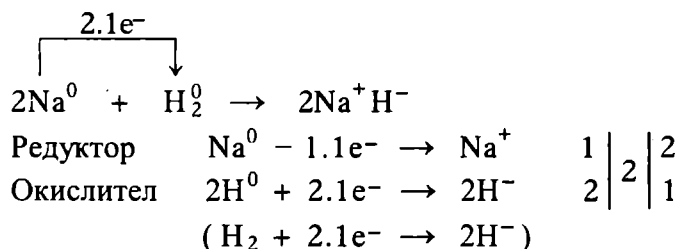
б) Взаимодействие с други метали

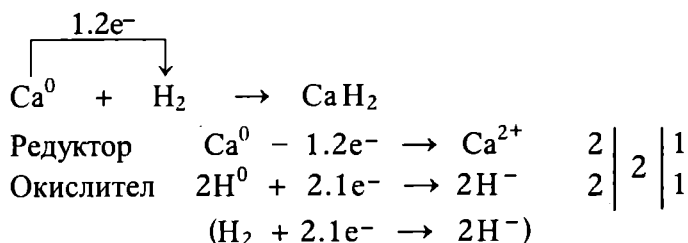
Процесите са окислително-редукционни. Продуктите са безкислородни соли.



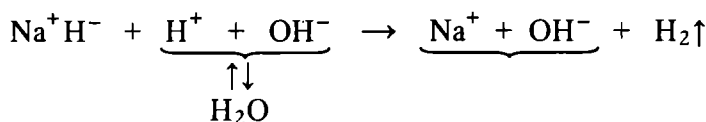
в) Взаимодействие с водород

При взаимодействие с водород металите образуват хидриди. При това взаимодействие водородните атоми се проявяват като окислител, а водородът - като електроотрицателен елемент, с отрицателна степен на окисление.



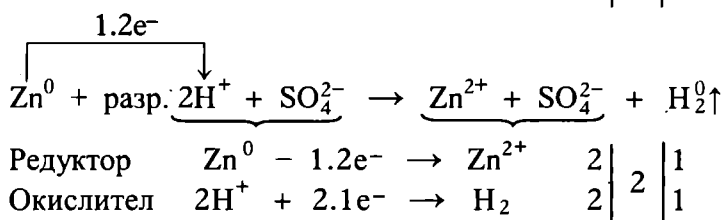
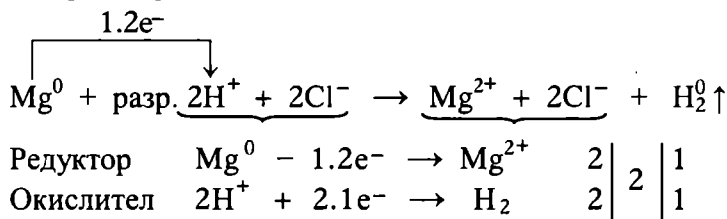


Водородните съединения на химичните елементи от I А и II А-групи (без Ве и Mg) имат йонен строеж. Наричат се хидриди. Хидридите имат основен химичен характер.



2. Взаимодействие с киселини

а) Метали, стоящи в реда на относителната активност преди редоксидвойката $\text{H}_2^0 / 2\text{H}^+$, взаимодействат с разредени киселини. По отношение на H^+ те действат като редуктори. Процесът протича само, ако получената сол е разтворима.

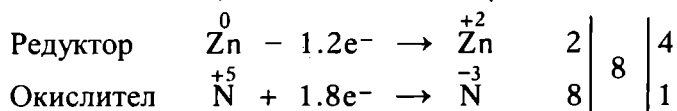
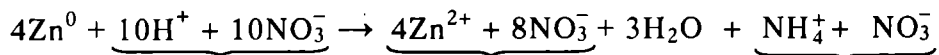


Оловото, въпреки че е активен метал, взаимодейства с H_2SO_4 само при по-големи концентрации. Получава се разтворим хидроген сулфат.

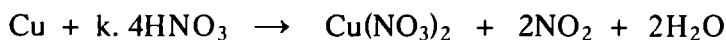
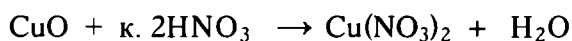


При малки концентрации на киселината се получава неразтворима сол оловен сулфит PbSO_4 , който покрива повърхността на метала и реакция не протича.

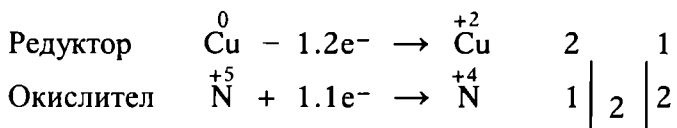
При взаимодействие на активни метали с разредена азотна киселина обикновено не се отделя водород H_2 , защото и разредена азотна киселина действа като окислител.



б) Метали, стоящи в реда на относителната активност след редокс двойката $H_2^0/2H^+$, не взаимодействат с разредени киселини, защото не могат да отдават електрони на H^+ . Те са слабо активни метали. Взаимодействат с концентрирани киселини. Процесът протича на два етапа:



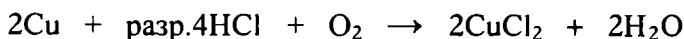
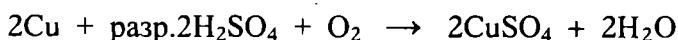
Само първият етап е окислително-редукционен.



Такова окислително действие проявяват и концентрираните сярна H_2SO_4 и селенова H_2SeO_4 киселини.

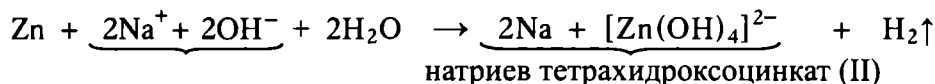
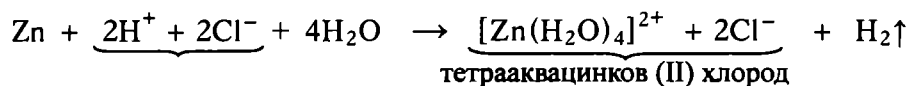
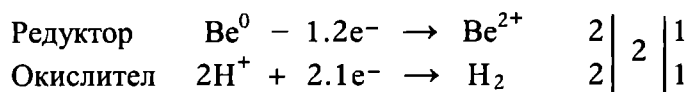
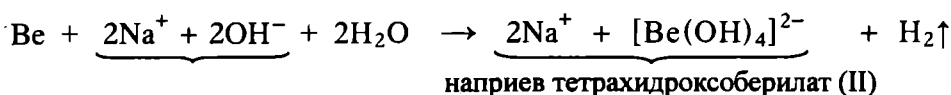
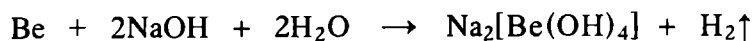
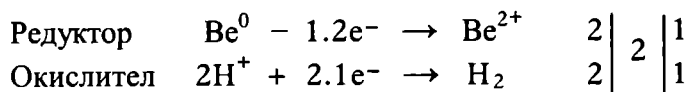
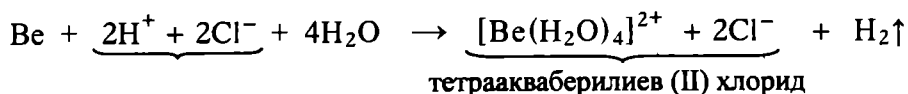
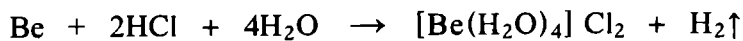
Металите Fe и Al се пасивират от к. H_2SO_4 и к. HNO_3 . Взаимодействието протича само до първия етап. При него се получава съответният оксид, който е неразтворим в киселината и реакцията спира.

в) Ако киселината е разредена, слабоактивните метали взаимодействат с нея при допълнителен окислител. Например:



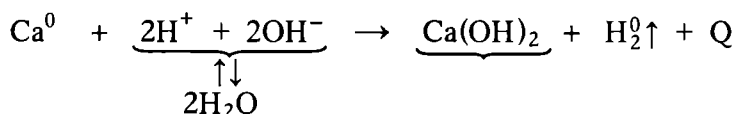
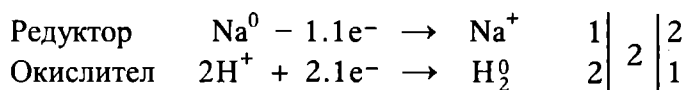
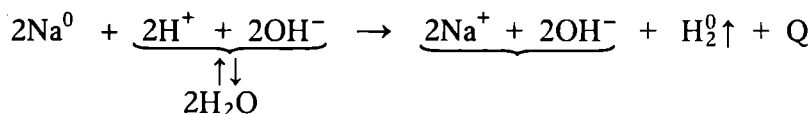
г) Метали с двойствен химичен характер взаимодействат и с киселини, и с основи.

Берилият се разтваря в киселини и в основи (амфотерен). И в двата процеса действа като редуктор.



3. Взаимодействие с вода

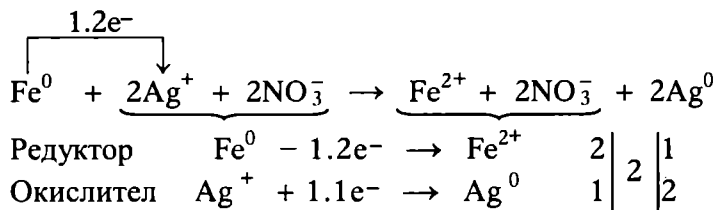
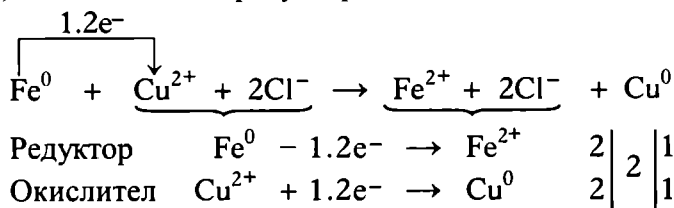
Силноактивните метали с ниски стойности на йонизационната енергия взаимодействат и с вода. Действат като редуктори.



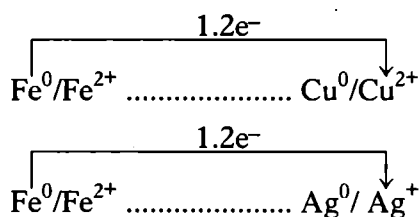
Някои активни метали, стоящи преди водорода в реда на относителната активност, не взаимодействат с вода, защото се получават неразтворими продукти. Например цинкът дава неразтворим в средата $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а алуминият - Al_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Почистена алуминиева пластина може да взаимодейства с вода.

4. Взаимодействие със соли

Металите взаимодействат със сол, съдържаща метален катион на метал, който е по-слаб редуктор, а неговият катион е по-добър окислител.



Редоксидвойката, която съдържа редуктора е по-напред в РОА и има по-малък стандартен електроден потенциал.

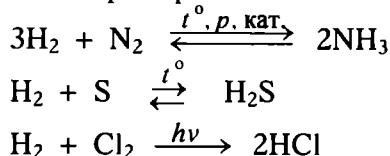


За първия процес се оформят редоксидвойките $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$ и $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+2}$, а за втория - $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$ и $\text{Ag}^0/\text{Ag}^{+1}$.

Химични свойства на неметалите

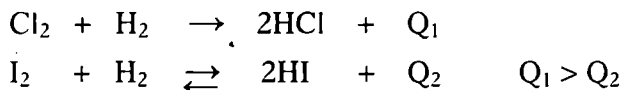
1. Взаимодействие с водород

С водород неметалите образуват водородни съединения с ковалентна химична връзка (предимно полярна). Активността към водорода е различна. Например:



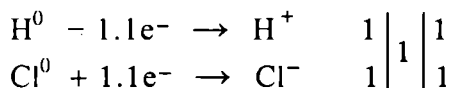
В малките периоди, с увеличаване на поредния номер на елементите, активността им към водорода се увеличава. Това се вижда от условията, при които протичат посочените реакции.

В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елементите, активността им към водорода намалява. Този факт може да се потвърди от топлинните ефекти на реакциите. Например:

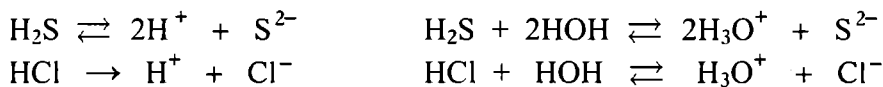


Q_2 е много по-малък от Q_1 , а вторият процес е обратим.

При получаване на водородни съединения чрез пряко взаимодействие на неметалите с водорода, неметалите проявяват отрицателна степен на окисление и действат като окислители. Например:



Водородните съединения на елементите от VI А и VII А-групи са предимно в газообразно агрегатно състояние. Разтворими във вода. Водните им разтвори имат киселинен химичен характер (безкислородни киселини).



2. Взаимодействие с вода

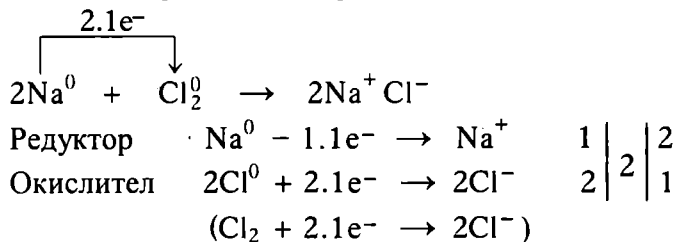
Някои неметали с ясно изразен неметален химичен характер взаимодействат с вода. Например хлорът образува хлорна вода.

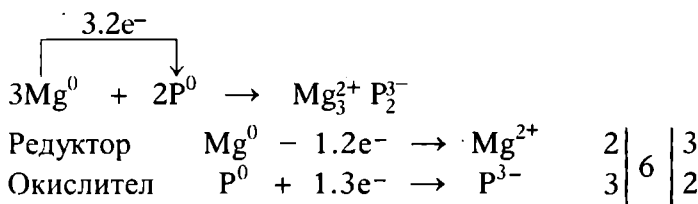
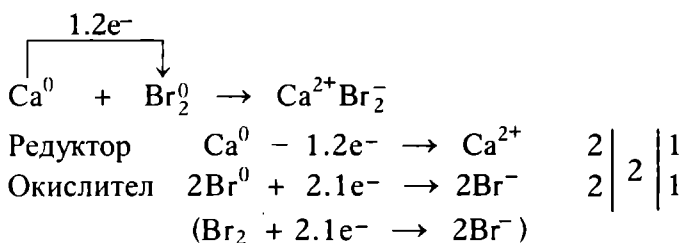


Хипохлористата киселина HOCl е нетрайна, разлага се с отделяне на кислород и се получава само солна киселина HCl .

3. Взаимодействие с метали

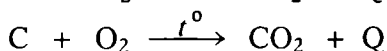
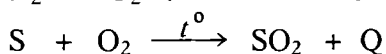
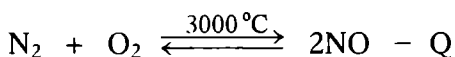
Неметалите взаимодействат с метали и се получават безкислородни соли. Процесите са окислително-редукционни. Протичат с преход на електрони и промяна в степента на окисление. Неметалите действат като окислители – приемат електрони.





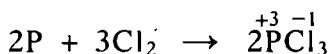
4. Взаимодействие с кислород

За неметалите взаимодействието с кислород не е характерно. Спрямо кислорода химичните елементи с неметален химичен характер действат като редутори, проявяват отрицателна степен на окисление. Изключение флуора ($\overset{+2}{\text{O}} \overset{-1}{\text{F}_2}$).



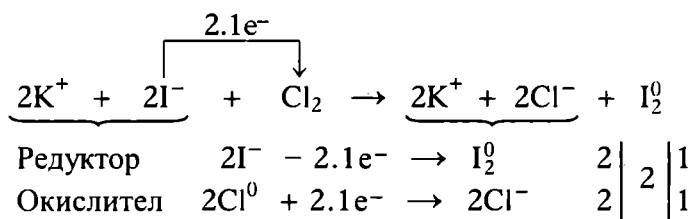
Елементите от VII А-група, които са с ясно изразен неметален химичен характер, директно с кислорода не взаимодействат. Техните оксиди се получават по косвен път. Например Cl_2O_5 , Cl_2O_7 и др. В кислородния дифлуорит $\overset{+2}{\text{O}} \overset{-1}{\text{F}_2}$ кислородът е електроположителен и проявява положителна степен на окисление, т.е. флуорът F действа като окислител.

5. Взаимодействие между неметали

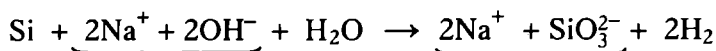
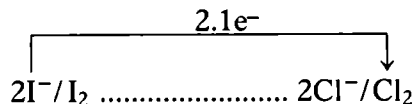


Химичният елемент с по-голяма електроотрицателност действа като окислител. В случая окислител е хлорът, защото $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{P})$.

6. Взаимодействие със соли



Процесът може да протече във влажна среда или с хлорна вода и е окислително-редукционен. Протича в зависимост от реда на относителната активност на анионите. Хлорът (Cl_2) е по-добър окислител от йода (I_2). Йодидният анион (I^-) е по-добър редуктор от хлоридния анион (Cl^-). Редоксидвойките са $2\text{I}^-/\text{I}_2$ и $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$.



При взаимодействия атомите на елементите с неметален химичен характер проявяват окислително действие спрямо атоми на елементи с метален химичен характер и аниони на елементи с неметален химичен характер.

В А-групите с увеличаване на поредния номер на елементите активността им към кислород, неметали и киселини се увеличава, а към водород - намалява.

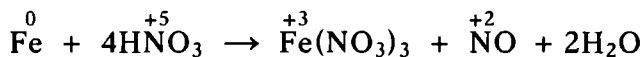
В малките периоди с увеличаване на поредния номер на елементите активността им към кислород, неметали и киселини намалява, а активността им към водород се увеличава.

Внимание!

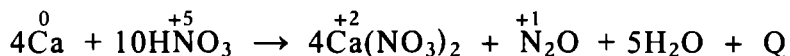
1. Химичен елемент е обобщаващо понятие. Реално съществуват простите вещества и химичните съединения изградени от атоми и йони на съответния елемент.

2. Металите може да бъдат само редуктори, затова те проявяват само положителна степен на окисление.

3. При взаимодействие на активен метал с разредена HNO_3 почти винаги не се отделя H_2 , защото тя го окислява (виж стр. 263).



4. Алкални и алкалоземни метали с концентрирана азотна киселина дават нитрат и диазотен оксид.



ВОДОРОДНИ СЪЕДИНЕНИЯ

I. Определение

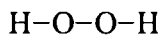
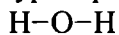
Химични съединения, които се състоят от два химични елемента, единият от които е водород, се наричат водородни съединения. Те са бинерни съединения (два химични елемента).

Към бинерните водородни съединения спада и диводородният диоксид (водородният пероксид) H_2O_2 , известен като водороден прекис, т.е. водородът образува две бинерни съединения с кислорода - вода H_2O и водороден пероксид H_2O_2 . В молекулата на водородния пероксид съществува кислород-кислородна връзка ($-\text{O}-\text{O}-$), докато при водата такава връзка няма.

Молекулна формула



Структурна формула



II. Наименование

Според номенклатурата на IUPAC наименованието на бинерните съединения, в това число и на водородните, се оформя по следния начин: Първо се назовава по-електроположителният елемент (обикновено във формулата той се записва отпред). Наименованието му се употребява като прилагателно с окончание **-ен**, **-ев**, **-ов**. След него следва коренът на латинското название на по-електроотрицателния елемент с окончание **-ид**. (hydrogenium-хидрид).

NaH натриев хидрид

KH калиев хидрид

С представка **ди-**, **три-** и т.н. се отразява броят на водородните атоми (йони), съответно броят на атомите (йоните) на другия химичен елемент, свързан с водорода. Например:



калциев дихидрид



алуминиев трихидрид



диводороден сулфид

От това общо правило се допускат следните изключения:

Първо

Наименованията на водородните съединения на повечето *p*-елементи с неметален химичен характер се образуват по следния начин: Първо се назовава елементът, свързан с водорода с окончание **-о**, следва названието на водорода - водород.

HCl хлородород

H_2S сяроводород

H_2Se селеноводород

Второ

Наименованието на водородните съединения на елементите от IV А и V А-групи се образуват като към корена на латинското наименование на елемента се прибави наставка "**ан**" за IV А-група и "**ин**" за V А-група.

IV А-група	V А-група
SiH ₄ силан	PH ₃ фосфин
GeH ₄ герман	AsH ₃ арсин
SnH ₄ станан	SbH ₃ стибин
PbH ₄ плумбан	BiH ₃ бисмутиџ

С представката **ди-**, **три-** и т.н. се означава броят на атомите на *p*-елемента, свързан с водорода.

Si ₂ H ₄ дисилан	Ge ₄ H ₄ тетрагерман
--	--

Трето

Водородните съединения на бора се наричат борани. Броят на борните атоми също се означава с представка, а броят на водородните атоми - с цифра, записана в скоби след названието боран.

B ₂ H ₆ диборан (6)	B ₄ H ₁₀ тетраборан (10)
---	--

Четвърто

За някои водородни съединения са приети и тривиални названия

H ₂ O вода	NH ₃ амоняк	N ₂ H ₄ хидразин	CH ₄ метан
--------------------------	------------------------	--	-----------------------

III. Класификация

Класификацията на водородните съединения може да се осъществи по различни признаци. Поради голямото им разнообразие тя не е достатъчно коректна.

1. Според количествения състав

а) Водородни съединения с точно определен стехиометричен състав. Такива са хидридите на *s*-елементите (NaH, CaH₂, RbH, BaH₂) и на повечето *p*-елементи (CH₄, NH₃, H₂O, H₂S, HCl).

б) Водородни съединения с нестехиометричен състав. Към тях спадат:

- металообразни водородни съединения на елементите от III Б до V Б-група и на повечето *f*-елементи;
- полимерни водородни съединения на елементите от III А-група;
- твърди разтвори на елементите от VI Б до VII Б-групи.

2. В зависимост от химичната връзка

а) Водородни съединения с йонна химична връзка

Водородни съединения на

$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	<i>s</i> -елементи NaH, CaH ₂ , RbH, BaH ₂
	<i>f</i> -елементи EuH ₂ , YbH ₂

б) Водородни съединения с ковалентна химична връзка

Водородни съединения на $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow p\text{-елементи от IV A до VII A-група} \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{S} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow p\text{-елементи от III A-група} \\ \qquad \qquad \qquad \text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_4\text{H}_{10} \end{array} \right.$

в) Водородни съединения с водородни мостове в полимерните структури - борани: $\text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_4\text{H}_{10}$

г) Водородни съединения с металообразна структура - на елементите от III Б до V Б-група

3. Според химичния им характер

а) Водородни съединения с основен химичен характер

Водородни съединения на $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow s\text{-елементи NaH, CaH}_2, \text{RbH, BaH}_2 \\ \rightarrow p\text{-елементи NH}_3 \end{array} \right.$

б) Водородни съединения с киселинен химичен характер

С киселинен химичен характер са водородните съединения на p -елементи с ясно изразен неметален химичен характер: $\text{HCl}, \text{HF}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}$.

в) Водородни съединения с неутрален химичен характер - $\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$

4. Според някои характерни свойства

а) Солеобразни - хидридите на алкалните и алкалоземните метали без BeH_2 и MgH_2 .

б) Прахообразни - металообразните водородни съединения на d -елементите от III Б до V Б-група

в) Летливи - водородни съединения на някои p -елементи - $\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}, \text{PH}_3, \text{NH}_3$

г) Течливи - $\text{H}_2\text{O}, \text{HF}$

5. Според съдържанието на въглерод

а) Неорганични - всички разгледани дотук водородни съединения

б) Органични - всички водородни съединения на въглерода с общи формули $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}, \text{C}_n\text{H}_{2n}, \text{C}_n\text{H}_{2n-2}, \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ и др.

IV. Степен на окисление на елемента водород

Във водородните съединения химичният елемент водород H ($Z = 1$) проявява положителна степен на окисление $+1$ и отрицателна степен на окисление -1 . Това се обуславя от строежа на неговите атоми. В хода на процеса, водородът може да приеме един електрон и се превръща във водороден (хидриден) анион H^- с отрицателна степен на окисление -1 (KH), като придобива устойчив и завършен външен (първи) електронен слой на

инертния газ He. Отрицателната степен на окисление е характерна за водородни съединения, при които $\chi(E) < \chi(H)$.

Отрицателната степен на окисление може да се обясни с относително лесното образуване на хидридния анион, защото електронното сродство $F(H) = 0,75 \text{ eV}$.

В сравнение с халогенните елементи (например $F(F) = 3,4 \text{ eV}$) електронното сродство на водорода е неколkokратно по-ниско, а хидридният анион H^- е по-силен редуктор от халогенидния.

Положителната степен на окисление +1 не може да се обясни с лесното образуване на водороден (хидрогенен) катион H^+ , защото водородът има много висока стойност на йонизационна енергия $I(H) = 13,6 \text{ eV}$. Дори и във флуороводорода водородът не е във вид на катион, въпреки че разликата $\chi(F) - \chi(H)$ е голяма ($1,9 \text{ eV}$) и съответства на йонна химична връзка. Връзката е ковалентна, полярна, водородът е с положителна степен на окисление +1 (HF) и придобива устойчива външна електронна конфигурация на He. Положителната степен на окисление е характерна за водородни съединения, при които $\chi(E) > \chi(H)$.

V. Състав и строеж на водородните съединения

1. Състав

Водородни съединения образуват почти всички химични елементи с изключение на елементите от VIII А-група.

Според количествения си състав водородните съединения биват:

а) Водородни съединения с точно определен стехиометричен състав. Такива са водородните съединения на *s*-елементите от I А и II А-групи и на повечето *p*-елементи от IV А до VII А-група включително. Съставът им, изразен с общи формули, е представен в таблица 25.

А-групи	I	II	III	IV	V	VI	VII
Валентност спрямо водород	1	2	3	4	3	2	1
Обща формула на водородното съединение	EH	EH_2	-	EH_4	EH_3	H_2E	HE

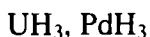
Таблица. 25. Общи формули на водородните съединения на А-групите

б) Водородни съединения с нестехиометричен състав. Към тях спадат:

- металообразните водородни съединения. Това са водородни съединения на *d*-елементите от III Б до V Б-група включително и на повечето *f*-елементи. Съставът на тези водородни съединения може да се изрази с формулите MeH , MeH_2 , MeH_3 .

Обобщена формула

Примери



- полимерни водородни съединения. Към тях спадат водородните съединения на елементите от III А-група - бораните (B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₉).

- твърди разтвори с променлив състав, характерни за *d*-елементите от VI Б до VIII Б-група. Елементите от тези групи проявяват слаба активност към водорода. За разлика от тях паладият поглъща активно водород.

2. Строеж

Строежът на водородните съединения се определя от техния състав и от специфичното влияние на водорода. При тях са застъпени всички видове известни химични връзки: йонна, ковалентна, метална, водородна.

а) Водородни съединения с йонна химична връзка

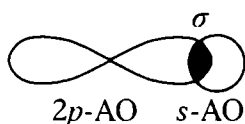
С йонна химична връзка са водородните съединения (хидридите) на алкалните и алкалоземните метали ($\chi(E) < 1,4$) от I и II А-групи с изключение на Be и Mg. Те имат йоннокристален строеж и точно определен стехиометричен състав. Кристалната решетка е изградена от метални катиони (Me⁺, Me²⁺) и хидридни аниони H⁻, свързани с йонна химична връзка. По строеж и редица свойства хидридите приличат на халогенидите, затова се наричат солеобразни. Такива са и хидридите на *f*-елементите европий Eu и итербий Yb (EuH₂, YbH₂). По строеж и свойства те наподобяват CaH₂.

б) Водородни съединения с ковалентна химична връзка

С ковалентна химична връзка са водородните съединения на *p*-елементите от III А до VII А-група с $\chi(E) > 1,4$. В тях водородът проявява както отрицателна степен на окисление -1, така и положителна степен на окисление +1. Отрицателната степен на окисление -1 е характерна за водородните съединения, в които $\chi(E) < \chi(H)$, а водородът е с частичен отрицателен заряд $E^{\delta+} \rightarrow H^{\delta-}$. Положителна степен на окисление +1 проявява водородът в съединения с $\chi(E) > \chi(H)$ и водородът е с частичен положителен заряд $E^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$. Например:



Повечето от водородните съединения с ковалентна химична връзка са със строго определен стехиометричен състав. В образуването на химични връзки атомите на *p*-елементите участват с различни атомни орбитали - хибридни и нехибридни. Например във водородните съединения CH₄,



Фиг. 105. Молекулно-орбитален модел на флуороводород

NH_3 и H_2O въглеродът, азотът и кислородът са в sp^3 -хибридно състояние. Образуват σ -връзки с хибридните си атомни орбитали, а халогенните елементи, сярата селенът и др. образуват връзки чрез своите p -АО. Такава е връзката $\text{F}-\text{H}$ (фиг. 105).



Електронна формула
на флуороводород



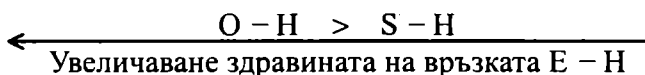
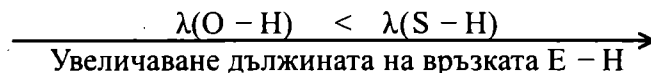
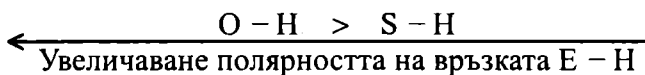
Структурна формула
на флуороводород

Особено място сред водородните съединения с определен стехиометричен състав и ковалентни химични връзки заемат водородните съединения на въглерода - въглеводородите. Те са групирани в отделни класове - алкани, алкени, алкини, арени.

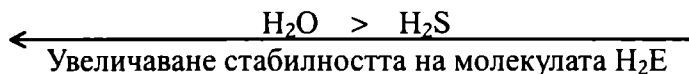
Във водородните съединения връзката $\text{E}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ е с различна степен на полярност $\chi(\text{E}) - \chi(\text{H}) = \Delta\chi$. Колкото разликата $\Delta\chi$ е по-голяма, толкова връзката е по-полярна. Връзката $\text{E}-\text{H}$ е и с различна дължина. Тя се определя от различните атомни радиуси на атомите, свързани с водорода. От тук следва, че връзката $\text{E}-\text{H}$ е и с различна здравина. Въз основа на тези критерии може да се направи коректно сравнение на еднотипните бинерни водородни съединения на елементите от една и съща А-група. Например:

$$\chi(\text{O}) > \chi(\text{S}) \Rightarrow \underbrace{\chi(\text{O}) - \chi(\text{H})}_{\Delta\chi_1} \quad \underbrace{\chi(\text{S}) - \chi(\text{H})}_{\Delta\chi_2}$$

$$\Delta\chi_1 > \Delta\chi_2$$

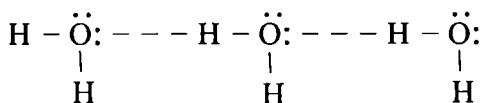
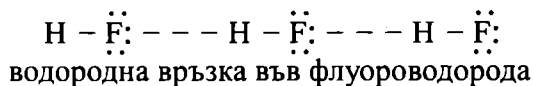


Колкото дължината на връзката е по-малка, а полярността по-голяма, толкова връзката $\text{E}-\text{H}$ е по-здрава, толкова по-стабилно е съответното еднотипно водородно съединение, т.е.



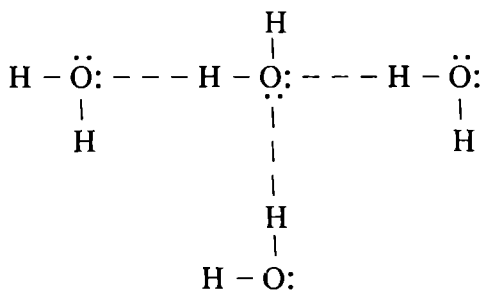
Повечето водородни съединения на *p*-елементите са с молекулен строеж. Молекулите им са с различна степен на полярност. Колкото векторната сума от диполните моменти ($\mu = q \cdot l$) е по-голяма, толкова молекулата е по-полярна. Ако векторната сума от диполните моменти е нулев вектор, молекулата е неполярна. С полярни молекули са H_2O , NH_3 , с по-слабо полярни молекули са H_2S , H_2Se , а с неполярни - CH_4 , C_2H_6 , и др.

Водородни съединения, които съдържат връзката $\text{F}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{N}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$, образуват водородни връзки



водородна връзка във водата

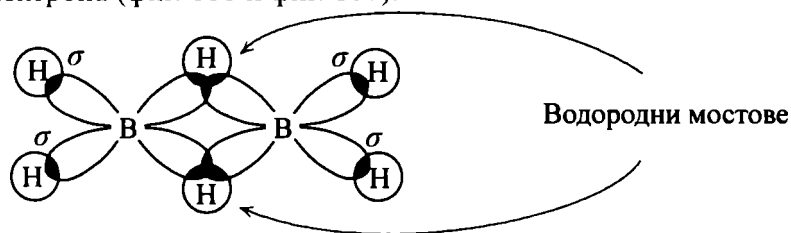
Водните молекули могат да образуват асоциати с формула $(\text{H}_2\text{O})_n$, където $n = 2, \dots, 6$. Преобладават асоциати с $n = 4$.



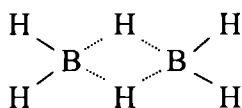
Те допринасят за течното й агрегатно състояние.

С ковалентна химична връзка са и полимерните водородни съединения на *p*-елементите от III А-група и на Be и Mg от II А-група. От тях по-добре изучени са водородните съединения на бора - бораните. Те са изградени от молекули (мономери), свързани с водородни мостове, в резултат на което се образува полимер. Водородните мостове са връзки от типа на водородните, но по-здрави от тях. Например в диборана B_2H_6 всеки атом бор е в sp^3 -хибридно състояние. Има четири хибридни АО. Три от тях са заети с по един електрон, а едната хибридна атомна орбитала е вакантна. С двете си sp^3 -хибридни атомни орбитали той образува по две двуелектронни връзки (σ -връзки). Освен тях всеки атом бор предоставя по две sp^3 -хибридни атомни орбитали на два H-атома за образуване на две двуелектронни, трицентрови връзки (водородни мостове). Следова-

телно в B_2H_6 връзките са 6, валентните електрони 12, а валентните атомни орбитали 14, т.е. за образуване на електронни двойки не достигат два електрона (фиг. 106 и фиг. 107).



Фиг. 106. Молекулно-орбитален модел на връзките в B_2H_6



Фиг. 107. Водородни мостове (двуелектронни, трицентрови връзки) в B_2H_6

в) Химични връзки в металообразните хидриди

Металообразните хидриди са с нестехиометричен състав и кристална решетка, която по строеж е близка до металната. Тя е характерна за водородните съединения на d - и f -елементите ($\chi = 1,2$ до $1,4$). В нея се предполага разнообразно състояние на водорода: атомен (H), молекулен (H_2), във вид на положителни (H^+) и отрицателни (H^-) йони. Когато водородът е внедрен в кристалната решетка във вид H^+ се предполага, че той е отдал своя електрон в зоната на проводимостта. Ако в кристалната решетка той е във вид на H^- , то той е приел електрон от зоната на проводимостта.

Особено място заемат и твърдите разтвори на d -елементите от V Б до VII Б-група, които наподобяват сплавите.

Паладият например поглъща голямо количество водород H_2 (1 обем Pd поглъща 800 обема H_2). При това металната кристална решетка се разширява и деформира.

Между трите основни типа химични връзки няма рязка граница.

VI. Сравнително разглеждане

1. В малките периоди, с увеличаване на поредния номер на елемента, атомният радиус намалява, електроотрицателността се увеличава, което показва, че металният химичен характер намалява, а неметалният се засилва. В съответствие с това **в малките периоди йонният химичен характер на връзката Е – Н намалява до слабо полярна (CH_4 , SiH_4), след което полярността на връзката се увеличава.**

II период:	LiH	BeH ₂		CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
	Йонна			Слабо			Силно
	химична			полярна			полярна
	връзка			връзка			връзка

2. Всеки период започва с хидрид с основен химичен характер и завършва с водородно съединение с киселинен химичен характер.

II период:	LiH ...	CH ₄ ...	HF
	основен	неутрален	киселинен

3. В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елемента, атомният радиус се увеличава, електроотрицателността намалява, което показва, че металният химичен характер се засилва, а неметалният намалява. В съответствие с това **в А-групите основният химичен характер на хидридите се увеличава, увеличава се и киселинният химичен характер на водородните съединения на *p*-елементите.**

I А-група:	LiH	NaH	KH	RbH	→
	Увеличаване на основния химичен характер на хидридите				

VII А-група:	HF	HCl	HBr	HI	→
	Увеличаване на киселинния химичен характер на водородните съединения (съответно на безкислородните киселини) във воден разтвор				

Увеличаването на киселинния химичен характер на водородните съединения се обуславя главно от следните фактори:

$$\frac{\Delta\chi(\text{H}-\text{F}) > \Delta\chi(\text{H}-\text{Cl}) > \Delta\chi(\text{H}-\text{Br}) > \Delta\chi(\text{H}-\text{I})}{\text{Намалява полярността на връзката H-X (X = F, Cl, Br, I)}} \rightarrow$$

$$\frac{\lambda(\text{H}-\text{F}) < \lambda(\text{H}-\text{Cl}) < \lambda(\text{H}-\text{Br}) < \lambda(\text{H}-\text{I})}{\text{Увеличаване дължината на връзката H-X}} \rightarrow$$

$$\frac{E(\text{H}-\text{F}) > E(\text{H}-\text{Cl}) > E(\text{H}-\text{Br}) > E(\text{H}-\text{I})}{\text{Намалява енергията за разкъсване на връзката H-X}} \rightarrow$$

4. В А-групите, с увеличаване на атомния радиус и намаляване на електроотрицателността на елементите, стабилността на водородните съединения намалява, а реакционната им способност се увеличава.

	Намалява стабилността $\rightarrow$				
V A-група:	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
VII A-група:	HF	HCl	HBr	HI	
	$\rightarrow$ Засилва се редукионната способност				

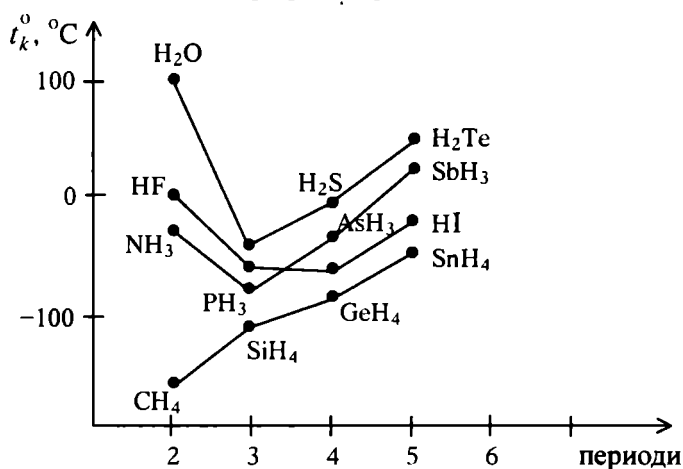
VII. Физични свойства

Хидридите са безцветни кристални вещества (солеобразни), високо топими. При обикновени условия са трайни, а при нагряване те се разлагат, преди да се стопят (изключение LiH), като отделят водород. Стопилките им провеждат електричен ток. Това доказва йоннокристалния им строеж.

Водородните съединения с ковалентна химична връзка се срещат в трите агрегатни състояния: газообразно (HCl, H₂S, NH₃, CH₄, PH₃, Si₂H₆, C₂H₄), течно (H₂O, HF, P₂H₄, H₂NNH₂, B₄H₁₀), твърдо (B₁₀H₁₄, (AlH₃)_x). Повечето от тях са безцветни. Разтворимостта им във вода е различна и зависи от полярността на молекулата на съответното водородно съединение.

Много разтворими във вода са амоняк NH₃ и хлороводород HCl. Например 1 обем H₂O разтваря 750 обема NH₃ или 450 обема HCl. Малко разтворим е H₂S, а практически неразтворими са CH₄, PH₃ и др.

Строежът на водородните съединения оказва съществено влияние на свойствата им. Например с най-висока температура на кипене са водородните съединения на първите представители от всяка група. Този факт се обяснява с техния строеж: максимална полярност на връзката E – H, полярност на молекулата, наличие на водородни връзки. Това може да се онагледява със следната графика (фиг. 108).



Фиг. 108. Температура на кипене на водородни съединения на някои р-елементи

Въпреки, че $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O})$, водата има по-висока температура на кипене от флуороводорода, защото водните молекули образуват асоциати с обща формула $(\text{H}_2\text{O})_n$. От друга страна броят на водородните връзки, които образува една молекула вода е по-голям.

Повечето от тези водородни съединения са термоустойчиви (халогеноводороди, въглеродороди). GeH_4 и SnH_4 се разлагат още при обикновени условия. Не провеждат електричен ток.

Металообразните водородни съединения приличат на металите. Те са твърди прахообразни вещества със сиво-черен цвят и метален блясък. Подобно на металите те са с висока топло- и електропроводимост, което се дължи на делокализираните електрони. При загряване някои от тях се разпадат и отделят фино диспергиран метал, който е силно реактивоспособен.

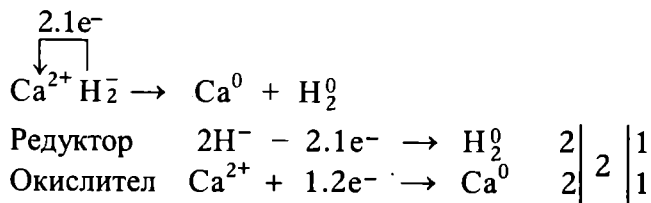
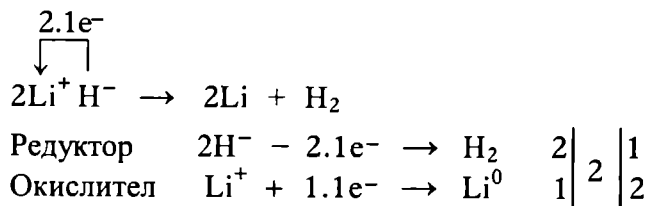
VIII. Химични свойства

A. Участие на водородни съединения в окислително-редукционни процеси

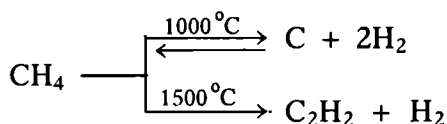
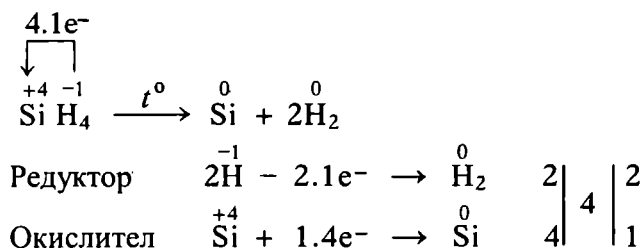
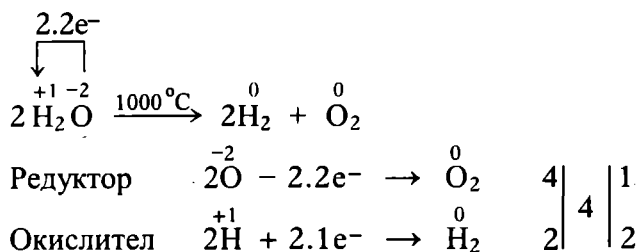
1. Термично разлагане

а) Термично разлагане на хидридите

Повечето от хидридите при обикновени условия са трайни. При загряване се разлагат преди да се стопят (изключение LiH), с отделяне на водород. Термичното разлагане доказва голямата редукционна способност на хидридния анион H^- .



б) Термично разлагане на водородни съединения с ковалентна химична връзка



2. Участие в електролизни процеси

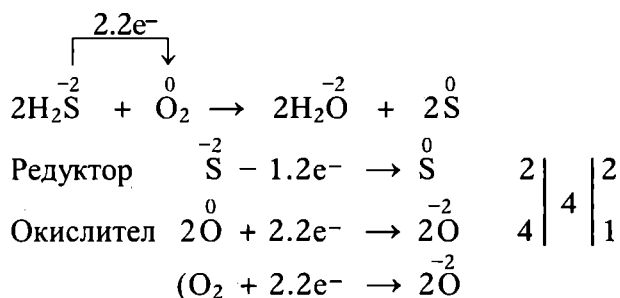
Електролиза на стопилка от LiH. Чрез нея се доказва кристалният строеж на хидридите.

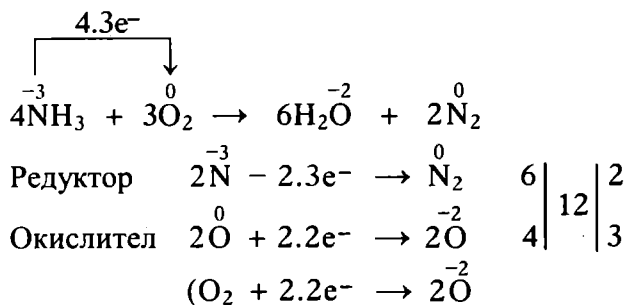


3. Горене на водородните съединения

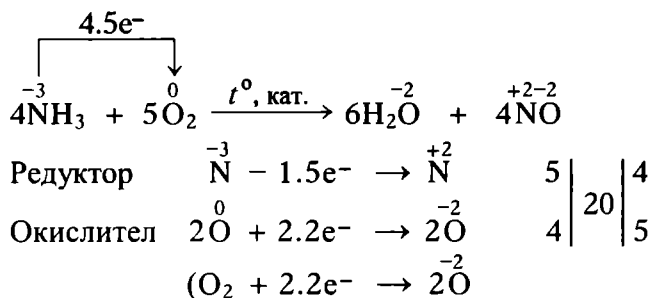
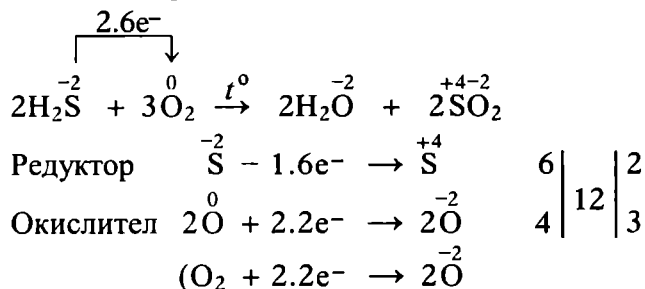
а) Непълно горене

При непълното горене елементът (E), свързан с водорода, действа като редуктор и се отделя във вид на просто вещество. Процесът е възможен, защото $\chi(\text{E}) < \chi(\text{O})$; E = S, N.

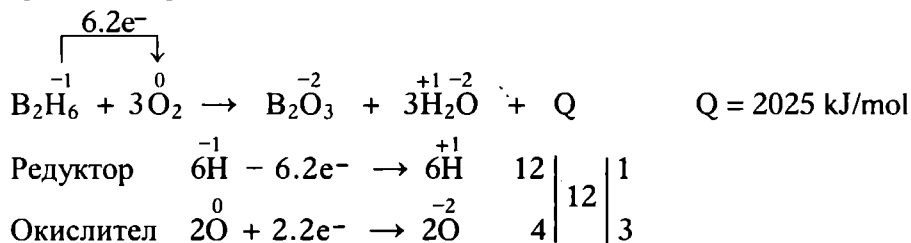




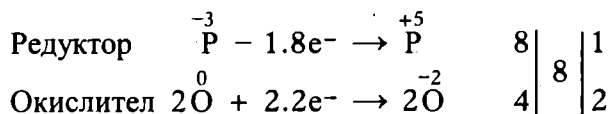
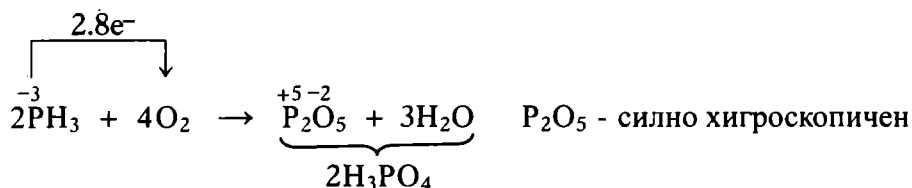
б) Пълно горене



Горенето на водородните съединения е екзотермичен процес. В сравнение с другите водородни съединения при горенето на бораните се отделя много по-голямо количество топлина, затова диборанът се използва като ракетно гориво.

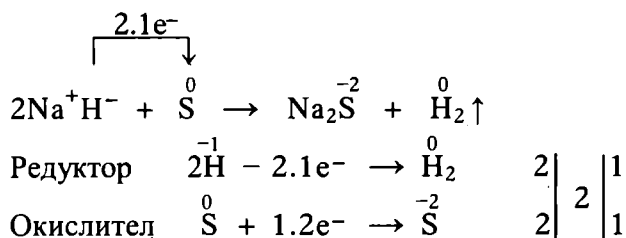
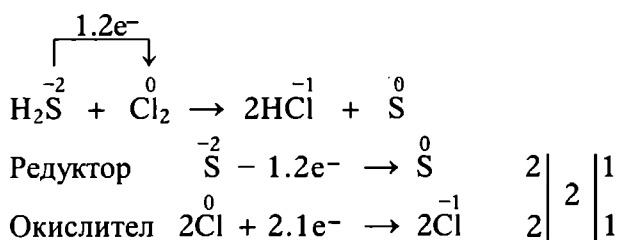


Фосфинът е силен редуктор. На въздух фосфинът се samozапалва.



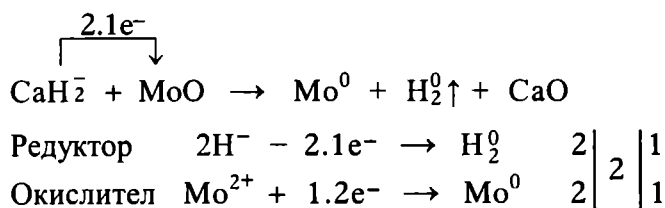
4. Участие в други редоксипроцеси

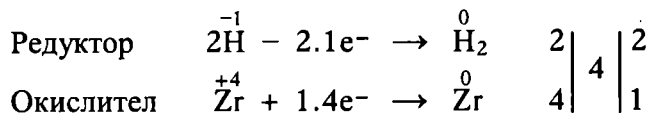
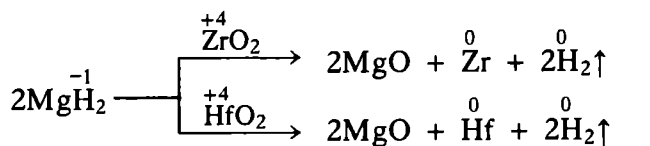
а) Взаимодействие с неметали



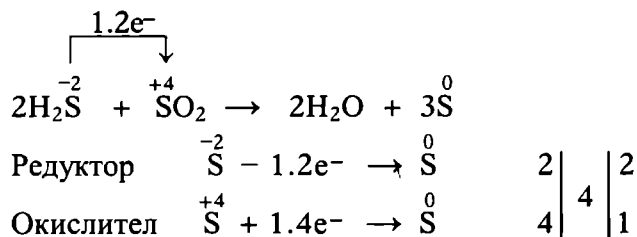
б) Взаимодействие с оксиди

- взаимодействие с оксиди на *d*- и *f*-елементи - метод за получаване на чисти метали



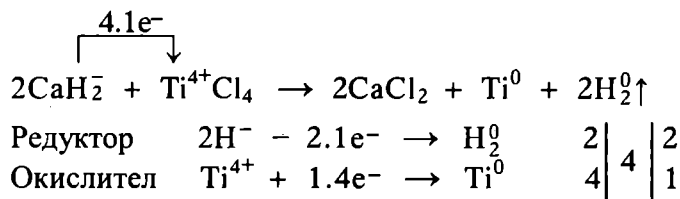


- взаимодействие с други оксиди



Характерно за този редоксипроцес е, че атоми на един и същ химичен елемент (елементът сяра) са едновременно и редуктори и окислители, но те са в състава на две различни химични съединения.

в) Взаимодействие със соли



Това е метод за получаване на чисти метали.

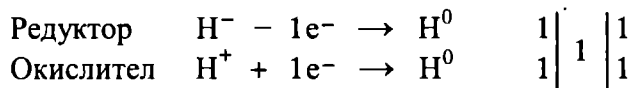
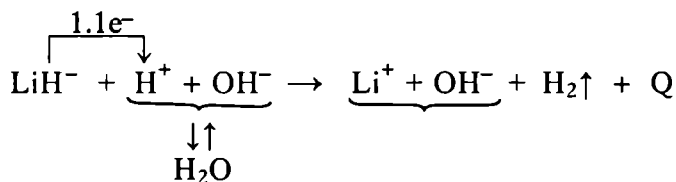
Б. Химичен характер на водородните съединения

1. Основен химичен характер

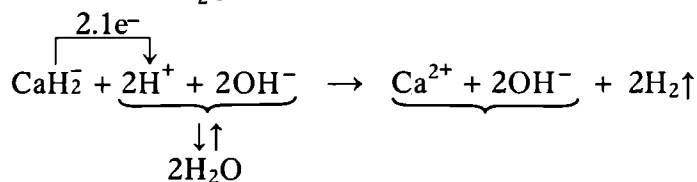
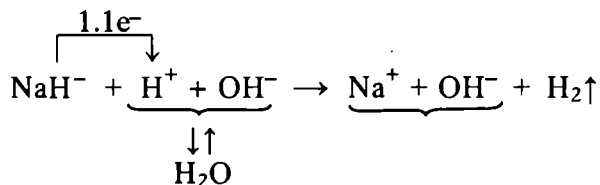
а) Основен химичен характер на хидридите

- взаимодействие с вода - окислително редукиционен процес

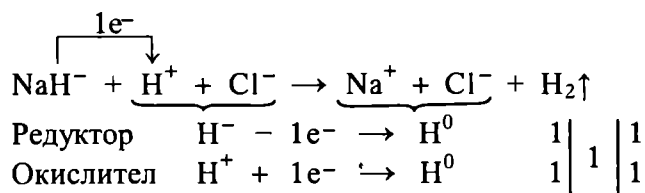
Металните хидриди взаимодействат с вода и образуват основни хидроксида (pH > 7), затова те имат основен химичен характер.



Въз основа на този процес (силно екзотермичен) LiH е ракетно гориво.

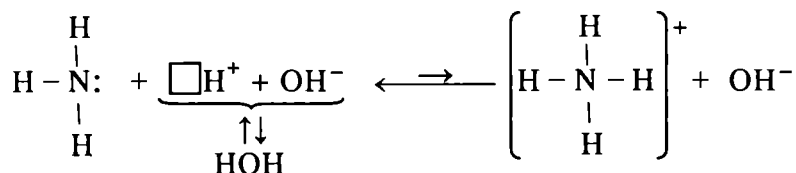


- взаимодействие с киселини



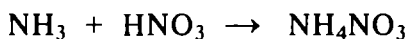
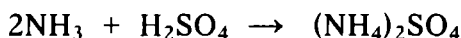
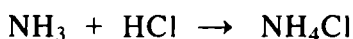
б) Основен химичен характер на водородни съединения с ковалентна химична връзка - амоняк

- взаимодействие с вода



Водният разтвор на амоняка има основен химичен характер ($\text{pH} > 7$), багри лакмуса в синьо. Той съдържа NH_4^+ , OH^- , H_2O , NH_3 . Равновесието е изтеглено наляво.

- взаимодействие с киселини

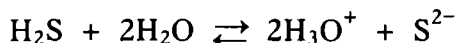
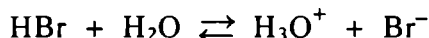
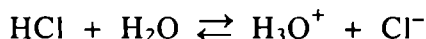


2. Киселинен химичен характер

а) Отнасяне към вода

- електролитна дисоциация

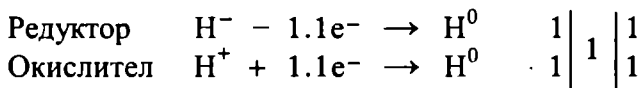
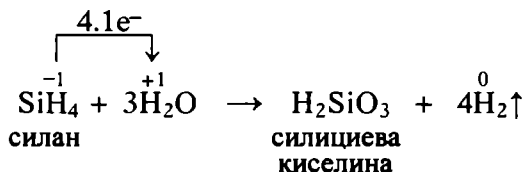
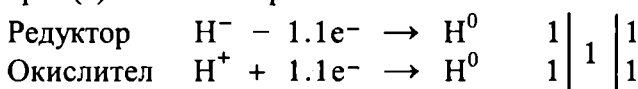
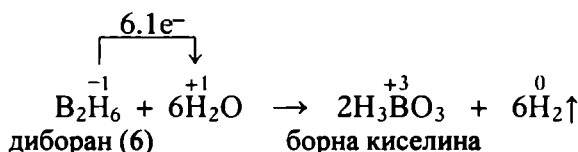
Водните разтвори на водородните съединения на *p*-елементите с ясно изразен неметален химичен характер имат киселинен химичен характер ($\text{pH} < 7$), багрят лакмуса в червено. Под действие на полярните водни молекули протича електролитна дисоциация. Получават се безкислородни киселини.



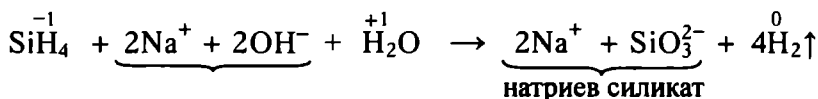
Многоосновните киселини (H_2S , H_2Se и др.) се дисоциират на степени.

- взаимодействие с вода до образуване на оксокиселина

Процесът е окислително-редукционен.

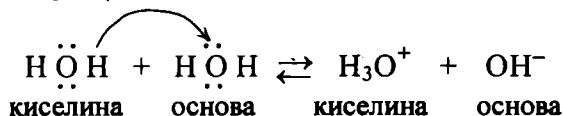


б) Взаимодействие с основи



3. Неутрален химичен характер

а) Дисоциация на водата



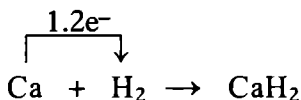
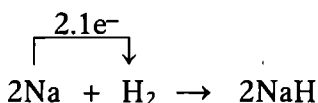
В чиста вода $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \Rightarrow \text{pH} = 7$, затова тя има неутрален химичен характер.

б) Неутрален химичен характер на други водородни съединения

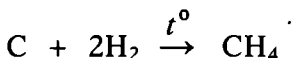
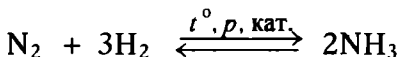
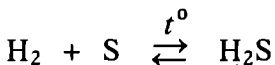
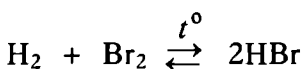
С неутрален химичен характер са алканите CH_4 , C_2H_6 и т.н., които не се разтварят във вода и не взаимодействат с нея. На тях не им съответстват нито безкислородни, нито оксокиселини.

IX. Получаване

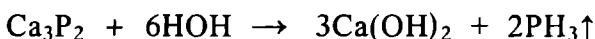
1. Пряк синтез



Взаимодействието на алкалните и алкалоземните метали с водород протича при твърди условия - загряване, налягане.

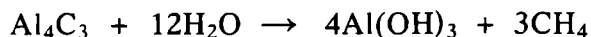


2. Взаимодействие на бинерни соли с вода



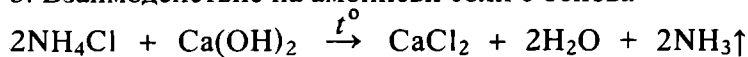
Такъв хидролизен процес протича в природата, където има животински трупове. Те съдържат метални фосфиди. Отделеният фосфин PH_3 е

лек. При съприкосновение с въздуха (на повърхността на земята) той се самозапалва (блуждаещи огънове).



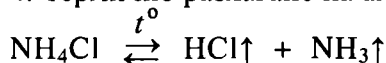
Взаимодействието на алуминиевия карбид с вода е лабораторен метод за получаване на метан.

3. Взаимодействие на амониеви соли с основа



Реагиращите вещества са в твърдо агрегатно състояние. При леко стриване на реагиращите вещества се чувства мирисът на амоняк. Водни разтвори не са подходящи, защото NH_3 е много разтворим.

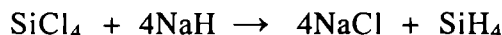
4. Термично разлагане на амониеви соли



Разлагането на NH_4Cl се разглежда като термична дисоциация.



5. Взаимодействие на бинерна сол с хидрид



Х. Употреба

Хидридите са източници на водород за водородната енергетика, за органичния и неорганичния синтез.

Смесените хидриди на В, N, Li, и др. се използват като компоненти на твърдите и течни ракетни горива.

Хидридите на калция и магнезия (CaH_2 и MgH_2) се използват в праховата металургия за получаване на чисти метали. Процесите протичат при по-ниски температури, а страничните продукти лесно се отстраняват.

Като добри редуктори LiH , NaH и CaH_2 се използват в неорганичната, органичната и фармацевтична химия.

На основата на някои смесени хидриди се произвеждат полимери с ценни физико-химични свойства. Въз основа на тях се използват в електрониката, електротехниката, приборостроенето.

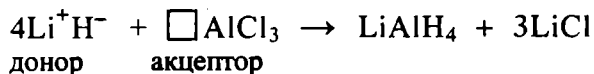
Водородните съединения на Zr, Y, Li, Hf се използват в ядрените реактори за регулиране потока от неутрони.

Амонякът и хлороводородът са полупродукти в неорганичния синтез. От тях се произвеждат азотна и солна киселина, торове, препарати, хлорсъдържащи полимери.

Водородните съединения на В, As и др. са токсични и се използват при производството на инсектициди. От производните на хидразин (H_2NNH_2) се приготвят лекарствени противовирусни препарати.

Внимание!

1. Съществуват и комплексни метални хидриди. Например:



Връзката се осъществява по донорно-акцепторен механизъм.



Акцепторите са люисови киселини.

2. Стехиометричен състав има това съединение, чиято формула е записана в съответствие с валентността на съставлящите я елементи.

ОКСИДИ

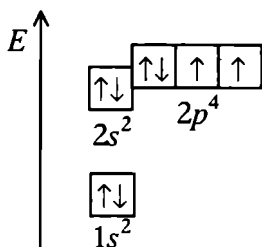
I. Определение

Оксидите се състоят от два химични елемента, единият от които е кислород. Те са основен клас неорганични съединения и по състав спадат към бинерните съединения. Познати са и други бинерни кислородсъдържащи неорганични съединения - пероксиди. Разликата между двата типа химични съединения се състои в техния строеж. При пероксидите съществува кислород-кислородна връзка ($-\text{O}-\text{O}-$), а при оксидите такава връзка няма. Например:

Оксиди	Пероксиди	Структурна формула
H_2O	H_2O_2	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
Na_2O	Na_2O_2	
CaO	CaO_2	

II. Степен на окисление на елемента кислород в оксидите и пероксидите

В оксидите химичният елемент кислород ($Z = 8$) проявява отрицателна по знак степен на окисление (-2). Тя се обуславя от строежа на неговите атоми. Те имат електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$ и следната енергетична диаграма (фиг. 109).



Фиг. 109. Енергетична диаграма на кислороден атом в основно състояние

Въз основа на тази електронна конфигурация (външен електронен слой $:\ddot{\text{O}}\cdot$), в хода на процеса, кислородът придобива устойчива външна електронна конфигурация (октет) на следващия го в периодичната система инертен газ Ne. В съединенията с ковалентна химична връзка такава конфигурация той придобива чрез двете общи свързващи електронни двойки.

Те са частично изтеглени към кислорода, защото след флуора той е най-електроотрицателният елемент. Следователно и в двата случая кислородът действа като окислител. Само в кислородния дифлуорид OF_2 кислородът проявява положителна по знак степен на окисление ($+2$), защото $\chi(\text{O}) < \chi(\text{F})$. Много автори не включват кислородния дифлуорид OF_2 към групата на оксидите.

За разлика от оксидите в пероксидите химичният елемент кислород проявява отрицателна степен на окисление -1 (H_2O_2 , CaO_2).

III. Наименование

Според номенклатурата на IUPAC наименованието на бинерните съединения, в това число и на оксидите, се оформя по следния начин: Първо се назовава по-електроположителният елемент (във формулата той е записан отпред). Наименованието му се употребява като прилагателно. След него следва коренът на названието на по-електроотрицателния елемент, в случая кислорода (oxigenium) и окончанието ид. Например:

CaO	CO
калциев оксид	въглероден оксид

С представка **ди**, **три** и т.н. се отразява броят на кислородните атоми (йони), съответно броят на атомите (йоните) на другия химичен елемент, свързан с кислорода. Например:

Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅
диалуминиев триоксид	динатриев оксид	дифосфорен пентаоксид

IV. Състав и строеж на оксидите

Строежът на оксидите се обуславя от техния състав. Определящ е химичният характер на елемента, свързан с кислорода, неговата електроотрицателност и степента на окисление, в която той се намира. Въз основа на това химичните връзки в оксидите биват йонни и ковалентни полярни.

1. Оксиди с йонна химична връзка

С йонна химична връзка са оксидите на елементите с метален химичен характер. Между атомите на тези елементи (E) и химичният елемент кислород (O) има голяма разлика в електроотрицателността, т.е. $\chi(E) \ll \chi(O)$. Такива са оксидите на:

а) *s*-елементите. Те проявяват постоянна положителна степен на окисление. Например: $\overset{+1}{\text{Na}}_2\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Ca}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Mg}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Ba}}\text{O}$;

б) Някои *p*-, както *d*- и *f*-елементите в нисшата им степен на окисление.

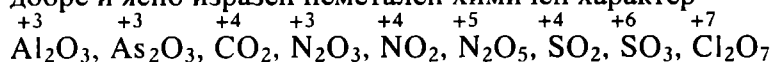
Например: $\overset{+2}{\text{Pb}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Mn}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Cr}}\text{O}$, $\overset{+1}{\text{Cu}}_2\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Fe}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Ce}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Th}}\text{O}$, $\overset{+2}{\text{Sm}}\text{O}$.

Йонната химична връзка обуславя йонно-кристален строеж.

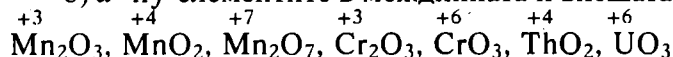
2. Оксиди с ковалентна полярна химична връзка

С ковалентна полярна химична връзка са оксидите на елементите с неметален химичен характер или със слабо изразен метален химичен характер, двойствен характер. Елементите имат електроотрицателност различна по стойност от тази на кислорода, т.е. $\chi(E) \neq \chi(O)$. В сравнение с йонната химична връзка, където разликата в електроотрицателността е много голяма $\chi(E) \ll \chi(O)$, при ковалентната химична връзка тя е по-малка, т.е. $\chi(E) < \chi(O)$. Такива са оксидите на:

а) *p*-елементите с по-слабо изразен метален химичен характер или с добре и ясно изразен неметален химичен характер



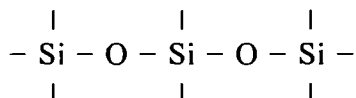
б) *d*- и *f*-елементите в междинната и висшата им степен на окисление



Повечето оксиди с ковалентна полярна химична връзка имат полярни молекули. Изключение прави CO_2 , чиято молекула е неполярна, защото има линеен строеж, а сумата от диполните моменти е нулев вектор.

Други оксиди с ковалентна полярна химична връзка имат кристален строеж:

- с атомна кристална решетка са SiO_2 , Al_2O_3 . Наподобяват полимерни структури



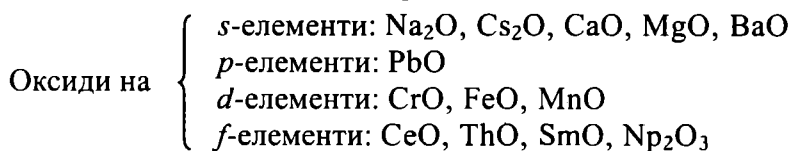
- с молекулна кристална решетка са As_2O_3 , P_2O_3 .

V. Класификация

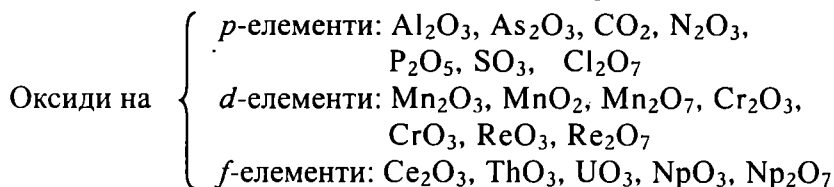
1. В зависимост от химичната връзка

Природата на химичната връзка в оксидите се определя от химичния характер на елемента свързан с кислорода и степента на окисление, която той проявява (виж строеж). В зависимост от химичната връзка оксидите биват два вида:

а) Оксиди с йонна химична връзка



б) Оксиди с ковалентна полярна химична връзка



2. В зависимост от химичния характер на елемента, чиито оксиди са и степента на окисление на елемента в оксида

Химичен характер на елемента	Степен на окисление	Примери	Химичен характер на оксида	Брой оксиди
Елемент с ясно изразен метален хим. характер (<i>s</i> -елем.)	→ постоянна	$\overset{+1}{\text{Na}_2\text{O}}$	→ основен	1
Елемент с добре и слабо изразен метален химичен характер (<i>d</i> -, <i>f</i> -елем.)	↗ нисша → средна ↘ висша (изкл. <i>f</i>-елем.)	$\overset{+2}{\text{MnO}}$ → основен $\overset{+3}{\text{Mn}_2\text{O}_3}$ → амфотерен $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$ → амфотерен $\overset{+6}{\text{MnO}_3}$ → киселинен $\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7}$ → киселинен	основен амфотерен амфотерен киселинен киселинен	5
Елемент със слабо изразен метален хим. характер (<i>p</i> -елем.)	↗ нисша ↘ висша	$\overset{+2}{\text{PbO}}$ → амфотерен $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$ → амфотерен	амфотерен	2
Елемент с ясно изразен неметален химичен характер (<i>p</i> -елем.)	↗ нисша ↘ висша	$\overset{+4}{\text{SO}_2}$ → киселинен $\overset{+6}{\text{SO}_3}$ → киселинен	киселинен	2

Схема 20. Зависимост между химичен характер на елемента, степента му на окисление и химичен характер на оксида

От схема 20 се вижда, че *f*-елементите не образуват киселинни оксиди. За елементите с променлива степен на окисление може да се предвиди броят на оксидите, които те образуват и химичната връзка в съответните оксиди. Установено е, че с повишаване степента на окисление на елемента, полярността на връзката му с кислорода намалява. Например в MnO връзката е йонна (крайна степен на полярност), а в Mn_2O_7 - ковалентна полярна.

3. В зависимост от химичния характер на оксида

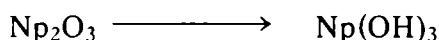
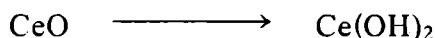
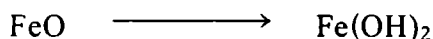
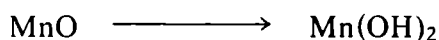
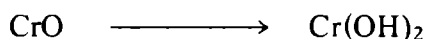
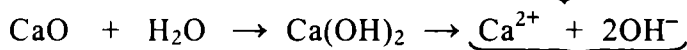
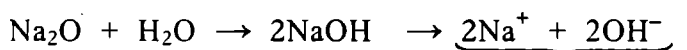
Химичният характер на оксида се определя от химичния характер на хидроксида или оксокиселината, които му съответстват.

В сила е следната зависимост:

Химичен характер на оксида	→	Химичен характер на хидроксида или оксокиселината
Основен оксид K_2O	→	Основен хидроксид KOH
Амфотерен оксид Al_2O_3	→	Амфотерен хидроксид $Al(OH)_3$
Киселинен оксид SO_3	→	Оксокиселина H_2SO_4
Неутрален оксид CO		—

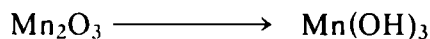
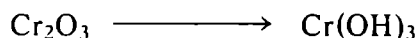
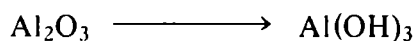
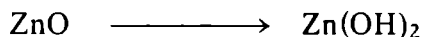
а) Основни оксиди

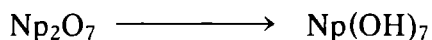
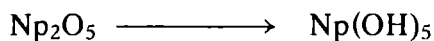
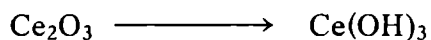
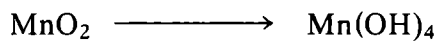
Оксиди, които образуват или на които съответстват основни хидроксида, се наричат основни оксиди. Такива са оксидите на *s*-елементите от I A и II A-групи, на *p*-, *d*- и *f*-елементите в нисшата им степен на окисление. В основните оксиди преобладава йонната химична връзка



б) Амфотерни оксиди

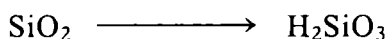
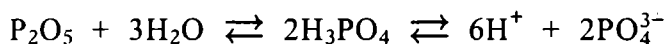
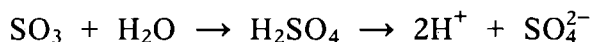
Оксиди, на които съответстват амфотерни хидроксида, се наричат амфотерни оксиди. Такива са оксидите на *p*-елементите в нисшите и междинни степени на окисление, на *d*-елементите в междинните степени на окисление и на *f*-елементите в междинните и висши степени на окисление. В амфотерните оксиди преобладава ковалентната химична връзка.



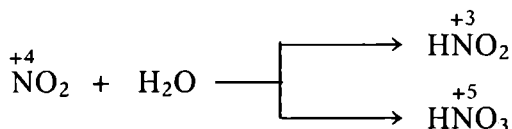


в) Киселинни оксиди

Оксиди, които образуват или на които съответстват оксокиселини, се наричат киселинни оксиди. Такива са оксидите на *p*-елементите с добре и ясно изразен неметален химичен характер във всичките им степени на окисление, на *d*-елементите във висшите им степени на окисление и на някои *p*-елементите с по-слабо изразен неметален или метален химичен характер също във висшата им степен на окисление.



Познати са киселинни оксиди, на които съответстват две киселини:



Обикновено каквато е степента на окисление на елемента в оксида, такава е и в съответната оксокиселина. От примерите се вижда, че NO_2 , който е киселинен оксид на две киселини, прави изключение.

г) Неутрални оксиди

Оксиди, на които не съответстват нито хидроксиди, нито оксокиселини, се наричат неутрални оксиди. В неутралните оксиди химичните връзки са ковалентни полярни. Неутрални оксиди са CO , N_2O , NO , H_2O .

При съчетаване на посочените признаци, химичен характер на елемента, степен на окисление, химичен характер на оксида и химични връзки в него, се очертава следната обобщена зависимост (схема 21).

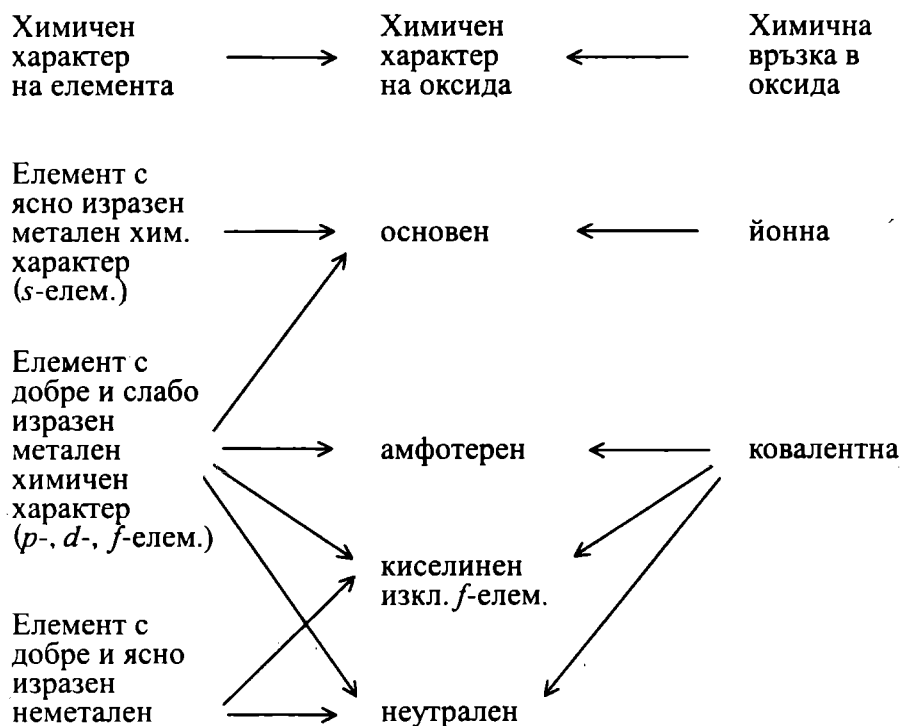
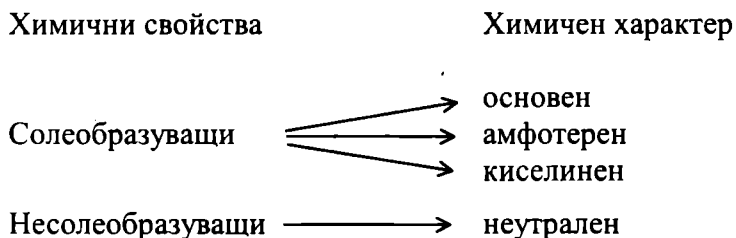


Схема 21. Зависимост между химичен характер на елемента и химична връзка в оксида

Оксидите с йонна химична връзка са с основен химичен характер. Оксидите с ковалентна химична връзка са амфотерни, киселинни или неутрални (схема 21).

4. В зависимост от химичните свойства на оксидите

Химичните свойства на оксидите се обуславят от техния химичен характер. Зависимостта е следната:



а) Солеобразуващи Na_2O , CaO , SO_2 , N_2O_5 , ZnO , Al_2O_3

Солеобразуващи са оксидите с основен, амфотерен и киселинен химичен характер.

б) Несолеобразуващи CO , N_2O , NO , H_2O

Несолеобразуващи са неутралните оксиди.

5. В зависимост от относителната молекулна маса

а) Нискомолекулни SO_2 , SO_3 , N_2O , Cl_2O_7

б) Високомолекулни SiO_2 , Al_2O_3 .

VI. Сравнително разглеждане

1. В малките периоди, с увеличаване на поредния номер на елемента и намаляване на атомния радиус, металният химичен характер намалява, а неметалният се засилва. В съответствие с това се изменя и химичният характер на оксидите - от основен, през амфотерен до киселинен.

III период	Na_2O , MgO	Al_2O_3	SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7
	основен	амфотерен	киселинен

2. В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елемента и увеличаване на атомния радиус, металният химичен характер на елементите се засилва, а неметалният отслабва. Следователно основният химичен характер на оксидите се засилва, а киселинният отслабва.

III А-група	B_2O_3	Al_2O_3 , Ga_2O_3	Tl_2O_3
	киселинен	амфотерен	основен

Същата зависимост отразена за I А и V А-групи:

I А-група			V А-група	
$\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH}$	Засилва се основният химичен характер ↓	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3$	Отслабва киселинният химичен характер ↓	
$\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH}$		$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$		
$\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH}$		$\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$		
$\text{Rb}_2\text{O} \rightarrow \text{RbOH}$		$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_5$ амфотерен нетраен		
$\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{CsOH}$		$\text{Bi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_5$ амфотерен нетраен		

3. Когато един химичен елемент образува няколко оксида, с увеличаване степента на окисление на елемента, основният химичен характер на оксидите намалява, а киселинният се засилва.

Увеличаване степента на окисление →		
⁺² CrO основен	⁺³ Cr ₂ O ₃ амфотерен	⁺⁶ CrO ₃ киселинен
⁺² MnO ₂ основен	⁺³ Mn ₂ O ₃ , ⁺⁴ MnO ₂ амфотерен	⁺⁶ MnO ₃ , ⁺⁷ Mn ₂ O ₇ киселинен
← Засилване на киселинния химичен характер		
← Засилване на основния химичен характер		

По диагонала В - At елементите са със слабо изразен метален или слабо изразен неметален химичен характер. В съответствие с това по диагонала В - At оксидите са с амфотерен химичен характер.

VII. Физични свойства

Свойствата на всички вещества се обуславят от техния състав и строеж.

При обикновени условия оксидите се срещат в трите агрегатни състояния.

Оксидите с йонна химична връзка са в твърдо агрегатно състояние, с йоннокристален строеж (CaO, MgO, Na₂O). Те се характеризират с висока температура на топене и кипене и с малка летливост.

Оксидите с ковалентна химична връзка са газове (SO₂, CO₂, N₂O), течни (H₂O, Mn₂O₇) или твърди (Al₂O₃, P₂O₅, SiO₂). Газообразните оксиди с полярни молекули образуват асоциати и лесно се втечняват. При течните оксиди междумолекулните сили на привличане са по големи.

Повечето алкални и алкалоземни оксиди са разтворими във вода. Много повече са неразтворимите оксиди (MgO, CuO, PbO, ...).

Цветът на оксидите е разнообразен: безцветен (SO₂, CO₂), бял (CaO, ZnO), червен (Fe₂O₃, Cu₂O), червенокафяв (NO₂), черен (CuO, FeO), жълт (PbO).

Някои оксиди проявяват специфични оптични, полупроводникови, магнитни и други свойства (виж употреба).

VIII. Химични свойства

A. Общи свойства на видовете оксиди

Общите свойства на видовете оксиди се обуславят от химичния им характер - основен, киселинен, амфотерен. Взаимодействията протичат без промяна в степента на окисление.

1. Общи свойства на основните оксиди (схема 22)

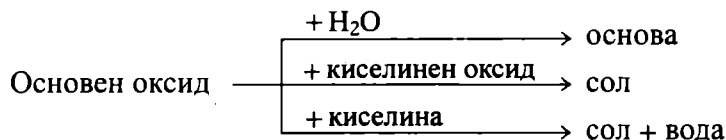
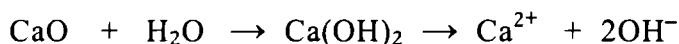


Схема 22. Характерни взаимодействия на основните оксиди

Каквато е степента на окисление на метала в оксида, такава е и в съответния хидроксид (основа) и в съответната сол.

а) Взаимодействие с вода

Основни оксиди, които са разтворими във вода, могат да взаимодействат с нея, при което образуват основни хидроксиди (виж основни оксиди).

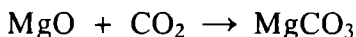
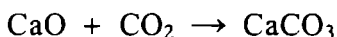


Причината за взаимодействието е нестабилността на аниона O^{2-} , който взаимодейства с вода до образуване на хидроксиден анион (OH^-).

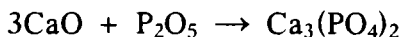
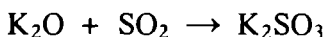
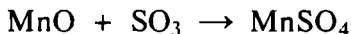


б) Взаимодействие с киселинни оксиди

При тези реакции продуктът е само един - сол на съответната киселина.

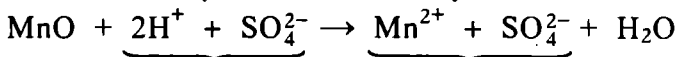
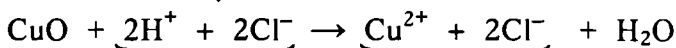
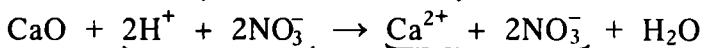
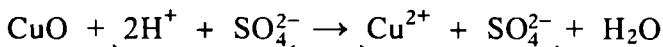


Взаимодействието на основни оксиди с CO_2 се нарича карбонизиране.



в) Отнасяне към киселини

При тези взаимодействия се получава сол на съответната киселина и вода.



2. Общи свойства на киселинните оксиди (схема 23)

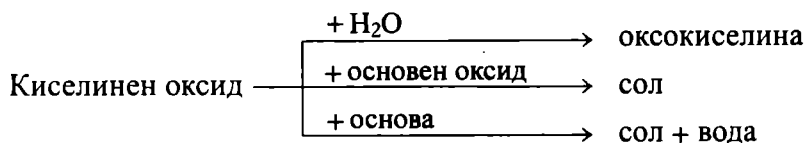
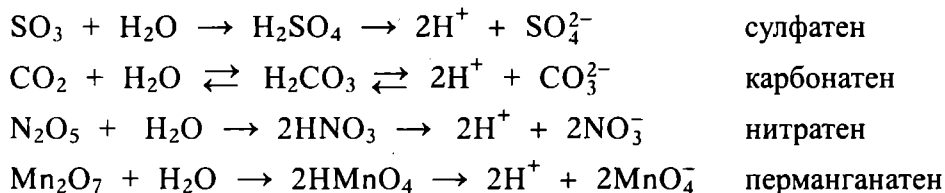


Схема 23. Характерни взаимодействия на киселинните оксиди

Каквато е степента на окисление на неметала в оксида, такава е и в съответната оксокиселина и сол (изключение NO₂ и др.)

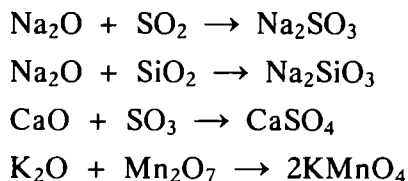
а) Взаимодействие с вода

Разтворимите във вода оксиди взаимодействат с нея и образуват оксокиселини (виж киселинни оксиди).



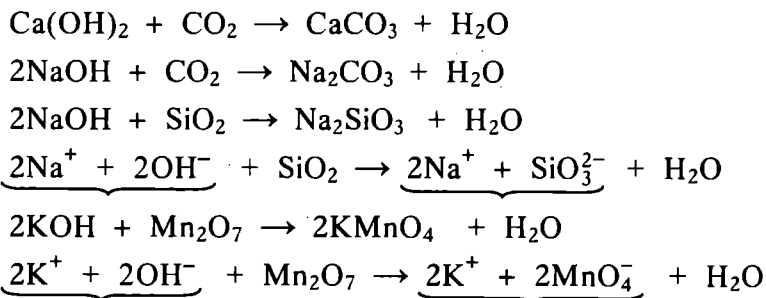
б) Отнасяне към основни оксиди

Към посочените примери (виж 1 б) може да се дадат и следните:



в) Взаимодействие с основи

И тук продуктите на взаимодействията са сол и вода.



3. Общи свойства на амфотерните оксиди

Амфотерните оксиди взаимодействат както с киселинни оксиди и киселини със силно изразен киселинен химичен характер, така и с основни оксиди и основи със силно изразен основен химичен характер. В това се изразява тяхната амфотерност, двойственост (схема 24).

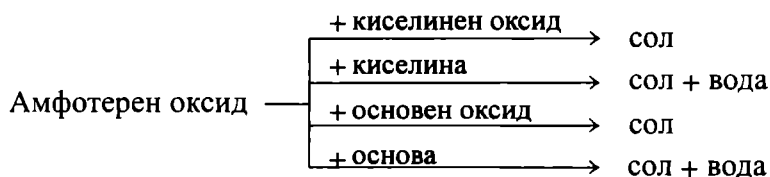
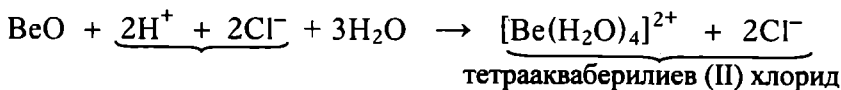
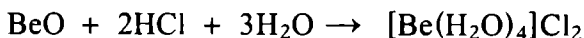
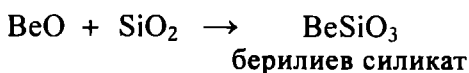
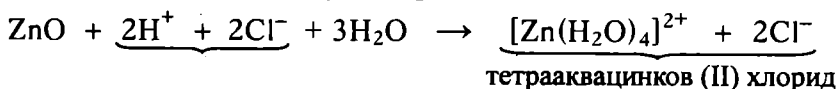
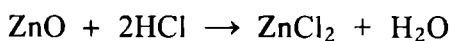
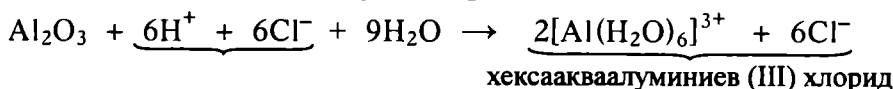
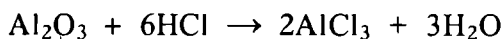
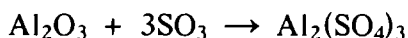
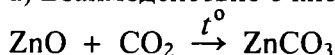


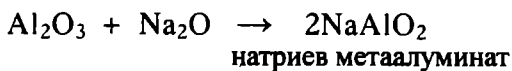
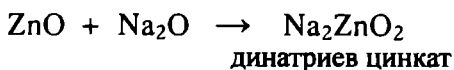
Схема 24. Характерни отнасяния на амфотерните оксиди

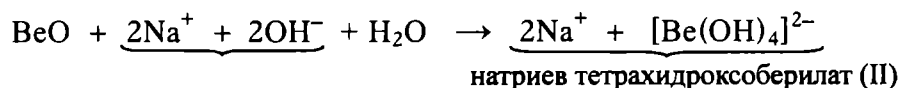
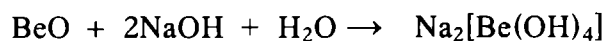
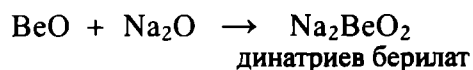
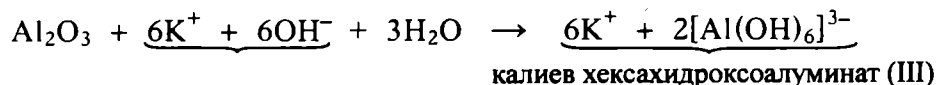
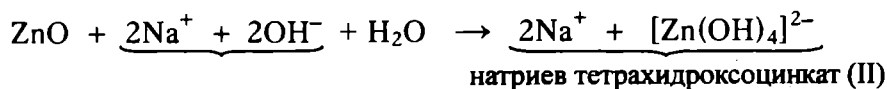
В получения продукт металът проявява същата степен на окисление каквато е и в оксида.

а) Взаимодействие с киселинни оксиди и киселини



б) Взаимодействие с основни оксиди и основи





Всички процеси, които отразяват общите свойства на видовете оксиди, протичат без промяна в степента на окисление на елемента, свързан с кислорода.

Общите свойства на видовете оксиди изразяват възможността им да образуват соли. Затова основните, киселинните и амфотерните оксиди се наричат солеобразуващи. По това те се различават от неутралните оксиди.

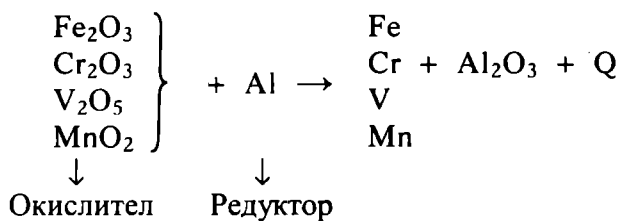
4. Неутрални оксиди

Неутралните оксиди си приличат по това, че те не взаимодействат с вода или на тях не им съответстват хидроксили или оксокиселини. Те не притежават нито едно от посочените по-горе свойства на солеобразуващите оксиди, затова неутралните оксиди се наричат несолеобразуващи.

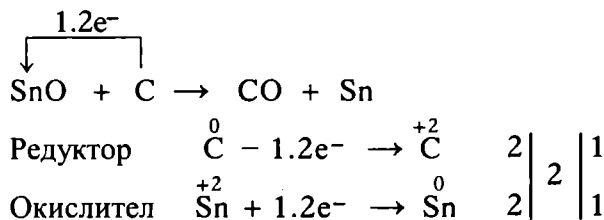
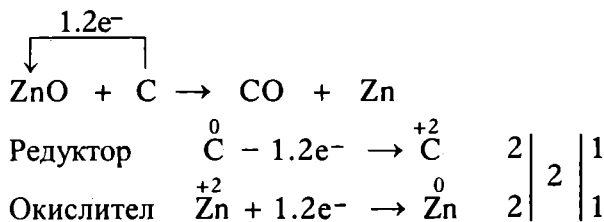
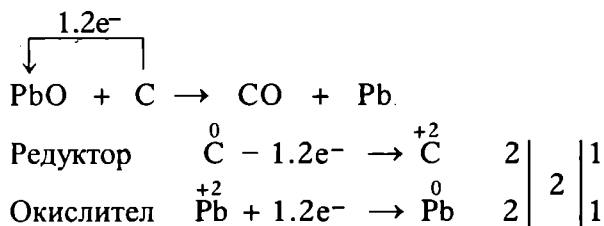
Б. Специфични свойства на оксидите

Оксидите участват и в окислително-редукционни процеси, които протичат с промяна в степента на окисление на елемента, свързан с кислорода. Това са така наречените специфични свойства на оксидите. Въз основа на тях те намират широко приложение в бита, техниката, промишлеността. Например:

1. Алюминотермия - метод за получаване на високотопими метали от техни оксиди

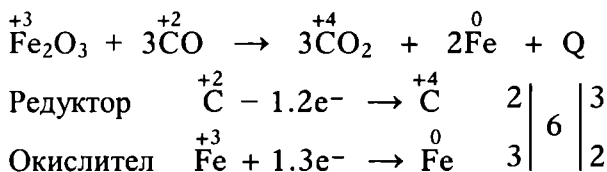


2. Пирометалургичен метод за получаване на редица метали

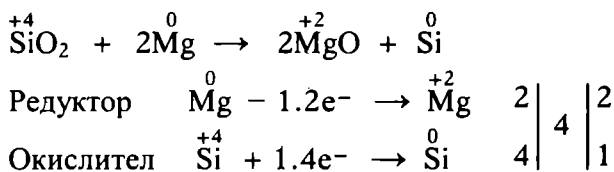
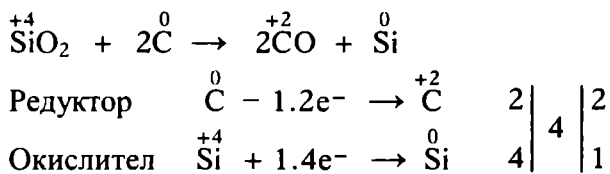


3. Электролиза на стопилка от Al_2O_3 . Получава се алуминий.

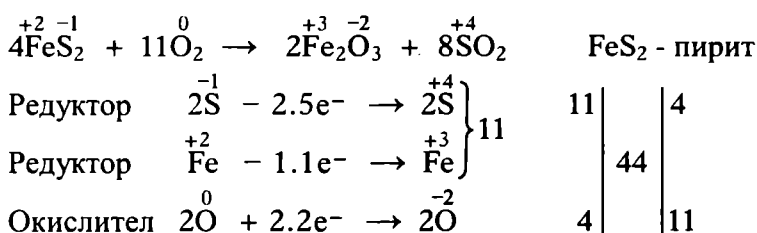
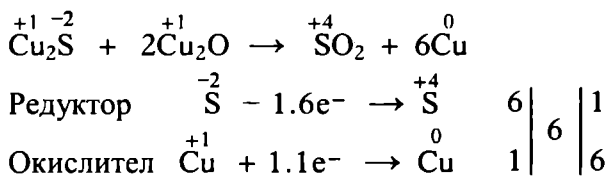
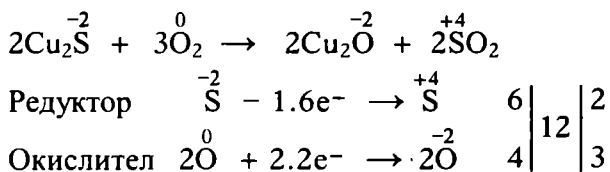
4. Металургичен метод за получаване на метали (Fe). Използва се силната редукционна способност на CO.



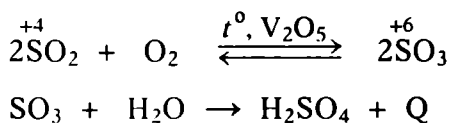
5. Редукция на оксиди за получаване на неметали



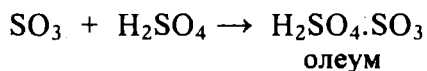
6. "Пържено" на руди - технологична обработка предимно на сулфидни руди при висока температура с кислород. Получават се метали и пържилен газ (SO_2)



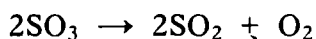
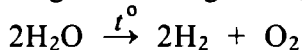
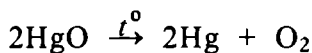
7. Контактен метод за получаване на H_2SO_4 . Базира се на редокси-процес - каталитично окисление на SO_2 до SO_3 и взаимодействие на SO_3 с водата.



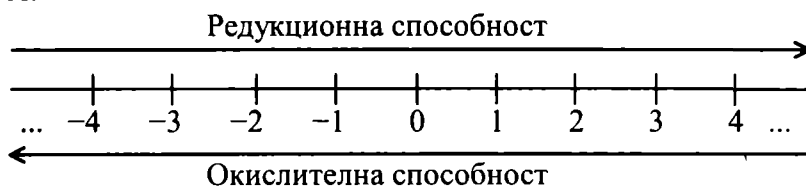
Този процес е силно екзотермичен, затова в промишлени условия SO_3 се разтваря в разредена H_2SO_4 до получаване на олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ т.е.



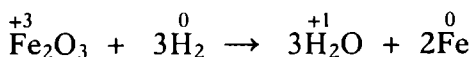
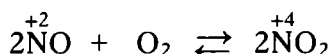
8. Разлагане на оксиди



Изложените до тук специфични свойства на оксидите са редоксипроцеси, а основният извод за всички редоксипроцеси е: **Когато елемент променя степента си на окисление от нисша към висша, той проявява редукиционна способност, а от висша към нисша - окислителна способност.**



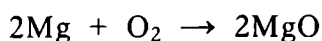
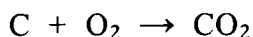
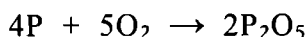
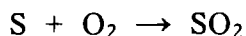
Например:



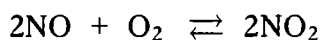
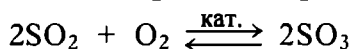
IX. Получаване

1. Някои оксиди се срещат в свободно състояние. Добиването им се свежда само до отстраняване на придружаващите ги примеси.

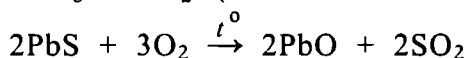
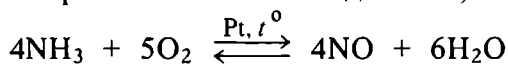
2. Чрез непосредствено окисляване на съответното просто вещество.



3. Чрез окисление и редуция на оксиди

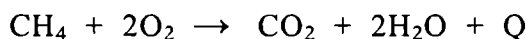


4. Чрез окисление на съединения, в които участва същият елемент

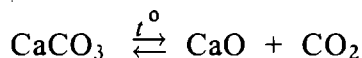
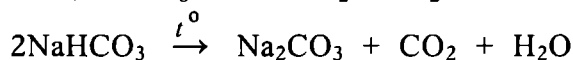
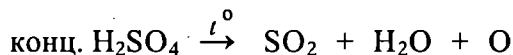


Този процес се нарича пържене на рудата. Извършва се в производствени условия, в присъствие на кислород и висока температура.

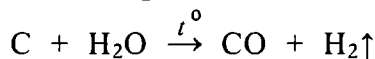
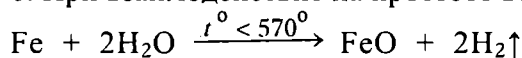
Всички органични вещества горят до CO_2 и H_2O . Например:



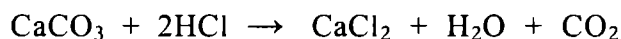
5. Термично разлагане на хидроксиди, оксокиселини и соли



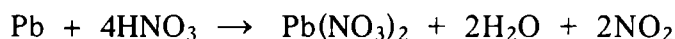
6. При взаимодействие на простото вещество с вода



7. При взаимодействие на сол на по-слаба киселина с по-силна киселина



8. При взаимодействие на метал с концентрирана киселина

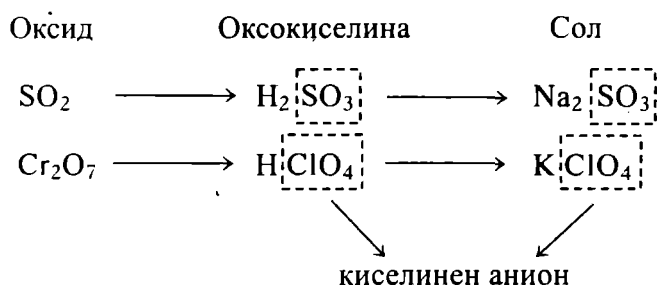


Х. Употреба

Оксидите Al_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 и др. се използват като катализатори. Други са минерални бои. Pb_3O_4 (минимум) е червено-кафява боя и предпазва железните повърхности от ръждясване. ZnO (цинквейс), Fe_2O_3 (охра), Cr_2O_3 (хромово зелено). Cu_2O се използва за производство на боя за кораби. Поради това, че е отровен, малките морски животни не се полепват по корабите, боядисани с него. ZnO има антисептично действие и се използва за приготвяне на мехлеми против някои кожни заболявания.

Внимание!

Всеки киселинен оксид образува сол с киселинния анион на киселината, която му съответства.



ХИДРОКСИДИ

I. Определение

Хидроксидите може да се разглеждат като получени при взаимодействие на основен или амфотерен оксид и вода или съответстват на основен или амфотерен оксид. Те са основен клас неорганични съединения.

В последните години хидроксидите се дефинират като химични съединения, които съдържат отрицателни хидроксидни йони (OH^-). Това определение е коректно само за хидроксидите на алкалните и алкалоземните метали. Хидроксидите на някои *p*- и *d*-елементи, които са с ковалентна химична връзка и молекулен строеж не съдържат хидроксидни йони.

Според теорията за електролитната дисоциация хидроксидите са съединения, които във воден разтвор се дисоциират до метални или амониеви катиони и хидроксидни аниони.

II. Наименование

Наименованието на хидроксидите се образува от наименованието на съответния химичен елемент и думата хидроксид, пред която се поставя представката **ди**, **три** и т.н. в зависимост от броя на хидроксидните йони (хидроксилните групи).

NaOH
натриев хидроксид

$\text{Al}(\text{OH})_3$
алуминиев трихидроксид

Употребява се и думата основа когато хидроксидите са на алкалните и алкалоземните метали.

KOH
калиева основа

$\text{Ca}(\text{OH})_2$
калциева основа

III. Състав и строеж

Строежът на хидроксидите също се обуславя от техния състав. Определящ е химичният характер на елемента *E*, неговата електроотрицателност и степента на окисление, в която той се намира в дадения хидроксид EOH , $\text{E}(\text{OH})_2$ и т.н.

s-елементите образуват само основни хидроксиди. Основни хидроксиди образуват още *p*-, *d*- и *f*-елементите със слабо изразен метален, неметален или двойствен химичен характер, т.е. хидроксиди, в които елементът *E* е в нисшата си степен на окисление.

Амфотерни хидроксиди съответстват на *d*- и *f*-елементи в междинната им степен на окисление и на някои *p*-елементи със слабо изразен метален, слабо изразен неметален или двойствен химичен характер. Амфо-

терни хидроксиди образуват и *f*-елементите във висшата си степен на окисление.

Съставът и химичният характер на някои хидроксиди е отразен в таблица 26.

Химични елементи	Характер на хидроксидите						
	Степен на окисление на елементите						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>s</i> -елементи: натрий Na	NaOH основен	-	-	-	-	-	-
калций Ca	-	Ca(OH) ₂ основен	-	-	-	-	-
<i>p</i> -елементи: алуминий Al	-	-	Al(OH) ₃ амфотерен	-	-	-	-
олово Pb	-	Pb(OH) ₂ амфотерен	-	-	-	-	-
талий Tl	TlOH основен	-	Tl(OH) ₃ основен	-	-	-	-
<i>d</i> -елементи: манган Mn	-	Mn(OH) ₂ основен	Mn(OH) ₃ амфотерен	Mn(OH) ₄ амфотерен	-	-	-
хром Cr	-	Cr(OH) ₂ основен	Cr(OH) ₃ амфотерен	-	-	-	-
<i>f</i> -елементи: церий Ce	-	Ce(OH) ₂ основен	Ce(OH) ₃ амфотерен	-	-	-	-
нептуний Np	-	-	Np(OH) ₃ основен	Np(OH) ₄ амфотерен	Np(OH) ₅ амфотерен	Np(OH) ₆ амфотерен H ₂ NpO ₄	Np(OH) ₇ амфотерен H ₃ NpO ₅

Таблица. 26. Химичен характер на хидроксида в зависимост от степента на окисление на елемента

Химичният характер на хидроксида се обуславя от вида и полярността на връзките в него. Определящи химични връзки са две: E – O и O – H. Химичната връзка $\ddot{O}^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ е ковалентна полярна, защото $\chi(O) > \chi(H)$, но тя е незначително поляризирана поради отрицателния заряд при кислорода от (–OH). Връзката E – O може да бъде йонна или ковалентна полярна с различна степен на йонност. Това се обуславя от химичния характер на елемента и неговата електроотрицателност (χ).

Коя от двете химични връзки е по-полярна се определя от разликата в електроотрицателността.

$$\chi(O) - \chi(E) > \chi(O) - \chi(H)$$

Колкото тази разлика е по-голяма, толкова химичната връзка E – O е по-полярна до йонна (крайна степен на полярност). Полярността на тази

връзка зависи и от степента на окисление на съответния елемент. С увеличаване степента на окисление тя преминава от йонна в ковалентна полярна.

Следователно между химичния характер на елемента Е, полярността на връзката и химичния характер на хидроксида съществува следната зависимост (схема 25):

Химичен характер на елемента Е	Разлика в електроотрицателността	Природа на химичната връзка	Химичен характер на хидроксида
Елемент със силно изразен метален хим. характер (<i>s</i> -елем.)	$\chi(O) - \chi(E) \gg \chi(O) - \chi(H)$	йонна	основен
Елемент със слабо изразен метален, двойствен или неметален хим. характер (<i>p</i> -, <i>d</i> -, <i>f</i> -елем.)	$\chi(O) - \chi(E) > \chi(O) - \chi(H)$ по малка разлика	йонна с известна степен на ковалентност	основен
	$\chi(O) - \chi(E) \approx \chi(O) - \chi(H)$ незначителна разлика	ковалентна слабо полярна	амфотерен

Схема. 25. Зависимост между химичен характер на хидроксида, химичната връзка в него и електроотрицателността на елемента

Основните хидроксида на *s*-елементите са с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж. С голяма степен на йонност са основните хидроксида на *p*-, *d*- и *f*-елементите в нисшата им степен на окисление.

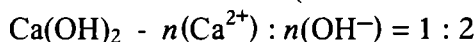
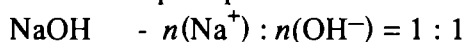
Амфотерните хидроксида са с молекулен строеж и ковалентна полярна химична връзка. Такива са хидроксидите на *p*-, *d*- и *f*-елементите в междинната им степен на окисление, на някои *p*-елементи и на всички *f*-елементи във висшата им степен на окисление. Тъй като амфотерните хидроксида са съединения с молекулен строеж, те не съдържат хидроксидни йони.

Съединенията с молекулен строеж, в това число и амфотерните хидроксида, се изразяват с молекулни с структурни формули. Например:



Хидроксидите с йонен строеж (както всички йонни съединения) се изразяват само с емпирични формули. Например: NaOH, Ca(OH)₂ и т.н.

Емпиричните формули показват моларното отношение между видовете йони. Например:

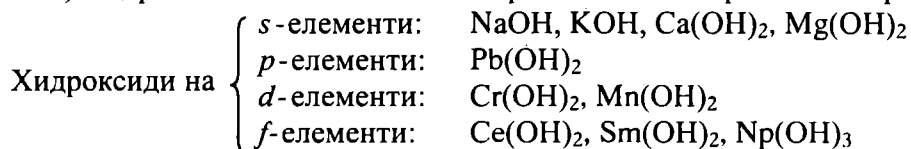


IV. Класификация

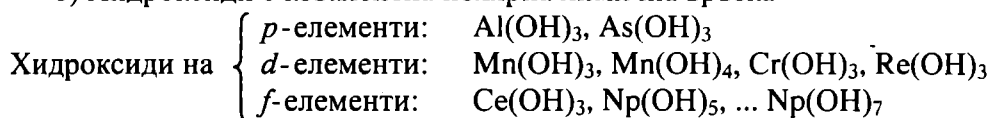
1. В зависимост от химичната връзка Me – OH

Природата на химичната връзка Me – OH се определя от химичния характер на елемента, свързан с кислорода и степента му на окисление. В зависимост от тази химична връзка хидроксидите биват два вида:

а) Хидроксиди с йонна химична връзка и йонно-кристален строеж



б) Хидроксиди с ковалентна полярна химична връзка



2. В зависимост от химичния характер на елемента, чийто хидроксид е и степента на окисление на елемента в хидроксида (схема 26)

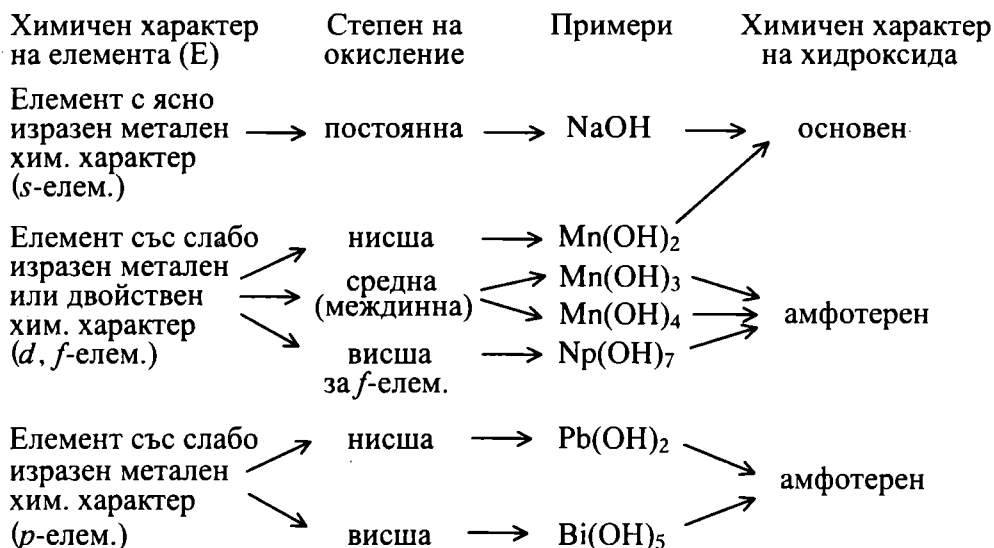


Схема 26. Зависимост между химичен характер на елемента, степента му на окисление и химичен характер на хидроксида

3. В зависимост от химичния характер на хидроксида

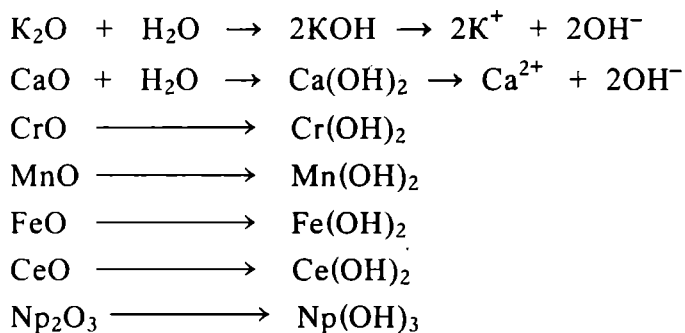
Химичният характер на хидроксида се обуславя от химичния характер на оксида, който му съответства.

В сила е следната зависимост:

Химичен характер на оксида	→	Химичен характер на хидроксида
основен оксид CaO	→	основен хидроксид Ca(OH) ₂
амфотерен оксид Al ₂ O ₃	→	амфотерен хидроксид Al(OH) ₃

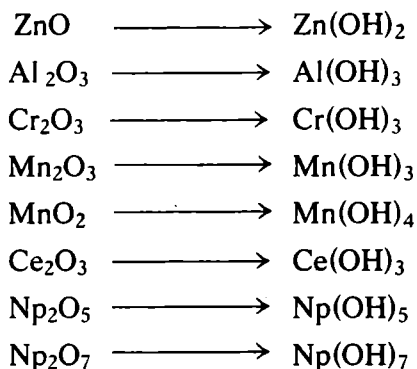
а) Основни хидроксиди

Основните хидроксиди са химични съединения, които може да се разглеждат като получени от основен оксид и вода или на които съответства основен оксид. Такива са хидроксидите на *s*-елементите от I A и II A-групи, на някои *p*-елементи, както и на *d* и *f*-елементите в нисшата си степен на окисление. В основните хидроксиди преобладава йонната химична връзка.



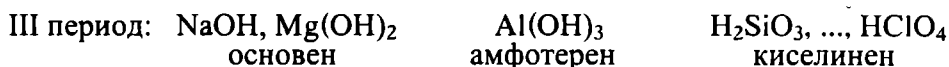
б) Амфотерни хидроксиди

Амфотерните хидроксиди са химични съединения, на които съответстват амфотерни оксиди. Тъй като повечето амфотерни оксиди са неразтворими във вода, по-правилно е определението "съответстват...". Такива са хидроксидите на някои *p*-елементи в нисшите и междинните степени на окисление, на *d*-елементите в междинните степени на окисление и на *f*-елементите в междинните и висшите степени на окисление. В амфотерните хидроксиди връзката Me – OH е ковалентна полярна с различна степен на полярност.

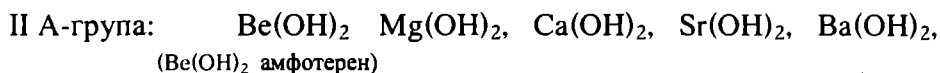


V. Сравнително разглеждане

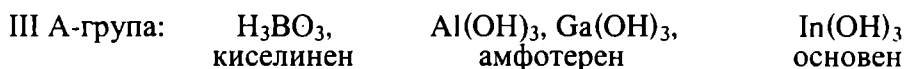
1. В малките периоди, с увеличаване на поредния номер на елемента, атомният радиус намалява, а електроотрицателността му се увеличава. Следователно металният химичен характер отслабва. В съответствие с това основният химичен характер на хидроксида отслабва и преминава в амфотерен.



2. В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елемента атомният радиус се увеличава, електроотрицателността на елемента намалява. Следователно металният химичен характер се засилва. В съответствие с това основният химичен характер на хидроксидите се засилва. Тази зависимост е ясно подчертана при *s*-елементите от I А и II А-групи. При *p*-елементите от главните групи (III-V) закономерността е същата, но на първите представители от тези групи съответстват оксокиселини.



Основният химичен характер се засилва $\longrightarrow$



3. По диагонала В-Аг елементите са със слабо изразен метален или слабо изразен неметален химичен характер. В съответствие с това по диагонала В-Аг хидроксидите са с амфотерен химичен характер.

4. Когато един химичен елемент образува няколко хидроксида, с увеличаване степента на окисление на елемента, основният химичен характер на хидроксидите намалява, минава през амфотерен.

Повишаване степента на окисление на Mn					
+2	+3	+4	+4	+6	+7
Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₃	H ₂ MnO ₄	HMnO ₄
основен		амфотерен		киселинен	
Изменение на химичния характер на съединенията					

VI. Физични свойства

Свойствата на хидроксидите също се обуславят от техния състав и строеж.

Основните хидроксиди са с йонно-кристален строеж, твърдо агрегатно състояние и високи температури на топене.

Амфотерните хидроксиди са с молекулен строеж, твърдо агрегатно състояние и с по-ниски температури на топене.

По-голяма част от хидроксидите са неразтворими във вода. Изключение правят хидроксидите на алкалните и алкалоземните елементи.

Алкалните хидроксиди са много добре разтворими, а алкалоземните - умерено разтворими във вода.

Цветът на хидроксидите е различен. Те са безцветни: NaOH, Al(OH)₃, Mg(OH)₂ или характерно оцветени: Cu(OH)₂ - син, Ni(OH)₂ - зелен, Fe(OH)₂ - бял, който на въздуха бързо преминава в бледозелен, Fe(OH)₃ - червено-кафяв, Cr(OH)₂ - жълт и др.

Обикновено цветът на хидроксида се дължи на хидратирания метален катион.

Сребърният, медният и цинковият хидроксиди са разтворими в амоняк и образуват следните комплекси: [Ag(NH₃)₂]OH, [Cu(NH₃)₄](OH)₂, [Zn(NH₃)₄](OH)₂.

VII. Химични свойства

A. Общи химични свойства на видовете хидроксиди

1. Електролитна дисоциация

Основно химично свойство на хидроксидите е електролитната им дисоциация във воден разтвор т.е., разпадането им до йони под действие на полярните водни молекули.

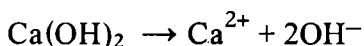
Процесът на електролитна дисоциация може да се разглежда в два аспекта: 1. Качествен аспект (вид на йоните по заряд и състав); 2. Количествен аспект (степен на дисоциация и валентност).

Тъй като степента на полярност на връзките E – O и O – H е различна (посочените по-горе фактори), то процесът на електролитна дисоциация може да протече по различен начин (схема 27).

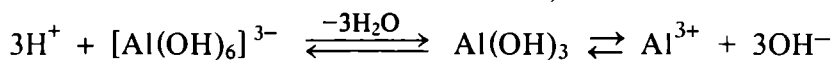
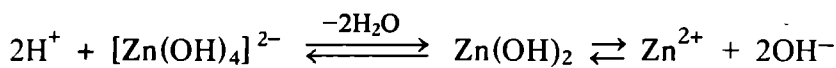
Химичен характер на хидроксида		Електролитна дисоциация		Видове електролити
основен	$\longleftrightarrow$	$\text{ЕОН} \rightarrow \text{Е}^+ + \text{ОН}^-$	$\longleftrightarrow$	основа
амфотерен	$\longrightarrow$	$\text{ЕОН} \rightleftharpoons \text{ЕО}^- + \text{Н}^+$	$\longleftrightarrow$	киселина

Схема. 27. Електролитна дисоциация на основен и амфотерен хидроксид

Според теорията на Арениус, видът на йоните в разтвора, определя електролитите като киселини, основи и соли. **При електролитната дисоциация във воден разтвор и в стопилки основите дават метални катиони и хидроксидни аниони.**



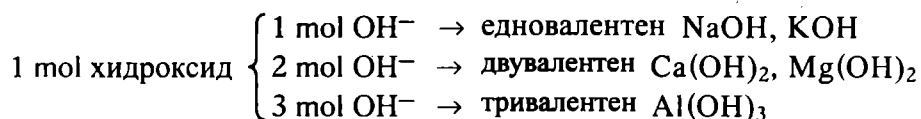
Амфотерните хидроксиди, в зависимост от това как се дисоциират, могат да се проявяват и като киселини и като основи.



Дисоциацията на цинковия хидроксид може да се изрази и с уравнението:



Броят на моловете хидроксидни аниони ОН^- , които се получават при дисоциацията на 1 mol хидроксид, определя неговата валентност.



Качествената характеристика на електролитната дисоциация се свързва и със степента, в която тя протича - α (количествена характеристика). Свързвайки степента на електролитната дисоциация α с полярността на химичните връзки в хидроксида и с неговия химичен характер, се стига до зависимостите: (схема 28).

Алкалните хидроксиди са със силно изразен основен химичен характер. За тях α има максимална стойност. Те са силни електролити. Наричат се основи. Такива са и хидроксидите на алкалоземните метали. Например калциевата основа Ca(OH)_2 е малко разтворима във вода, но е силен електролит. Разтворената Ca(OH)_2 е дисоциирана (голяма стойност на α).

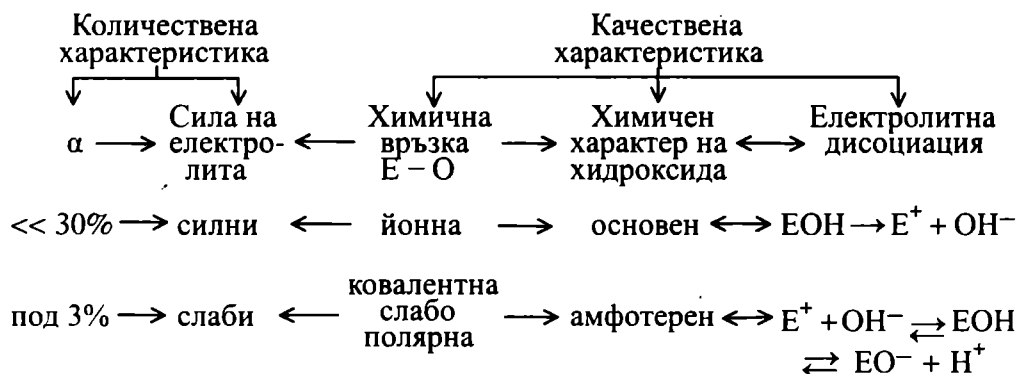


Схема. 28. Връзка между количествените и качествените характеристики на хидроксида

2.Общи свойства на основните хидроксида

От електролитната дисоциация се вижда, че водните разтвори на хидроксидите съдържат хидроксидни аниони, които обуславят общите им свойства - взаимодействие с киселинни оксиди и оксокиселини (схема 29).

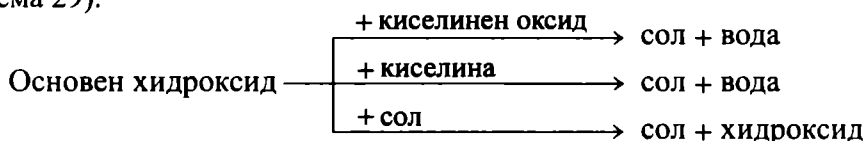
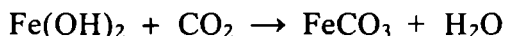
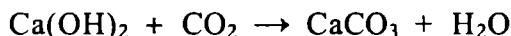
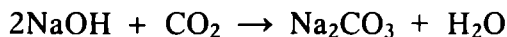
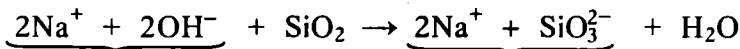
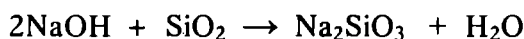
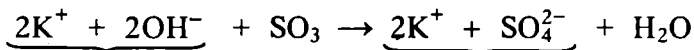
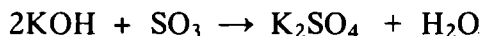


Схема 29. Характерни отношения на основните хидроксида

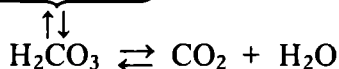
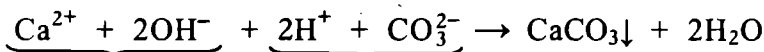
а) Взаимодействие с киселинни оксиди

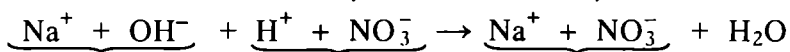
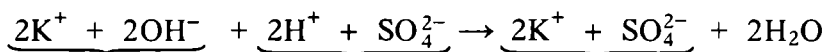


Процесите са известни като карбонизиране



б) Взаимодействие с киселини



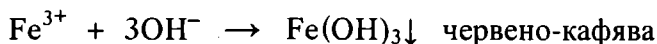
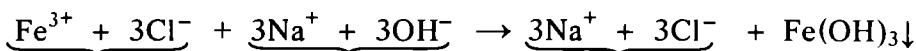
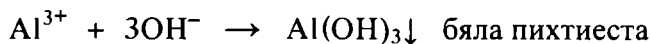
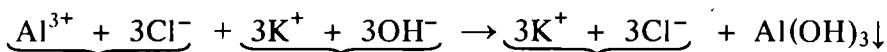
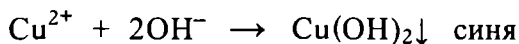
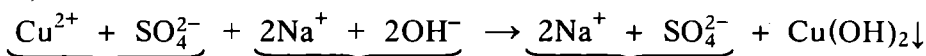


Взаимодействието с киселини е йонообменен процес. Протича без промяна в степента на окисление и протича докрай, защото се получава слаб електролит (H_2O). Същността на процеса се изразява със съкратено йонно уравнение.



Процесът е неутрализация, защото взаимодействат H^+ и OH^- , и се получава слабият електролит вода.

в) Взаимодействие със соли на по-слаби основи



Процесите също са йонообменни и практически протичат докрай, защото един от продуктите е утайка.



Реагиращите вещества може (желателно е) да бъдат в твърдо агрегатно състояние (виж NH_4Cl).

3.Общи свойства на амфотерните хидроксиди (схема 30)

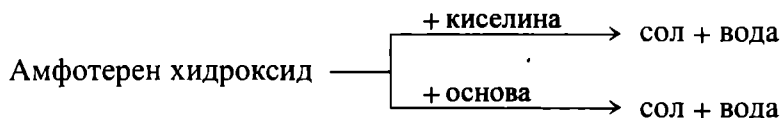
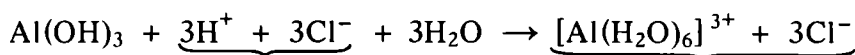
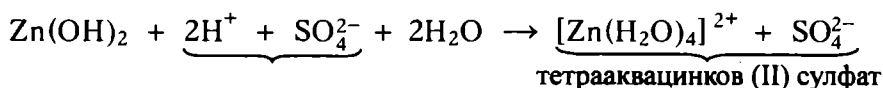


Схема 30. Характерни взаимодействия на амфотерните хидроксиди

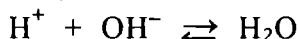
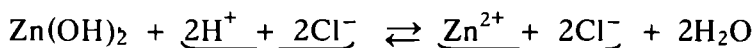
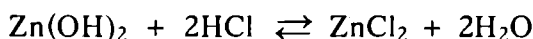
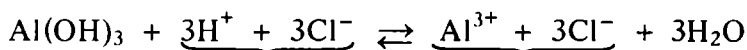
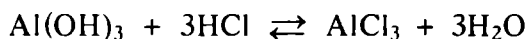
а) Взаимодействие със силни киселини



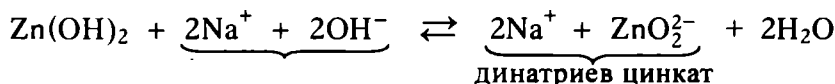
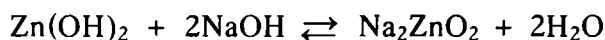
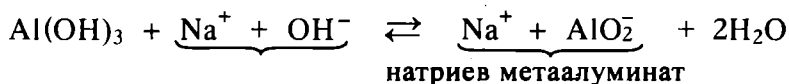
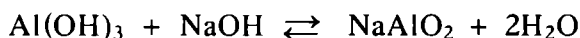
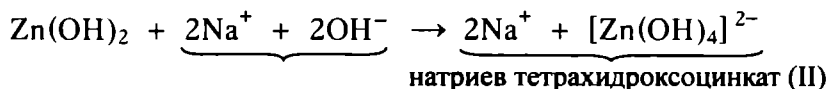
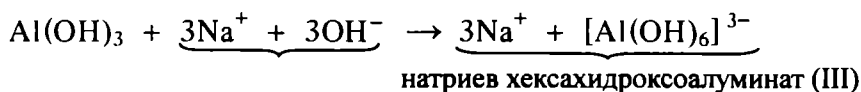
хексаакваалуминиев (III) хлорид



Процесите може да се изразят и по следния начин:

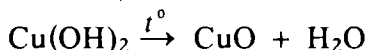
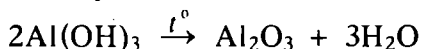


б) Взаимодействие със силни основи



4. Разлагане при загряване

При висока температура хидроксидите на *p*-, *d*- и *f*-елементите се разлагат. Получават се съответните оксиди и вода.

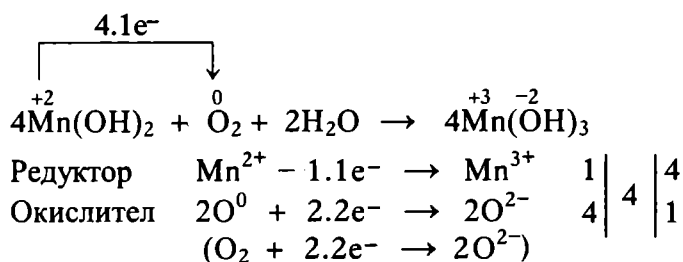
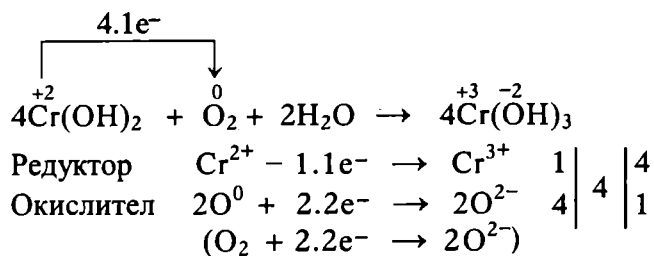
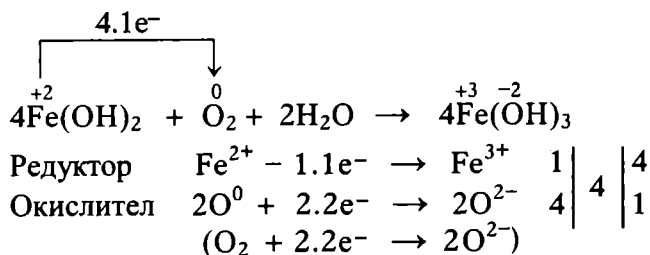


Разгледаните взаимодействия протичат без промяна в степента на окисление. Оксидите са анхидриди на тези хидроксиди.

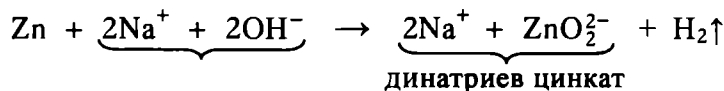
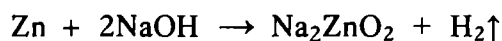
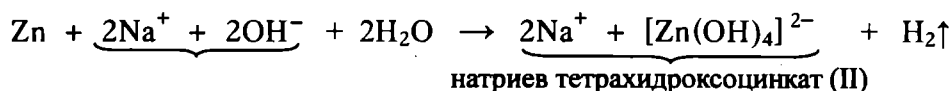
Б. Специфични свойства на хидроксидите

Хидроксидите участват в окислително-редукционни процеси, свързани с промяна в степента на окисление на съответния елемент.

а) Окисление на хидроксидите



б) Взаимодействие с метали, които проявяват двойствен химичен характер



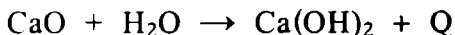
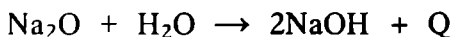
в) Взаимодействие с неметали



VIII. Получаване

Съществуват три основни метода за получаване на хидроксиди

1. При взаимодействие на разтворими оксиди с вода

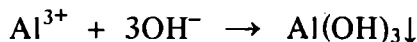
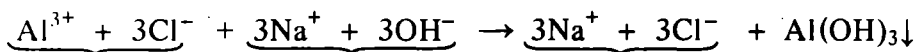
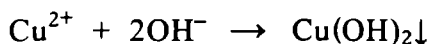
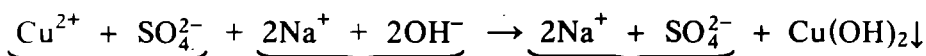


По този метод се получават само хидроксиди на s-елементите, чиито оксиди са с йоннокристален строеж. Оксидният анион (O^{2-}), съдържащ се в оксида, е нестабилен във водна среда. С водата той образува хидроксиден анион.



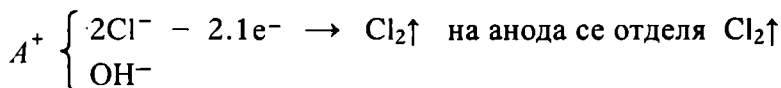
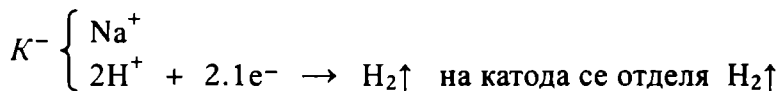
2. При взаимодействие с основи

По този начин се получават предимно неразтворимите във вода хидроксиди, от разтворими във вода техни соли. Солите взаимодействат с по-силни хидроксиди.



3. Електролиза на водни разтвори на соли

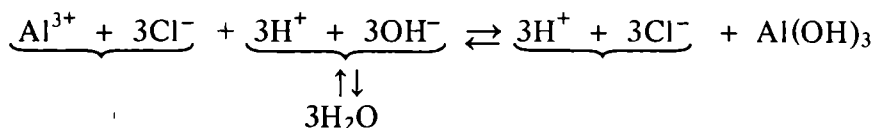
При хлоралкалната електролиза на концентриран разтвор на NaCl се получава NaOH. Редоксипроцесите, протичащи на катода (K^-) и на анода (A^+) са в съответствие с реда на относителната активност.



В разтвора остават Na^+ и OH^- , които дават NaOH.

По този начин се получава цезиева основа CsOH и някои алкалоземни основи Ca(OH)_2 . Процесите са аналогични.

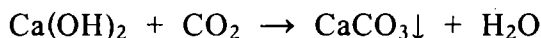
4. Неразтворимите хидроксиди може да се получат и при хидролизни процеси, но те нямат промишлено значение.



IX. Употреба

Най-достъпни, най-евтини и най-широко използвани в практиката са NaOH и Ca(OH)₂. Натриевата основа е един от най-популярните реактиви в химичните лаборатории. Използва се в огромни количества в химическата промишленост при производство на изкуствени химични влакна и багрила, на сапун и перилни препарати, на хартия и лекарства, в нефтопреработването.

Бистрият разтвор на Ca(OH)₂ (гасена вар) се нарича варно мляко и се използва като реактив за откриване на CO₂:



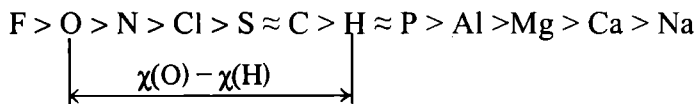
Разтворът помътнява от образувания CaCO₃ - бяла утайка.

Утайката от Al(OH)₃ е със силно развита повърхност и върху нея може да се задържат (адсорбират) молекули на разтворени вещества. Адсорбционните му способности се използват за пречистване на мътни води (избистряне на виното).

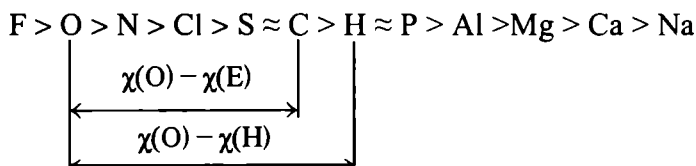
За откриване на белтък се използват цветни реакции с участието на хидроксиди. Такава е биуретовата реакция - алкален разтвор на белтък и CuSO₄ - синьо-виолетово до червено-виолетово оцветяване.

Внимание!

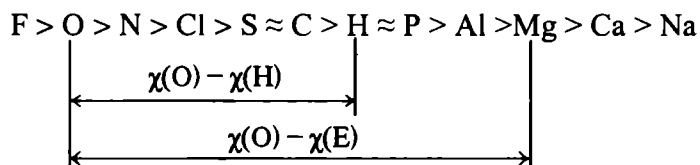
1. Връзката O – H е характерна и за оксокиселините, и за хидроксидите. Полярността ѝ се определя от разликата $\chi(\text{O}) - \chi(\text{H})$. Виж реда на електроотрицателността (интервала).



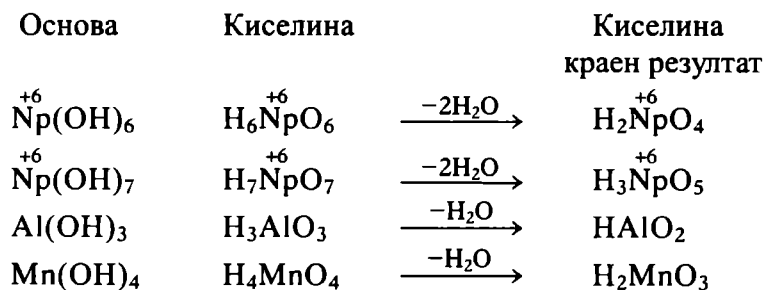
2. В оксокиселините разликата $\chi(\text{O}) - \chi(\text{H})$ винаги е по-голяма от разликата $\chi(\text{O}) - \chi(\text{E})$. Тук E е елемент с неметален химичен характер.



3. В хидроксидите разликата $\chi(O) - \chi(H)$ винаги е по-малка от разликата $\chi(O) - \chi(E)$. Елементът Е е с метален химичен характер.



4. Амфотерният хидроксид се записва с формула и като основа, и като киселина. Обикновено крайният резултат се получава чрез обезводняване на хидроксида. Например:

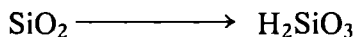
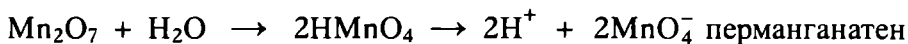
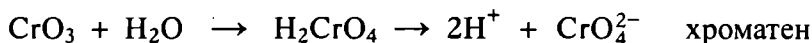
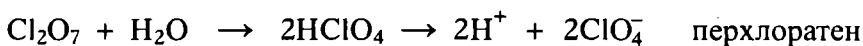
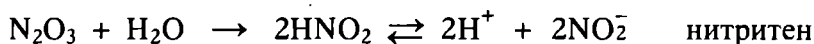
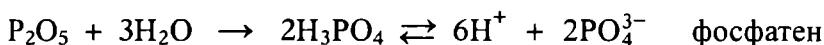
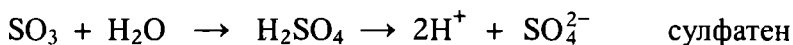
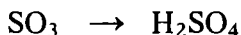


ОКСОКИСЕЛИНИ

I. Определение

Оксокиселините може да се разглеждат като химични съединения получени при взаимодействие на киселинен оксид и вода или съответстват на киселинен оксид. Те са основен клас неорганични съединения. В сила е зависимостта:

Киселинен оксид $\rightarrow$ Оксокиселина

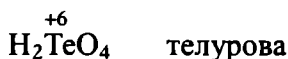
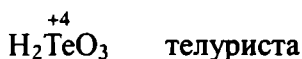
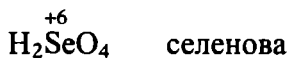
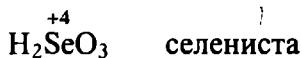


От гледище на теорията за електролитната дисоциация оксокиселините са съединения, които във воден разтвор се дисоциират до водородни катиони и киселинни аниони.

За разлика от безкислородните киселини (хлороводородна или солна (HCl), бромоводородна (HBr), сероводородна (H₂S) и др.) оксокиселините са кислородсъдържащи.

II. Наименование

Наименованието на дадена оксокиселина зависи от степента на окисление на елемента, чиято киселина е. Ако за химичния елемент са характерни две оксокиселини, наименованието на тази, в която той е във висшата си степен на окисление (с по-голям брой кислородни атоми), е с окончание "на", "ова", "ева", "ена", а в по-нисшата (с по-малък брой кислородни атоми) - с окончание "иста".

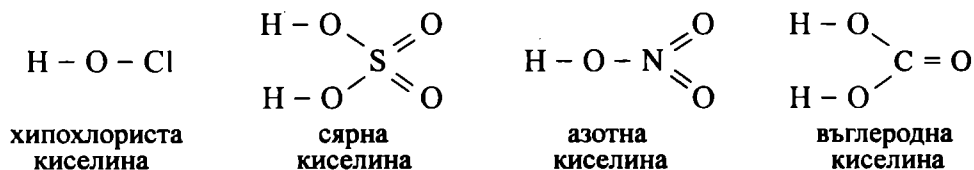


Ако елементът образува повече от две оксокиселини наименованието се оформя по следния начин: В нисшата степен на окисление на елемента (оксокиселината с най-малък брой кислородни атоми) наименованието ѝ съдържа представка "хипо" и окончание "иста". Във висшата степен на окисление (оксокиселината е с най-голям брой кислородни атоми) наименованието съдържа представка "пер" и наставка "на", "ова".

$\overset{+1}{\text{HClO}}$	$\overset{+3}{\text{HClO}_2}$	$\overset{+5}{\text{HClO}_3}$	$\overset{+7}{\text{HClO}_4}$
хипохлориста	хлориста	хлорна	перхлорна

III. Състав и строеж

В състава на всяка оксокиселина участва определен химичен елемент Е наречен още централен атом т.е., атом на елемента Е, който може да бъде свързан с една или няколко хидроксилни групи и други кислородни атоми.



В случая централни атоми са Cl, S, N, C.

Строежът и химичният характер на многоелементното съединение се обуславя от химичния характер на елементите, участващи в състава му. В този аспект определящ е химичният характер на централния елемент (централен атом) и съответната степен на окисление, в която той се проявява. Съставът на някои оксокиселини е отразен в таблица 27.

От таблицата се вижда, че *d*-елементите образуват оксокиселини само във висшата си степен на окисление т.е., за елементите с променлива степен на окисление (*d*- и някои *p*-елементи) е характерна следната закономерност изразена чрез съединенията на мангана:

Повишаване степента на окисление на Mn				
$\overset{+2}{\text{Mn(OH)}_2}$	$\overset{+3}{\text{Mn(OH)}_3}$	$\overset{+4}{\text{Mn(OH)}_4}$	$\overset{+4}{\text{H}_2\text{MnO}_3}$	$\overset{+6}{\text{H}_2\text{MnO}_4}$ $\overset{+7}{\text{HMnO}_4}$
основен		амфотерен		киселинен
Изменение на химичния характер на съединенията				

f-елементите не образуват оксокиселини.

Оксокиселините са съединения с молекулен строеж и с полярни ковалентни химични връзки между атомите в молекулите им.

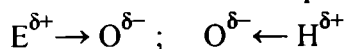
Силата на киселинното им действие се обуславя от степента на полярност на връзката O – H в хидроксилната група.

Химични елементи	Оксокиселини				
	Степен на окисление на елементите				
	1	3	5	6	7
<i>p</i> -елементи:					
азот N	-	HNO ₂ азотиста	HNO ₃ азотна	-	-
фосфор P	H ₃ PO ₂ хипофосфориста	H ₃ PO ₃ фосфориста	H ₃ PO ₄ фосфорна	-	-
хлор Cl	HClO хипохлориста	HClO ₂ хлориста	HClO ₃ хлорна		HClO ₄ перхлорна
<i>d</i> -елементи:					
хром Cr	-	-	-	H ₂ CrO ₄ хромена	-
манган Mn	-	-	-	H ₂ MnO ₄ манганена	HMnO ₄ перманганена
рений Re	-	-	-	H ₂ ReO ₄ рениева	HReO ₄ перрениева

Таблица. 27. Оксокиселини на *p*- и *d*-елементи в характерните им степени на окисление

В оксокиселините определящи химични връзки са две: E – O и O – H. И двете химични връзки са ковалентни полярни, защото атомите са на елементи с различни, но близки стойности на електроотрицателността.

Тъй като $\chi(E) < \chi(O)$ и $\chi(O) > \chi(H)$, то връзките са полярни и се оформят следните частични заряди:



Това показва, че електронната плътност е изтеглена към атома на елемента с по-голяма електроотрицателност.

От двете химични връзки винаги по-полярна е връзката O – H, защото кислородът е най-електроотрицателният елемент след F. Това се определя от следната разлика в електроотрицателността:

$$\chi(O) - \chi(H) > \chi(O) - \chi(E)$$

Колкото тази разлика е по-голяма, толкова химичната връзка O – H е по-полярна

Следователно първият фактор за определяне полярността на връзката O – H, съответно за силата на киселината, е химичният характер на елемента E.

Между химичния характер на елемента E, полярността на връзката O – H и силата на киселината (E – O – H) съществува следната зависимост: **колкото по-електроотрицателен е елементът E, толкова по-полярна е връзката O – H в хидроксилната група (схема 31).**

Химичен характер на елемента Е	Полярност на връзката О – Н	Киселинен химичен характер
Елемент със слабо изразен метален, двойствен и слабо изразен немтален хим. характер (<i>p</i> -, <i>d</i> - елементи)	→ $\chi(\text{O}) - \chi(\text{H}) > \chi(\text{O}) - \chi(\text{E})$ малка разлика	→ слабо изразен
Елемент с добре изразен неметален химичен характер (<i>p</i> -елементи)	→ $\chi(\text{O}) - \chi(\text{H}) > \chi(\text{O}) - \chi(\text{E})$ по-голяма разлика	→ добре изразен
Елемент с ясно изразен неметален химичен характер (<i>p</i> -елементи)	→ $\chi(\text{O}) - \chi(\text{H}) \gg \chi(\text{O}) - \chi(\text{E})$	→ силно изразен

Схема. 31. Зависимост между полярността на връзката О – Н и силата на оксокиселината

Вторият фактор за определяне полярността на връзката О – Н е степента на окисление на централния елемент Е.

При една и съща основност на оксокиселините, с увеличаване степента на окисление на централния елемент, силата на оксокиселините се увеличава.

Обяснението е следното: С повишаване степента на окисление на централния елемент се увеличава броят на кислородните атоми, неучастващи в ОН-групи, директно свързани с централния елемент Е.

Повишаване степента на окисление на Cl			
+1	+3	+5	+7
$\text{H} - \text{O} - \text{Cl}$	$\text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O}$	$\text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O}$ O	$\text{H} - \text{O} - \text{Cl} = \text{O}$ O O
хипохлориста	хлориста	хлорна	перхлорна
Засилване полярността на връзката О – Н			
Увеличаване силата на киселинността (О – Н киселинност)			

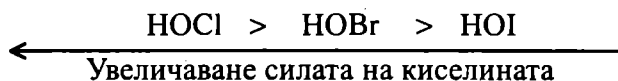
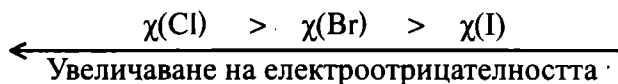
По-големият брой кислородни атоми, неучастващи в ОН-групи, изтеглят в по-голяма степен електронната плътност към себе си. В резултат на това електронният дефицит при хлорния атом се увеличава. За компенсирането му хлорният атом изтегля електронна плътност от хидроксилната група и връзката О – Н допълнително се поляризира. Колкото по-голям е броят на кислородните атоми, неучастващи в ОН-група, толкова допълнителното поляризиране на връзката О – Н е по-голямо. Толкова по-голяма е О – Н киселинността.

Коректно сравнение на силата на оксокиселините може да се направи само при една и съща основност на оксокиселините и при наличие на количествени данни за електроотрицателността на елемента (таблица 28).

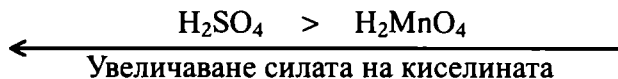
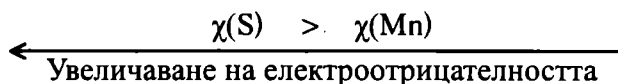
Оксокиселина	Електроотрицателност на елемента E, eV	Дисоциационна константа K _д	Сила на киселината
H – O – Cl	$\chi(\text{Cl}) = 3,0$	$3 \cdot 10^{-8}$	↓ намалява
H – O – Br	$\chi(\text{Br}) = 2,8$	$2 \cdot 10^{-9}$	
H – O – I	$\chi(\text{I}) = 2,6$	$2 \cdot 10^{-11}$	

Таблица. 28. Зависимост между електроотрицателността на елемента и силата на киселината

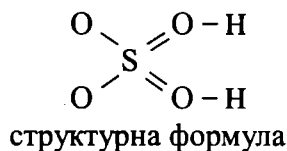
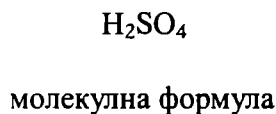
Данните показват, че:



Подобно е и следното сравнение:



Тъй като оксокиселините са с молекулен строеж, те се изразяват с молекулни и структурни формули



Структурната формула винаги дава по-богата информация от молекулната, защото освен качествения и количествения състав тя отразява и химичния строеж на съединението. Подобно на емпиричните формули молекулните и структурните формули също отразяват моларното отношение. В случая моларното отношение е:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 4$$

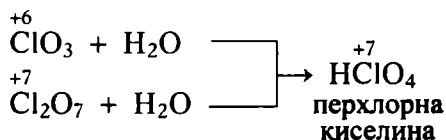
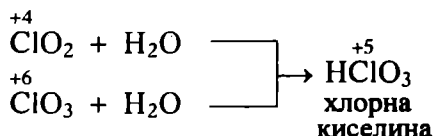
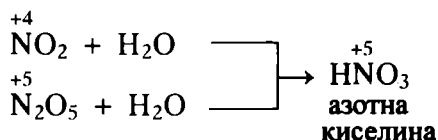
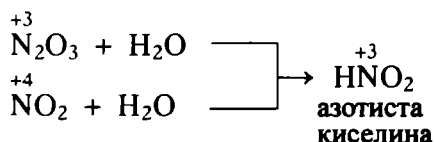
IV. Класификация

1. Според броя на оксидите, които им съответстват

а) Оксокиселини, на всяка от които съответства по един киселинен оксид

В този случай химичният елемент Е проявява една и съща степен на окисление в оксида, оксокиселината и солта.

б) Оксокиселини, на всяка от които съответства повече от един оксид



В тези случаи степента на окисление на елемента в оксокиселината и в киселинните оксиди винаги съвпада.

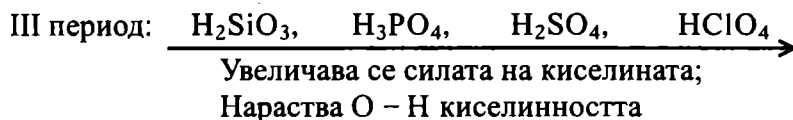
2. В зависимост от химичния характер на елемента, чиито оксокиселини са и степента на окисление на елемента в съответната оксокиселина (схема 32)

Химичен характер на елемента (Е)	Степен на окисление	Примери	Химичен характер на оксокиселината
Елемент със слабо изразен метален и слабо изразен неметален хим. характер (<i>d</i> , <i>f</i> -елементи)	нисша	-	-
	междинна	-	-
	висша (изкл. <i>f</i> -ел.)	$\rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_4$ $\rightarrow \text{HMnO}_4$	киселинен
Елемент с ясно изразен неметален химичен характер (<i>p</i> -елементи)	нисша	$\rightarrow \text{HClO}$	
	междинна	$\rightarrow \text{HClO}_2$ $\rightarrow \text{HClO}_3$	
	висша	$\rightarrow \text{HClO}_4$	

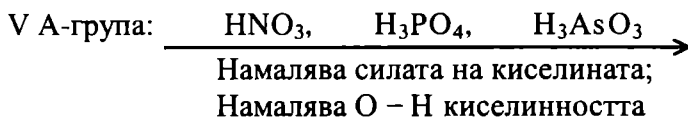
Схема 32. Зависимост между химичен характер на елемента, степента му на окисление и оксокиселината

V. Сравнително разглеждане

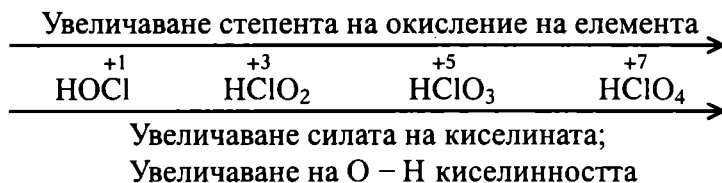
1. В малките периоди с увеличаване на поредния номер на елемента и намаляване на атомния радиус електроотрицателността на елементите се засилва, засилва се и неметалният им химичен характер. В съответствие с това киселинният химичен характер на оксокиселините се увеличава.



2. В А-групите, с увеличаване на поредния номер на елемента атомният радиус се увеличава, електроотрицателността на елемента намалява, намалява и неговият неметален химичен характер. Това показва, че киселинният химичен характер на оксокиселините най-общо намалява.



3. Когато един химичен елемент образува повече оксокиселини, с увеличаване степента на окисление на елемента силата на оксокиселината се увеличава.



VI. Физични свойства

При обикновени условия оксокиселините са в течно или в твърдо агрегатно състояние. Газообразни оксокиселини няма. Течни са оксокиселините на *p*-елементите с ясно изразен неметален химичен характер (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3). Твърди са H_3BO_3 и H_2SiO_3 (пихтиеста утайка - гел). Някои оксокиселини на *p*-елементите са познати само във воден разтвор (H_2CO_3 , H_2SO_3) и др. Оксокиселините на *p*-елементите са безцветни, а тези на *d*-елементите най-често са оцветени в характерни цветове. Цветът на оксокиселините в разтвор се дължи на цвета на съответните хидратирани киселинни аниони: CrO_4^{2-} - жълт, MnO_4^{2-} - зелен, MnO_4^- - виолетов, TeO_4^{2-} - розов.

Повечето оксокиселини са разтворими във вода. Една малка част от тях са неразтворими. Такава е силициевата киселина H_2SiO_3 .

VII. Химични свойства

A. Общи свойства на оксокиселините

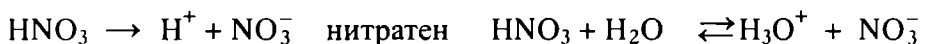
1. Електролитна дисоциация

Основно химично свойство на оксокиселините е електролитната им дисоциация във воден разтвор т.е., разпадането им до йони под действие на полярните водни молекули.

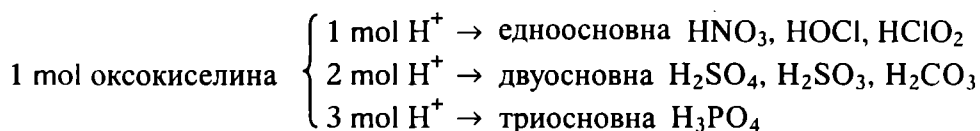
Процесът на електролитна дисоциация може да се разглежда в два аспекта: 1. Качествен аспект (вид на йоните по заряд и състав); 2. Количествен аспект (степен на дисоциацията и основност).

Тъй като връзката $\text{O} - \text{H}$ е по-полярна от връзката $\text{E} - \text{O}$ (посочените по-горе фактори), то електролитната дисоциация засяга връзката $\text{O} - \text{H}$.

При електролитната дисоциация оксокиселините дават два вида йони: водородни (хидроксониеви) катиони и киселинни аниони.



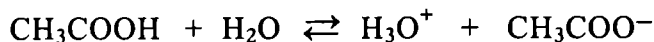
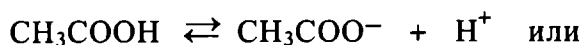
Броят на молекулите H^+ , които се отделят при дисоциацията на 1 mol оксокиселина определят нейната основност.



Качествената характеристика на електролитната дисоциация се свързва и със степента, в която тя протича (α) - количествена характеристика.

$$\alpha = \frac{\text{Брой дисоциирани молекули } (\alpha)}{\text{Общ брой разтворени молекули } (A)}$$

Степента на електролитна дисоциация α е пряко зависима от полярността на връзката O – H. Колкото тази връзка е по-полярна, толкова α ще има по-голяма стойност, толкова по-силна е оксокиселината. При стойност на α до 3 % оксокиселините са слаби електролити (H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_3 , HNO_2). При $\alpha \gg 30$ % те са силни киселини (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4). При $\alpha = 3\% \div 30\%$ киселините са със средна сила (H_3PO_4). Така, че водните разтвори на силните електролити съдържат предимно йони и незначителен брой недисоциирани молекули. Във водните разтвори на слабите киселини преобладават недисоциираните молекули., а количеството на йоните е незначително. При тях успоредно с процеса дисоциация протича и процесът моларизация т.е., дисоциацията е обратим процес. Например:



Дисоциационната (равновесна) константа например на CH_3COOH е следната:

$$K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

При безкрайно разреждане $c(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$. Тогава горният израз придобива вида:

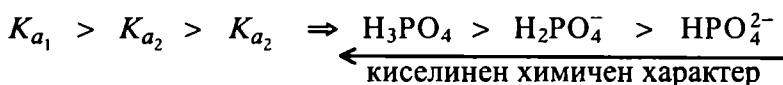
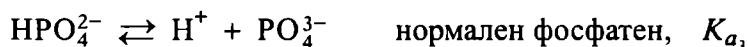
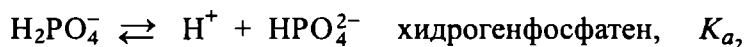
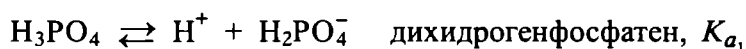
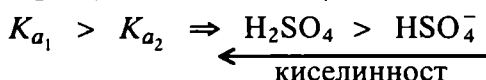
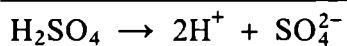
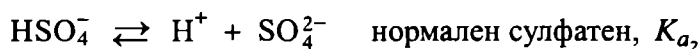
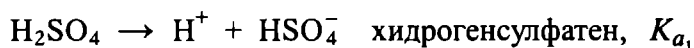
$$K_c \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_a$$

K_a - константа на киселинност

В условията на химично равновесие, силата на електролита може да се отчете и по стойностите на константата на киселинност K_a . Колкото нейната числена стойност е по голяма, толкова оксокиселината е по-силна.

Многоосновните киселини се дисоциират на степени. При някои от тях се получават аниони, които съдържат водород (хидрогенаниони). Следователно многоосновните киселини ще образуват и два вида соли: Нормални и хидрогенсоли (кисели соли).

Тъй като дисоциацията им протича на степени, то всеки етап се характеризира с определена константа на киселинност K_a . Например:



От примерите се вижда, че всички водни разтвори на оксокиселини съдържат водородни (хидроксониеви) катиони. Водните им разтвори имат киселинен химичен характер ($\text{pH} < 7$). Киселинният им химичен характер може да се докаже с индикатори: лакмус и метилоранж - червено оцветяване.

2. Общи химични свойства на разредените киселини (схема 33)

Общите химични свойства на разредените киселини се обуславят от водородните (хидрогенни) катиони. Те са общи за всички киселини във воден разтвор.

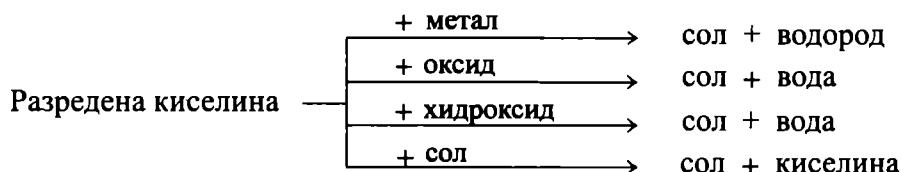
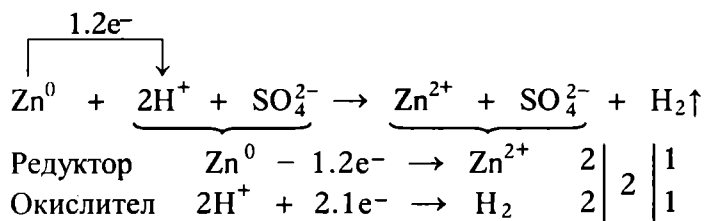


Схема 33. Характерни взаимодействия на разредените киселини

а) Взаимодействие с метали, които стоят в реда на относителната активност преди редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$

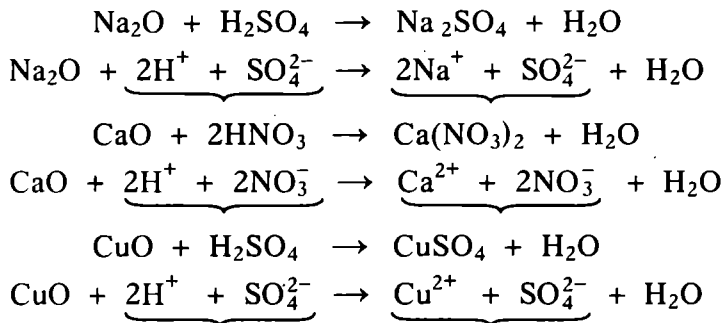


Процесът е окислително-редукционен. Протича с пренос на електрони и промяна в степента на окисление. Металите стоящи в реда на относителната активност преди редоксидвойката $\text{H}_2/2\text{H}^{+1}$, могат да бъдат редуктори по отношение на H^+ , които са окислителни. На практика с разредени оксокиселини взаимодействат металите между редоксидвойките $\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}$ и $\text{H}_2/2\text{H}^+$ при условие, че получената сол е разтворима.

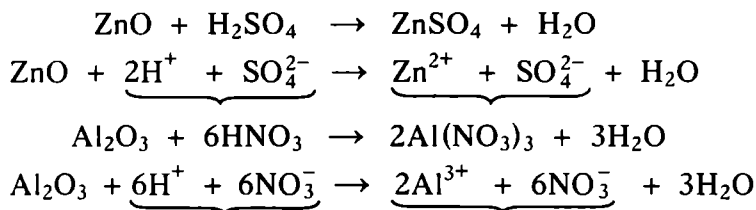
Металите, стоящи в началото на ПОА до редоксидвойката $\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}$, също могат да взаимодействат с разредени киселини, но те реагират и с водата. Това определя протичането и на други процеси. Това изисква такива примери да се избягват (примерите не са "чисти").

б) Взаимодействие с оксиди

- с основни оксиди

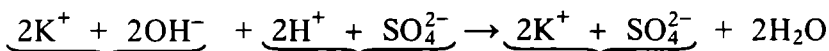
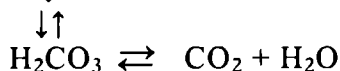
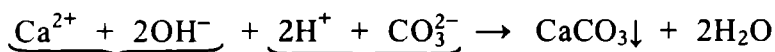


- взаимодействие с амфотерни оксиди



в) Взаимодействие с хидроксиди

- с основни хидроксиди

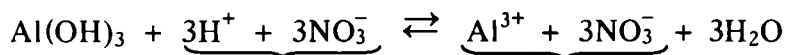
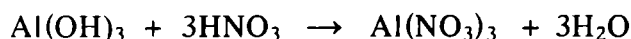
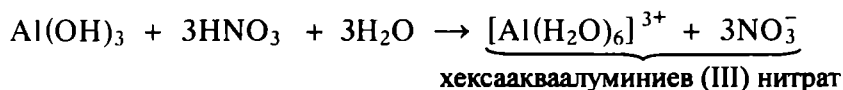
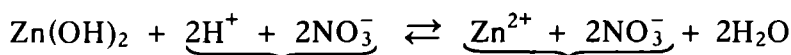
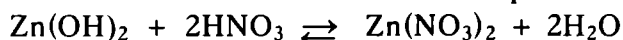
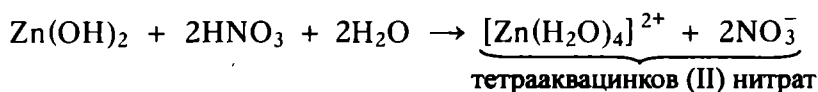


Процесът е и онообменен. Протича без промяна в степента на окисление. Същността на процеса се изразява със съкратено йонно уравнение



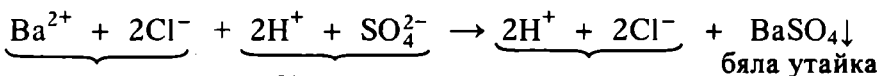
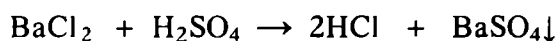
т.е., процесът е неутрализация, защото взаимодействат H^+ и OH^- , а продуктите са сол и вода.

- с амфотерни хидроксиди

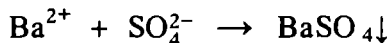


Изразените взаимодействия са също неутрализационни процеси. Слабите оксокиселини не взаимодействат с амфотерни хидроксиди.

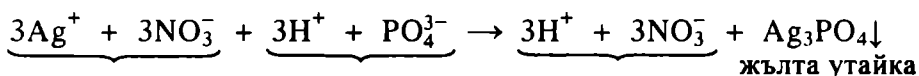
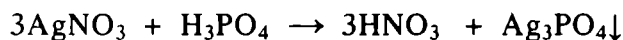
б) Взаимодействие със соли



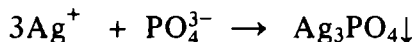
бяла утайка



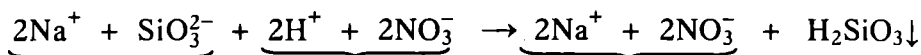
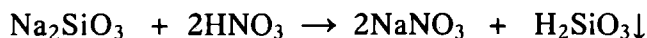
Качествена реакция за откриване на сулфатни йони SO_4^{2-} .



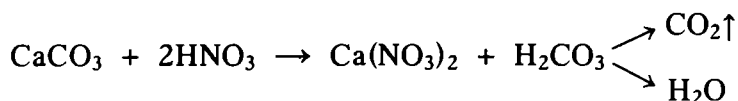
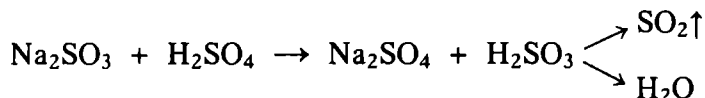
жълта утайка



Качествена реакция за откриване на фосфатни йони PO_4^{3-} .



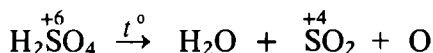
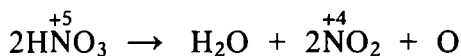
Процесите са йонообменни.



Б. Специфични свойства на оксокиселините

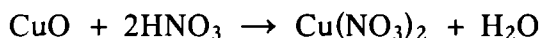
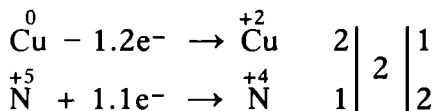
1. Окислително действие

Някои концентрирани оксокиселини действат като окислители. Учасват в окислително-редукционни процеси, които протичат с промяна в степента на окисление на централния елемент. Такива са концентрирана сярна и концентрирана азотна киселина. HNO_3 се разлага при обикновени условия, а H_2SO_4 при загряване.

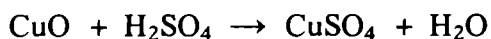
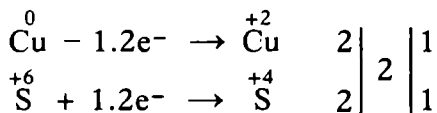
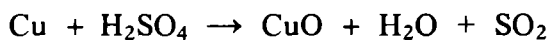


а) Окисление на слабоактивни метали, които в реда на относителната активност стоят след редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$.

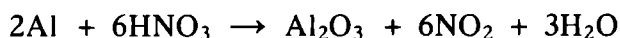
Взаимодействието със слабоактивни метали протича на два етапа, като първият етап е редоксипроцес.



червено-кафяв
газ



Метали като Al, Fe се пасивират от оксида (Al_2O_3 , Fe_2O_3), получен на първия етап на взаимодействие. Тези оксиди са неразтворими, затова втори етап не протича.



Затова казваме, че азотната киселина пасивира металите Al, Fe.

б) Окисление на неметали

Концентрираните киселини като HNO_3 и др. окисляват и неметали.

Например:



в) Окисление на органични вещества

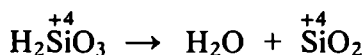
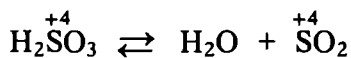
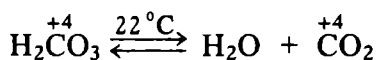
При съчетаването на окислителните свойства на H_2SO_4 с нейната хигроскопичност се овъглява захарта, живата тъкан и др. Обяснението е следното: Органичните вещества се състоят предимно от C, H, O. H_2SO_4 отнема H и O във вид на H_2O т.е., обезводнява органичните вещества, а въглеродът го окислява.

2. Разлагане на оксокиселините

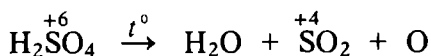
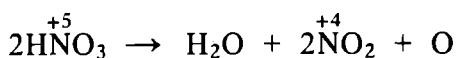
Оксокиселините са разлагат при обикновени условия и при загряване.

Разлагането може да протече по два начина:

а) Без промяна в степента на окисление на елемента



б) С промяна в степента на окисление

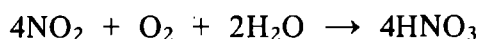
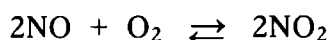
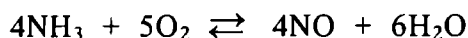


VIII. Получаване на H_2SO_4 и HNO_3

1. Получаване на H_2SO_4 (виж оксиди)

2. Получаване на HNO_3

За получаване на HNO_3 е необходим NO_2 . Промислено той се получава при каталитично окисление на NH_3 .



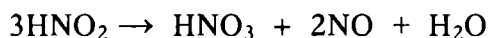
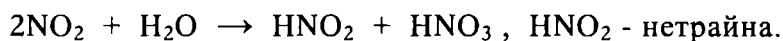
IX. Практическо приложение

Оксокиселините представляват интерес преди всичко за химическата промишленост като изходни суровини при производството на други вещества и като реактиви за пречистване на разнообразни продукти. Най-машабна и разнообразна е употребата на сярната, на азотната и на фосфорната киселина. Сярната киселина се ползва в акумулаторното производство, при производство на изкуствени влакна, хартия, багрила, лекарства, торове пластмаси и др. Азотната киселина е в основата на производството на азотни торове, хербициди, багрила, лакове, взривни вещества, синтетични смоли, лекарства. Фосфорната киселина е важен полупродукт при производството на фосфатни торове, при синтез на органични фосфоросъдържащи съединения. Пречистената фосфорна киселина се използва при производството на безалкохолни напитки, фармацевтични препарати и др.

Внимание!

1. Флуорът е единственият неметал, който не образува оксокиселина.

2. При взаимодействие на NO_2 с H_2O се получават две киселини.



СОЛИ

I. Определение

Солите са химични съединения, които съдържат метален или амониев катион и киселинен анион. Те са получени в резултат на процеса неутрализация.

II. Получаване

Солите може да бъдат получени и в резултат на много други химични процеси, в които участват прости вещества, оксиди, хидроксиди, безкислородни и оксокиселини и соли. Това определя разнообразието на методите за тяхното получаване (схема 34).

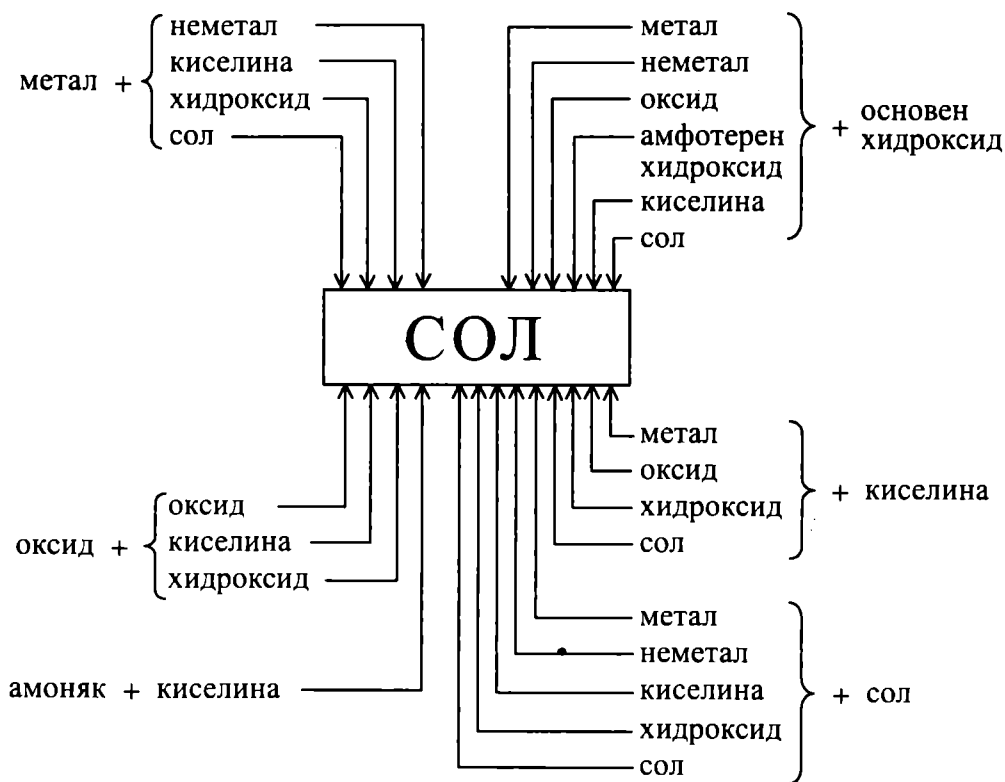
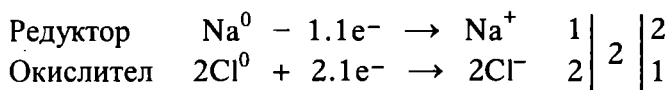
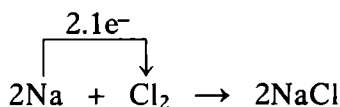
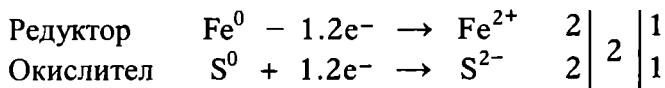
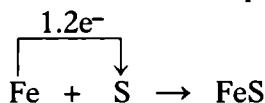


Схема. 34. Методи за получаване на соли

1. Някои соли се намират в природата. Например NaCl - халит, KCl - силвин, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова сол, CaCO_3 - варовик и др. Добиването им се свежда до отстраняване на примесите и по-нататъшното пречистване.

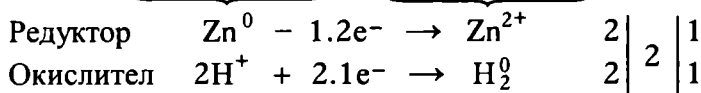
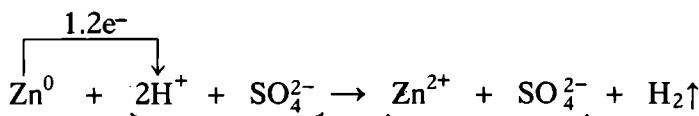
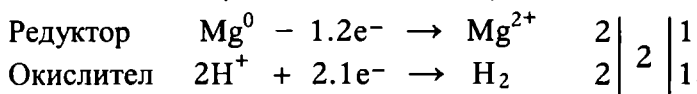
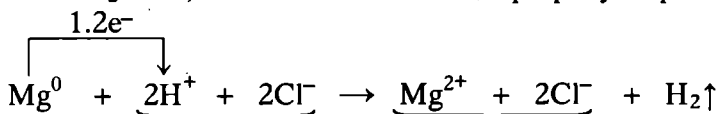
2. Взаимодействието между прости вещества - метал и неметал. Процесът е окислително-редукционен.



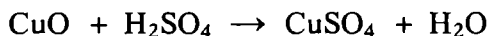
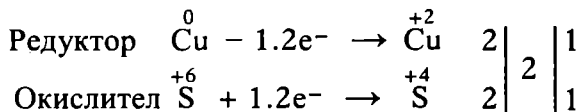
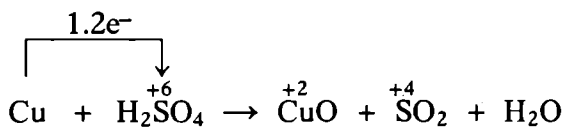
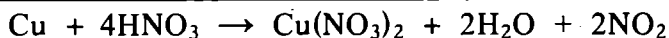
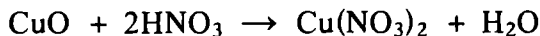
3. Реакции между метали и киселини

Процесите са свързани с пренос на електрони, следователно са окислително-редукционни.

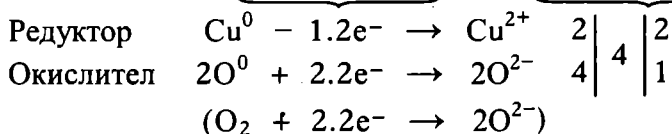
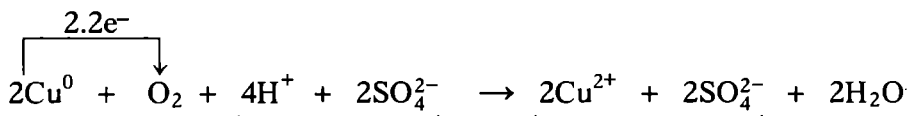
- при взаимодействие с разредени киселини, безкислородни или оксокиселини обикновено се отделя H_2 . Солеобразуването се извършва с метали, които стоят в реда на относителната активност преди редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$, т.е. металите са по-добри редуктори от водорода (H_2^0).



- при взаимодействие с концентрирани киселини се получава сол, вода и оксид. Процесът е възможен и с метали, които стоят в реда на относителната активност след редоксидвойката $\text{H}_2^0/2\text{H}^+$ (слабоактивни метали). Процесите протичат на два етапа като само първият е окислително-редукционен.

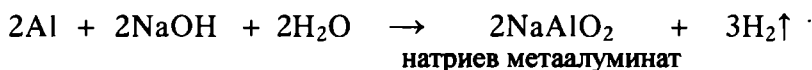


- при взаимодействие на слабоактивни метали с разредени киселини в присъствие на кислород O_2 - окислител

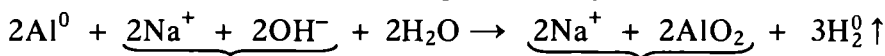


4. Взаимодействие на метали, проявяващи двойствен характер, с основни хидроксида

Метали със слабо изразен метален химичен характер (двойствен характер), стоящи в реда на относителната активност преди редоксидвойката $\text{H}_2^0 / 2\text{H}^+$, може да взаимодействат и с основни хидроксида. Процесите също са окислително-редукционни.



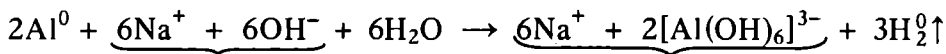
натриев метаалуминат

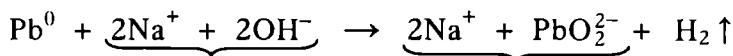
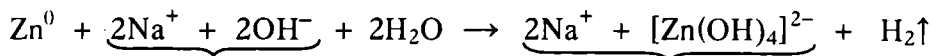
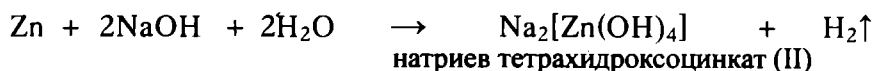
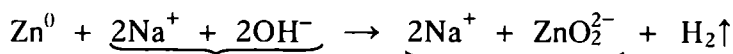
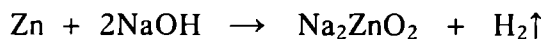


или

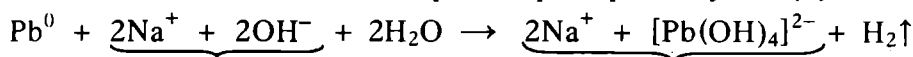


натриев хексахидроксиалуминат (III)

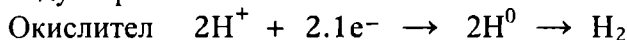
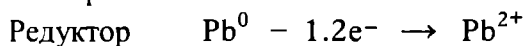




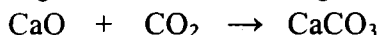
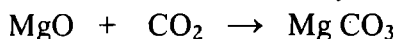
или



Процесите са окислително-редукционни. Протичат с преход на електрон и промяна в степента на окисление. Например:

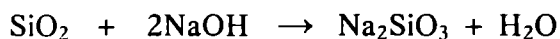
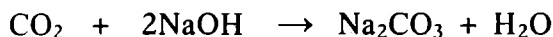
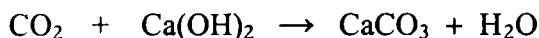


5. Взаимодействие между оксиди с противоположен химичен характер

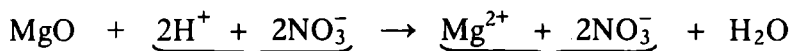
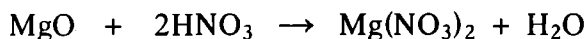
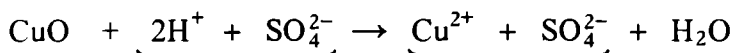
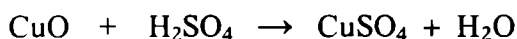
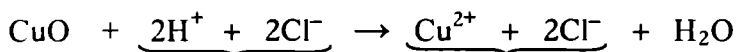
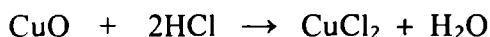


6. Взаимодействие на оксиди с хидроксиди и киселини

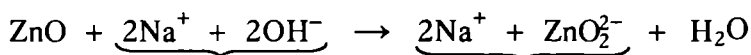
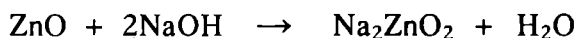
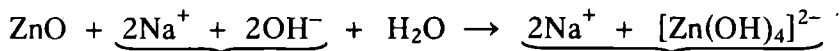
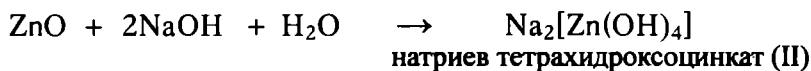
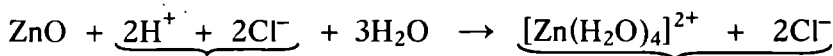
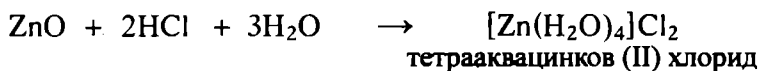
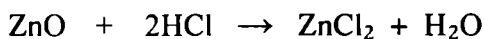
а) Взаимодействие на киселинни оксиди с основни хидроксиди



б) Взаимодействие на основни оксиди и киселини

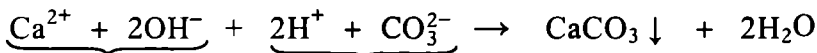
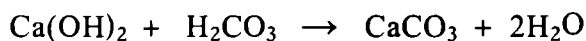
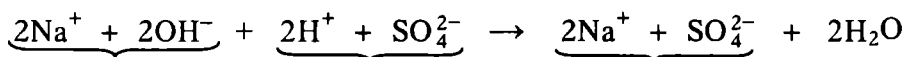
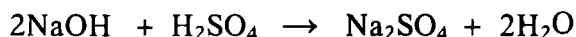
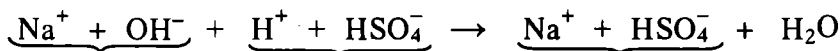
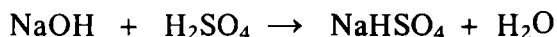
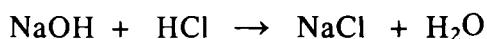


в) Взаимодействие на амфотерни оксиди с киселини и основи

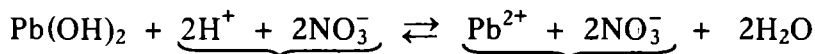
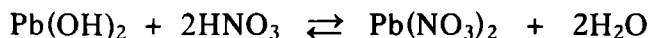
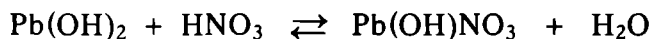


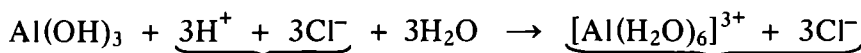
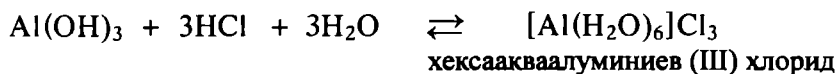
7. Взаимодействие на киселини с основни и амфотерни хидроксиди

Процесът е неутрализация. Той е необратим само когато в него участват силна киселина и силна основа.

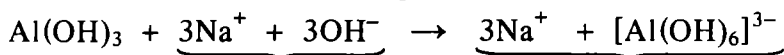
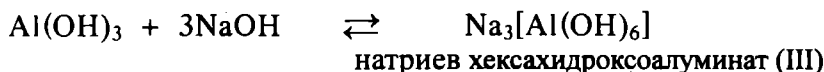


Процесът неутрализация се изразява със съкратено йонно уравнение.



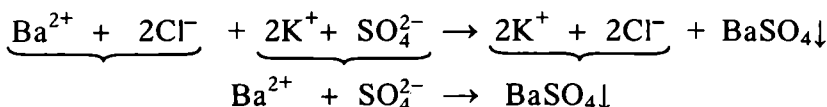
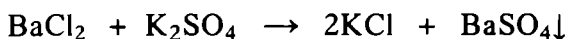
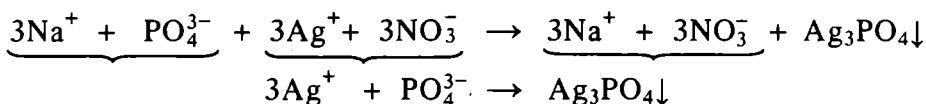
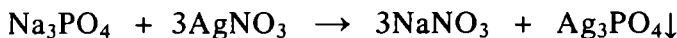


8. Взаимодействие на основи с амфотерни хидроксиди



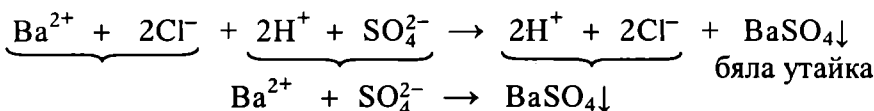
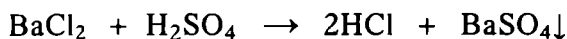
9. Реакции между соли

Те са йонообменни и протичат, ако получената сол е малко разтворимо вещество (утайка).

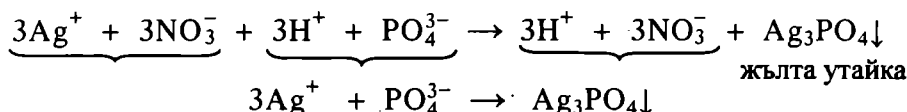
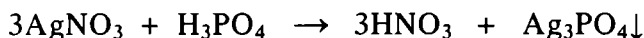


10. Взаимодействие на соли с хидроксиди и киселини

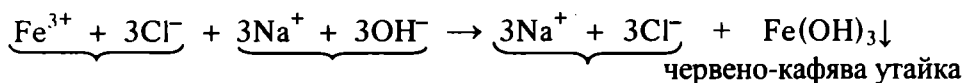
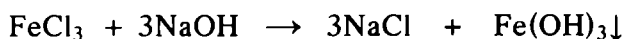
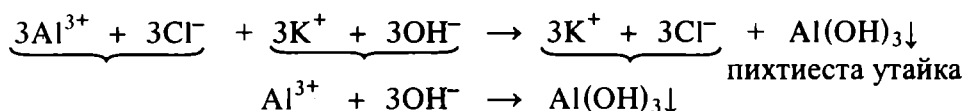
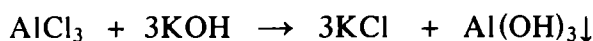
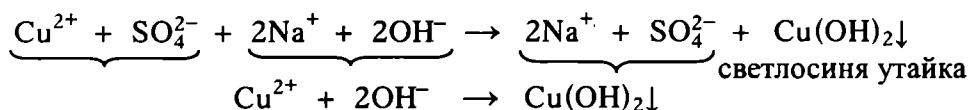
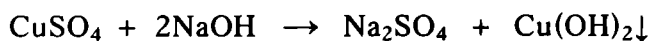
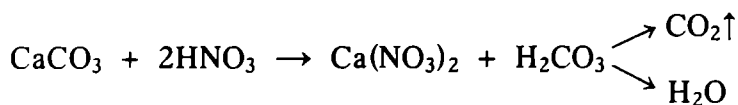
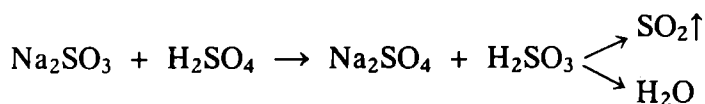
Също йонен процес. Протича докрай само при получаване на малко разтворимо вещество, газ, утайка или слаб електролит.



Качествена реакция за откриване на сулфатни йони SO_4^{2-}

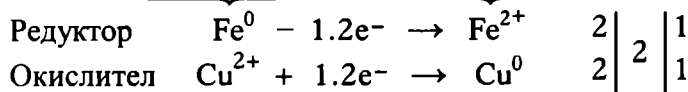
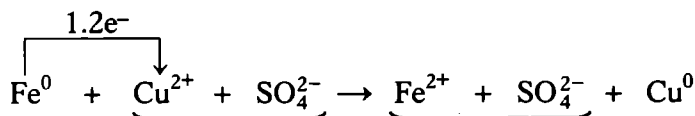
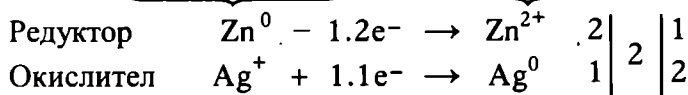
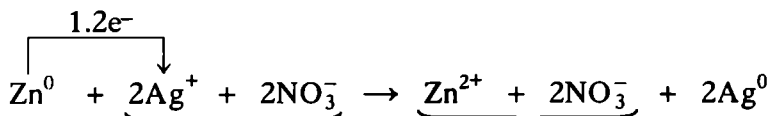


Качествена реакция за откриване на фосфатни аниони PO_4^{3-} . Също йонообменни реакции.



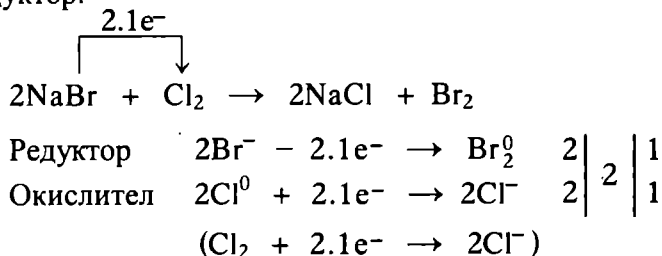
Процесите също са йонообменни.

11. Взаимодействие на метал със сол, съдържаща метален катион на метал с по-слабо изразени редукиционни свойства, т.е. неговият катион е по-добър окислител



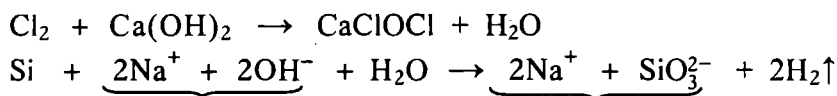
Процесите са окислително-редукиционни.

12. Взаимодействие на неметал със сол, съдържаща анион на неметал с по-слабо изразени окислителни свойства, т.е. неговият анион е по-добър редуктор.



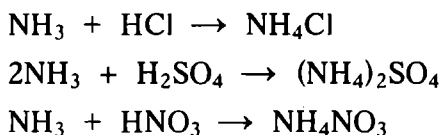
Процесът е окислително-редукционен.

13. Взаимодействие на неметал и основен хидроксид



Процесите са окислително-редукционни.

14. Получаване на амониеви соли



III. Класификация

Богатото разнообразие на солите затруднява тяхната класификация и подбора на признаците за оформянето ѝ. Една от възможните класификации е следната (схема 35).

СОЛИ	кислородни	безкислородни	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{KNO}_3$	$\text{NaF}, \text{K}_2\text{S}$	
	нормални	хидрогенсоли	основни соли
	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3$	$\text{NaHCO}_3, \text{KHSO}_4$	$\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$
	прости	комплексни	двойни
	$\text{NaCl}, \text{K}_2\text{S}$	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
	натриеви	калциеви	амониеви
	$\text{Na}_2\text{S}, \text{NaI}$	$\text{CaCO}_3, \text{CaCl}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	хлориди	сулфати	хлорати
	$\text{NaCl}, \text{CuCl}_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{MgSO}_4$	$\text{KClO}_3, \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$

Схема 35. Класификация на соли

Разгънатата и допълнена, същата класификация има следния вид (табл. 29):

Признак за класификация		Видове соли
1	Според съдържанието на кислород	а) кислородни Na_2CO_3 , Na_2SO_4 б) безкислородни NaCl , K_2S
2	Според вида на катиона	а) натриеви Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , Na_2S б) калциеви CaCl_2 , CaSO_4 в) калиеви K_2S , K_2SO_4 г) амониеви NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3	Според вида на аниона	а) хлориди NaCl , KCl , CaCl_2 б) сулфати Na_2SO_4 , MgSO_4 в) нитрати NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ г) карбонати CaCO_3 , Na_2CO_3
4	Според степента на неутрализация - пълна - частична	нормални соли K_2S , K_2SO_4 , Na_3PO_4 а) водороден (кисели) соли NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KHS б) основни соли $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
5	Според вида на получените йони	а) съдържащи прости йони NaCl , KI б) съдържащи сложен анион K_2SO_4 , Na_2CO_3 в) комплексен катион $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ г) комплексен анион $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ д) двойни соли (с нестабилен комплекс) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$
6	Според съдържанието на различни аниони	смесени соли CaClOCl
7	Според силата на киселината и основата, от които са получени	а) соли на силна киселина и слаба основа NH_4Cl б) соли на силна киселина и силна основа NaCl , KNO_3 в) соли на слаба киселина и силна основа CH_3COONa , Na_2CO_3 г) соли на слаба киселина и слаба основа $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
8	Според относителната молекулна маса M_r	а) нискомолекулни б) вискомолекулни (неорганични полимери) - алуминиеви силикати

Таблица 29. Класификация на соли

IV. Състав и строеж

Съставът на солите определя и характера на химичните връзки.

1. С йоннокристален строеж

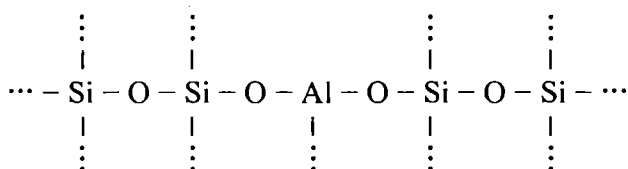
Солите на елементите с ясно изразен метален химичен характер (*s*-елементи) са с йонна химична връзка между металния катион (Me^{n+}) и киселинния анион (A^{n-}) и с йоннокристален строеж. В комплексните и сложни аниони химичните връзки са ковалентни полярни. Например: Na_2S , K_2S , $CaBr_2$, Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$, Na_2ZnO_2 , $K_4[Fe(CN)_6]$.

2. С молекулен строеж и полярни ковалентни връзки

Това са соли на по-тежките *d*- и *f*-елементи. Те са с молекулен строеж и полярни ковалентни химични връзки. Такива са солите: $TiCl_4$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, и др.

3. С атомен строеж и полярни ковалентни връзки

С атомен кристален строеж и полярни ковалентни връзки са алуминиевите силикати. При тях атомите на елементите Al, Si, O са свързани с ковалентни връзки с различна степен на полярност.



V. Физични свойства

Съставът и строежът на солите обуславя и техните свойства. Почти всички соли с йонна, ковалентна и йонно-ковалентна връзки са в твърдо агрегатно състояние.

Солите с йонна кристална решетка имат висока твърдост, но са крехки, с висока температура на топене. Обикновено са разтворими във вода.

Солите с молекулен строеж имат малка твърдост, също са крехки и са с различна разтворимост.

Солите са безцветни или интензивно оцветени. Цветът им се дължи на съдържащите се в тях цветни йони. Цветни са хидратиранияте катиони на почти всички *d*- и *f*-елементи, както и анионите на оксикиселините на *d*-елементите (таблица 30).

Вкусът им зависи от металните катиони. Например Na^+ и K^+ придават солен вкус, Mg^{2+} - горчив, Al^{3+} - стипчив.

Разтворимостта им във вода е разнообразна. Най-разтворими са солите на алкалните метали. Според киселинния анион най-разтворими са

нитратите и ацетатите, хлоридите (без AgCl , HgCl_2 , PbCl_2) сулфатите (без CaSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4). Сулфидите, силикатите, карбонатите и фосфатите са неразтворими (с изключение на алкалните и амониевите). Качествено разтворимостта на солите се определя чрез таблицата за разтворимост (виж приложението).

Хидратирани катиони	Цвят	Хидратирани аниони	Цвят
мед (II)	Cu^{2+} син	перманганатен	MnO_4^- виолетов
кобалт (II)	Co^{2+} розов	манганатен	MnO_4^{2-} зелен
желязо (II)	Fe^{2+} зелен	хроматен	CrO_4^{2-} жълт
хром (III)	Cr^{3+} зелен	бихроматен	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжев
самарий (III)	Sm^{3+} жълт		
неодимий (III)	Nd^{3+} червен		

Таблица 30. Цвят на хидратираните йони

При кристализиране на воден разтвор някои соли задържат водни молекули в кристалната си решетка - образуват кристалохидрати: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

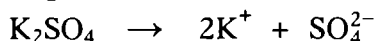
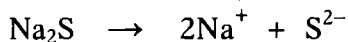
При нагряване солите се стапят или се разлагат. Солите с йоннокристален строеж са трудно топими.

VI. Химични свойства

1. Електролитна дисоциация

Солите са електролити - топилките и водните им разтвори провеждат електричен ток. Електропроводимостта се обяснява със значителната полярност на връзките, което благоприятства електролитната дисоциация. Продуктите на електролитната дисоциация се определят от състава на солите и от мястото на най-полярната химична връзка, дефинирана от този състав.

Солите с йоннокристален строеж са силни електролити. Разтворимите във вода се дисоциират до йони.



Солите с молекулен строеж са слаби електролити. Електролитната дисоциация при тях протича обратимо (обратим процес).



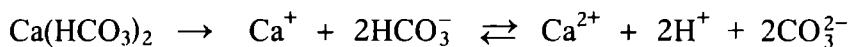
В зависимост от състава и строежа на солите електролитната им дисоциация протича по различен начин. Според електролитната дисоциация солите биват/

а) Нормални соли - продуктите на дисоциацията са метални или амониеви катиони и киселинни аниони.



Тези соли са нормални. Те са продукти на пълна неутрализация.

б) Кисели (хидроген) соли - дават два вида катиони - метални и водородни, и киселинен анион.



Тези соли са продукт на непълната неутрализация на многоосновните киселини.

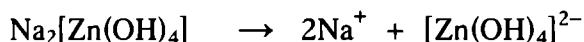
в) Основни соли - продуктите на дисоциацията са метален катион и два вида аниони - киселинен и хидроксиден



Основните соли са продукти на непълната неутрализация на многовалентните основи.

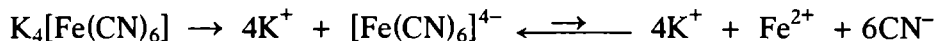
г) Комплексни соли - при дисоциацията един от получените йони е комплексен

- комплексен анион



натриев

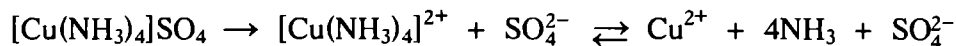
тетрахидроксоцинкат (II)



калиев

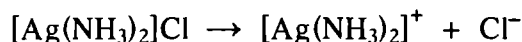
хексацианоферат (II)

- комплексен катион



тетрааминмеден

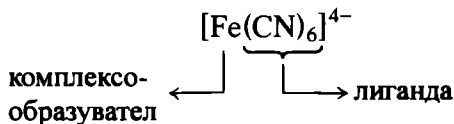
(II) сулфат



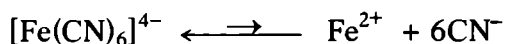
диаминсребърен

(I) хлорид

Комплексни йони образуват предимно *d*-елементите. Комплексният йон е със сложен състав и строеж. Състои се от централен атом или йон (комплексообразувател), свързан с определен брой атоми, молекули или йони, наречени лиганди. Например:

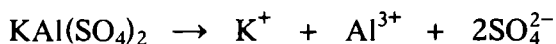


Комплексните йони имат различна стабилност и дисоциацията им протича в различна степен. Например йонът $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ е много стабилен и равновесието е изтеглено почти изцяло към комплексния йон.



Това показва, че концентрацията на йоните Fe^{2+} и CN^- в разтвора е незначителна и трудно може да бъде доказана.

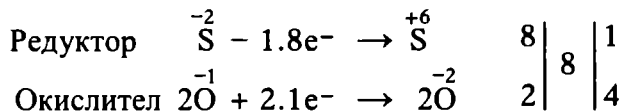
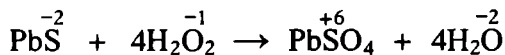
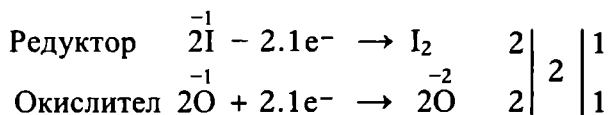
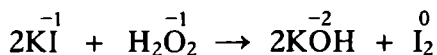
Ако комплексният йон лесно се дисоциира, солите са двойни. Например:



Следователно двойните соли при дисоциация дават два вида метални катиони или метален и амониев катион, и киселинен анион. Типични представители на двойните соли са така наречените стипци: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - алуминиева (обикновена) стипца, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - хромена стипца.

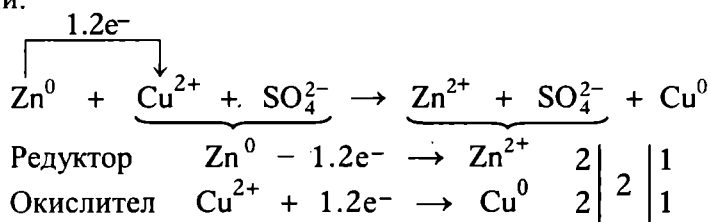
2. Участие в редоксипроцеси

а) Окисление на соли с водороден пероксид

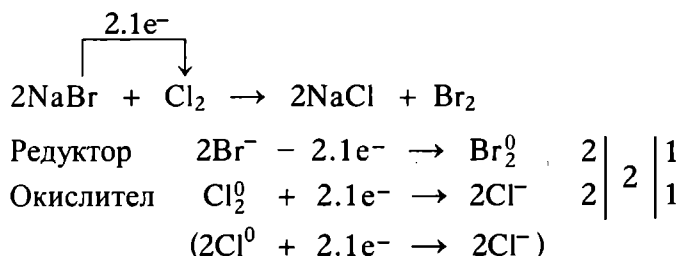


б) Взаимодействие с метал, който е по-силен редутор

В реда на относителната активност металът стои преди елементите, чиито катиони съдържа солта, т.е. катионите в солта са по-добри окислители.



Солите взаимодействат и с неметал, който е по-добър окислител. В реда на относителната активност неметалът е след елементите, чиито аниони съдържа солта, т.е. анионите в солта са по-добри редутори.



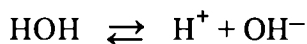
в) Електролиза на топилка или разтвор - при електролиза на топилка на електродите се електронеутрализират съответните йони: катионите на катода, а анионите на анода. По този начин могат да се получат металите стоящи в реда на относителната активност пред Al. Например:



т.е. на катода (K^-) се отделя натрий, а на анода (A^+) - хлор.

Голямата активност на тези метали към водата не позволява получаването им чрез електролиза на воден разтвор. По тази причина се избягва взаимодействието им с разредени киселини.

При електролиза на разтвор електронеутрализирането на йоните е в съответствие с реда на относителната активност: - на катода се електронеутрализира този катион, който е по-добър окислител, т.е. стои по-назад (по-назад) в реда на относителната активност, - на анода се електронеутрализира този анион, който е по-добър редутор, т.е. стои по-наляво (по-напред) в реда на относителната активност на анионите. Например електролиза на разтвор от NaCl - хлоралкална електролиза:



На катода се електронеутрализира H^+ , а на анода - Cl^- . От разтвора се отделят H_2 и Cl_2 , а в разтвора остават Na^+ и OH^- , които дават натриева основа (NaOH).

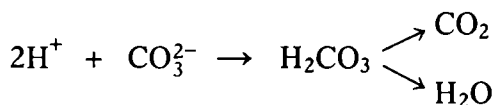
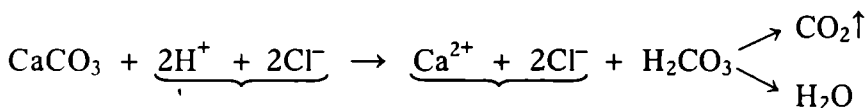
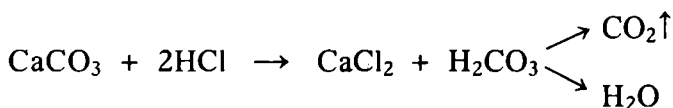
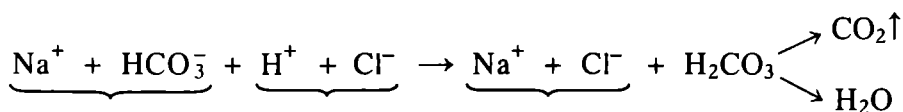
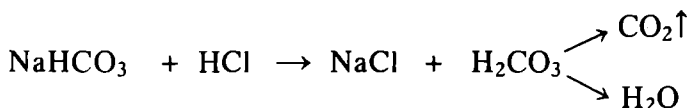
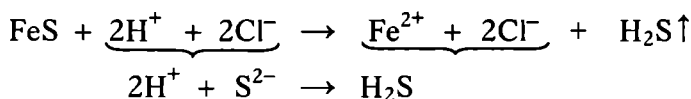
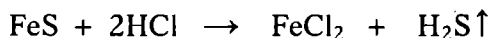


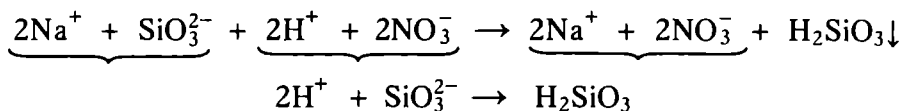
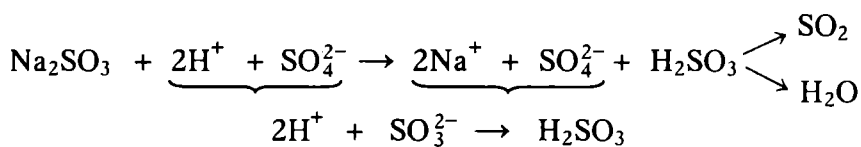
Този метод има важно практическо приложение. Използва се и преграда (диафрагма), която пречи на взаимодействието на хлор Cl_2 с натриева основа NaOH .

3. Участие в йонообменни процеси

Взаимодействията протичат, когато един от продуктите е газ, слаб електролит или утайка.

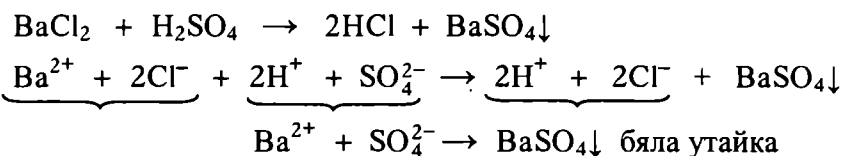
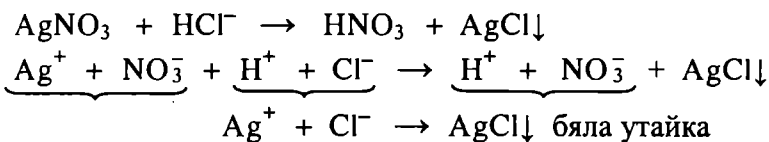
а) Взаимодействие на сол с киселини



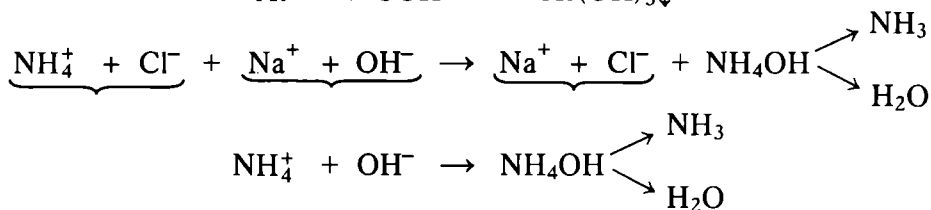
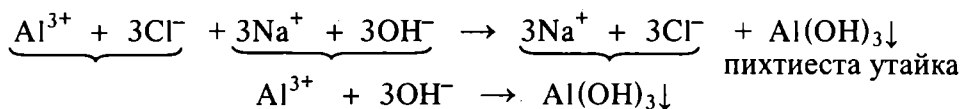
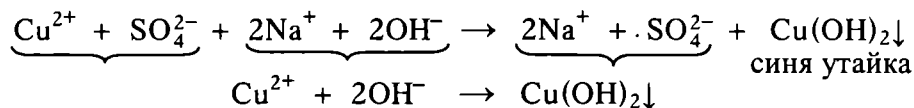


В случая по-силната киселина (HCl , H_2SO_4) измества по-слабата киселина (H_2S , H_2SO_3) от нейната сол. От гледна точка на теорията за електролитната дисоциация реакцията протича, защото един от продуктите е газ или утайка, който напуска реакционната система.

Реакциите, при които се отделя CO_2 са качествени реакции за откриване на карбонатен анион, така наречената "шумяща проба".

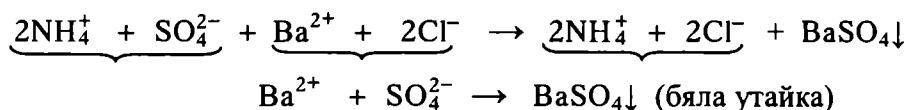
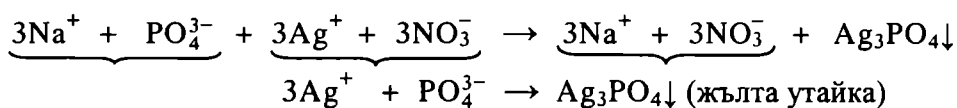
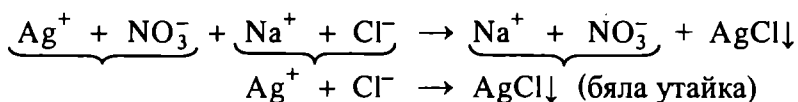
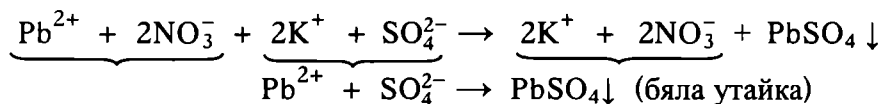


По-силната или по-тежката киселина (H_2SO_4) измества по-слабата или по-леката киселина (HCl) от нейната сол. Според теорията за електролитната дисоциация тази йонообменна реакция протича, защото един от продуктите е утайка (BaSO_4 , AgCl).



При тези взаимодействия по-силната основа измества по-слабия хидроксид от неговата сол. В същност процесът е йонообменен и протича, защото един от продуктите е утайка ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) или газ (NH_3).

в) Реакции между соли - един от продуктите е утайка

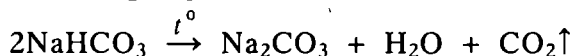


г) Хидролиза на соли (виж темата Хидролиза)

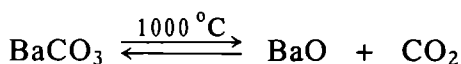
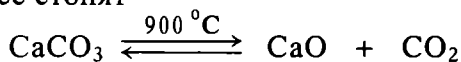
4. Термично разлагане на соли

а) Разлагане на карбонати

- Алкалните карбонати се разлагат при много висока температура (изключение Li_2CO_3)

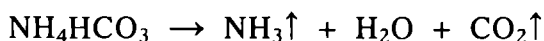


- Алкалоземните карбонати са по-неустойчиви и се разлагат преди да се стопят



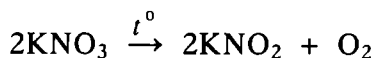
Термичната им устойчивост във вертикална посока (в групата) се повишава.

- Амониевите карбонати се разлагат при по-ниска температура

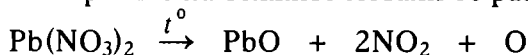


б) Разлагане на нитрати

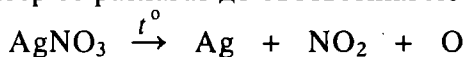
- Алкалните нитрати са термично устойчиви. При нагриване се стапят, а после се разлагат до нитрит и кислород



- Нитратите на тежките метали се разлагат до съответните оксиди



- Нитратите на елементите със слабо изразен метален химичен характер се разлагат до съответния метал азотен диоксид и кислород



Тези реакции могат да се използват за доказване на NO_3^- , защото солите отделят кислород, който разпалва тлееща треска, а полученият NO_2 е червено-кафяв газ.

в) Разлагане на амониев хлорид



VII. Разпространение в природата

Солите са много разпространени в природата. Най-често се срещат силикатите и карбонатите - варовик, мрамор и креда (CaCO_3), MgCO_3 - магнезит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ - доломит, BaCO_3 - витерит, следват алумосиликатите. По-малко разпространени са сулфатите $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - горчива (английска) сол, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова сол; фосфатите; сулфидите - PbS - галенит, ZnS - сфалерит, Cu_2S - халкозин, CuFeS_2 - халкопирит; хлоридите освен морската сол образуват и минерали: NaCl - халит, KCl - силвин, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ - силвинит; нитратите NaNO_3 - чилска селитра, KNO_3 - калиева селитра и т.н.

VIII. Употреба

В химическата промишленост и металургията. За получаване на метали се използват сулфиди - ZnS , Cu_2S , които чрез пържене дават съответните оксиди и след редукция с въглерод се получават съответните метали - Zn и Cu .

Хлориди - алкални и алкалоземни (NaCl) - за получаване на веществата H_2 , Cl_2 и NaOH , HCl , в сапунената промишленост за изсолване.

Пирит (FeS_2) се използва за получаване на SO_2 и с последващо окисление за получаване на H_2SO_4 .

В селското стопанство солите се използват главно като торове: NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - суперфосфат. За борба с вредители се използва бордолезов разтвор - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Във връзка със съвременните технологии те имат и следното приложение:

- в полупроводниковата техника - материали за токоизправители, фотоеlementи, датчици, термоелектрически генератори (GdAs, InP, GaP и др.)

- в оптоелектрониката - оптични влакна, детайли в лазерните устройства, детектори на γ -лъчи и пр. (калцит CaCO_3 , алкални, кадмиеви, талиеви и индиеви халогениди, бисмутови силикати, германати и ванадати и др.)

- в акустоелектрониката - сулфиди, селениди, антимониди на *d*-елементи

- в лазерната техника - полифосфати, полиалуминати, флуориди, волфрамати и молибденати на *d*- и *f*-елементи

- луминофори в рентгеновата техника и за електронно-оптични преобразуватели в инфрачервената техника - сулфиди, селениди, волфрамати и молибдати на *d*- и *f*-елементи и пр.

ПРИЛОЖЕНИЯ

КАЧЕСТВЕНИ РЕАКЦИИ ЗА ДОКАЗВАНЕ НА МЕТАЛНИ КАТИОНИ

I група катиони: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Групов утайтел HCl

Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Ag^+ (разтворима сол)	1. Cl^-	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	бяла	1. 2. 3. Разтварят се в NH_3 до диамино сребърен (I) комплекс 1. 2. 3. Разлагат се на светлина до диспергирано Ag^0 - тъмно. 4. Окислява S^{2-} до S^0
	2. Br^-	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$	светложълта	
	3. I^-	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$	жълта	
	4. S^{2-}	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$	черна	
	5. PO_4^{3-}	$3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$	жълта	
	6. OH^-	$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} \downarrow$ $2\text{AgOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O}$	кафява	
Pb^{2+} (разтворима сол)	1. Cl^-	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$	бяла	1. Разтваря се в гореща вода, по което се различава от AgCl . 2. Разтваря се в кипяща вода. При охлаждане се наблюдава златен дъжд. 4. Разтваря се в основа (KOH) до K_2PbO_2 5. $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 6. Амфотерна 7. Разтворима в гореща вода
	2. I^-	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow$	жълта	
	3. S^{2-}	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$	черна	
	4. SO_4^{2-}	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$	бяла	
	5. CO_3^{2-}	$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PbCO}_3 \downarrow$	бяла (оловно белило)	
	6. OH^-	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow$	бяла	
	7. Br^-	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{PbBr}_2 \downarrow$	бяла	

II група катиони: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Групов утаител H_2S

Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Hg^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \downarrow$	черна	2. Разтваря се в излишък от утайтеля до $\text{K}_4[\text{HgI}_4]$
	2. I^-	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_2 \downarrow$	оранжево-червена	
	3. OH^-	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HgO}$	жълта	
Cu^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$	черна	2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{CuO} \downarrow$ черен
	2. OH^-	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$	бледосиня	2. Разтваря се в NH_3 : $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ тъмносин разтвор (швайцеров реактив)
As^{3+}	1. S^{2-}	$2\text{As}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow$	жълта	
Bi^{3+}	1. S^{2-}	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow$	кафяво-черна	1. Разтворима в концентрирана HCl 3. Разтваря се в излишък от утайтеля до $\text{K}_4[\text{BiI}_4]$
	2. H_2O	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\uparrow \downarrow$ $3\text{H}_2\text{O}$	бяла	
	3. I^-	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- \rightarrow \text{BiI}_3 \downarrow$	черна	

III група катиони: Cr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . Групов утайтел $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Al^{3+}	1. OH^-	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$	пихтиеста	1. Амфотерна - разтворима в киселини и основи
Zn^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow$	бяла	2. Разтворима в NH_3 до $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
	2. OH^-	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$	бяла обемиста	
Ni^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{NiS} \downarrow$	черна	2. Амфотерна - разтворима в киселини и основи
	2. OH^-	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$	бледозелена	
Co^{2+}	1. OH^-	$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$	розова	
Cr^{3+}	1. OH^-	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$	сиво-зелена	1. Амфотерна - разтворима в киселини и основи
Mn^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow$	три модификации - червен, розов, зелен	2. Разтворима в киселини
	2. OH^-	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$	бледорозова	
Fe^{2+}	1. S^{2-}	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS} \downarrow$	черна	2. Лесно се окислява до ръждивокафяв $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 3. На въздуха се окисява до $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - берлинско синило
	2. OH^-	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	бяла - на въздуха се променя до зелена	
	3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-*}$	$2\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	бяла	
	4. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-*}$	$3\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	турнбулово синьо	

* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - жълта кръвна сол (калиев хексационоферат (II))

* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - червена кръвна сол (калиев хексационоферат (III))

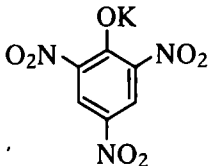
Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Fe^{2+}	1. S^{2-}	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow$	черна	1. Разтворима в киселини
	2. OH^-	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	ръждиво кафява	
	3. SCN^-	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$	интензивно червен	
	4. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	зелено-кафява	
	5. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$	берлинско синило	

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ - тиоцианат (роданид)

IV група катиони: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Групов утайтел $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Ca^{2+}	1. CO_3^{2-}	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$	бяла аморфна	1. Разтворима в киселини (дори в CH_3COOH)
	2. SO_4^{2-}	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow$	бяла	
	3. F^-	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$	бяла	
Ba^{2+}	1. CO_3^{2-}	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$	бяла	1. Разтворима в HNO_3 , HCl , CH_3COOH 3. и 4. Разтворими в минерални киселини с изключение на H_2SO_4
	2. SO_4^{2-}	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$	бяла	
	3. CrO_4^{2-}	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$	жълта	
	4. F^-	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{BaF}_2 \downarrow$	бяла	

V група катиони: Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} . Няма групов утайтел.

Катион	Качествен реактив	Уравнения	Признаци - цвят на утайката	Допълнително доказване
Mg^{2+}	OH^{-}	$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$	бяла	1. Разтворима в киселини
K^{+}	2,4,6-тринитрофенол (пикринова киселина)		жълта утайка от калиев пикрат	
Na^{+}	к. HCl и C_2H_5OH		утайка от NaCl	

Сух анализ в пламъка на спиртно лампа

1. Na-съединения - жълт
 2. K-съединения - виолетов
 3. Li-съединения - малиновочервен
 4. Ca-съединения - керемиденочервен
 5. Cu-съединения - зелен
 6. Sr-съединения - карминовоочервен
 7. Ba-съединения - жълтозелен
- Pb, Hg, Sb, Sn - бледосини и светлосини отблясъци
- H_3BO_3 - зелен

Доказване на прости вещества - газове

1. Cl_2 - жълто-зелен газ
2. Br_2 - пари - червено-кафяви
3. I_2 - пари - виолетови
4. O_2 - разпалва тлееща треска
5. H_2 - с разпалена треска -
 - с въздух - избухлива смес - пукот
 - с O_2 - гърмящ газ - гръм

Разтворимост на някои киселини, основи и соли във вода

Йони	Наименования	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻	хидроксидни		P	P	P	-	P	M	H	H	H	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	нитратни	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	сулфидни	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	сулфитни	P	P	P	P	M	M	M	M	-	-	-	H	M	-	-
SO ₄ ²⁻	сулфатни	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	H	P	P	P
CO ₃ ²⁻	карбонатни	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SiO ₃ ²⁻	силикатни	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
PO ₄ ³⁻	фосфатни	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻	флуоридни	P	P	P	P	P	M	H	H	M	H	M	H	M	P	H
Cl ⁻	хлоридни	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
Br ⁻	бромидни	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P
I ⁻	йодидни	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	H	H	P	P	P
CrO ₄ ²⁻	хроматни	P	P	P	P	H	H	M	P	P	H	H	H	P	P	M
CH ₃ COO ⁻	ацетатни	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P Разтворими

M Малкоразтворими

H Неразтворими

- Разлагат се във вода или не съществуват

***d*-елементи**

Характерни степени на окисление и конфигурация на Me^0 и Me^{n+}

Б-група	Конфигурация на Me^0	СО	Конфигурация на Me^{n+}	Изключения
III Б	$\text{Me}^0(n-1)d^1ns^2$	+3	$^{+3}\text{Me}(n-1)d^0$	
IV Б	$\text{Me}^0(n-1)d^2ns^2$	+2 +4	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^2$ $^{+4}\text{Me}(n-1)d^0$	
V Б	$\text{Me}^0(n-1)d^3ns^2$	+2 +3 +4 +5	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^3$ $^{+3}\text{Me}(n-1)d^2$ $^{+4}\text{Me}(n-1)d^1$ $^{+5}\text{Me}(n-1)d^0$	Nb $4d^45s^1$
VI Б	$\text{Me}^0(n-1)d^5ns^1$	+2 +3 +6	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^4$ $^{+3}\text{Me}(n-1)d^3$ $^{+6}\text{Me}(n-1)d^0$	W $5d^46s^2$

Б-группа	Конфигурация на Me^0	СО	Конфигурация на Me^{n+}	Исключения
VII Б	$\text{Me}^0(n-1)d^5ns^2$	+2 +3 +4 +6 +7	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^5$ $^{+3}\text{Me}(n-1)d^4$ $^{+4}\text{Me}(n-1)d^3$ $^{+6}\text{Me}(n-1)d^1$ $^{+7}\text{Me}(n-1)d^0$	
VIII Б	$\text{Fe}^0(n-1)d^6ns^2$ $\text{Co}^0(n-1)d^7ns^2$ $\text{Ni}^0(n-1)d^8ns^2$	+2 +3 +4 +6 +8	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^6$ $^{+3}\text{Me}(n-1)d^5$ $^{+4}\text{Me}(n-1)d^4$ $^{+6}\text{Me}(n-1)d^2$ $^{+8}\text{Me}(n-1)d^0$	$\text{Ru } 4d^75s^1$
I Б	$\text{Me}^0(n-1)d^{10}ns^1$	+1 +2 +3	$\text{Me}^{+}(n-1)d^{10}$ $\text{Me}^{2+}(n-1)d^9$ $^{+3}\text{Me}(n-1)d^8$	Предимно Au
II Б	$\text{Me}^0(n-1)d^{10}ns^2$	+2	$\text{Me}^{2+}(n-1)d^{10}$	

**Данни за определяне степента на йонност
на химичната връзка**

Разлика в електроотрицателността	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
Степен на йонност (%)	0,5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	39	43	47

Разлика в електроотрицателността	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
Степен на йонност (%)	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	89	91	92

Електроотрицателност на елементите

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B					IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VII A	VIIIA
¹ H 2.1 2.20 2.31 2.1																	¹ H 2.1 2.20 2.31 2.1	² He (2.7)	
³ Li 1.0 0.97 0.86 0.97	⁴ Be 1.5 1.47 1.62 1.47	Електроотрицателност на елементите											⁵ B 2.0 2.01 1.88 2.01	⁶ C 2.5 2.50 2.47 2.50	⁷ N 3.0 3.07 2.93 3.07	⁸ O 3.5 3.50 3.46 3.50	⁹ F 4.0 4.10 3.92 4.10	¹⁰ Ne (4.4)	
¹¹ Na 0.9 1.01 0.85 1.01	¹² Mg 1.2 1.23 1.42 1.23												¹³ Al 1.5 1.47 1.54 1.47	¹⁴ Si 1.8 1.74 1.74 1.74	¹⁵ P 2.1 2.06 2.16 2.06	¹⁶ S 2.5 2.44 2.66 2.44	¹⁷ Cl 3.0 2.83 2.28 2.83	¹⁸ Ar (3.5)	
¹⁹ K 0.8 0.91 0.74 0.91	²⁰ Ca 1.0 1.04 1.06 1.04	²¹ Sc 1.3 1.20 1.09 1.20	²² Ti 1.5 1.32 1.13 1.32	²³ V 1.6 1.45 1.24 1.45	²⁴ Cr 1.6 1.56 1.35 1.56	²⁵ Mn 1.5 1.60 1.44 1.60	²⁶ Fe 1.8 1.64 1.47 1.64	²⁷ Co 1.8 1.70 1.47 1.70	²⁸ Ni 1.8 1.75 1.47 1.75	²⁹ Cu 1.9 1.75 1.74 1.75	³⁰ Zn 1.6 1.66 1.86 1.66	³¹ Ga 1.6 1.82 2.10 1.82	³² Ge 1.8 2.02 2.31 2.02	³³ As 2.0 2.20 2.53 2.20	³⁴ Se 2.4 2.48 2.76 2.48	³⁵ Br 2.8 2.74 2.96 2.74	³⁶ Kr (3.0)		
³⁷ Rb 0.8 0.89 0.70 0.89	³⁸ Sr 1.0 0.99 0.96 0.99	³⁹ Y 1.2 1.11 0.98 1.11	⁴⁰ Zr 1.4 1.08 1.00 1.22	⁴¹ Nb 1.6 1.12 1.12 1.23	⁴² Mo 1.8 1.24 1.30 1.30	⁴³ Tc 1.9 1.33 1.36 1.36	⁴⁴ Ru 2.2 1.40 1.42 1.42	⁴⁵ Rh 2.2 1.47 1.45 1.45	⁴⁶ Pd 2.2 1.57 1.35 1.35	⁴⁷ Ag 1.9 1.42 1.72 1.42	⁴⁸ Cd 1.7 1.46 1.73 1.46	⁴⁹ In 1.7 1.49 1.88 1.49	⁵⁰ Sn 1.8 1.72 2.02 1.72	⁵¹ Sb 1.9 1.82 2.19 1.82	⁵² Te 2.1 2.01 2.34 2.01	⁵³ I 2.5 2.21 2.50 2.21	⁵⁴ Xe (2.6)		
⁵⁵ Cs 0.7 0.86 0.69 0.86	⁵⁶ Ba 0.9 0.97 0.93 0.97	⁵⁷ La 1.1 1.08 0.92 1.08	⁷² Hf 1.3 0.98 0.98 1.23	⁷³ Ta 1.5 1.04 1.33 1.33	⁷⁴ W 1.7 1.13 1.40 1.40	⁷⁵ Re 1.9 1.19 1.46 1.46	⁷⁶ Os 2.2 1.26 1.52 1.52	⁷⁷ Ir 2.2 1.33 1.55 1.55	⁷⁸ Pt 2.2 1.36 1.44 1.44	⁷⁹ Au 2.4 1.72 1.42 1.42	⁸⁰ Hg 1.9 1.92 1.44 1.44	⁸¹ Tl 1.8 1.96 1.44 1.44	⁸² Pb 1.8 2.01 1.55 1.55	⁸³ Bi 1.9 2.06 1.67 1.67	⁸⁴ Po 2.0 2.06 1.76 1.76	⁸⁵ At 2.2 1.90 1.90 1.90	⁸⁶ Rn (2.4)		
⁸⁷ Fr 0.7 0.86	⁸⁸ Ra 0.9 0.97	⁸⁹ Ac** 1.1 1.00	*	⁵⁸ Ce 1.1 0.92 1.08	⁵⁹ Pr 1.1 0.92 1.07	⁶⁰ Nd 1.1 0.93 1.07	⁶¹ Pm 1.1 0.94 1.07	⁶² Sm 1.1 0.94 1.07	⁶³ Eu 1.1 0.94 1.01	⁶⁴ Gd 1.1 0.94 1.11	⁶⁵ Tb 1.2 0.94 1.10	⁶⁶ Dy 1.2 0.94 1.10	⁶⁷ Ho 1.2 0.96 1.10	⁶⁸ Er 1.2 0.96 1.11	⁶⁹ Tm 1.2 0.96 1.11	⁷⁰ Yb 1.2 0.96 1.06	⁷¹ Lu 1.2 0.96 1.11		
				**	⁹⁰ Th 1.3 1.11	⁹¹ Pa 1.5 1.14	⁹² U 1.7 1.22	⁹³ Np 1.3 1.22	⁹⁴ Pu 1.3 1.22	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	

Периодична система на елементите на Д. И. Менделеев

Пери- оди	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б	A	Б		
1	H												H ¹ _{1,0079} Водород	He ² _{4,0026} Хелий				
2	Li ³ _{6,94} Литий	2s ¹	Be ⁴ _{9,01} Берилий	2s ²	B ⁵ _{10,81} Бор	2s ² 2p ¹	C ⁶ _{12,01} Въглерод	2s ² 2p ²	N ⁷ _{14,01} Азот	2s ² 2p ³	O ⁸ _{15,99} Кислород	2s ² 2p ⁴	F ⁹ _{18,99} Флоур	2s ² 2p ⁵	Ne ¹⁰ _{20,18} Неон	2s ² 2p ⁶		
3	Na ¹¹ _{22,99} Натрий	3s ¹	Mg ¹² _{24,30} Магнезий	3s ²	Al ¹³ _{26,98} Алуминий	3s ² 3p ¹	Si ¹⁴ _{28,09} Силиций	3s ² 3p ²	P ¹⁵ _{30,97} Фосфор	3s ² 3p ³	S ¹⁶ _{33,06} Сяра	3s ² 3p ⁴	Cl ¹⁷ _{35,45} Хлор	3s ² 3p ⁶	Ar ¹⁸ _{39,94} Аргон	3s ² 3p ⁶		
4	K ¹⁹ _{39,09} Калий	4s ¹	Ca ²⁰ _{40,08} Калций	4s ²	Sc ²¹ _{44,96} Скандий	3d ¹ 4s ²	Ti ²² _{47,90} Титан	3d ² 4s ²	V ²³ _{50,94} Ванадий	3d ³ 4s ²	Cr ²⁴ _{51,99} Хром	3d ⁴ 4s ¹	Mn ²⁵ _{54,94} Манган	3d ⁵ 4s ²	Fe ²⁶ _{55,85} Желязо	3d ⁶ 4s ²	Co ²⁷ _{58,93} Кобалт	Ni ²⁸ _{58,70} Никел
	Cu ²⁹ _{63,54} Мед	3d ¹⁰ 4s ¹	Zn ³⁰ _{65,38} Цинк	3d ¹⁰ 4s ²	Ga ³¹ _{69,72} Галий	4s ² 4p ¹	Ge ³² _{72,59} Германий	4s ² 4p ²	As ³³ _{74,92} Арсен	4s ² 4p ³	Se ³⁴ _{78,96} Селен	4s ² 4p ⁴	Br ³⁵ _{79,90} Бром	4s ² 4p ⁵	Kr ³⁶ _{83,80} Криптон	4s ² 4p ⁶		
5	Rb ³⁷ _{85,47} Рубидий	5s ¹	Sr ³⁸ _{87,62} Стронций	5s ²	Y ³⁹ _{88,91} Итрий	4d ¹ 5s ²	Zr ⁴⁰ _{91,22} Цирконий	4d ² 5s ²	Nb ⁴¹ _{92,91} Ниобий	4d ⁴ 5s ¹	Mo ⁴² _{95,94} Молибден	4d ⁵ 5s ¹	Tc ⁴³ _[97] Технеций	4d ⁵ 5s ²	Ru ⁴⁴ _{101,07} Рутений	4d ⁷ 5s ¹	Rh ⁴⁵ _{102,91} Родий	Pd ⁴⁶ _{106,4} Паладий
	Ag ⁴⁷ _{107,9} Сребро	4d ¹⁰ 5s ¹	Cd ⁴⁸ _{112,4} Кадмий	4d ¹⁰ 5s ²	In ⁴⁹ _{114,8} Индий	5s ² 5p ¹	Sn ⁵⁰ _{118,7} Калай	5s ² 5p ²	Sb ⁵¹ _{121,8} Антимон	5s ² 5p ³	Te ⁵² _{127,6} Телур	5s ² 5p ⁴	I ⁵³ _{126,9} Йод	5s ² 5p ⁵	Xe ⁵⁴ _{131,3} Ксенон	5s ² 5p ⁶		
6	Cs ⁵⁵ _{132,9} Цезий	6s ¹	Ba ⁵⁶ _{137,3} Барий	6s ²	La* ⁵⁷ _{138,9} Лантан	5d ¹ 6s ²	Hf ⁷² _{178,5} Хафний	5d ² 6s ²	Ta ⁷³ _{180,9} Тантал	5d ³ 6s ²	W ⁷⁴ _{183,8} Волфрам	5d ⁴ 6s ²	Re ⁷⁵ _{186,2} Рений	5d ⁵ 6s ²	Os ⁷⁶ _{190,2} Осмий	5d ⁶ 6s ²	Ir ⁷⁷ _{192,2} Иридий	Pt ⁷⁸ _{195,1} Платина
	Au ⁷⁹ _{196,9} Злато	5d ¹⁰ 6s ¹	Hg ⁸⁰ _{200,6} Живак	5d ¹⁰ 6s ²	Tl ⁸¹ _{204,4} Талий	6s ² 6p ¹	Pb ⁸² _{207,2} Олово	6s ² 6p ²	Bi ⁸³ _{208,9} Бисмут	6s ² 6p ³	Po ⁸⁴ _[209] Полоний	6s ² 6p ⁴	At ⁸⁵ _[210] Астатин	6s ² 6p ⁵	Rn ⁸⁶ _[222] Радон	6s ² 6p ⁶		
7	Fr ⁸⁷ _[223] Аргон	7s ¹	Ra ⁸⁸ _[226] Аргон	7s ²	Ac** ⁸⁹ _[227] Аргон	6d ¹ 7s ²	(Ku) ¹⁰⁴ _[261] Аргон	(Ns) ¹⁰⁵ _[262] Аргон										

***Лантаноиди**

58 Ce 4f ² 6s ² 140,1 Церий	59 Pr 4f ³ 6s ² 140,9 Празеодим	60 Nd 4f ⁴ 6s ² 144,2 Неодим	61 Pm 4f ⁵ 6s ² [145] Прометий	62 Sm 4f ⁶ 6s ² 150,4 Самарий	63 Eu 4f ⁷ 6s ² 151,9 Европий	64 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157,2 Гадолиний	65 Tb 4f ⁹ 6s ² 158,9 Тербий	66 Dy 4f ¹⁰ 6s ² 162,5 Диспрсий	67 Ho 4f ¹¹ 6s ² 164,9 Холмий	68 Er 4f ¹² 6s ² 167,3 Ербий	69 Tm 4f ¹³ 6s ² 168,9 Тулий	70 Yb 4f ¹⁴ 6s ² 173,0 Итербий	71 Lu 4f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² 174,9 Лютеций
--	--	---	---	--	--	--	---	--	--	---	---	---	---

****Актиноиди**

90 Th 6d ² 7s ² 232,0 Торий	91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ² [231] Протактиний	92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238,0 Уран	93 Np 5f ⁴ 7s ² [237] Нептуний	94 Pu 5f ⁶ 7s ² [244] Плутоний	95 Am 5f ⁷ 7s ² [243] Америций	96 Cm 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² [243] Кюрий	97 Bk 5f ⁹ 7s ² [247] Берклий	98 Cf 5f ¹⁰ 7s ² [251] Калифорний	99 Es 5f ¹¹ 7s ² [254] Айнщайний	100 Fm 5f ¹² 7s ² [257] Фермий	101 Md 5f ¹³ 7s ² [258] Менделеев	102 (No) 5f ¹⁴ 7s ² [259] Нобелий	103 (Lr) 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² [243] Лоуренсий
--	--	--	---	---	---	--	--	--	---	---	--	--	--

ПОЛЗВАНА НАУЧНА ЛИТЕРАТУРА

1. А. Уеллс, Структурная неорганическая химия, I, II, III т., изд. Мир, Москва, 1987.
2. Д. Лазаров, Обща и неорганична химия, изд. "Св. Климент Охридски", София, 1993.
3. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, изд. Химия, Москва, 1976.
4. Н. Л. Глинка, Общая химия, изд. Ленинград, 1983.
5. Н. С. Ахметов, Общая и неорганическая химия, изд. Висшая школа, Москва, 1988.
6. Ф. Котън, Дж. Уилкинсън, Съвременна неорганична химия, I, II ч., изд. "Наука и изкуство", София, 1977.

Използвани означения

↓ - малко разтворимо вещество (утайка), което напуска реакционната система

↑ - газ, който се отделя от реакционната система

1. Символите ↓ и ↑, които означават утайка или газ, се използват при йонообменните процеси, протичащи докрай (необратими йонообменни процеси).
2. Тези символи не се използват при обратимите хидролизни процеси, защото при тях утайки или газ практически не се отделят.
3. Те не се използват и при колоидно-дисперсни системи, защото малко разтворимото вещество е ядрото на колоидната частица, която е в зола, а не е коагулирала.

Текст

- допълнителна информация

Анастасия Шубанова

**ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ**

Трето преработено издание

Издателство "Мултипринт ЕООД"

© Анастасия Тодорова Шубанова, автор, 2008
за контакти тел. 958 75 81

ISBN 954-9811-79-4

Анастасия Шубанова

**ОБЩА
И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ**
ЗА КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ И УЧЕНИЦИ

Българска. Трето преработено издание
Формат 70 x 100/16. Печатни коли 23

Издателство "Мултипринт ЕООД"
София

Цена 12 лева

Предложената ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ е предназначена за кандидат-студенти, които ще полагат приеман изпит по химия в СУ "Климент Охридски", Медицински университет - София или други висши училища в страната и за ученици от специализираните паралелки с разширено изучаване на химия, както и за ученици с добри познания по химия.

Поднесената информация отразява обобщен учебен материал от действащото учебно съдържание на всички учебници за СОУ. На места е допуснато повишение на научното ниво. Това се налага от "скритата" или непълна информация, отразена в учебниците, съобразена е със специфичността на конкурсните изпити и конкурентноспособността на кандидат-студента.

Това е трето преработено издание, съобразено с изискванията на медицинските университети и други висши училища в страната за кандидат-студентските изпити.