

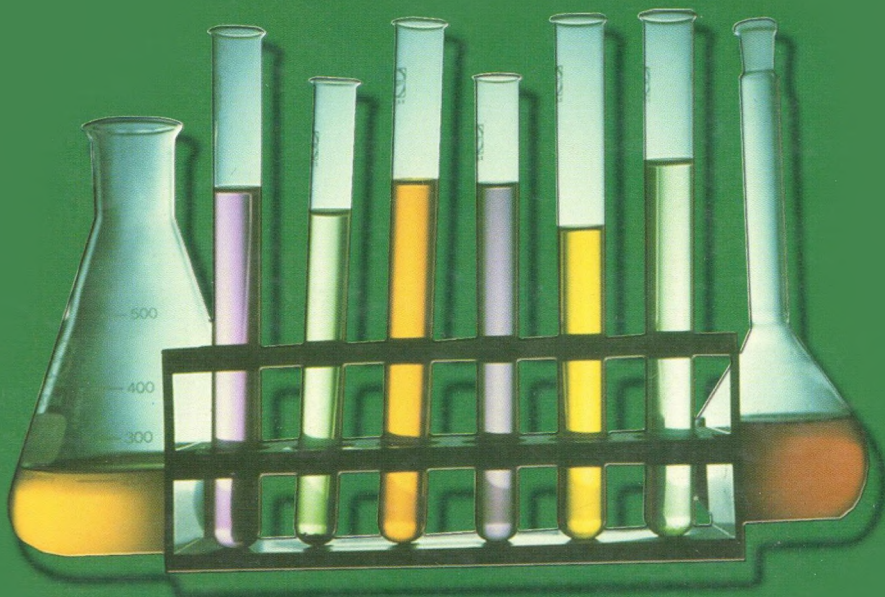
ГАНКА РОБОВА

ЛИЛИЯ ВЕЛИЧКОВА

ТЕМИ ПО НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА УЧЕНИЦИ И КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ
ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ,
ФАРМАЦИЯ И ХИМИЯ

*СТРОЕЖ НА АТОМА, ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН
И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА, ХИМИЧНА ВРЪЗКА, ТЕРМОХИМИЯ,
ХИМИЧНА КИНЕТИКА. СКОРОСТ НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ,
КАТАЛИЗА, ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ*



АБАГАР

ГАНКА РОБОВА ЛИЛИЯ ВЕЛИЧКОВА

ТЕМИ

ПО НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

ЗА УЧЕНИЦИ И КАНДИДАТ-СТУДЕНТИ

ПО МЕДИЦИНА, СТОМАТОЛОГИЯ,

ФАРМАЦИЯ И ХИМИЯ

СТРОЕЖ НА АТОМА, ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН
И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА, ХИМИЧНА ВРЪЗКА, ТЕРМОХИМИЯ,
ХИМИЧНА КИНЕТИКА. СКОРОСТ НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ,
КАТАЛИЗА, ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

Издателство „**Абагар**“

© Ганка Робова, Лилия Величкова, автори, 2005

© Борислав Ангелов, компютърен дизайн на корицата, 2005

© Издателство "Абагар", Велико Търново, 2005

ISBN 954-427-666-1

Внимание!

Направата на това “електронно” копие на учебника не е с цел подбиване на бизнеса на издателството. То бе направено поради абсолютната липса на официална електронна алтернатива на съответното печатното издание на учебника. Редно е издателствата да обмислят възможността за предоставяне на учебниците си в ИСТИНСКИ електронен формат на определена от тях, адекватна надявам се цена.

МОЛЯ НЕ ИЗПОЛЗВАЙТЕ ТОВА КОПИЕ С КОМЕРСИАЛНА ЦЕЛ!

И ако ви е било от полза, моля закупете печатното издание на учебника :)

СЪДЪРЖАНИЕ

Строеж на атома	7
Периодичен закон и периодична система на химичните елементи	36
Химична връзка	54
Термохимия	104
Химична кинетика. Скорост на химичните реакции	112
Катализа	133
Химично равновесие	151
Приложение	168

ПРЕДГОВОР

Авторите на настоящата поредица от разработки на теми по химия за ученици и кандидат-студенти са дългогодишни учители с богат опит при подготовката на ученици и кандидат-студенти и доказано отношение към учебната документация в средното училище. Те са съавтори на предходния комплект от учебници и помагала по органична химия (Ив. Бинев и др.).

Разработването на темите по химия е в отговор на предизвикателството на новите учебни програми и излизането на голям брой учебници, третиращи знанията по химия в средния курс на българското училище.

Заедно с положителния ефект от правото на избор на учителя и ученика възниква затруднението от критериалната база, посочена индивидуално от съответните висши училища, както и изисквания от тях набор от учебници.

Темите по химия за ученици и кандидат-студенти се предлагат в три части:

“Теми по органична химия за ученици и кандидат-студенти”.

“Химични процеси. Химия на елементите и на техните съединения”.

“Теми по неорганична химия за ученици и кандидат-студенти по медицина, стоматология, фармация и химия” (Строеж на атома • Периодичен закон и периодична система • Химична връзка, термохимия, химична кинетика • Скорост на химичните реакции • Катализа • Химично равновесие).

С предлаганите разработки авторите желаят да заместят многото учебници, всеки от които дава необходими, но недостатъчни знания, като предоставят на кандидат-студентите цялата необходима информация, за да се справят на кандидатстудентския изпит. Използвани са съпоставителни таблици за строежа и свойствата на веществата. Въведени са новите термини и новите формулировки на доскоро употребяваните термини и понятия. За да бъде подготовката всеобхватна и задълбочена, много често примерите, използвани в общата и неорганичната химия, са взети от подходящи места в органичната химия, и обратно.

Систематизирането на учебното съдържание за двете образователни равнища в действащите учебници може да подпомогне и ежедневната работа на учителите по химия.

Така предложените разработки на теми по химия дават възможност за успешно кандидатстване с конкурсен изпит по химия във всички ВУЗ.

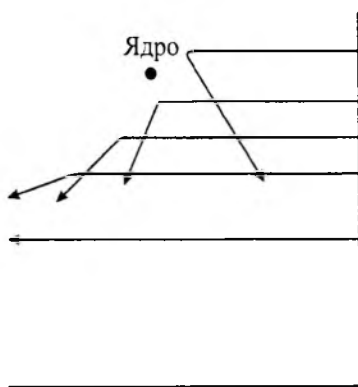
Авторите

СТРОЕЖ НА АТОМА

I. Атомно ядро – градивни частици. Химичен елемент. Изотопи и изобари. Радиоактивност – видове радиоактивно разпадане.

1. Атомно ядро – градивни частици

Идеята за атомния строеж, възникнала в древността и възродила се в края на XVIII и началото на XIX век, бързо се утвърждава, но представите за неделимостта на атома все още властват. Натрупват се обаче факти, които доказват сложния строеж на атома – откриват се електроните (катодните лъчи), явлението радиоактивност и др. През 1910 г. Ръдърфорд открива атомното ядро. Неговият опит се заключава в следното: през тънка златна пластинка пропуска поток от α -лъчи, получени при радиоактивни разпадания. Той установява, че голяма част от α -лъчите безпрепятствено преминават през металната пластинка. Малка част от тях се отклоняват, а в много редки случаи някои се връщат обратно.



Опитът показва, че макар и рядко α -лъчите, които представляват хелиеви ядра с два положителни заряда и маса 4, срещат други тежки, също положително заредени частици. Така Ръдърфорд стига до идеята за съществуване на малко, положително заредено ядро, в което е съсредоточена почти цялата маса на атома. Атомите са проникваеми системи, затова по-голямата част от α -лъчите преминават безпрепятствено през пластинката. Отклоняват се тези, които минават близо до ядрото, а се връщат обратно тези, които го улучват.

Фактът, че α -лъчите не се задържат от пластинката, показва, че от-

рицателно заредените частици по всяка вероятност са разпръснати около положително зареденото ядро. По такъв начин Ръдърфорд достига до планетарния модел за строежа на атома: атомът се състои от ядро с положителен заряд и размери, много по-малки от размерите на целия атом, и от електронна обвивка, изградена от обикалящите около ядрото електрони.

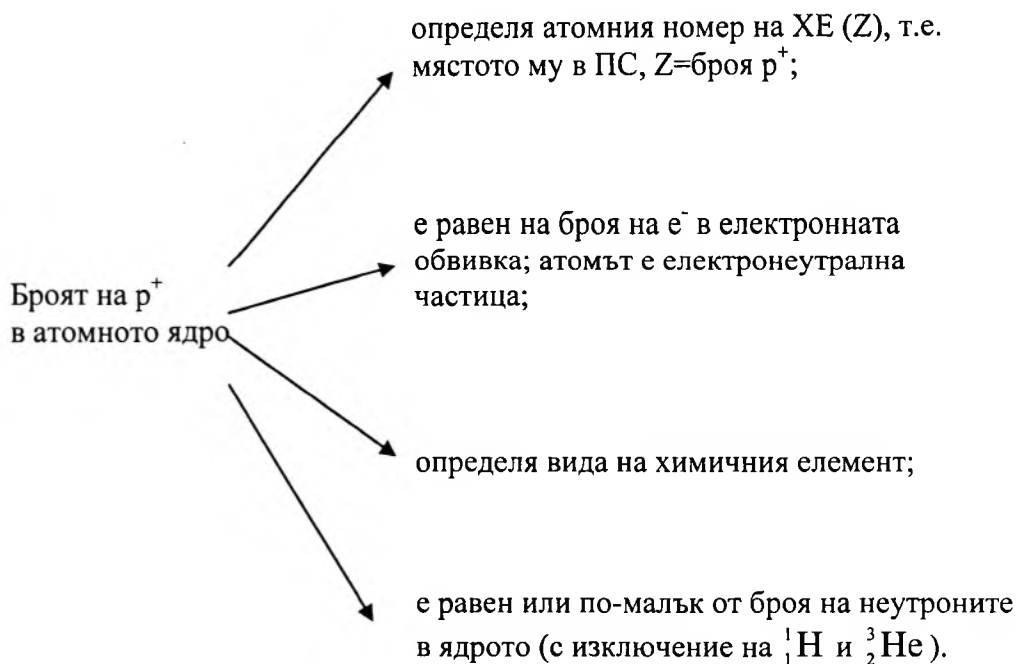
Атомното ядро се характеризира с размери, маса, плътност и заряд:

Характеристики на атомното ядро	Размери	Маса	Плътност	Заряд
Атомно ядро	10^{-15} m, т.е. около 100 000 пъти по-малко от атома (10^{-10} m)	Около 99,90% от цялата маса на атома	От порядъка на 10^{13} - 10^{14} g/cm ³	Положителен, равен на броя на p^+ , които съдържа ядрото

Атомните ядра се състоят от ядрени частици, носещи общото название **нуклони** (нуклеони). Нуклоните са два вида – **протони** и **неутрони**. На следната таблица са предоставени данни за основните градивни частици на атомите:

Атом	Елементарна частица	Символ	Маса в (kg) покой	Относителна маса	Относителен заряд
Атомно ядро	протон	p^+ или p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00784	+1
	неутрон	n^0 или n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00868	0
Електронна обвивка	електрон	e^- или e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,00055	-1

Броят на протоните в атомното ядро дава следните характеристики:



2. Химичен елемент

Химичният елемент е съвкупност от атоми, които имат еднакъв брой протони в ядрата си.

Химичните елементи могат да съществуват като атоми (при повечето ХЕ за кратко време), като йони, под формата на прости вещества, или да участват в състава на химични съединения. При всички тия форми на съществуване броят на протоните в ядрата на атомите на химичните елементи остава постоянен.

Броят на протоните е най-важната характеристика на всеки атом, а тъй като еднозначно определя и броя на електроните в електронната обвивка, е най-важната характеристика на всеки химичен елемент.

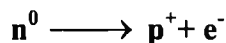
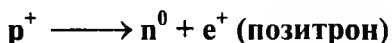
Броят на неутроните в ядрото се нарича **неутронно число** и се бележи с N .

Сумата от броя на протоните и броя на неутроните в ядрото на един атом определя неговото масово число (A):

$$A = \text{брой } p^+ + \text{брой } n^0$$

$$A = Z + N$$

Нуклоните непрекъснато се превръщат едни в други и тези процеси се смятат за причина за стабилността на ядрото:



В атомното ядро нуклоните (p^+ и n^0) са свързани с **ядрени сили**. Те са много големи и действат в границите на атомните ядра. Енергията, която се отделя при разрушаване на атомните ядра, се нарича **ядрена енергия**.

Ядрата на ХЕ се означават по следния начин: ${}^A_Z\text{E}$, където E е химичният знак на елемента, с долен ляв индекс се записва цифрата, показваща броя на p^+ (Z), а като горен ляв индекс – масовото число на изотопа на ХЕ (A). Напр.: ${}^1_1\text{H}$, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{16}_8\text{O}$ и др.

3. Изотопи. Това са разновидности на атомите на един ХЕ, които имат еднакъв брой p^+ , но различен брой n^0 и различно масово число. Отделните изотопи на един ХЕ се наричат **нуклиди**. Нуклидите на Н се бележат по следния начин: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ и ${}^3_1\text{H}$ и се наричат протий, деутерий и тритий.

Хелият има четири нуклида: ${}^3_2\text{He}$, ${}^4_2\text{He}$, ${}^5_2\text{He}$, ${}^6_2\text{He}$.

Всички изотопи на един ХЕ имат еднаква електронна обвивка, еднакви химични свойства и заемат едно и също място в ПС.

Химичните елементи са постоянна по състав смес от изотопи. Това определя дробната стойност на относителната атомна маса A_r на ХЕ.

За определяне на A_r се използва формулата:

$A_r = w_1 A_1 + w_2 A_2 + \dots$, където w_1 , w_2 и т.н. са масовите части на отделните изотопи.

Напр. ХЕ хлор е смес от 75,14% $^{35}_{17}\text{Cl}$ и 24,86% $^{37}_{17}\text{Cl}$, следователно:

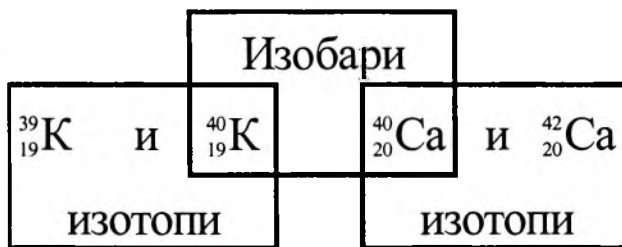
$$A_r(\text{Cl}) = 0,7514 \cdot 35 + 0,2486 \cdot 37 = 35,453$$

Масовото число (A) е количествена характеристика на отделните изотопи на ХЕ, а относителната атомна маса (A_r) е количествена характеристика на химичните елементи като смес от изотопи.

4. Изобари. Това са атоми на различни ХЕ с еднакви масови числа A , но с различен брой протони в атомните ядра.

Напр. $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$

Тъй като изобарите са атоми на различни ХЕ, те имат различни физични и химични свойства и заемат различни места в ПС.



5. Радиоактивност. Видове радиоактивно разпадане

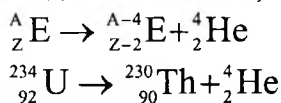
Радиоактивността е свойство на атомното ядро и е свързана с изменения в неговия състав.

С увеличаване броя на p^+ , поради незначителното изменение на размерите на ядрото, растат силите на отблъскване и ядрата стават по-нестабилни. Само някои ядра с малка маса, в които броят на протоните е

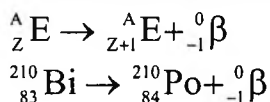
приблизително равен на броя на неутроните, са устойчиви безкрайно дълго. Всички други тежки ядра, с Z по-голямо от 83 и с излишък от неутрони, се разпадат самоволно. Явлението се нарича **естествена радиоактивност**, а химичните елементи **радиоактивни**. Този процес се съпровожда с отделяне на елементарни частици, хелиеви ядра и в някои случаи на електромагнитни лъчи. Естествената радиоактивност е открита от френския физик Анри Бекерел през 1896 г.

Съществуват различни видове радиоактивно разпадане:

α -разпадане. Отделят се α -частици, които представляват хелиеви ядра, ${}^4_2\text{He}$. Те се движат със скорост от 16 000 до 20 000 km/s. Получава се нов ХЕ, разположен в ПС две клетки наляво от участващия в α -разпадането елемент, а масовото му число е с 4 единици по-малко.



β -разпадане. Отделят се β -частици, които представляват електрони ${}^0_{-1}\beta$. Те се движат със скорост, близка до тази на светлината. Получава се нов ХЕ, разположен в ПС една клетка вдясно спрямо участващия в β -разпадането елемент. При това масовото число остава същото.



γ -разпадане. За него е характерно, че поредният номер и масовото число на радиоактивния елемент се запазват, а се променя само енергията. При γ -излъчването атомите преминават от възбудено в основно състояние и затова по-често то се нарича **γ -преход**, а не разпадане.

Скоростта на движение на α -, β - и γ -лъчите е огромна. Тези лъчи се наричат още **йонизиращи лъчи**, защото превръщат в йони молекулите на попадналите по пътя им газообразни вещества.

Радиоактивните елементи, които се срещат в природата, като уран, торий, полоний и др., се наричат естествени радиоактивни елементи. Ко-

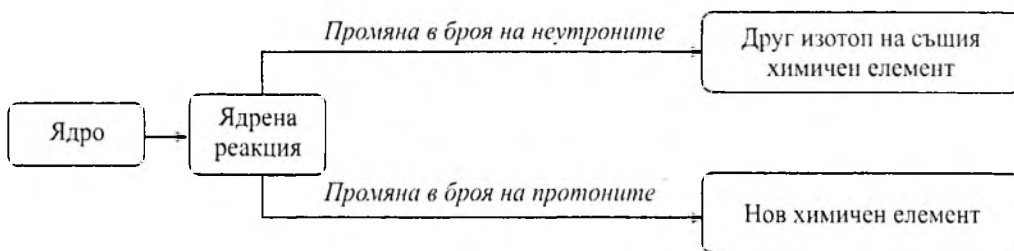
гато се разпадат ядрата на атомите на урана, тория и актиния, те се превръщат в изотопи на нови химични елементи, които също са радиоактивни. Последните продължават да се разпадат до нови радиоактивни изотопи. По такъв начин трите разгледани радиоактивни елементи образуват **естествени радиоактивни редове**, тъй като поставят началото на верига от радиоактивни разпадания. Например при радиоактивно разпадане на уран $^{238}_{92}\text{U}$ се получават серия от радиоактивни елементи (принадлежащи към урановия ред), като крайният продукт на разпадането е нерадиоактивният елемент олово, $^{206}_{82}\text{Pb}$.

Скоростта на радиоактивното превръщане не може да се изменя чрез промяна на експерименталните условия. Радиоактивността не зависи от вида на химичното съединение, в което се намира радиоактивният елемент, и от външните условия, напр. от температурата. Причината е голямата енергия, която се отделя.

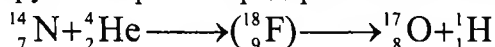
Радиоактивните разпадания всъщност са **ядрени реакции**.

Реакции, при които се променя съставът на атомните ядра, се наричат ядрени реакции.

При една ядрена реакция са възможни следните промени:

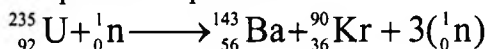


Вътрешна нестабилност на ядрата на химичните елементи може да се предизвика и ако те се обстрелват с неутрони, ускорени хелиеви ядра и др. Наблюдава се явлението **изкуствена радиоактивност**. То е открито от съпрузите Ирен и Фредерик Жолио-Кюри. Напр.:



Ако ядрата на атомите на азота се бомбардират с хелиеви ядра, се получава нестабилният изотоп на ${}^{18}_9\text{F}$, който бързо се превръща в изотопа на кислород ${}^{17}_8\text{O}$ с отделяне на протон.

При облъчване на изотопа на уран ${}^{235}_{92}\text{U}$ с бавни неутрони протича верижна ядрена реакция на деление. В резултат на тази реакция ядрата на урана се делят на ядра на бария и криптона, като се отделят три неутрона. Тези неутрони продължават да участват в нови ядрени реакции, като реакцията протича верижно:



Делението на ядрата на урана и полония при облъчването им с бавни неутрони е в основата на съвременната ядрена енергетика. В ядрените реактори на атомните електроцентрали протича контролируемо деление на ядрата на урана, като получената енергия се превръща в електрическа.

Известни са около 900 радиоактивни изотопа на химичните елементи. Те намират приложение в различни области на химията, биологията, техниката, медицината.

Голямата енергия на радиоактивното лъчение предизвиква значителни промени във веществата. Така например под неговото действие кислородът се превръща в озон, водородът се разпада на атоми и т.н., а живите клетки търпят промени, които се отразяват върху тяхната жизнестойност и върху наследствените особености на организмите.

Ядрените реакции не принадлежат към химичните реакции, т.к. водят обикновено до превръщане на един ХЕ в друг. Същевременно са свързани с отделяне на колосално количество енергия, нар. **ядрена енергия**. Тя може да се прецени по закона на Айнщайн за еквивалентността на масата и енергията:

$$E = m \cdot c^2,$$

където m е масата, а c е скоростта на светлината.

Оттук изменението на масата е:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}.$$

При химичните реакции отделената енергия е толкова малка, че масата на системата практически не се изменя. В сила е законът за запазване на масата на веществата. При ядрените реакции обаче тази енергия е значителна и затова се наблюдава намаляване на масата. Този ефект се нарича **дефект на масата**.

II. Характеристики на електрона. Електронен облак, атомна орбитала. Квантови числа

1. Характеристики на електрона

Според съвременните представи атомът е електронеутрална частица, изградена от ядро, (p^+ и n^0) и електронна обвивка (e^-). Всички електрони, които се движат около положително зареденото ядро, образуват електронната обвивка на атома. На следната таблица са предоставени данни за основните градивни частици на атома:

Атом	Елементарна частица	Символ	Маса в покой (kg)	Относителна маса	Относителен заряд
Атомно ядро	протон	p^+ или p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00784	+1
	неутрон	n^0 или n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00868	0
Електронна обвивка	електрон	e^- или e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,00055	-1

Електронът (e^-) се характеризира с маса, заряд, спин и енергия (E). Електроните са неразличими помежду си. Формата и размерите им са неизвестни. В атома обаче те не са равностойни, а се различават по склонността си да участват в химични процеси. Това се дължи на начина, по

който са разположени в **електронната обвивка**. Той е различен за всеки атом и определя неговите свойства.

Освен маса и заряд електронът притежава и магнитни свойства, за които се съди по отнасянето му към външно магнитно поле. Тези свойства се характеризират с величината **спин**. Спинът се означава със стрелки, насочени надолу или нагоре. Електроните с противоположни (антипаралелни) спинове могат да се свързват и да образуват електронни двойки: $\uparrow\downarrow$. Електроните с еднакви (паралелни) спинове не се сдвояват и остават като единични електрони: $\uparrow$ или $\downarrow$. Образоването на електронни двойки води до по-устойчиво състояние на електроните, затова повечето от тях в електронната обвивка на атома са сдвоени. Много по-малък е броят на единичните електрони.

Електроните са в непрекъснато движение около ядрото. Всеки електрон притежава определена енергия. Тя зависи от взаимодействието на електроните с ядрото, а при многоелектронните атоми и от взаимодействието между самите електрони.

2. Квантова теория на Н. Бор

Според планетарния модел на Ръдърфорд (1911 г.) електроните се движат около атомното ядро по определени орбити, при което би трябвало да излъчват енергия непрекъснато. Тази представа се запазва и при квантовия модел на Н. Бор (1913 г.), според който електроните се движат около атомното ядро по строго определени орбити, наречени стационарни, но без да излъчват енергия. Приема се, че енергията се поглъща или излъчва от електроните на строго определени порции, наречени кванти при преход от едно на друго стационарно състояние.

Планетарният модел на Ръдърфорд не може да обясни защо атомите са стабилни частици и коя е причината за линейния (прекъснат) спектър на атомите. За да избегне тия несъответствия, датският физик Нилс Бор

(1913 г.) свързва модела на Ръдърфорд с квантовата теория на Макс Планк. Според теорията на Планк електроните могат да притежават само точно определена енергия. Електроните отделят или поглъщат енергия на определени порции, наречени енергетични кванти. Енергията на кванта (E) е пропорционална на честотата на лъчението (ν) и на най-малкото количество енергия, наречено константа на Планк $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

$$E = h \cdot \nu$$

За да обясни стабилността на атомите и вида на атомните спектри Н. Бор формулира два постулата.

Според **първия постулат** електроните в атома се движат по определени **стационарни орбити**, имащи определена енергия. Когато електронът се движи по стационарна орбита, той не излъчва енергия.

Съгласно **втория постулат** на Бор атомът поглъща или излъчва E само при преход на електрон от едно на друго стационарно състояние.

Отделената или погълнатата енергия (ΔE) е равна на разликата между енергията на крайното (E_k) и началното състояние (E_n).

$$\Delta E = E_k - E_n = h \cdot \nu$$

Т.к. енергиите на стационарните състояния са постоянни, то спектърът на атома ще е прекъснат, ще се състои от отделни линии.

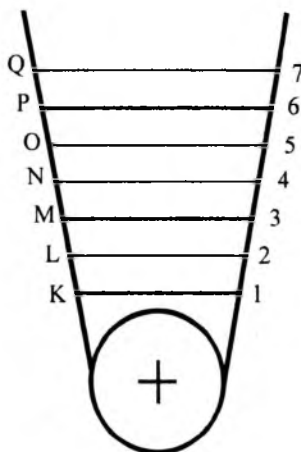
Разположението на електроните в електронната обвивка се определя от теорията на Бор. Тя обяснява преди всичко енергетичното състояние на електроните.

Електронната обвивка на атомите има слоест строеж.

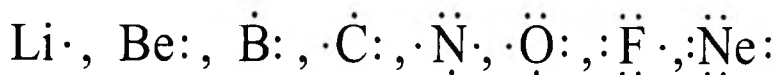
Електроните от електронната обвивка на даден атом се групират в зависимост от енергията си в електронни слоеве. Електрони с близки стойности на енергията образуват електронен слой.

Електронните слоеве се означават с главните букви K, L, M, N, O, P, Q или с арабски цифри 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ...

Електроните от първия електронен слой (К-слой) са с най-ниска енергия и се привличат най-силно от ядрото. С отдалечаване от ядрото електроните се привличат все по-слабо от него и енергията им нараства. Електронните слоеве се запълват с e^- постепенно в посока от по-ниска към по-висока енергия: $K \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \dots$



Всеки електронен слой може да съдържа определен брой електрони. Максималният им брой се определя по формулата $2n^2$, където n е номерът на слоя. Така на първия електронен слой може да има най-много 2, на втория – най-много 8, на третия – 18, на четвъртия – 32 електрона и т.н. Външният електронен слой, независимо от номера му, е завършен и устойчив, когато е изграден от осем електрона (с изключение на първия слой). Атомите на благородните елементи имат изграден и устойчив осемелектронен външен слой (изключение прави He, който има два електрона на външния слой). Атомите на останалите елементи имат незавършени външни електронни слоеве. В тях се съдържат електронни двойки и единични електрони. Прието е електроните от външния електронен слой да се означават с точки около знака на химичния елемент чрез Люисови символи:



3. Квантовомеханичен модел за строежа на атома

С развитието на науката теорията за строежа на атома също се развива и усъвършенства. Това става с т.н. вълнова или квантова механика, която намира израз в трудовете на Дьо Бройл, Хайзенберг, Шрьодингер и др.

През 1926 г. Луи дьо Бройл предлага нова хипотеза за строежа на веществото. Според него **микрочастиците (p^+ , n^0 , e^- и т.н.) имат двойствена природа – проявяват се и като частици, и като вълни.** Това означава, че освен свойствата на частица – маса, импулс и енергия, електронът има и вълнови свойства – може да интерферира, дифрактира, съответства му дължина на вълната, която създава и др. Дьо Бройл дава уравнение, което изразява връзката между вълновите свойства на електрона (λ) и свойствата му на частица (m , V):

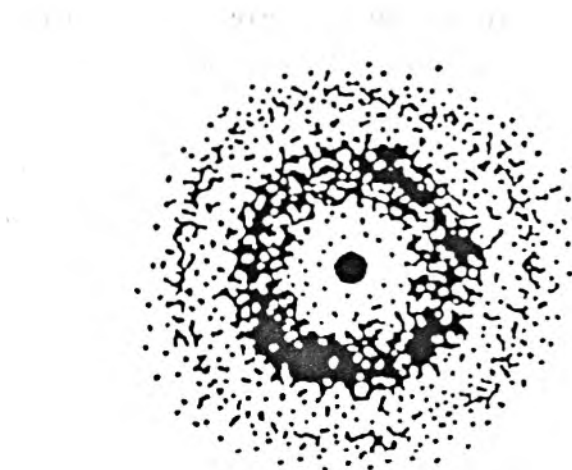
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V},$$

където λ е дължината на вълната, която електронът създава, а m и V са съответно масата и скоростта на движение, h е Планковата константа. Много скоро твърдението на Дьо Бройл за вълновата природа на електрона се доказва експериментално.

В 1927 г. немският физик Хайзенберг формулира **принципа на неопределеността: не е възможно едновременно и точно да се определи местоположението (координатите) на електрона и неговия импулс ($p=m \cdot V$).** С други думи, не може да се твърди, че в даден момент електронът с определена скорост се намира на определено място около ядрото. Електронът вече не се разглежда като частица, движеща се по определена орбита. Той може да бъде във всяка точка на пространството около ядрото. Вместо орбита се използва представата за вероятност за намиране на електрона в даден обем около ядрото.

Електронният облак (ЕО) представлява онази част от пространството около ядрото, в която вероятността за намиране на електрона е 90-95%.

За да се означаи тази вероятност, се говори за разпределение на електронната плътност в облака. Там, където той е по-плътен, вероятността за намиране на електрона е по-голяма.



Електронният облак има размери, форма и пространствена насоченост, ако не е сфера.

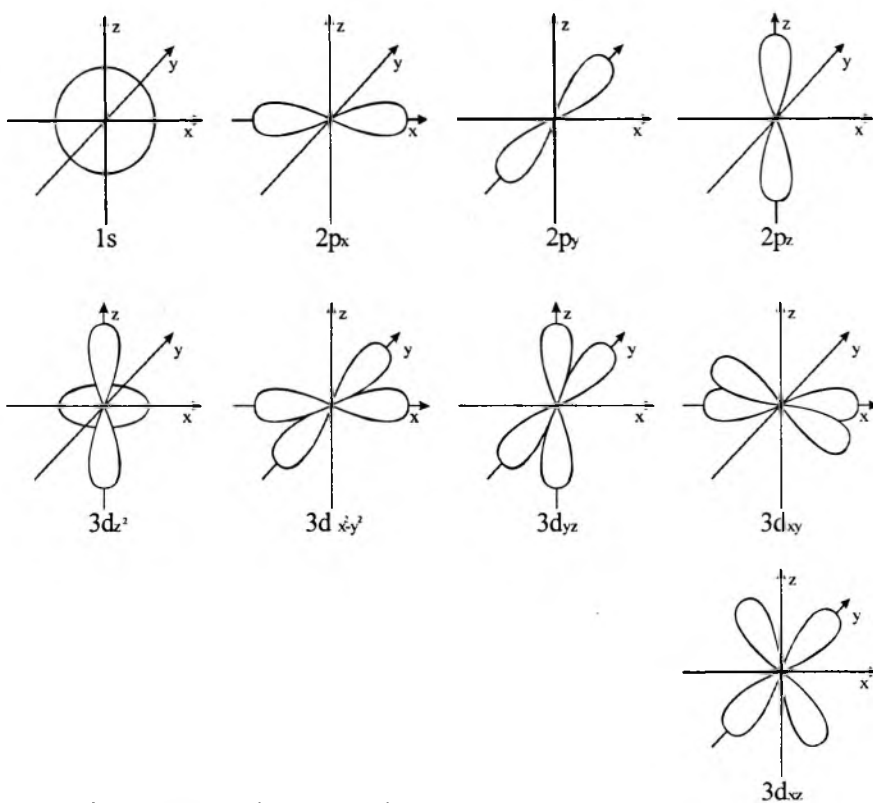
Движението на електроните в атома може да се опише чрез решаване на уравнението на Шрьодингер. Тези решения се наричат **атомни орбитали (АО)**.

Атомната орбитала (АО) е вълнова функция на пространствените координати (x, y, z), чрез която се описва състоянието на електрона, т.е. неговата енергия и разпределението на електронната му плътност. Отбелязва се с квантова клетка - $\square$.

С грубо приближение може да се приеме, че атомната орбитала съответства на най-плътната част на електронния облак и с известна неточност се отъждествява с него.

Атомната орбитала се характеризира с форма, размери, насоченост в пространството и енергия. Състоянието на електрона се характеризира и със спин.

По-долу са представени електронните облаци на атомните s-, p- и d-орбитали:



S-EO ($l=0$) имат сферична форма и нямат пространствена насоченост; p-EO ($l=1$) имат форма на пространствена осморка. Те имат пространствена насоченост по осите x, y, z. d- и f-EO имат по-сложна форма.

4. Квантови числа

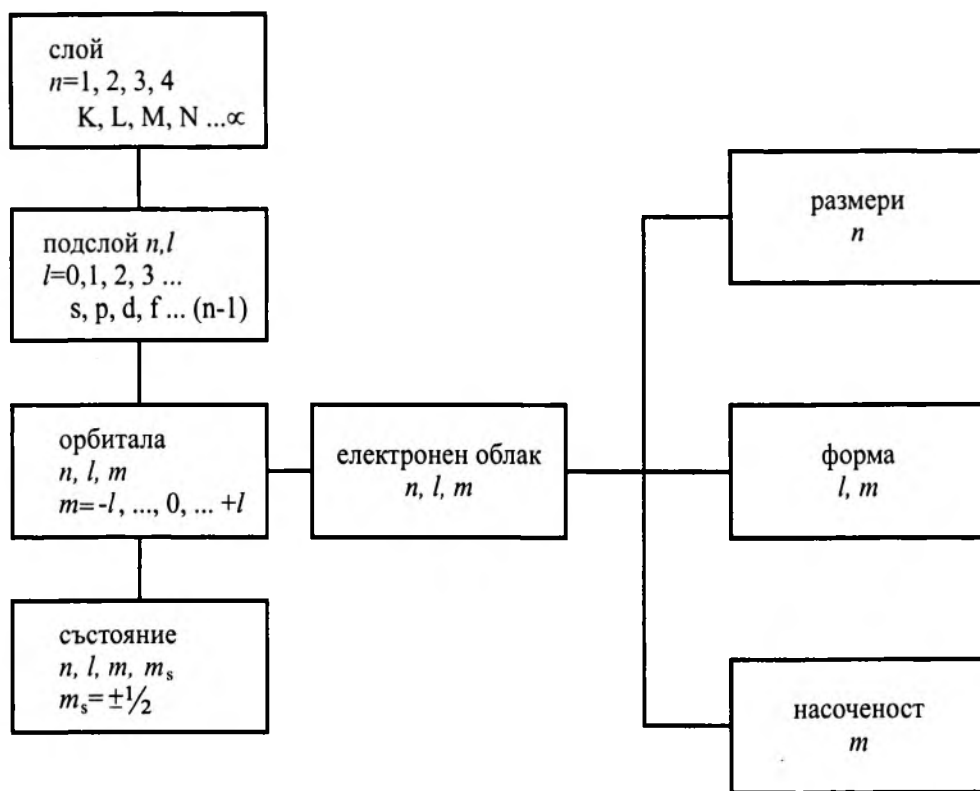
За характеризиране на състоянието на електроните в атома, на различните енергетични преходи и излъчвания са въведени четири квантови числа.

Квантови числа	Стойности	Определя:
1) Главно квантово число – n	1, 2, 3 ... ∞ K, L, M ...	1. Енергията на електрона; 2. Размера на електронния облак (АО); 3. Номера на електронния слой, на който се намира e^- ; 4. Броя на подслоеве в даден електронен слой.
2) Орбитално квантово число – l	0, 1, 2, 3 ... ($n-1$) s-, p-, d-, f-	1. Енергията на електрона – (изключение H); 2. Вид и форма на ЕО (АО); 3. Брой и вид на подслоеве в даден електронен слой (s-, p-, d-, f- ...)
3) Магнитно квантово число – m	$-l \dots 0 \dots +l$ ($2l+1$)	1. Брой на АО в даден електронен подслой ($2l + 1$), а в даден електронен слой n^2 ; 2. Пространствената насоченост на ЕО (АО), а при някои d- и f-АО – и тяхната форма; 3. Не определя енергията, когато няма външно магнитно поле.
4) Спиново квантово число s - или m_s	$+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$	1. Собствения магнитен момент на e^- , $\uparrow$ или $\downarrow$; 2. Заедно с n , l и m - състоянието на един електрон в електронната обвивка на атома.

Трите квантови числа – n , l , и m се изменят в известни граници. В комбинация те не могат да имат всевъзможни стойности и определят една и съща атомна орбитала.

Четириите квантови числа (n , l , m и m_s) характеризират състоянието на електрона в атома.

На схемата е показана връзката между квантовите числа и съответните понятия, които характеризират структурата на електронната обвивка на атома.



На следната таблица е показана връзката между стойностите на квантовите числа, видът на АО и максималният брой e^- , с които те могат да бъдат заети.

n	Слой	l	Подслой	m	Орбитали	m_l	Максимален брой на e^- в даден електронен слой	Максимален брой e^- в даден електронен подслой
1	K	0	1s	0	1s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	$1s^2$
2	L	0	2s	0	2s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 6	$2s^2$
		1	2p	-1, 0, +1	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$		$2p^6$
3	M	0	3s	0	3s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 6 10	$3s^2$
		1	3p	-1, 0, +1	$3p_x, 3p_y, 3p_z$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$		$3p^6$
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$		$3d^{10}$

III. Разпределение на електроните по състояния в многоелектронните атоми. Допустими състояния – принцип на Паули. Енергетичен ред на допустимите състояния – правила на Клечковски и Хунд. Електронни конфигурации на атомите – основно и възбудено състояние.

1. Разпределение на електроните по състояния в многоелектронните атоми

Електронната обвивка на атома има слоест строеж. Състоянията са групирани в електронни слоеве (K, L, M и т.н.) и подслоеви (s-, p-, d-, f-). Броят на подслоевите на даден слой е равен на номера на слоя (n) т.е. на главното квантово число. Всеки подслой се състои от $2l+1$ орбитали.

1.1. Групиране на състоянията в електронната обвивка на атомите

В електронната обвивка състоянията могат да се групират в зависимост от стойностите на квантовите числа.

Електрони, състоянията на които се характеризират с едно и също главно квантово число n , образуват *електронен слой*. В зависимост от стойностите на n (1, 2, 3,) слоят се означава съответно с K ($n=1$). L($n=2$). M($n=3$) и т.н.

Електрони, състоянията на които се характеризират с една и съща комбинация от главно квантово число n и орбитално квантово число l , се групират в електронен подслой.

Връзката между слоеве, подслоеви и електрони е следната:

Слой	Подслоеве	Електрони в подслоеве	Максимален брой електрони в слоя	Електронна формула
1 (K)	s	2	2	$1s^2$
2 (L)	s	2	8	$2s^2 2p^6$
	p	6		
3 (M)	s	2	18	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
	p	6		
	d	10		
4 (N)	s	2	32	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$
	p	6		
	d	10		
	f	14		

Атомните орбитали в даден подслой имат еднаква енергия. Различават се само по пространственото си разположение, т.е. по магнитното квантово число m . Те се наричат **еквивалентни, изродени орбитали**.

Атомните орбитали могат да бъдат изцяло заети с електрони, частично заети с електрони и незаети. В последния случай те са енергетично изгодни и поради това разрешени, но са без електрони.

1.2. Правила и принципи за изграждане на електронната обвивка на атомите

Разпределението на електроните по слоеве, подслоеви и атомни орбитали се определя от някои основни правила и принципи.

а) Принцип на Паули

В атома няма два електрона с четири еднакви квантови числа, т.е. в едно и също състояние.

От този принцип следва, че:

1. В едно състояние, което се характеризира с определени стойности на n, l, m, m_s , може да има само един електрон.
2. В една орбитала, която е определена от дадени стойности на n, l и m , може да има най-много два електрона, но с противоположни спинове ($\uparrow\downarrow$).
3. Максималният брой електрони в даден подслой е равен на броя на орбиталите му $(2l+1)$ по две $2 \cdot (2l+1)$. В един s -подслой, който има само една орбитала, може да има най-много два електрона. Това се означава така: s^2 ; в трите p -орбитали на всеки p -подслой максималният брой електрони е шест - p^6 (p_x^2, p_y^2, p_z^2); в петте d -орбитали максималният брой електрони е десет d^{10} , а в седемте f -орбитали той е четирнадесет f^{14} .

б) Правило на Клечковски

От спектрални данни е установено, че енергията на отделните състояния при многоелектронните атоми нараства в следния ред:

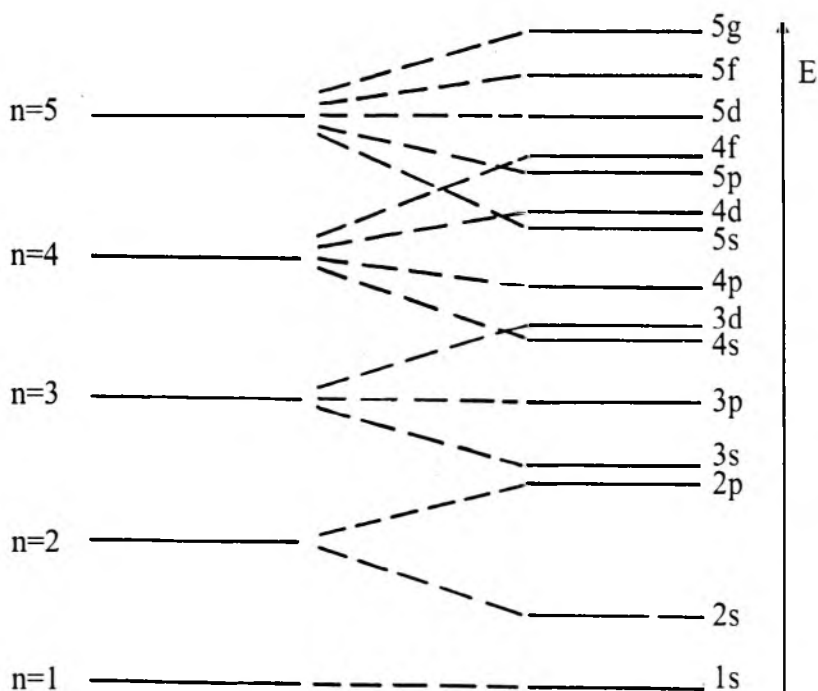
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d \dots$$

Това подреждане на състоянията на атома може да се определи и теоретично чрез **правилото на Клечковски**, което гласи: **Енергията на електронните състояния в атомите нараства по реда, по който нараства сумата на главното и орбиталното квантово число ($n+l$). Състояния, които имат по-голяма сума ($n+l$), имат по-висока енергия.**

Ако сумата на две групи състояния е еднаква, то състоянието, което се характеризира с по-малко главно квантово число, има по-ниска енергия.

Например: 4s- орбиталата се характеризира с $n=4$ и $l=0$ и сумата $n+l = 4+0 = 4$, а за 3d-орбиталите $n=3$ и $l=2$ и сумата $n+l = 3+2 = 5$, затова $E_{4s} < E_{3d}$.

Зависимостта на енергията на атомните орбитали във всеки подслой е дадена на схемата:



в) Правило на Хунд

Еквивалентните атомни орбитали се запълват последователно с единични електрони с паралелни спинове, след което те се вдвояват.

С особена стабилност се отличават състоянията, при които всички орбитали на даден подслой са заети с единични електрони или с електронни двойки : s^2 , p^3 , p^6 , d^5 , d^{10} , f^7 и f^{14} .

Изграждането на електронната обвивка по посочените правила и принципи отговаря на **основното състояние на атома**.

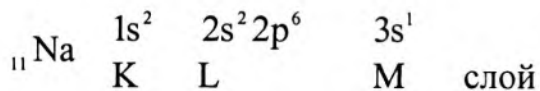
2. Електронни конфигурации на атомите. Електронни формули и енергетични диаграми.

Разпределянето на електроните по слоеве, подслоеви и АО определя електронната конфигурация на атома. Тя се означава с електронни формули или с енергетични диаграми. При записване на електронната формула на даден атом с цифра се означава електронният слой, след нея с латинска буква се означава електронният подслой, а с горен десен индекс се означава броят на електроните в подслоя. Например електронната конфигурация на лития е $1s^2 2s^1$, на берилия - $1s^2 2s^2$, а на въглерода - $1s^2 2s^2 2p^2$.

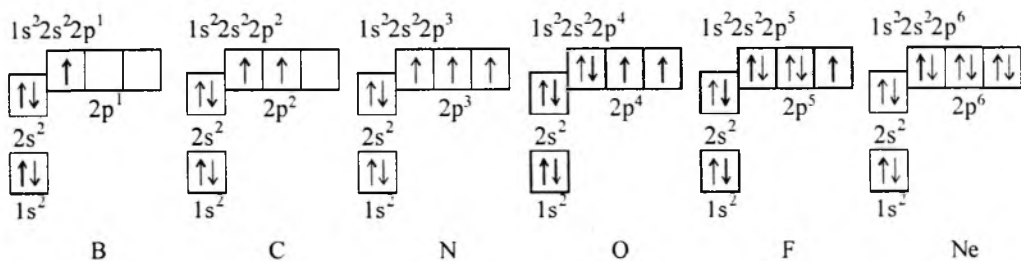
При разпределението на електроните се спазва т.нар. **принцип на построяването**. Той изразява стремежа на атома да има минимална енергия и да се спазва принципът на Паули.

Състоянието на атома с минимум енергия се означава като основно състояние.

Например електронната конфигурация на натрия в основно състояние е следната:



В енергетичните диаграми електроните се означават със стрелки, които отговарят на стойностите на спиновото квантово число. При тях се показва разпределението на електроните и по атомни орбитали. Например електронните формули и енергетичните диаграми на атомите на елементите B, C, N, O, F и Ne от втори период на ПС имат вида:



При показаните елементи 2p-АО се запълват съгласно правилото на Хунд, като най-напред се заемат еквивалентните орбитали с единични електрони, с паралелни спинове, след което се вдвояват.

Електронната конфигурация отразява строежа на електронната обвивка на атома.

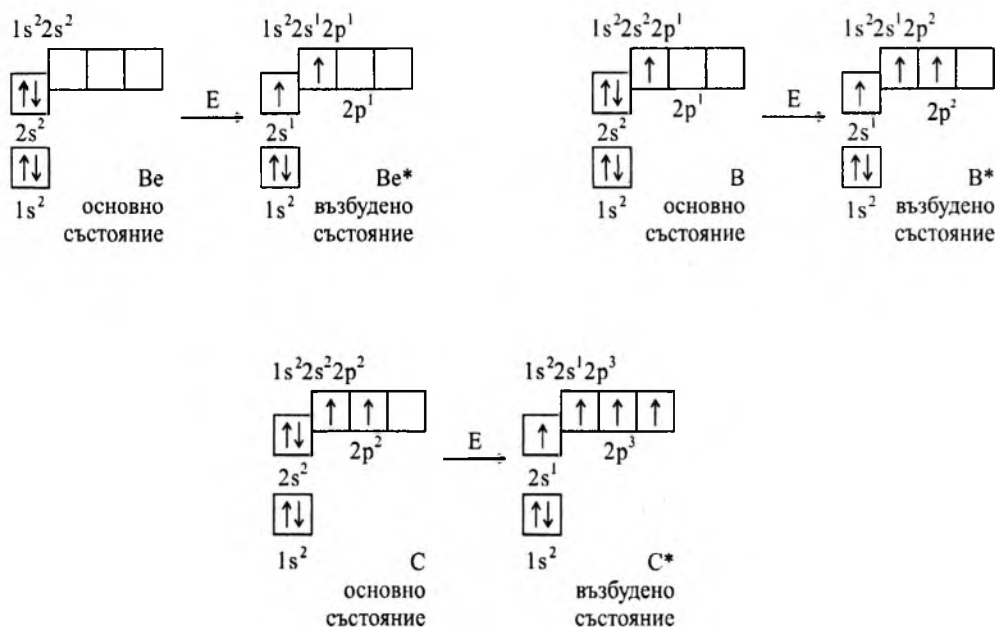
Първият електронен слой започва с водорода, който е с електронна конфигурация $1s^1$ и завършва с хелия, който е с електронна конфигурация $1s^2$ - много стабилна конфигурация, която определя слабата химична активност на този инертен газ.

Вторият електронен слой започва с лития, при който третият електрон заема следващата по енергия атомна орбитала – 2s. Запълването на 2p-атомните орбитали завършва при инертния газ Ne.

По аналогичен начин се изгражда третият електронен слой. При калия започва изграждането на IV електронен слой, без да е доизграден 3d-подслоят. Причината е, че 4s-АО е по-бедна на енергия от 3d-АО. При калция се запълва 4s-АО, а от скандия, който е 21-ият елемент, започва изграждането на 3d-подслоя. При следващите елементи постепенно се запълват следващите по енергия атомни орбитали, като все по-сложно се преплитат подслоеве на отделните слоеве.

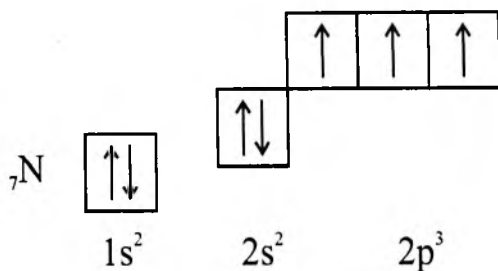
3. Основно и възбудено състояние на атомите

От електронните конфигурации на елементите от втори период на периодичната система – Be, B и C, се вижда, че атомите им би трябвало да проявяват съответно нулева, първа и втора валентност. В действителност валентностите на тези елементи са втора за берилия, трета за бора и четвърта за въглерода (с изключение на CO, където въглеродът е от втора валентност). За да се обяснят тези опитни факти, се приема, че в хода на химичните реакции тези атоми променят електронната си конфигурация и преминават във възбудено състояние:

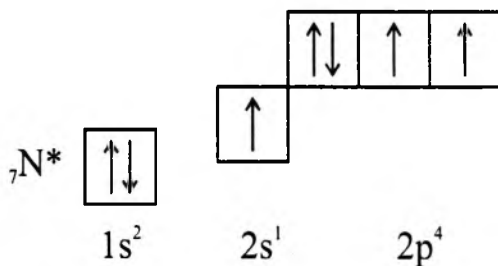


Преходът от основно във възбудено състояние е свързан с поглъщане на енергия. Тази енергия многократно се компенсира от енергията, която се отделя при образуване на химичните връзки.

Електронната конфигурация на азотния атом в основно състояние е:

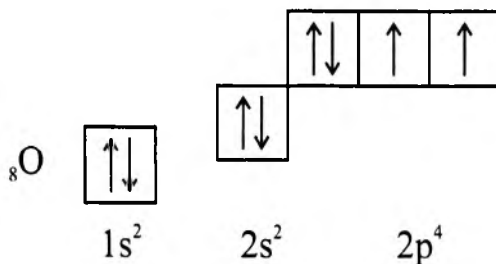


Възбуждането на азотните атоми с преход на електрон от слой с главно квантово число $n=2$ на слой с $n=3$ е енергетично неизгодно при химичните процеси, тъй като този преход изисква значително количество енергия. Затова трета валентност е характерна за този елемент, например при NH_3 , CH_3NH_2 , NCl_3 и др. По-високата валентност при азота се обяснява с механизъм, различен от този, който предлага Люис и теорията на валентните връзки. Възможно е възбудено състояние на азотния атом, което се реализира при преход на електрон от $2s$ - в $2p$ -орбитала, но той не е свързан с изменение на броя на несдвоените (единичните) електрони.



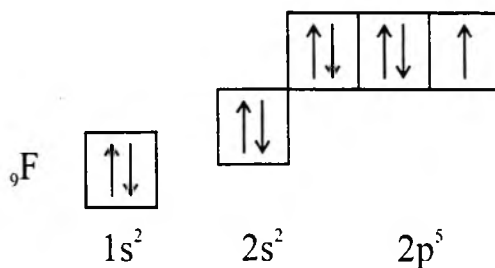
Възбуденото състояние на азотния атом $1s^2 2s^1 2p^4$ не е свързано с промяна на валентността на атома, но е **ново валентно състояние**.

Електронната конфигурация на кислородния атом в основно състояние е:

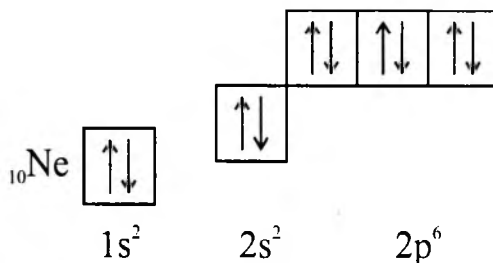


В своите съединения кислородът образува две химични връзки с единичните си електрони. Енергетично е неизгодно преход на електрон от слой с $n=2$ на слой с $n=3$, тъй като енергията, която се отделя при образуване на две химични връзки, е недостатъчна, за да се реализира такъв преход.

Първа валентност е характерна за флуора, тъй като единичният (несдвоен) електрон е само един.



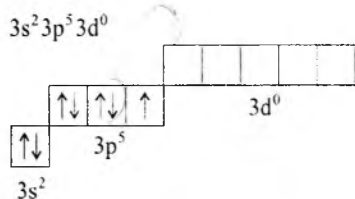
При неона всички орбитали на втория (L) слой са заети:



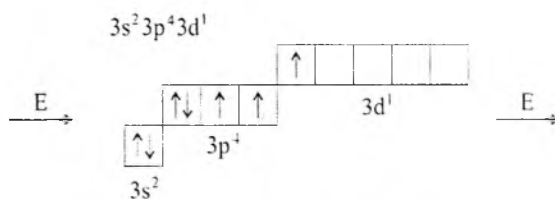
Неонът е инертен газ и досега не са открити негови съединения.

Горните разсъждения могат да се приложат и за елементите от третия период на периодичната система, но при тези елементи трябва да се има предвид, че третият (M) слой притежава и d-състояния, които при атомите на тези елементи не са заети. Това позволява реализиране на възбудени състояния при участието на незаетите 3d-орбитали, тъй като орбиталите 3s-, 3p- и 3d- са енергетично близки.

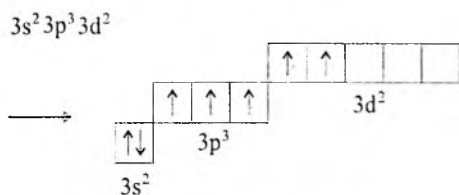
Всеки атом има едно основно състояние. Възбудените състояния са много на брой, тъй като в зависимост от погълнатата енергия електронът може да заеме различни свободни състояния в електронната обвивка. Например при хлора са възможни три възбудени състояния при участие в химични реакции. В основно състояние хлорът има един единичен електрон. Във възбудено състояние той има съответно три, пет или седем единични електрона:



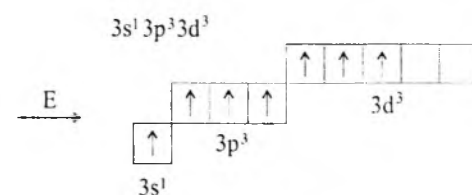
Cl-основно състояние



Cl*- първо възбудено състояние



Cl**- второ възбудено състояние



Cl***- трето възбудено състояние

Възбудените състояния на атомите са нестабилни, поради което те лесно отделят погълнатата енергия и преминават в основно състояние. На електронните преходи се дължат абсорбционните и линейните емисионни спектри на атомите.

В електромагнитно поле H-атом е във възбудено състояние. Единственият му е е погълнал E и е прескочил на по-външен електронен слой с $n=3, 4, 5 \dots$ Възбуденият H-атом излъчва енергия във видимата част на електромагнитния спектър при преход на е от състояния с главно квантово число $n=3, 4, 5 \dots$ в състояние с $n=2$. Наблюдаваният спектър се нарича **емисионен** (спектър на излъчване). Обратно, ако атомът се облъчи с видима светлина, той поглъща енергия при същите дължини на вълните, при които из-

лъчва енергия, тъй като се осъществява преход от състояние с главно квантово число $n=2$ в състояния с $n=3, 4, 5 \dots$. В този случай полученият спектър е **абсорбионен**.

Атомите поглъщат или излъчват електромагнитни вълни при точно определена дължина на вълната (λ), която е свързана с честотата на трептенията (ν) и скоростта на разпространение на вълната (равна на скоростта на светлината) с уравнението:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ или } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Погълнатата или излъчената енергия (ΔE) може да се представи като разлика между енергията на крайното (E_k) и началното състояние (E_n) на атома:

$$\Delta E = E_k - E_n$$

Емисионните спектри на химичните елементи са различни, защото техните атоми поглъщат и излъчват енергия под формата на електромагнитни вълни при точно определени честоти. Тази енергия е свързана с честотата и дължината на вълната с уравнението:

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad \text{или} \quad \Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

където h е константа на Планк, а ν е честотата.

Атомните спектри позволяват да се идентифицират химичните елементи, които се намират в дадено вещество. Някои химични елементи и техните съединения поглъщат и излъчват електромагнитни вълни във видимата част на спектъра. Внесени в пламъка на спиртна лампа, те го оцветяват с характерен цвят: литият оцветява пламъка в тъмночервено, натрият – в жълто, калият – във виолетово, цезият – в синьо, Rb – червеновиолетово, Ca – керемиденочервено, Mg – бяло, Ba – жълтозелено, Sr – яркочервено.

4. Видове ХЕ според строежа на атомите им

Според строежа на електронната им обвивка химичните елементи се разделят на s-, p-, d- и f-ХЕ.

Елементи, при които се изгражда s-подслоят на външния електронен слой на атомите им, се означават като s-елементи. Това са елементите от IA и IIA група на периодичната система и H и He.

Елементи, при които се изгражда p-подслоят на външния електронен слой на атомите им, се означават като p-елементи. Това са елементите от IIIA до VIIIA група на периодичната система.

Елементи, при които се изгражда d-подслоят на подвъншния електронен слой на атомите им, се означават като d-елементи. Това са преходните елементи от IB до VIIIB група на периодичната система.

При лантанидите и актинидите се изгражда f-подслоя на третия отвън навътре електронен слой. Те се означават като f-елементи и са изнесени под периодите в ПС.

При s-XE външният електронен слой на атомите се характеризира с електронна конфигурация ns^{1+2} , а подвъншния електронен слой има структура на инертен газ.

При p-XE външният електронен слой се характеризира с електронна конфигурация ns^2np^{1+6} .

При d-XE електронната конфигурация на подвъншния електронен слой $(n-1)$ и на външния електронен слой (n) се изразява по следния начин:

$$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{1+10}ns^{2(1)}$$

При f-XE електронната конфигурация на $(n-2)$ и n електронни слоеве се изразява най-общо с формулата:

$$(n-2)s^2(n-2)p^6(n-2)d^{10}(n-2)f^{1+14}ns^2$$

ПЕРИОДИЧЕН ЗАКОН И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

I. Класическа и съвременна формулировка на периодичния закон

През 60^{-те} години на XIX век се откриват голям брой химични елементи и възниква необходимост от тяхната класификация. Правени са около 50 опита за класифициране на ХЕ, които са предпоставка за създаването на периодичната система (ПС).

Първата научна класификация на ХЕ е направена от Дм. Менделеев през 1869 г. Той подрежда химичните елементи по нарастване на тяхната атомна маса. В получения ред през определен брой химични елементи **периодично се повтарят** елементи със сходни свойства, които Менделеев поставя един под друг. Така се оформя периодичната система. Грешно определените атомни маси на някои ХЕ и големият брой неоткрити елементи затрудняват много работата на Менделеев. Независимо от трудностите, той открива връзка не само между ХЕ, но и между свойствата на ХЕ и на техните съединения и формулира периодичния закон (ПЗ): **свойствата на химичните елементи, на техните прости вещества и химични съединения са в периодична зависимост от големината на атомната им маса.**

Въз основа на периодичния закон Менделеев оставя празни места за неоткритите ХЕ, предсказва свойствата на някои от тях и коригира някои от неправилно определените атомни маси.

Менделеев формулира периодичния закон, но не може да го обясни. Той не дава отговор на въпросите коя е причината за периодичността в свойствата на ХЕ и защо аргон (Ar), който има по-голяма атомна маса от калий (K), е преди него в ПС, защо кобалт (Co) е преди никел (Ni) и защо телур (Te) е преди йод (I).

Периодичният закон намира обяснение след създаване на теорията за строежа на атома. Става ясно, че не атомната маса, а броят на протоните в ядрата на атомите им е най-важната характеристика на химичните елементи.

Съвременната формулировка на ПЗ, дадена от английския физик Мозли през 1913 г., гласи: **Свойствата на химичните елементи, на техните прости вещества и химични съединения са в периодична зависимост от броя на протоните в ядрата на атомите им.**

По-голямата относителна атомна маса на аргон (Ar) от тази на калий (K) се дължи на по-голямата масова част на тежките му изотопи. Подреждането на тези ХЕ в ПС съответства и на броя на протоните в ядрата на атомите им:

$$Z_{(K)} = \text{брой } p^+_{(K)} = 19 \text{ и } Z_{(Ar)} = \text{брой } p^+_{(Ar)} = 18.$$

Причината за периодичното изменение на свойствата на ХЕ и на техните съединения е в периодичното изграждане на слоестата обвивка на атомите им.

Сходството в свойствата на ХЕ се дължи на сходството в строежа на валентните им електронни слоеве.

ХЕ, които имат в електронната обвивка на атомите си равен брой валентни електрони в еднакви по вид АО и аналогично запълнени по-долу лежащи електронни слоеве, проявяват сходни химични свойства. Те са електронни аналози.

Напр. всички ХЕ от IA група имат по един електрон във външния си електронен слой (ns^1) при запълнен с осем електрона подвъншен електронен слой (изкл. литий). При химични взаимодействия те лесно го отдават, имат силно изразен метален характер и са силни редуктори.

ХЕ от VIIA гр. имат електронна конфигурация на външния си електронен слой ns^2np^5 . При химични реакции те лесно приемат един елект-

рон, проявяват се като силни окислители и имат силно изразен неметален характер.

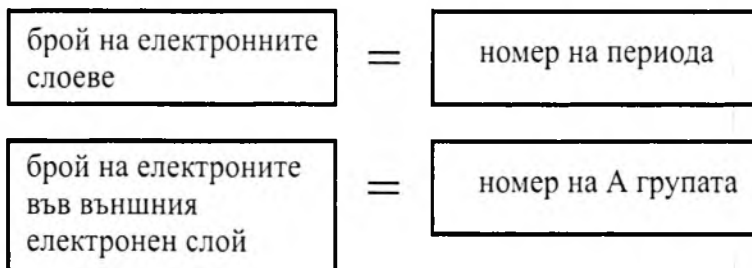
Има различни варианти на ПС – класическа, разгърната (дългопериодна), спираловидна, стъпаловидна и др. – повече от 400 варианта. Най-често се използват класическата и дългопериодната ПС.

Периодичната система, независимо от различните си графични варианти, се състои от седем периода и осем групи. Всяка група се разделя на главна (А) и вторична (Б) група.

В дългопериодната форма на ПС групите са пространствено разделени. Започва с IА и IIА групи, после следва блок от Б групи в последователност IIIБ ÷ VIIIБ група, после IB и IIB групи. Накрая следва блок от IIIА до VIIIA група. Отново под ПС се изнесени лантанидите и актинидите.

Всеки ХЕ има място в ПС – период и група, в които се намира. То се определя от броя на p^+ в атомното му ядро – Z.

Между мястото на химичните елементи в ПС и строежа на атомите им съществуват следните зависимости:



II. Електронни обвивки на атомите и периодична система на ХЕ – периоди и групи в ПС

Знанията за електронната обвивка на атомите позволяват да се обяснят закономерностите в ПС.

1. Периоди в ПС, изграждане на електронната обвивка на атомите на ХЕ

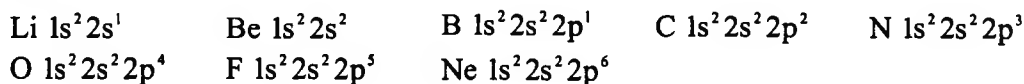
Периодичната система има седем периода, т.к. атомите на познатите ХЕ в основно състояние имат от един до седем електронни слоя. Първи, втори и трети период са малки, едноредови. Четвърти, пети и шести период са големи, а седми период е незавършен.

Периодът е хоризонтален ред от химични елементи с еднакъв брой електронни слоеве. Номерът на периода, в който е елементът, е равен на броя на електронните му слоеве, съответно на главното квантово число n на последния от тези слоеве.

Максималният брой електрони във всеки електронен слой се определя по формулата $2n^2$, където n е номерът на електронния слой. Например в първия електронен слой, К-слой, има $2 \cdot 1^2 = 2e^-$, във втория електронен слой, L-слой, има $2 \cdot 2^2 = 8e^-$ и т.н.

В I период има само два химични елемента – Н и Не. Този факт се обяснява с това, че при атомите на тези ХЕ $n=1$, $l=0$, $m=0$, следователно в К-слоя има един 1s-подслой, който се запълва последователно: Н–1s¹ и Не–1s². Първият период на ПС включва тези два елемента.

В следващия II период $n=2$, а l има две стойности $l=0$ (2s-подслой) и $l=1$ (2p-подслой). Вторият, L електронен слой, има два подслоя. Те се запълват постепенно при атомите на елементите от литий (Li) до неон (Ne):



Вторият период включва тези елементи.

В третия период започва изграждането на М-електронен слой. Той има три подслоя: 3s-, 3p- и 3d-, защото при $n=3$, $l=0$ (3s-подслой); $l=1$ (3p-подслой); $l=2$ (3d-подслой). Подслоеве 3s- и 3p- се запълват

постепенно при елементите от натрий (Na) до (Ar). Така завършва трети период от ПС.

Строежът на външния електронен слой на атомите на разглеждащите химични елементи периодично се повтаря, а следователно се повтарят и техните свойства. Елементите от третия период се поставят под своя електронен аналог от втори период – в една главна група. В периодичната система се оформят осем главни групи от елементи със сходен строеж на външния електронен слой и сходни химични свойства.

При Ar третият, М-слой, не е завършен, защото 3d-подслоят не е зает от електрони. Но на валентните 3s- и 3p-атомни орбитали има 8 електрона. Тази електронна конфигурация е устойчива. Затова при калий (K) започва изграждането на четвърти, N-слой, като един електрон заема 4s-АО. Това е в съответствие с правилото на Клечковски: $E_{(4s-АО)} < E_{(3d-АО)}$, защото за 4s-АО $(n + l) = 4 + 0 = 4$, за 3d-АО $(n + l) = 3 + 2 = 5$. Калият като електронен аналог на Li и Na е под тях, в IA група. При калций (Ca) 4s-АО е заета от два електрона. Затова Ca е във IIА група под берилий (Be) и магнезий (Mg). При елементите от скандий (Sc) до цинк (Zn) се изгражда 3d-подслоя, чиято енергия е по-ниска от тази на 4p-подслоя. Валентните електрони на тези елементи са на 4s- и 3d-подслоеве и нямат електронни аналози между разглежданите дотук елементи. С тези d-елементи започват вторичните, Б групи, на периодичната система. При елементите от скандий (Sc) до желязо (Fe) сумата от 4s- и 3d- електроните нараства от 3 до 8 и съответства на номера на групата, в която е елементът. При кобалт (Co) и никел (Ni) тази сума е съответно 9 и 10 електрона и те се включват като триада в VIIIБ група. При елементите от итрий (Y) до кадмий (Cd) в пети период и от лантан (La) до живак (Hg) в шести период се изграждат d-състоянията на подвъншния електронен слой. Това са две групи по десет елемента, които имат електронни аналози сред d-елементите от Sc до Zn и се поставят под тях в съответната Б група.

След лантан (La) и актиний (Ac) започва изграждането съответно на 4f-и 5f-подслой на третия отвън навътре електронен слой. Седемте f-атомни орбитали на четвърти и пети електронен слой се запълват постепенно при две групи от по четиринадесет елемента. Изнесени са в два реда под периодичната система. Означават се като лантаниди и актиниди.

В малките периоди се изгражда само външният електронен слой. В големите периоди външният електронен слой се изгражда при първите два и последните шест ХЕ.

Така с теорията за строежа на атома се обяснява структурата на ПС на Менделеев, която илюстрира периодичния закон.

Очевидно причината за периодичното изменение на свойствата на ХЕ и на техните съединения е периодичното повтаряне на сходни електронни конфигурации на атомите на елементите.

2. Групи в периодичната система

В периодичната система елементите са групирани в осем групи. Всяка група се състои от две подгрупи – главна А и вторична Б група.

При ХЕ от всяка група в ПС се запълва един и същ вид подслой.

Главна група, А група се нарича вертикален ред от химични елементи с еднакъв строеж на външния електронен слой и със завършен подвъншен електронен слой. Броят на електроните във външния електронен слой е равен на номера на А групата.

Сходството в свойствата на химичните елементи от една А група се дължи на еднакъв брой валентни електрони, заемащи еднакви по вид атомни орбитали.

Елементите от А групите са s- и p- елементи, тъй като при тях се изграждат s- и p- подслоеве на външния електронен слой. За запълването на тези подслоеве са необходими общо осем електрона, затова А групите са осем.

Напр. ХЕ от ІА група имат формула на валентния електронен слой ns^1 . Пълни електронни аналози са Na, K, Rb и Cs, които на подвъншния си електронен слой имат по осем електрона. Литият Li на подвъншния си електронен слой има два електрона. Той не е пълен електронен аналог на останалите алкални елементи и се различава по някои свойства от тях.

В основно състояние атомите на ХЕ от ІІА и ІVА групи съдържат съответно по два и четири електрона във външния си валентен електронен слой:

ІІА група - ns^2

ІVА група - $ns^2 np^2$

Берилият не е пълен електронен аналог на останалите елементи от ІІА група, тъй като К-слоят, който за берилия е подвъншен, съдържа два електрона. Останалите елементи от групата са пълни електронни аналози. Те имат по два електрона в s- орбиталата на външния си електронен слой, а подвъншният им електронен слой е осемелектронен. Берилият, който не е техен пълен електронен аналог, се различава по някои свойства от останалите елементи.

Тази разлика е по-съществена при елементите от ІVА до VІІА група, при които първият елемент от дадена група има два електрона в подвъншния си електронен слой, вторият – осем, а останалите – по осемнадесет електрона. Например в ІVА група пълни електронни аналози са Ge, Sn и Pb. Въглеродът и силицият не са пълни електронни аналози както помежду си, така и на останалите елементи от групата.

ХЕ с еднакъв строеж на външния и подвъншния електронен слой образуват Б групите в ПС.

Вторичните (Б) групи включват елементи само от големите периоди. Те са d- и f- елементи, тъй като при тях електроните заемат последователно d- и f- състоянията на по-долу лежащите слоеве.

Електронната конфигурация на подвъншния (n-1) и на външния (n) слой на d-елементите най-общо се изразява по следния начин:

$$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{1+10}ns^{2(1)}$$

При f-елементите електроните заемат последователно (n-2)f-орбиталите на третия отвън навътре електронен слой и тяхната електронна конфигурация най-общо се изразява с формулата:

$$(n-2)s^2(n-2)p^6(n-2)d^{10}(n-2)f^{1+14}ns^2$$

В таблицата е показано последователното заемане на (n-1)d-орбиталите с електрони при елементите от Б-групите.

Група	Електронна конфигурация на (n-1)d-подслоя
IIIB	$(n-1)d^1ns^2$
IVB	$(n-1)d^2ns^2$
VB	$(n-1)d^3ns^2$
VIB	$(n-1)d^3ns^1$ или $(n-1)d^4ns^2$
VIIБ	$(n-1)d^5ns^2$
VIIIБ	$(n-1)d^6ns^2$
	$(n-1)d^7ns^2$
	$(n-1)d^8ns^2$
IB	$(n-1)d^{10}ns^1$
IIБ	$(n-1)d^{10}ns^2$

В IB и IIБ група атомите на ХЕ имат във външния си електронен слой s-електрони, чийто брой е равен на номера на Б групата. В подвъншния си електронен слой имат по 18 електрона.

При атомите на ХЕ от IIIB до VIIБ група сумата от валентните s-електрони от външния електронен слой и d-електроните от подвъншния

електронен слой е равна на номера на Б групата.

VIIIБ група се състои от три подгрупи с близки свойства. Тези девет ХЕ са разположени по три в първите редове на големите периоди.

Към вторичните групи спадат и всички f-елементи. Това са елементите от VI период след $_{57}\text{La}$ до $_{72}\text{Hf}$, наречени лантаниди и елементите след $_{89}\text{Ac}$ до химичния елемент с номер 104 Ръдърфордий $^{261}_{104}\text{Rf}$, наречени актиниди.

Лантанидите и актинидите са изнесени под периодичната система.

Свойствата на елементите от Б-групите се променят по-сложно в сравнение със свойствата на елементите от А-групите. Това се дължи на запълване на по-вътрешни слоеве с електрони и незначителната промяна на атомния радиус с нарастване на Z в групата.

3. Място на водорода в периодичната система

Подобно на елементите от IA група и водородният атом има един валентен s-електрон. Подобно на тях при взаимодействие с неметал той отдава валентния си електрон и се проявява като редуктор. Така получава степен на окисление +1. Например в хлороводорода, $^{+1}_{-1}\text{HCl}$ и в натриевия хлорид $^{+1}_{-1}\text{NaCl}$.

Подобно на елементите от VIIA група и водородният атом има един валентен електрон по-малко от съседния в периодичната система инертен газ. Подобно на халогенните елементи при взаимодействие с метал приема един електрон и се проявява като окислител. Така получава степен на окисление -1. Например в натриевия хидрид, $^{+1}_{-1}\text{NaH}$ и в калциевия хидрид $^{+2}_{-1}\text{CaH}_2$. Водородът образува просто вещество неметал с двуатомна молекула, H_2 , което е газ както F_2 и Cl_2 . Затова водородът се отбелязва и в IA и в VIIA група, но не се включва в тях. Изучава се самостоятелно.

III. Атомни свойства. Изменение на атомните свойства и на химичния характер на химичните елементи по групи и периоди в периодичната система.

Съвременната формулировка на периодичния закон гласи: Свойствата на химичните елементи, на техните прости вещества и химични съединения са в периодична зависимост от броя на протоните в ядрата на техните атоми.

Периодичната система е нагледен израз на периодичния закон. Тя дава информация за наименованието на елемента и химичния му знак, за поредния номер и броя на протоните в ядрото, за електронната конфигурация и броя на електроните във външния електронен слой на атомите му, за свойствата на елемента и неговите съединения.

След откриването на строежа на атома се обяснява причината за периодичното изменение на свойствата на химичните елементи. **То се дължи на периодичното повторение на подобни структури в електронните обвивки на техните атоми.**

Свойствата на химичните елементи се делят на монотонно изменящи се и периодично изменящи се.

Монотонно изменящите се свойства не зависят от строежа на електронната обвивка и са свързани по-скоро с атомните ядра. Това са атомната маса, увеличението на броя на нуклоните в ядрото и на електроните в електронната обвивка, радиоактивността и др.

Периодично се изменят свойствата, свързани със строежа на електронната обвивка – химичните и отчасти физичните свойства на химичните елементи, величини като атомен и йонен радиус, йонизационна енергия, електронно сродство и електроотрицателност.

Строежът на електронната обвивка на атомите на химичните елементи е определящ за химичните им свойства. От този строеж зависят атомните свойства на химичните елементи: атомен радиус (r), йонизаци-

онна енергия (I), електроафинитет (A), електроотрицателност (χ), валентност, вид на химичните връзки. Тези свойства са взаимно свързани и определят химичния характер на елементите – метален или неметален.

1) Атомен радиус (r)

С известно приближение всички атоми могат да се разглеждат като сфери с определен радиус. Възможно е опитно да се определи най-малкото разстояние между два атома в кристалната решетка или в молекулата на простото вещество на елемента. Приема се, че атомният радиус (r) е половината от междудреното разстояние. Получената по този начин стойност за размерите на атома има относителен характер.

В един период атомните радиуси (r) на елементите от главните групи най-общо намаляват с увеличаване на поредния номер (Z). Причината за това е увеличаващият се брой протони в ядрото на атома и на електроните в електронната му обвивка при еднакъв брой електронни слоеве. Ядрото все по-силно привлича към себе си електроните и свива електронната обвивка. Нараства обаче и взаимното отблъскване между електроните и в края на периода атомните радиуси незначително нарастват. Редукционната способност на елементите намалява, а окислителната се засилва. Металният характер отслабва, а се засилва неметалният, а при химичните съединения се засилва киселинният, а отслабва основният характер. Във всеки период с най-големи атомни радиуси са алкалните елементи.

В главните групи с нарастване на Z атомният радиус се увеличава, защото се увеличава броят на електронните слоеве в електронната обвивка на атомите. Редукционната способност и металният характер на елементите се засилват, засилва се и основният характер на съответстващите им оксиди и хидроксиди. Напр. в IА група активността на алкалните метали нараства от Li към Cs. Докато Li не образува пероксид дори при го-

рене, то Cs се самозапалва на въздуха, при което се образува цезиев пероксид Cs_2O_2 .

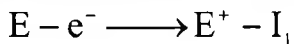
От IVA група само неметалът въглерод (C), който е с най-малък атомен радиус, взаимодейства директно с H_2 . При горене дава киселинния CO_2 , анхидрид на слабата въглеродна киселина H_2CO_3 . С най-голям атомен радиус в IVA група е металът олово (Pb). Той взаимодейства с O_2 от въздуха и се покрива със слой PbO , анхидрид на амфотерния $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Йонният радиус е важна характеристика особено за елементите, които образуват съединения с йонна кристална решетка. Отдаването или приемането на електрони от електронеутралните атоми изменя техните атомни радиуси. Катионите имат по-малък йонен радиус от съответния неутрален атом, а анионите – по-голям.

2) Йонизационна енергия (I)

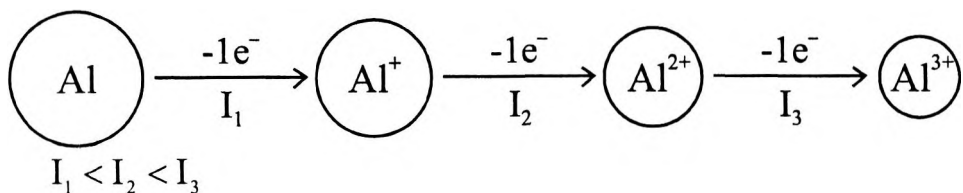
С отдалечаване от атомното ядро електроните все по-слабо се привличат от него. Съществува определена стойност на внесената в атома енергия, при която се откъсва един електрон от най-външния електронен слой. Приема се, че този електрон вече не принадлежи на атома – атомът се е превърнал в положително зареден йон.

Минималната енергия, която е необходима, за да се откъсне най-слабо свързаният електрон от изолиран атом в основно състояние, за да се образува йон с единица положителен заряд, се нарича първа йонизационна енергия – I_1



Йонизационната енергия се определя експериментално и се измерва в електронволти (eV) или в килоджаули за мол (kJ/mol).

Откъсването на всеки следващ електрон изисква все по-голяма енергия, а йонният радиус все повече намалява. Напр. при Al:



В един период отляво надясно йонизационната енергия общо взето расте с намаляване на атомния радиус, тъй като електроните все по-силно се привличат от ядрото. При преход от един период в друг йонизационната енергия рязко намалява.

Във II период **Ве** има по-висока йонизационна енергия от **В**, а **Н** – от **О**. Това се обяснява с по-голямата стабилност на състоянията, при които всички атомни орбитали на даден електронен подслой са заети с единични електрони или с електронни двойки: s^2 , p^3 и p^6 , d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14} .

При инертните газове осемелектронната конфигурация на външния електронен слой е много устойчива и разрушаването ѝ дори с откъсването на един електрон е много трудно. Затова първата йонизационна енергия I_1 за всеки атом на инертен газ е най-голяма за всеки период.

В А групите с нарастване на Z йонизационната енергия намалява. Причината е в увеличаването на атомния радиус и намаляване на силата на привличане между ядрото и електроните от външния електронен слой.

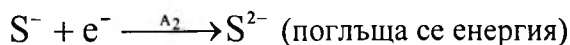
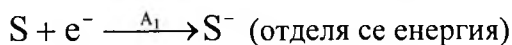
Йонизационната енергия е важна количествена характеристика за химичните елементи, т.к. е мярка за редукиционната им способност.

3) Електронно сродство или електроафинитет (А)

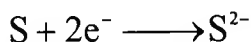
Обратен смисъл на йонизационната енергия има електронното сродство или електроафинитетът (А).

Енергията, която се поглъща или отделя, когато един електрон се присъединява към изолиран, неутрален атом, при което се образува отрицателен йон, се нарича електронно сродство или електроафинитет (А).

При присъединяване на един електрон към някои атоми в основно състояние (F, O, Cl, Br, S и др.) се отделя енергия. Присъединяването на втори, трети и т.н. електрони вече е свързано с поглъщане на енергия, т.к. те се присъединяват към отрицателен йон.



Общата енергия (A) на процеса е сума от енергиите на двата процеса:



$$A = A_1 + A_2$$

В периодите отляво надясно A расте. Това се дължи на намаляване на атомния радиус и нарастване на ядрения заряд. С най-голям A са халогенните елементи. В главните групи електроафинитетът намалява отгоре надолу, защото атомният радиус расте и привличането между ядрото и електроните от външния слой намалява.

I и A характеризират количествено способността на атомите на даден химичен елемент да отдават или приемат електрони в условията на химично взаимодействие. Когато един елемент е с малка I, например Na, а друг е с голям A, например Cl, тези елементи взаимодействат енергично помежду си и образуват йонно съединение. Елементите с малка I и малък A имат метален характер (редуктори). Елементите с голяма I и голям A имат неметален характер (окислителни).

4) Електроотрицателност - χ

Електроотрицателността характеризира способността на атомите на даден химичен елемент да привличат към себе си електронната плътност в сравнение с атомите на другите елементи в едно химично съединение с ковалентна структура.

Електроотрицателността зависи от I и A на елемента, от степента му на окисление в съединението, от атомите, с които този елемент е свър-

зан. Най-често тя се определя като полусума от йонизационната енергия и електронното сродство: $\chi = \frac{I + A}{2}$.

Обикновено се използва относителна електроотрицателност, като за единица се приема електроотрицателността на лития.

$\chi(\text{Li}) = 1$, тогава $\chi(\text{Na}) = 0.9$, $\chi(\text{F}) = 4.1$, $\chi(\text{O}) = 3.5$ и т.н.

От посочените данни се вижда, че елементите с неметален характер имат по-голяма електроотрицателност от тези с метален характер.

Електроотрицателността зависи и от обкръжението на атомите в молекулите, от типа на хибридизацията и др. и затова не е постоянно свойство на атомите. Напр. $\chi(\text{C})$ в молекулите на етана, етена и етина е различна:

$$\chi(\text{C}_{\text{sp}^3}) < \chi(\text{C}_{\text{sp}^2}) < \chi(\text{C}_{\text{sp}})$$

Този пример показва, че електроотрицателността трябва да се използва много внимателно, когато се правят изводи за свойствата на молекули, съдържащи повече атоми и сложни химични връзки.

Има много скали за χ на елементите, но във всички редът на елементите е еднакъв. Те се различават само по числените си стойности. С нарастване на Z на елементите по периоди χ расте, а в А групите – намалява. Ето защо F от II период е с най-голяма χ , а Cs и Fr от IA група – с най-малка.

Периодичното изменение на атомните радиуси, на I , на A и χ е закономерно при елементите от А групите (s- и p-елементите). В Б групите (d-елементите), както и при f-елементите, поради големия брой електрони това изменение се нарушава.

IV. Изменение на химичния характер на елементите по групи

В А и в Б групите атомите на ХЕ имат еднакъв брой валентни електрони в еднакви по вид подслоеве, но в различни слоеве.

В главните групи от IA до VIIA при увеличаване на броя на протоните (Z) атомният радиус расте, а йонизационната енергия, електронното сродство и електроотрицателността намаляват, металният характер се засилва, а неметалният отслабва.

Например в IA група (${}_3\text{Li}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{19}\text{K}$, ${}_{37}\text{Rb}$, ${}_{55}\text{Cs}$ и ${}_{87}\text{Fr}$) францийт има най-ниска йонизационна енергия и най-голям атомен радиус. Затова металният характер при него е най-силно изразен. В VIIA група (${}_9\text{F}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{35}\text{Br}$, ${}_{53}\text{I}$) флуорът има най-голямо електронно сродство и електроотрицателност и е най-активният неметал.

Химичните елементи с най-силно изразен метален характер са разположени в долната лява част на ПС, а химичните елементи с най-силно изразен неметален характер са в горната дясна част на ПС.

Закономерност може да се проследи и в промяната в характера на оксидите и хидроксидите в A групите – с увеличаване на Z основният характер се засилва, а киселинният отслабва. Напр. в VA група първите два ХЕ – N и P, имат неметален характер, следващите два As и Sb проявяват и метални и неметални свойства, а последния – Bi, е с метален характер. Химичният характер на оксидите и хидроксидите на тези ХЕ се променя от киселинен при N и P, амфотерен при As и Sb, до основен при Bi.

При d- и f-елементите от вторичните (Б) групи атомният радиус, йонизационната енергия, електронното сродство и електроотрицателността се променят по-сложно. Причината за това е запълването на d- и f- подслоеве от по-вътрешни слоеве. Тези елементи проявяват метални свойства, но са по-слаби редуктори от s- и някои p-химични елементи. **Най-силен метален характер имат първите ХЕ от Б групите.**

Повечето елементи от вторичните групи имат променлива валентност. Свойствата на техните оксиди и хидроксиди зависят от валентността на елемента. В нисшата валентност на елемента неговите оксиди и хидроксиди са основни или амфотерни. С увеличаване на валентността кисе-

линният характер на оксидите и хидроксидите на d-елементите се засилва, а когато тя е по-висока от четвърта, по-стабилни са оксокиселините. Например хромът е d-елемент от VIB група. Той образува три оксида и хидроксида, в които е от II, III и VI валентност, съответно +2, +3 и +6 степен на окисление:



CrO и Cr(OH)₂ са основни, Cr₂O₃ и Cr(OH)₃ – амфотерни, а CrO₃ и H₂CrO₄ – киселинни. Хидроксидът Cr(OH)₆ е нестабилен и се превръща в оксокиселина H₂CrO₄.

Към Б групите спадат и всички f-елементи. Това са елементи от VI период след лантана до хафния, наречени лантаниди, и елементите от VII период след актиния до химичния елемент с Z=104 Ръдърфордий, наречени актиниди. При тях се изграждат f-подслоеве – 4f-подслоя за лантанидите и 5f-подслоя за актинидите. Редукционното действие на f-XE е от същия порядък, както на d-елементите. Образуват основни и амфотерни оксиди и хидроксиди. Не образуват киселинни оксиди и оксокиселини.

Може да се направи изводът, че на периодичния закон се подчиняват свойствата не само на химичните елементи, но и на техните съединения.

V. Изменение на химичния характер на елементите по периоди

Свойствата на XE в даден период се променят постепенно с увеличаване на Z.

В началото на всеки период се намират елементи с метален характер, които имат във външния си електронен слой малък брой електрони (1 до 3). В края на всеки период се намират елементи с по-голям брой електрони (4 до 8).

С увеличаване на броя на електроните във външния електронен слой характерът на елементите се променя от метален към неметален, а харак-

терът на съответните оксиди и хидроксиди – от основен към киселинен. Тази промяна се извършва постепенно, което показва, че в средата на всеки период има елементи, чиито оксиди и хидроксиди са амфотерни съединения. Например за III период промяната на характера на ХЕ и на оксидите и хидроксидите, съответно оксокиселините, са дадени в следната таблица:

Хим. елемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Брой на е' във външния електронен слой	1	2	3	4	5	6	7	8
Вид на простото вещество	метал	метал	метал	неметал	неметал	неметал	неметал	неметал
Оксиди	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	-
Характер на оксидите	основен	основен	амфотерен	киселинен	киселинен	киселинен	киселинен	-
Хидроксиди или оксокиселини	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	

Връзка между химичния характер на елементите, съединенията им и строежа на външния електронен слой на атомите им

В големите периоди тази промяна в свойствата се извършва значително по-бавно, поради по-големия брой елементи в тях. При преминаване от един период в друг, което отговаря на началото на изграждане на нов електронен слой, свойствата на елементите се изменят скокообразно. Например III период завършва с елементите Cl (Z=17) и Ar (Z=18), които имат неметален характер. Следващият по пореден номер елемент К (Z=19), с който започна IV период, има типичен метален характер.

ХИМИЧНА ВРЪЗКА

В природата много рядко се срещат свободни атоми. Изключение са атомите на инертните газове (He, Ne, Ar, Kr, Xe, и Rn). В лабораторни условия за някои от тези елементи са получени съединения, напр. XeF_6 , XeO_4 и др.

Повечето от ХЕ се срещат в природата като прости вещества или като химични съединения, образувани в резултат на формиране на химични връзки между техните атоми. Ето защо въпросът за природата на химичната връзка е основен в химията. Неговото решаване е съответствало на нивото на познанията на химиците през даден период.

Преди откриване на сложния строеж на атома Бертоле предполага, че химичната връзка се дължи на гравитационните сили на привличане между атомите. Берцелиус я отъждествява с електростатични сили на привличане между разноименно заредени атоми. Според атомно-молекулната теория атомите на ХЕ се свързват помежду си чрез сили на привличане, наречени афинитетни.

Първите теории за обясняване на природата на химичната връзка, в които се използват представите за строежа на електронната обвивка на атомите, са предложените през 1916 г. теории за образуване на йонна връзка от Валтер Косел и на ковалентна връзка от Дж. Люис. И в двете теории се приема, че образуването на химична връзка е свързано с изменение на електронната структура на атомите, в резултат на което те придобиват стабилна електронна конфигурация на последния си електронен слой, подобна на тази на инертните газове – ns^2np^6 или ns^2 .

Съгласно квантовата механика образуването на химична връзка се дължи на частичното припокриване на валентните АО и преразпределяне на електронната плътност между свързващите се атоми. При това свързването на атомите е съпроводено с понижаване на енергията.

Връзката между частиците на ХЕ – атоми или йони, в простите вещества и в химичните съединения се нарича химична връзка.

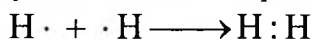
В зависимост от преразпределението на електронната плътност при образуването на химичните връзки са възможни два основни типа химична връзка – ковалентна и йонна.

В създаването на химичните връзки участват само валентните електрони на свързващите се атоми. Това обикновено са електроните, разположени във външния и в подвъншния електронен слой.

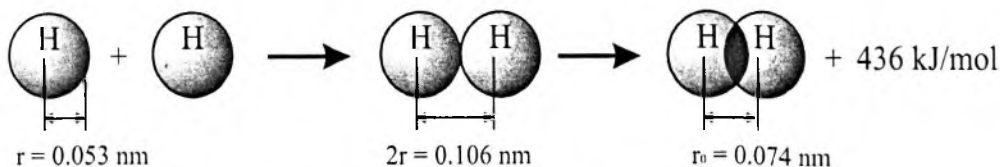
I. Ковалентна връзка

1. Причина за образуване на ковалентна химична връзка

За да стане ясна причината за свързването на атомите, ще се разгледа образуването на молекулата на водорода. Нека електроните на двата водородни атома да са с противоположни (антипаралелни) спинове. При приближаването им на определено разстояние между тях възникват сили на привличане и се образува обща електронна двойка, която принадлежи в еднаква степен и на двата водородни атома. Водородните атоми придобиват устойчивата електронна конфигурация ($1s^2$) на инертния газ хелий.

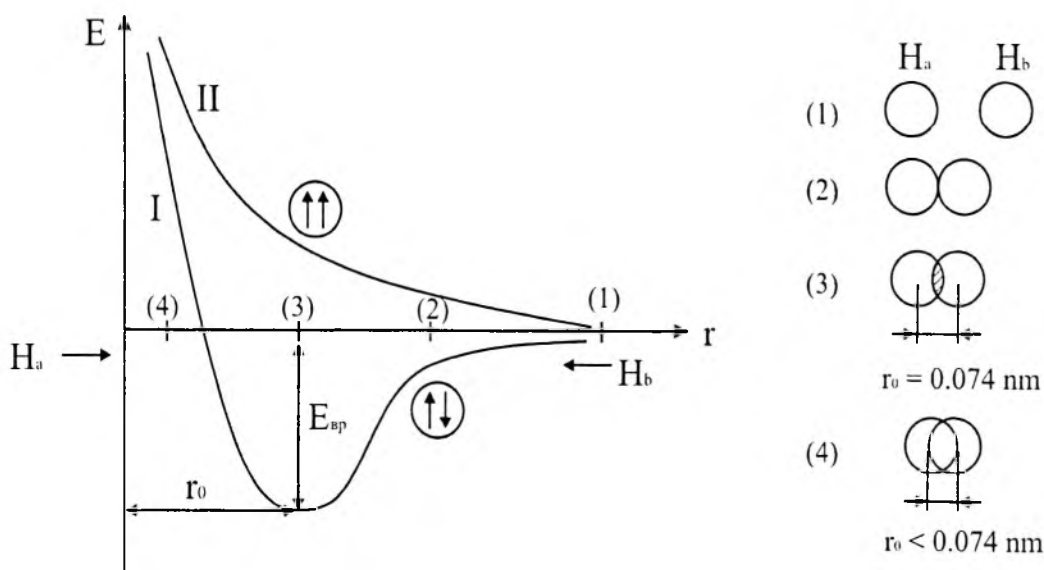


В резултат от частичното припокриване на $1s$ -атомните орбитали на двата водородни атома се образува двуцентрова молекулна орбитала, която има по-ниска енергия от сумата на енергиите на двата водородни атома. Енергията, която се отделя при образуване на водородната молекула, е равна на енергията на връзката, $E_{\text{вр}}=436 \text{ kJ/mol}$. Ако трябва да се разкъса създадената връзка между двата водородни атома, ще бъде необходима точно толкова енергия, колкото е отделената при нейното образуване. Когато двата водородни атома са на разстояние, по-малко от сумата на два атомни радиуса ($r_0 = 0.074 \text{ nm}$), ковалентната връзка между тях е образувана и водородната молекула има минимум енергия:



Образуване на водородната молекула при припокриване на 1s-атомните орбитали на два водородни атома с противоположни спинове на електроните

На следната фигура е показана енергетичната крива, характеризираща взаимодействието на два водородни атома (H_a и H_b) в зависимост от разстоянието между техните ядра (r):



Енергетични промени в зависимост от разстоянието r , при приближаване на два водородни атома (условно означени с H_a и H_b) с противоположни спинове ($\uparrow\downarrow$, крива I) и с еднакви спинове ($\uparrow\uparrow$, крива II). Вдясно на фигурата са показани разстоянията, на които се намират ядрата на двата водородни атома при тяхното приближаване.

Когато два водородни атома с противоположни спинове на електроните си (крива I) се намират на голямо разстояние един от друг, те практически не си взаимодействат и потенциалната енергия на взаимодействие между тях е близка до нула. С приближаването на тези атоми техните атомни орбитали започват да се припокриват. Това е съпроводено с намаляване на потенциалната енергия. Припокриването на атомните орбитали на двата водородни атома и образуването на водородната молекула завършва, когато те са на разстояние $r_0 = 0.074 \text{ nm}$. Най-ниската стойност на енергията в точка r_0 отговаря на най-стабилното състояние на системата – молекулното. В това състояние електроните се намират най-често между двете ядра. Те образуват електронна двойка, която принадлежи в еднаква степен на двата атома. По такъв начин **образуването на химичната връзка се осъществява чрез обща електронна двойка между атомите.**

Равновесното разстояние между ядрата на двата водородни атома r_0 , което отговаря на минимума на енергетичната крива, съответства на дължината на химичната връзка, а енергията $E_{\text{вр}}$ е енергията на връзката. Ако водородните атоми се приближат на разстояние, по-малко от r_0 , започват да доминират силите на отблъскване между ядрата на атомите, енергията на системата рязко нараства и молекулата става нестабилна. При приближаване на двата водородни атома с паралелни спинове на електроните си (крива II) между тях възникват само сили на отблъскване и молекула не се образува.

Представата за образуване на химичната връзка за молекулата на водорода е приложима и за по-сложни молекули.

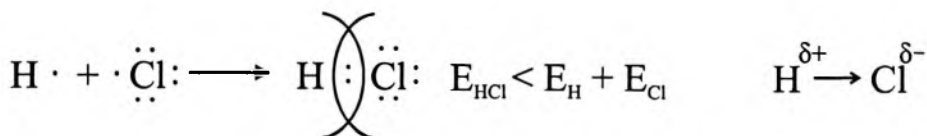
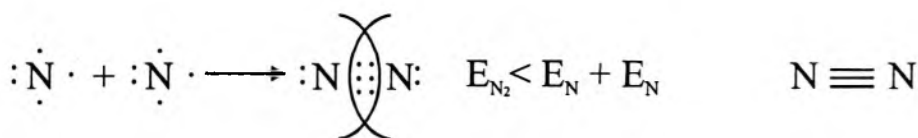
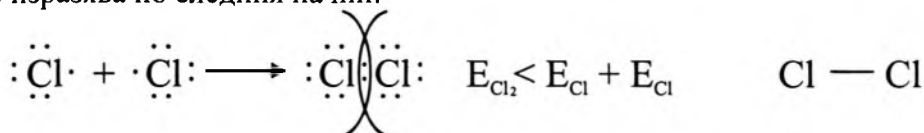
Причината за свързването на атомите и образуването на химични връзки между тях е понижаването на енергията на молекулата в сравнение със сумата от енергиите на изолираните атоми.

2. Теория на Люис за ковалентната химична връзка

Според теорията на Люис два атома на ХЕ с неметален химичен характер с еднаква или с близка електроотрицателност се свързват, когато валентните им електрони с противоположни спинове образуват една или няколко общи електронни двойки. По този начин се достига до устойчива електронна конфигурация на съответния благороден газ.

Химична връзка, която се осъществява с една или с няколко общи електронни двойки, се нарича ковалентна химична връзка (КХВ).

Образуването на хлорната, азотната и хлороводородната молекула се изразява по следния начин:



Общите електронни двойки се образуват от единичните, несдвоени валентни електрони на атомите, когато те са с **антипаралелни спинове** ($\uparrow\downarrow$).

На една свързваща електронна двойка (например Н:Н) отговаря една валентна връзка, която се означава с валентната черта (Н – Н), на две свързващи електронни двойки (например $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$) отговаря двойна връзка ($\text{O} = \text{O}$), а на три свързващи електронни двойки (например $:\text{N}:::\text{N}:$) съответства тройна връзка ($\text{N} \equiv \text{N}$). Формулите, в които свързването на атомите е изразено с общи електронни двойки, се наричат

Ето защо са потърсени други начини да се обясни образуването на химичната връзка. От съществуващите съвременни методи за намиране на разпределението на електронната плътност в молекулата особено значение имат **методът на валентните връзки и методът на молекулните орбитали**.

3. Съвременни представи за ковалентната връзка

3.1. Метод на валентните връзки (МВВ)

Ковалентната химична връзка може да се образува по два механизма – чрез обобщаване на единичните електрони с противоположни спинове (обменен механизъм) и чрез донорно-акцепторен механизъм.

Според **метода на валентните връзки** общата електронна двойка между два атома се образува в резултат на частично припокриване на атомните орбитали, съдържащи електрони с антипаралелни спинове и преразпределяне на електронната плътност между свързващите се атоми. Получава се нова **молекулна орбитала**, на която се намират двата електрона, формирали вече общата електронна двойка. **Молекулната орбитала се характеризира с определена енергия и електронна плътност, различни от тези на изходните атомни орбитали**. Разпределението на електронната плътност се определя от електроотрицателността на двата атома, които се свързват. По такъв начин **химичната връзка се локализира между двата атома, т.е. тя е двуелектронна и двуцентрова, защото се осъществява чрез обща електронна двойка, разположена между двете атомни ядра**. Това, че електронната двойка е обща, не означава, че двата електрона се намират едновременно на едно и също място в пространството около ядрата. Всеки от електроните може да се намира както около своето ядро, така и около ядрото на другия атом. Най-често обаче двойката електрони се намира в пространството между ядрата на атомите и затова там електронната плътност е най-голяма. Увеличената електронна плътност между ядрата на атомите е причина за преодоляване на сили-

те на отблъскване между положително заредените ядра и за свързване на атомите с ковалентната химична връзка.

На схемата е показано образуване на ковалентна връзка в молекулата на водорода (H_2) в резултат на припокриване на $1s$ -орбиталите на двата водородни атома и на молекулата на HCl при припокриване на $1s$ - и $3p$ -атомните орбитали съответно на водорода и хлора. Връзката във H_2 е **ковалентна неполярна**, а в HCl – **ковалентна полярна**.

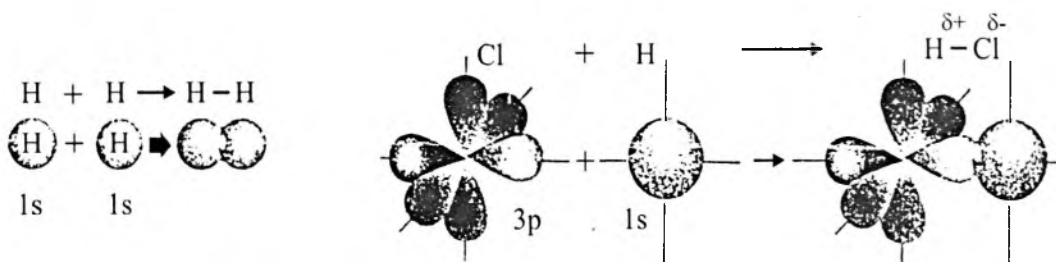


Схема на образуване на: а) водородна молекула при частично припокриване на $1s$ -атомните орбитали на двата водородни атома; б) молекулата на хлороводорода при припокриване на $1s$ - и $3p$ -орбиталите на водорода и хлора

3.2. Метод на молекулните орбитали (ММО)

С метода на валентните връзки не може да се обясни строежа на молекули и йони с нечетен брой електрони (H_2^+ , NO , NO_2 и др.).

Според ММО от n атомни орбитали се образуват също n на брой молекулни орбитали, като половината от тях са с по-ниска енергия от изходните и се наричат свързващи МО. Означават се с гръцката буква σ (сигма). Енергията на другата половина МО е по-висока от енергията на изходните АО. Те се наричат антисвързващи - σ^* .

Например при образуването на молекулата на H_2 , двете $1s$ -АО са с една и съща енергия, поради което в диаграмата те са на една и съща ви-

сочина. При припокриването им се образуват две молекулни орбитали. Енергията на едната от тях е по-ниска от енергията на 1s-АО. Тази молекулна орбитала е **свързваща** и се бележи с гръцката буква σ . Енергията на другата МО е по-висока от енергията на 1s-АО. Това е **антисвързваща** (σ^*) МО. Двата електрона ще заемат по-нискоенергичната σ -МО. Те трябва да са с противоположни спинове, тъй като принципът на Паули е в сила и за молекулните орбитали. При прехода 1s-АО $\longrightarrow$ σ -МО всеки от електроните ще отдаде енергия ΔE , точно равна на разликата в енергиите на разглежданите орбитали. Енергията на образуваната молекула H_2 е по-ниска от сумата на енергиите на двата водородни атома.

Обратно, за да се разкъса ковалентната връзка $H - H$, т.е. за да се раздели електронната двойка, трябва да се изразходва енергия $2\Delta E$.

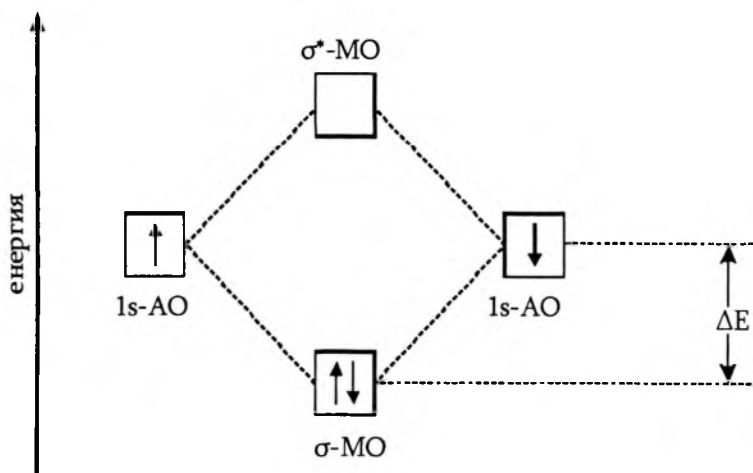


Схема на образуването на две молекулни орбитали при припокриването на две 1s-атомни орбитали. Електроните заемат свързващата σ -МО, която е с по-ниска енергия, ΔE е разликата в енергиите на 1s-АО и σ -МО.

4. Видове ковалентни химични връзки

Ковалентните връзки могат да се класифицират по следните признаци:

Класификационен признак	Видове ковалентни химични връзки	Примери
1. Електроотрицателност на свързващите се атоми	- ковалентна неполярна химична връзка - ковалентна полярна химична връзка	$C - C$ $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}; Cl^{\delta-} \leftarrow C^{\delta+}$
2. Брой на общите електронни двойки между два атома	- прости - сложни (кратни) - двойни и тройни	в алкани $C = C$ в алкени $C = O$ в карбонилни съединения $C \equiv C$ в алкини $C \equiv N$ в нитрили
3. Вид и начин на припокриване на АО	- сигма σ -ХВ - пи π -ХВ	$C - H, C - C$ $C = C, C \equiv C$
4. Брой на свързващите се атомни ядра	- локализирани - делокализирани	Всички σ -ХВ и част от π -ХВ, напр. в C_2H_4, C_2H_2 . Предимно π -ХВ, напр. в бензена C_6H_6 .
5. Механизъм на образуване на ковалентната химична връзка	- чрез общи електронни двойки, образувани от единични електрони – обменен механизъм - по донорно акцепторен механизъм	Алкани, алкени, алкохоли, амини и др. ROH_2^+ алкилоксониев катион, RNH_3^+ и $ArNH_3^+$ алкил- и арил- амониеви катиони, $^+NH_3 - CHR - COO^-$ двуполуен йон при α -АК

4.1. Прости и сложни химични връзки

В зависимост от броя на общите електронни двойки, свързващи два атома, КХВ биват прости и сложни.

Ако два атома са свързани само с една обща електронна двойка, химичната връзка е **единична, проста, σ - връзка**. Например: H_2 , Cl_2 , HCl , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.

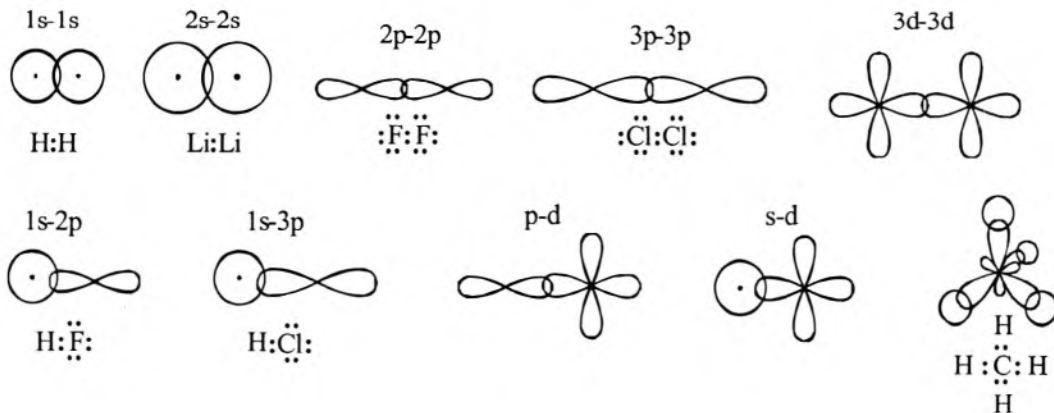
Ковалентна връзка, която се осъществява с повече от една обща електронна двойка между два атома, се нарича **сложна или кратна**.

Например: N_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_2 и др.

4.2. Сигма (σ -), пи (π -) и делта (δ -) химични връзки

4.2.1. Сигма (σ -) ХВ

При припокриване на s-s, s-p, p-p, p-d, s-d и d-d атомните орбитали и на хибридни АО по мислената линия, свързваща атомните ядра, “челно” припокриване, се образува сигма, σ – връзка:



*Образуване на σ -връзки при “челно” припокриване
на различни видове атомни орбитали*

Обикновено сигма-връзката е здрава.

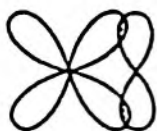
4.2.2. Пи (π -) ХВ

При странично припокриване на две р-АО, на две d-АО, на р-АО с d-АО над и под междиядрената ос, се осъществява пи (π -) ХВ.

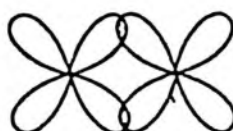
При припокриване на четирите сектора на d-АО, разположени в две паралелни плоскости, се образува делта (δ) – връзка. δ -Връзки се образуват при припокриване на d- и f-АО в различни комбинации (d-d, d-f, f-f).



p-p



d-p



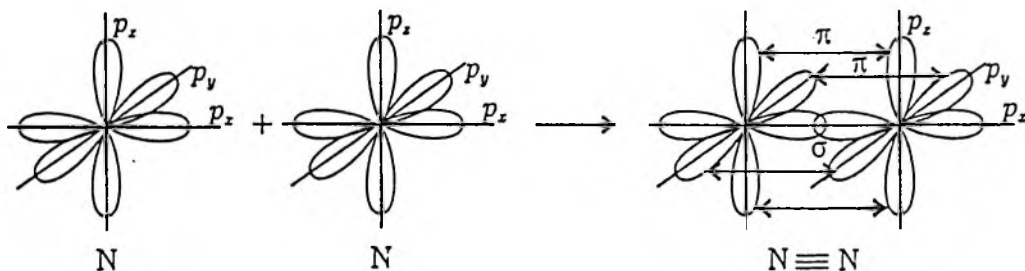
d-d



δ -връзка

Образуване на π -връзки и δ -връзки при припокриване на различни атомни орбитали

Между два атома се образува само една σ -връзка. След образуването и между тях може да се образуват една или две π -връзки. Сложните връзки са двойни, ако са образувани от две общи електронни двойки, и тройни, ако са образувани от три общи електронни двойки. Например в азотната молекула двата азотни атома са свързани с тройна връзка, образувана в резултат на припокриване на трите 2p-АО на двата атома, на които има по един несдвоен електрон:



Схема, показваща образуването на тройна връзка в молекулата на азота

Пи-връзките са по-слаби от *сигма*-връзките. В молекулата на H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2O , CH_4 има само прости σ -връзки. В молекулата на CO_2 има по една σ - и по една π -връзка във всяка $C=O$ връзка. В молекулата на етена ($CH_2=CH_2$) между въглеродните атоми има една σ - и една π -връзка, а в молекулата на етина $HC\equiv CH$ – една σ - и две π -връзки. Тъй като р-АО в атомите са разположени взаимно перпендикулярно, то и π -връзките, които се образуват с тяхно участие, са разположени взаимно перпендикулярно и сключват ъгъл от 90° .

Делта-връзката е характерна за някои комплексни съединения, при които се образува връзка метал-метал ($M-M$, $M^{n+}-M^{n+}$). Например в комплексното съединение $Cr_2[(CH_3COO)_4]$ двата хромни атома са свързани с δ -връзка.

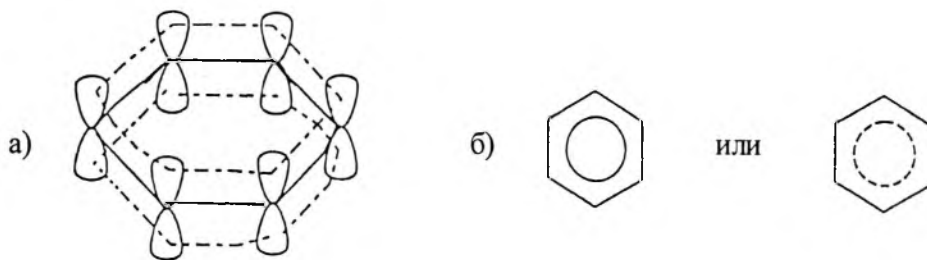
С участие на *s*-орбиталите и на хибридни АО се образуват само σ -връзки, р-АО образуват σ - и π -връзки, а при участие на *d*-орбиталите се формират σ -, π - и δ -връзки.

Пространственото разположение на σ -връзките определя пространствения строеж на молекулите, който се обяснява с модела на хибридизация на валентните орбитали. Пространствената насоченост на ковалентната връзка определя формата на молекулата.

4.3. Делокализирана връзка

При σ -връзката електронната двойка принадлежи на ядрата само на двата свързани атома, т.е. тя е винаги локализирана (съсредоточена) между тях. Примери за σ -локализирани връзки са връзките в молекулите на Cl_2 , HCl , H_2O , CH_4 и много други. π -Връзката също може да бъде локализирана, например в молекулите на азота, етена, етина и др. За π -връзките (например при наличие на спрегната система от двойни връзки) обаче е характерно, че те могат да се делокализират и да принадлежат на повече от две ядра.

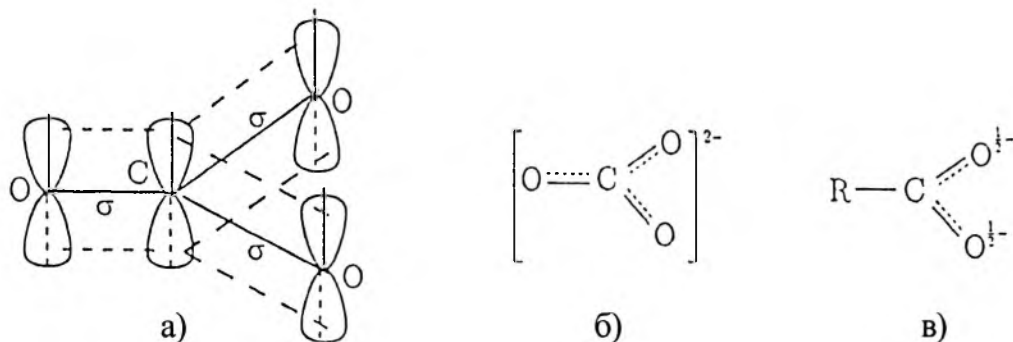
Делокализирани са например π -връзките в молекулите на бензена и неговите производни. В бензеновото ядро въглеродните атоми са в sp^2 -хибридно състояние. Осите на шестте $2p$ -атомни орбитали (по една при всеки въглероден атом) са успоредни помежду си и са разположени перпендикулярно на равнината на σ -връзките. При тяхното странично припокриване над и под равнината на σ -връзките в бензеновата молекула се образува една кръгова делокализирана шест π -електронна система, която обхваща ядрата на всички въглеродни атоми. Електронната плътност е равномерно разпределена, което обяснява изравняването на връзките между въглеродните атоми. Връзките C – C са с дължина 0,140 nm – нещо средно между двойна (0,133 nm) и проста връзка (0,154 nm). По тази причина в бензеновата молекула няма редуване на прости и двойни връзки, а се образуват шест еднакви нов тип химични връзки. Всъщност между всеки два въглеродни атома има връзка, която се състои от една σ -връзка (локализирана) и $\frac{1}{2}$ делокализирана π -връзка. Делокализираната връзка най-често се означава с прекъснатата линия.



Делокализирани π -връзки в молекулата на бензена: а) припокриване на p -атомните орбитали и б) условно означаване на делокализираните връзки

Делокализираните π -връзки стабилизират ароматното ядро и придават ароматни свойства на бензена и неговите производни.

Делокализирани връзки има и в анионите на кислородсъдържащите киселини, например CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , в карбоксилатния анион RCOO^- .

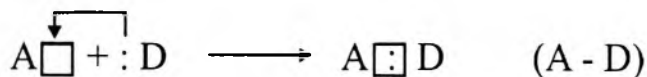


Образуване на: а) делокализирани π -връзки в карбонатния анион;
 б) изразяването му с реална структурна формула;
 в) делокализирани връзки в карбоксилатния анион. С-атом е в sp^2 -хибридно състояние и в двата аниона.

Сигма-връзките в карбонатния и в карбоксилатния йон са локализирани, а π -връзките са делокализирани. Общият π -електронен облак при карбонатния йон обхваща ядрата на четирите атома. Вследствие на делокализацията всички С – О връзки са с еднаква дължина.

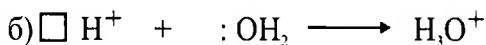
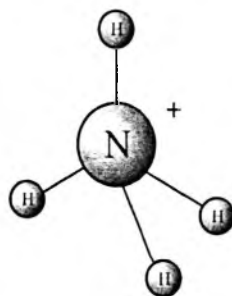
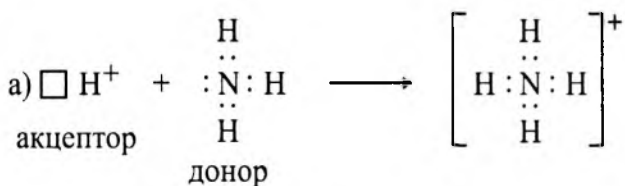
4.4. Донорно-акцепторна връзка

Ковалентна химична връзка може да се образува и при припокриване на свободна атомна орбитала (отбелязана с квадратче) от един атом, молекула или йон с неподелена електронна двойка от друг атом, молекула или йон:



Частицата, която предоставя готова електронна двойка, се нарича **донор**, а частицата със свободна орбитала, която приема електронната двойка – **акцептор**. Този механизъм на създаване на ковалентна химична връзка се нарича **донорно-акцепторен**, а връзката, която се създава – **донорно-акцепторна** връзка. Донорно-акцепторната връзка е полярна поради преноса на електрони от атома-донор към атома-акцептор.

При образуване на амониевия катион (NH_4^+) и хидроксониевия йон (H_3O^+) донори са азотният атом от амоняка и кислородът от водата, а акцептор – водородният катион (H^+).



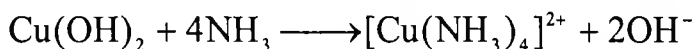
в) тетраедричен модел на NH_4^+

*Образуване на донорно-акцепторна връзка при: а) амониевия катион
б) хидроксониев катион в) насоченост на връзките в NH_4^+*

Четирите връзки между азота и водорода в NH_4^+ са разположени тетраедрично. Тетраедричен строеж има и хидроксониевият катион. Азотният и кислородният атом са в sp^3 -хибридно състояние.

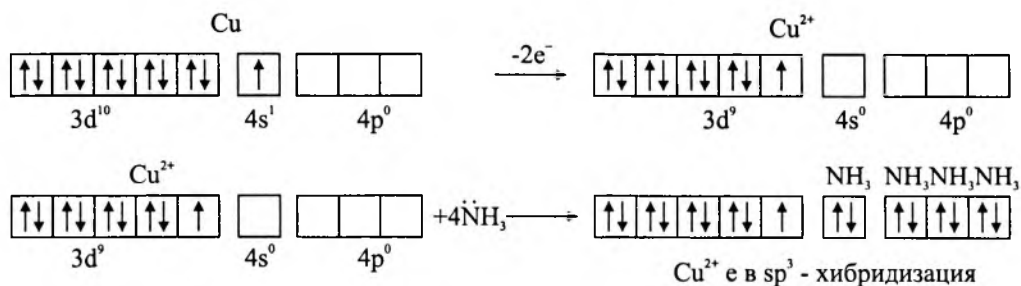
Освен NH_3 и H_2O донори могат да бъдат и отрицателните йони: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- и др. Акцептори са най-често положителните йони: H^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} и др.

Медно-амонячният комплекс се образува също по донорно-акцепторен механизъм:



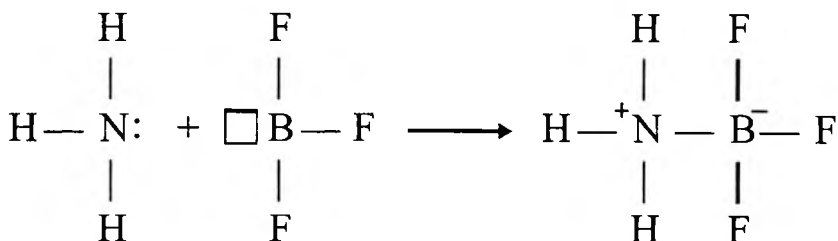
тетраамино меден дихидроксид

Четири молекули амоняк (донор) със своите неподелени електронни двойки запълват свободните 4s- и 4p- атомни орбитали на Cu^{2+} (акцептор), като се образуват четири донорно-акцепторни връзки:



Ковалентните връзки, образувани чрез общи електронни двойки и по донорно-акцепторен механизъм, са напълно равностойни по здравина и насоченост. Те се различават единствено по механизма на своето образуване. Възникването на донорно-акцепторна връзка е характерно за комплексните съединения, където понякога тя се нарича координативна връзка.

Ковалентна връзка по донорно-акцепторния механизъм се образува и между неутрални молекули. Необходими условия за това са едната молекула да съдържа атом с неподелена електронна двойка, а другата – атом със свободна валентна орбитала. Например BF_3 се свързва с амоняка по схемата:



Връзката между бора и азота ($B - N$) не е еднаква с останалите връзки ($N - H$ и $B - F$), защото е връзка между различни атоми.

Донорно-акцепторният механизъм увеличава възможността на атомите да образуват допълнителни ковалентни връзки. Това е възможно само при наличие на атомни орбитали с близка енергия.

5. Характеристики на ковалентната връзка

Свойствата на веществата зависят от основните характеристики на ковалентните химични връзки: енергия и дължина на връзката, полярност и поляризуемост, насоченост и насищаемост.

5.1. Енергия на КХВ

При образуване на химична връзка винаги се отделя енергия. Количеството енергия, която се отделя при образуване на връзките в 1 mol вещество, се нарича енергия на връзката, $E_{вр.}$. Мярката за здравината на една химична връзка е нейната енергия на дисоциация, Ед. Колкото е по-здрава една връзка, толкова по-голяма енергия е необходима за нейното разкъсване. Каквото количество енергия се отделя при образуването на връзката, такова количество енергия се изразходва за нейната дисоциация (разкъсване). Здравината на химичните връзки зависи от вида на атомите и вида на връзките, които се образуват. Например здравината на връзките в молекулите HF , HCl , HBr , HI намалява от HF към HI , тъй като в този ред нараства разстоянието между атомните ядра, т.е. дължината на XB , а намалява степента на припокриване на АО.

При многоатомните молекули с еднакъв тип на връзките се отчита средната енергия на връзката. Например енергията на образуване на молекулата на амоняка е 1170 kJ/mol, а средната енергия на връзката $N - H$ е $1170 : 3 = 390$ KJ/mol. Енергиите на единичните химични връзки са в ин-

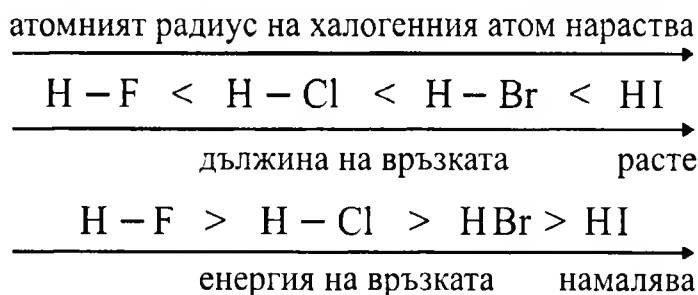
тервала от няколко десетки до няколкостотин kJ/mol, а тези на двойните и тройните връзки могат да достигнат до 800-1000 kJ/mol.

Енергията на химичната връзка зависи от нейната дължина (по-късата връзка е по-здрава), от кратността на връзката ($E_{\text{единична}} < E_{\text{двойна}} < E_{\text{тройна}}$), от типа на връзката ($E_{s-s} > E_{s-p} > E_{p-p}$) и от степента на припокриване на атомните орбитали.

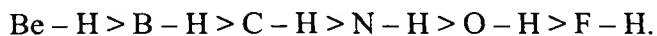
5. 2. Дължина на КХВ

За дължина на химичната връзка се приема разстоянието между две съседни атомни ядра в равновесно състояние на молекулата. Измерва се в nm, например в молекулата на H_2 – 0,074 nm, за F_2 – 0,142 nm, за HF – 0,092 nm.

Дължината на химичната връзка, $l_{\text{вр}}$, зависи от атомните радиуси. Например дължината на химичната връзка в молекулите на халогеноводородите расте в реда, в който расте атомният радиус на халогенните атоми. Между дължината на връзката и енергията ѝ съществува обратнопропорционална зависимост. Колкото една връзка е по-дълга, толкова тя е по-слаба.



Тъй като в периодите атомните радиуси намаляват при увеличаване на Z , то намалява и дължината на химичната връзка във водородните съединения на химичните елементи от даден период на периодичната система. Например за водородните съединения на химичните елементи от втори период в ПС дължината на химичната връзка намалява в реда:



Дължината на връзката зависи още от типа на връзките ($l_{\text{единична}} > l_{\text{двойна}} > l_{\text{тройна}}$), от типа на припокриващите се атомни орбитали и от тяхната степен на припокриване. Когато в припокриването участват хибридни атомни орбитали, се образува връзка, която е по-здрава, отколкото при припокриване на нехибридни атомни орбитали.

5.3. Кратност на КХВ

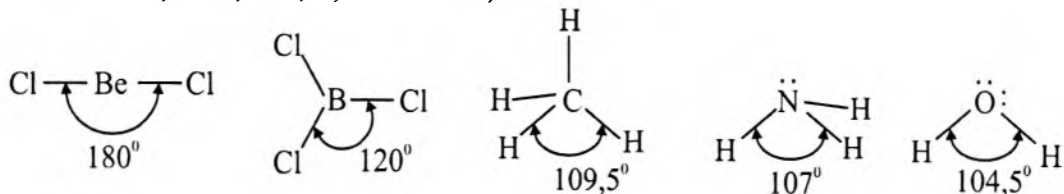
Кратността на връзката зависи от броя на общите електронни двойки между два атома в дадена молекула. С увеличаване на кратността на връзката нейната дължина намалява и се увеличава енергията и.

$$l_{\text{C-C}} > l_{\text{C=C}} > l_{\text{C}\equiv\text{C}}$$

$$E_{\text{C-C}} < E_{\text{C=C}} < E_{\text{C}\equiv\text{C}}$$

5.4. Валентен ъгъл

Това е ъгълът, който се образува между две съседни връзки при един и същ атом, свързан с други два атома. Например валентните ъгли при съединенията на елементите от втори период на периодичната система – берилиев дихлорид, борен трихлорид, метан, амоняк и вода са съответно 180° , 120° , $109,5^\circ$, 107° и $104,5^\circ$.

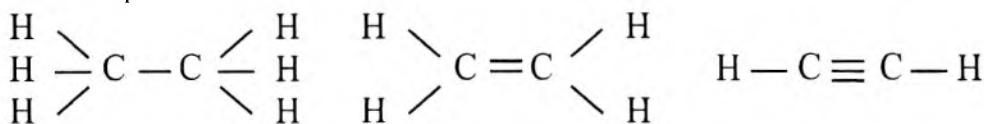


5.5. Полярност. Видове молекули

Полярността на ковалентната връзка се определя от разликата в електроотрицателността на свързаните атоми $\Delta\chi_{\text{A-B}} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$. Колкото

по-голяма е тази разлика, толкова по-полярна е КХВ. Счита се, че при $\Delta\chi > 1,67$ химичната връзка има предимно йонен характер, а под тази разлика - ковалентно-полярен (има изключения).

При молекули, изградени от повече атоми, както и при тези, съдържащи сложни ХВ, зависимостта между χ и полярността на връзките е по-сложна. Напр.:



полярността на връзките C - H нараства

$$\chi_{\text{C}_{\text{sp}^3}} < \chi_{\text{C}_{\text{sp}^2}} < \chi_{\text{C}_{\text{sp}}}$$

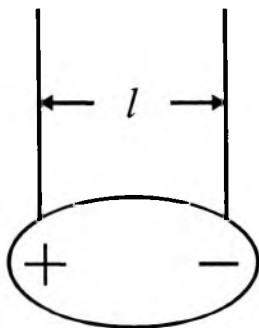
Според това дали общата електронна двойка е в еднаква степен притежание на двата атома (например H – H, Cl – Cl), или е изтеглена към атома с по-голяма електроотрицателност (например H – Cl) се различават неполярна и полярна ковалентна връзка.

Ковалентната връзка, а съответно и молекулата, са неполярни, когато двата атома имат еднаква електроотрицателност. Например връзките в молекулите на H₂, Cl₂, N₂, O₂ са неполярни. Електронната плътност в тези молекули е разпределена еднакво около двете атомни ядра.

При полярната ковалентна връзка разпределението на електронната плътност не е симетрично между двете ядра. Например връзките в молекулите HF, HCl, HBr, HI, CO са полярни, защото те са осъществени между различни по електроотрицателност атоми.

При полярните молекули центровете на положителното и отрицателното електричество не съвпадат и в молекулата се оформят два полюса. Двуполусните молекули се наричат диполи.

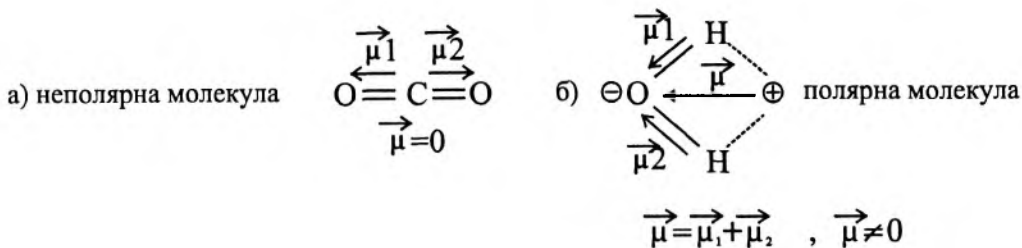
Количествена мярка за полярността на молекулите е т.нар. **диполен момент** $\mu = l \cdot q$, където l е дължина на дипола, равна на разстоянието между центровете на положителните и отрицателните заряди, а q е големината на заряда:



диполна молекула

При многоатомните молекули диполният момент е векторна сума от диполните моменти на отделните връзки.

Наличието на полярни връзки не е достатъчно, за да бъде полярна и самата молекула. Например в молекулите на въглеродния диоксид и водата химичните връзки са полярни, но докато водната молекула е полярна, молекулата на въглеродния диоксид е неполярна. **Причина за това е различната геометрия на молекулите.** Молекулите на CO_2 имат линеен строеж (валентният ъгъл OCO е 180°). Двата вектора имат противоположни посоки и затова тяхната сума е нула. Това не е така в молекулата на водата. Връзките $\text{O} - \text{H}$ сключват помежду си ъгъл $104,5^\circ$. Векторната сума от диполните моменти на тези връзки не се компенсира и молекулата е полярна.



Намиране на диполния момент на молекули с полярни връзки:

а) CO_2 и б) H_2O

Полярни са молекулите, които са несиметрични, например H_2S , H_2O , NH_3 , CH_3Cl , CHCl_3 и др.



Симетрични молекули, като CH_4 , CCl_4 , SO_3 и др., имат нулев диполен момент и са неполярни.

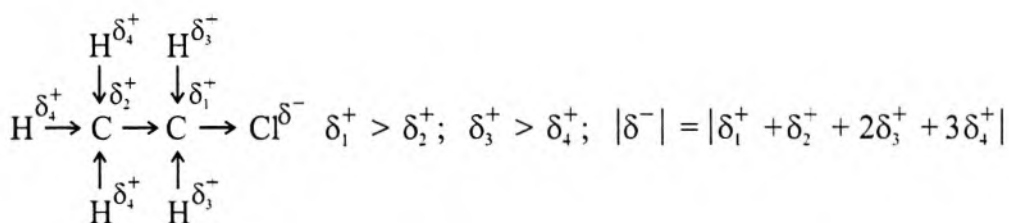
5.6. Поляризуемост на КХВ

Значение за реакционната способност на молекулите има не само началното разпределение на електронната плътност, но и лекотата, с която тя се изменя. Като мярка за това служи поляризуемостта на ковалентната връзка, т.е. нейната способност да се поляризира.

5.6.1. Индукционен (поляризационен) ефект (I ефект)

Поляризирането на σ -връзки в многоатомни молекули под влияние на даден заместител се нарича индукционен ефект.

Например в молекулата на хлоретана връзката C – Cl е силно полярна, защото хлорният атом е по-силно електроотрицателен от въглеродния. Наличието на силно полярната връзка C – Cl предизвиква поляризация и на близко разположените до нея сигма химични връзки.



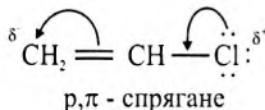
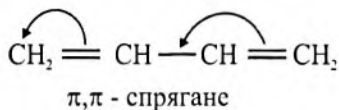
Влиянието на заместителя бързо намалява по дължината на веригата и след четвъртия въглероден атом затихва.

Ако електронната плътност се изтегля към заместителя и той се зарежда частично отрицателно, неговият индукционен ефект е отрицателен (-I). Отрицателен индукционен ефект имат халогенните атоми, сложните връзки, различните функционални групи – NH₂, – OH, – CHO, – COOH и др.

Когато електронната плътност около заместителя е понижена и той се зарежда частично положително, неговият индукционен ефект е положителен (+I). Положителен индукционен ефект имат алкиловите остатъци, CH₃ –, CH₃CH₂ – и др. Колкото по-силно разклонен е даден алкилов остатък, толкова неговият +I е по-голям.

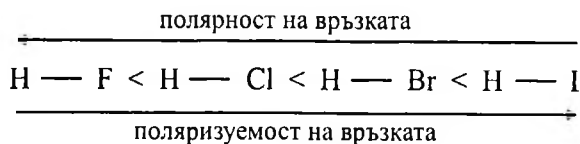
5.6.2. Ефект на спрягане (делокализационен или мезомерен ефект, M-ефект).

Не всички случаи на преразпределение на електронната плътност в молекулите могат да се обяснят с индукционния ефект. При наличие на спрегната система от двойни връзки - π -връзки, разделени помежду си с прости σ -връзки, както е например в молекулата на 1,3-бутадиена $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, или ако в съседство с π -връзката има атом с неподелена електронна двойка, например в молекулата на винилхлорида $\text{CH}_2 = \text{CH} - \ddot{\text{Cl}}:$, настъпва едно по-сложно взаимодействие между електроните, наречено ефект на спрягане или мезомерен ефект (М). Той отчита възможността за формиране на делокализирани връзки в молекулите или разширение на съществуваща такава връзка. Мезомерният ефект води до стабилизиране на молекулите, поради разсредоточаване на зарядите. π -Електроните (съответно р- π електроните) стават общи за системата от атоми. Мезомерният ефект се изразява с извити стрелки:



Атоми или атомни групи които подават електронна плътност към останалата част от молекулата имат +М, а които изтеглят към себе си електронна плътност от останалата част от молекулата имат -М.

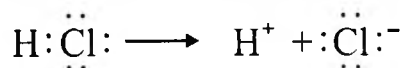
Полярността и поляризуемостта на химичната връзка се изменят по различен начин в посочения ред от халогеноводороди:



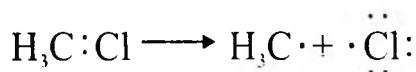
С поляризуемостта на връзките се обяснява засилването на киселинните свойства на водните разтвори от HF към HI.

В резултат на поляризация може да се получи разкъсване на връзката с преминаване на свързващата електронна двойка към по-

електроотрицателния атом и образуване на отрицателен и положителен йон. Това асиметрично разкъсване на връзката с образуване на разнородни заредени йони се означава като хетеролитично разкъсване (хетеролиза). Например във воден разтвор на хлороводород се образуват йони:



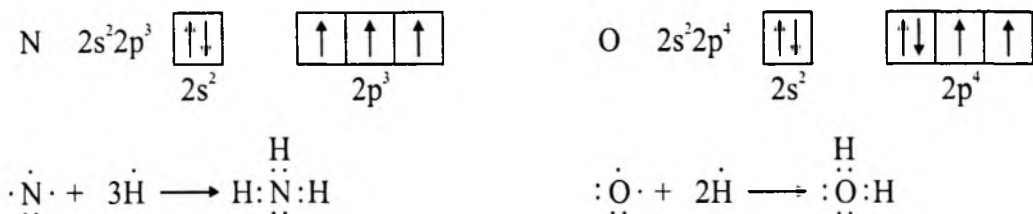
При разпадане на молекулите на атоми и радикали свързващата електронна двойка се разпада така, че при всеки от атомите от връзката остава по един електрон. Този начин на разрушаване на връзката се означава като хомолитично разкъсване (хомолиза). Такива случаи се наблюдават например при термичното разпадане на хлороводорода на атоми (термична дисоциация) и на хлорометана на метилов радикал и хлорен атом:



Радикалите са силно реактивоспособни частици, съдържащи по един несдвоен електрон.

5.7. Насищаемост на КХВ

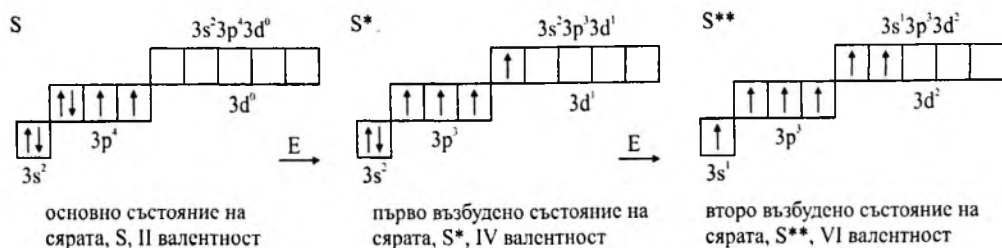
Свойството на атомите да образуват точно определен брой химични връзки се нарича насищаемост. Насищаемостта се определя от броя на единичните (валентните) електрони в основно и във възбудено състояние на атомите. Това свойство е от съществено значение за постоянния състав на химичните съединения. Например в молекулите на водата, амونياка и др. всеки водороден атом образува само по една ковалентна връзка, защото той има само един валентен електрон. Както се вижда от електронните формули, атомите на азота и кислорода могат да се съединят съответно с три и с два водородни атома:



В някои случаи даден атом може да образува повече връзки от броя на единичните му електрони в основно състояние. Такива са например атомите на химичните елементи бор, въглерод, сяра, хлор и др.

Ако атомът има n единични електрона, той може да образува химични връзки с други n атома, които имат по един валентен електрон. Например сярата има два единични електрона и образува с два водородни атома две връзки в молекулата на сяроводорода: $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$. Броят на единичните електрони в даден атом може да се увеличи при прехода на атома от основно във възбудено състояние. Този преход е свързан с допълнително разкъсване на електронни двойки и преминаване на получените единични електрони на други свободни орбитали във валентния слой. Например характерната за берилия втора валентност и за бора трета валентност се обясняват с прехода на атомите им от основно във възбудено състояние.

Енергията, необходима за извършване на тези преходи, е за сметка на освободената при химичните взаимодействия енергия. Това обяснява променливата валентност на елементите, които участват в ковалентното свързване. Например сярата може да бъде от II, IV, и VI валентност чрез прескачане на електрон от намиращите се в 3p- и 3s- подслоеве електронни двойки на незапълнения 3d-подслой:



Хлорът и флуорът имат във външния си електронен слой по 7 електрона. Докато хлорът се проявява във всички нечетни валентности от първа до седма, това не е възможно за флуора, който се проявява само от първа валентност. Причина за това е липсата при него на d-атомни орбитали и голямата енергетична разлика между 2p- и 3s- състоянията.

Има случаи, при които даден атом може да образува повече връзки от броя на валентните си електрони. На това се дължи съществуването на комплексните съединения NH_4Cl , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.

5.8. Пространствена насоченост. Хибризация. Видове хибризация.

Ковалентните връзки се характеризират с пространствена насоченост, която се определя от вида на припокриващите се орбитали (p-, d- и f-), от начина на припокриването им и от взаимното влияние между атомите и атомните групи в молекулите. В зависимост от вида и начина на припокриване на атомните орбитали ковалентните връзки са σ -, π - и δ -. Максималното припокриване на атомните орбитали от p-, d- и f-тип (s-атомните орбитали нямат насоченост) може да се извърши само в дадена посока. По тази причина ковалентните връзки са пространствено насочени.

За да се обясни пространствената насоченост на химичните връзки и геометрията на молекулата се използва представата за **хибризация на атомните орбитали**.

Приема се, че в условията на химичното взаимодействие отделни или всички валентни орбитали от един и същ електронен слой на даден атом се смесват (хибридизират) и се преобразуват. Те се уеднаквяват по форма и енергия и се разполагат симетрично в пространството. Получените нови атомни орбитали се наричат хибридни.

Броят на образуваните хибридни орбитали е равен на броя на изходните АО и се различават от тях по форма, размери и пространствена насоченост. Те се ориентират в пространството така, че взаимодействието между електроните в тях да е минимално. Имат форма на ротационна пространствена осморка с малка и голяма част. Те се припокриват с обемистата си част с s-, p- и с хибридни орбитали, като образуват само σ -връзки.

Енергията, необходима за хибридизацията на АО се компенсира от енергията, която се отделя при образуване на химичните връзки. Хибридните орбитали и хибридни състояния в изходните (несвързани) атоми не съществуват. Тези понятия са молекулни понятия.

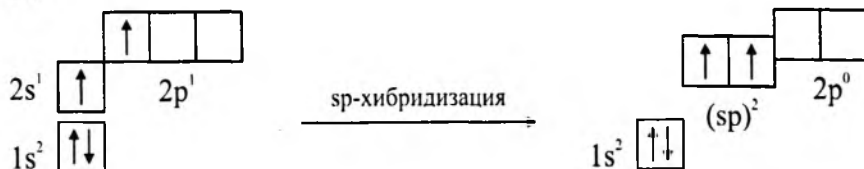
В хибридизация могат да участват s-, p- и d- АО. Най-често срещаният тип хибридизация е с участието на s- и p-атомни орбитали. Възможни са следните случаи на хибридизация: sp^3 , sp^2 , sp, sp^3d , sp^3d^2 и др.

5.8.1. sp - Хибридизация (дигонална хибридизация)

Този вид хибридизация е характерна за берилия в $BeCl_2$, $BeBr_2$ и др., за въглерода в молекулите на CO_2 , $HC \equiv CH$, $H - C \equiv N$ и др.

При смесване на една s-АО с една p-АО се получават две хибридни sp -орбитали, имащи форма на неправилна обемна осморка. Осите на двете sp -хибридни орбитали сключват ъгъл 180° , което предполага линеен строеж на молекулата. Например дигоналната хибридизация на Be в $BeCl_2$ се изразява по следния начин:

Be*



възбудено състояние на атома на берилия

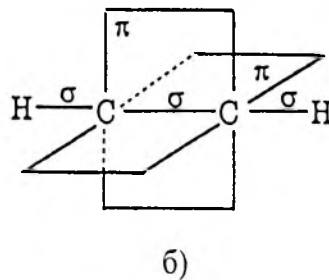
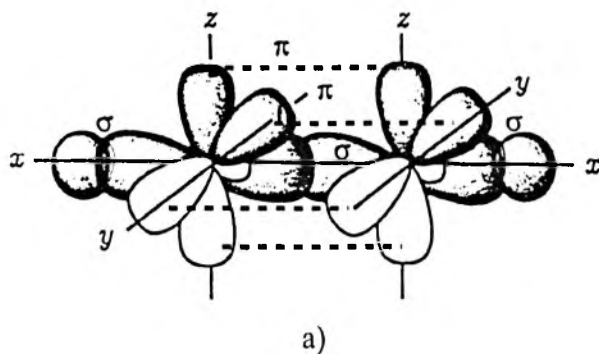
$(sp)^2$ - две sp -хибридни орбитали, запълнени с два електрона



Хибридизация на s - и p - орбиталите на берилиевия атом при образуване на молекулата на $BeCl_2$

Въглеродните атоми в молекулата на етина съдържат по две еднакви sp -хибридни орбитали и по две p - “чисти” (нехибридизирани) орбитали, разположени взаимно перпендикулярно една на друга. При припокриване на две хибридни орбитали между двата въглеродни атома се създава σ -връзка. Чрез припокриване на останалите две хибридни орбитали на въглеродните атоми с $1s$ -АО на двата водородни атома се образуват още две σ -връзки. Така образуваните три σ -връзки са разположени на една права.

При странично припокриване на четирите нехибридизирани p -атомни орбитали се образуват две π -връзки, разположени в равнини, перпендикулярни помежду си и на равнината на σ -връзките:



Молекулно-орбитален модел на етина а) и схематично представяне на σ - и π -връзките в етина б)

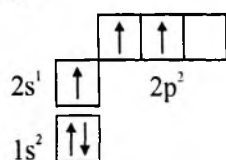
Поради по-голямата електроотрицателност на въглеродните атоми в sp -хибридно състояние, четирите π -електрона се привличат по-силно от ядрата на въглеродните атоми и тяхната подвижност намалява. Ето защо тройната връзка в молекулата на етина е сравнително по-здрава от двойната връзка при алкените.

5.8.2. sp^2 - Хибридизация (тригонална хибридизация)

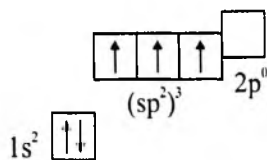
В sp^2 -хибридно състояние се намира борът в съединенията BCl_3 , BBr_3 , алуминият в $AlCl_3$, $AlBr_3$, въглеродът, когато образува двойна връзка (например в етен $H_2C = CH_2$) или участва в образуване на делокализирана π -връзка (например в бензен), въглеродният и кислородният атом в алдехидната група и др.

При смесване на една s -АО с две p -АО се образуват три sp^2 -хибридни атомни орбитали, осите на които лежат в една равнина. Трите sp^2 -хибридни орбитали са разположени под ъгъл 120° , което предполага равнинен строеж на молекулите, във формирането на които те участват.

B*

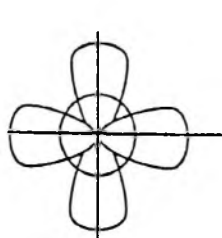


sp^2 -хипридизация

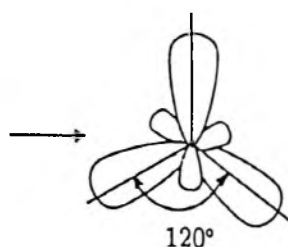


възбудено състояние на атома на бора

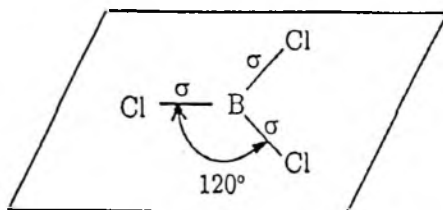
$(sp^2)^3$ - три sp^2 -хипридни орбитали, запълнени с три електрона



$(2s+2p+2p)$ АО

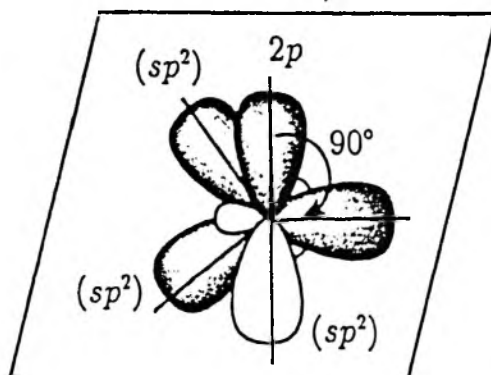


три sp^2 -хипридни АО



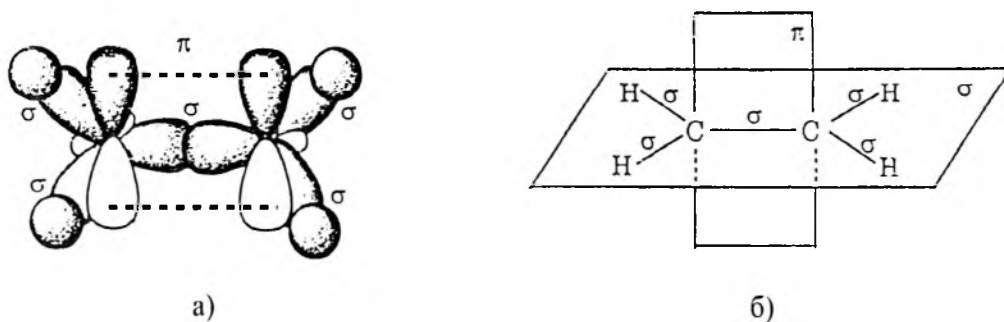
Хипридизация на $2s$ - и $2p$ - орбиталите на атома на бора при образуване на BCl_3 . С трите си хипридни sp^2 -орбитали атомът на бора образува три σ -връзки, лежащи в една равнина

При атома на въглерода sp^2 -хипридизацията също води до образуване на три хипридни орбитали, разположени в една равнина, като оста на нехипридизираната $2p$ -АО, която е заета с един електрон, е перпендикулярна на тази равнина, както е показано на фигурата:



При припокриване на двете хибридни sp^2 -орбитали от двата въглеродни атома в молекулата на етена се създава σ -връзка между тях. Чрез припокриване на останалите четири хибридни орбитали на въглеродните атоми с s-орбиталите на четири водородни атома между тях се образуват σ -връзки. След припокриване на двете нехибридни p-орбитали се образува молекулна π -орбитала, която обуславя възникването на π -връзка между въглеродните атоми. π -Връзката се намира в равнина, перпендикулярна на равнината на σ -връзките.

Молекулната π -орбитала е по-отдалечена от ядрата на въглеродните атоми в сравнение със σ -орбиталата, поради което π -електроните по-слабо се привличат от атомните ядра. По тази причина π -електроните са по-подвижни, π -връзката е по-слаба и по-лесно се поляризира от σ -връзката.



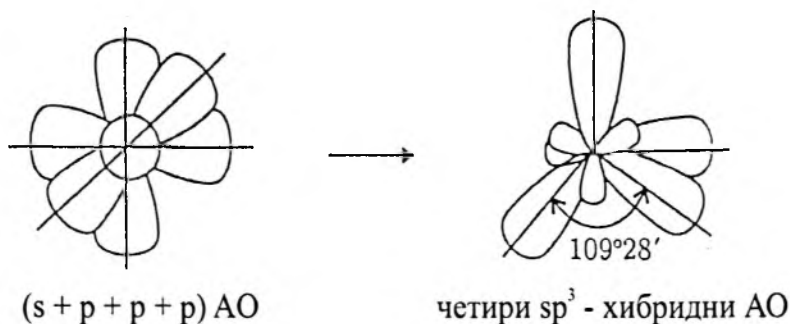
Молекулно-орбитален модел на етена а) и схематично представяне на σ - и π -връзките в молекулата на етена б)

5.8.3. sp^3 – Хибридизация (тетрагонална хибридизация)

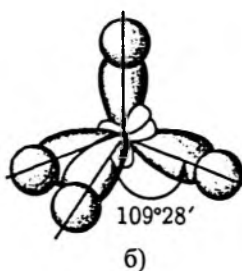
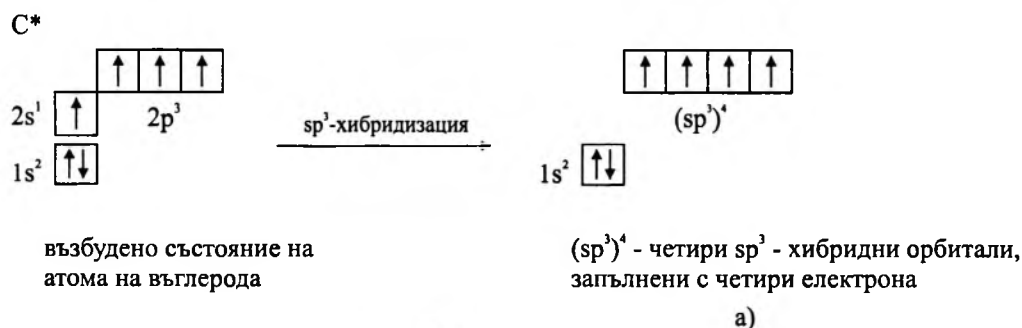
Този вид хибридизация е характерна за въглерода, когато образува само σ -връзки, за азота в NH_3 и NH_4^+ , за силиция в $SiCl_4$, SiH_4 и др.

При смесване на една s-АО с три p-АО се получават четири еднакви хибридни sp^3 -орбитали. Осите на тези орбитали са разположени под ъгъл

$109^{\circ}28'$ и са насочени към върховете на правилен тетраедър, в центъра на който се намира атомът на елемента:



В молекулата на метана въглеродният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Тетраедъчната хибридизация на атомните орбитали на въглеродния атом може да се изрази по следния начин:



- а) хибридизация на една $2s$ - и три $2p$ -АО на атома на въглерода,
 б) и молекулно-орбитален модел на метана

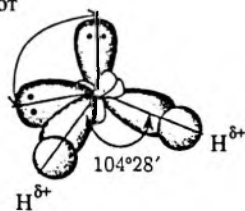
Чрез четирите си хибридни орбитали, които са разположени помежду си под ъгъл $109^{\circ}28'$, въглеродният атом образува четири σ -връзки с водородни атоми, насочени по същия начин в пространството. Затова молекулата на метана има правилен тетраедричен строеж и е неполярна.

Ако въглеродният атом е свързан с различни атоми или атомни групи, получените молекули имат също тетраедричен строеж, но ъглите не са равни. Например такъв строеж имат CH_3Cl , CHCl_3 , CH_3OH и др. и са с полярни молекули.

Хибридизацията е характерна и за атоми на други химични елементи. Например в молекулата на водата кислородът е в sp^3 -хибридно състояние. Четирите хибридни орбитали на кислорода са насочени към върховете на тетраедър. Две от тези хибридни орбитали се припокриват с s-орбиталите на двата водородни атома, като образуват с тях прости σ -връзки. Другите две хибридни орбитали са запълнени с по една неподделена електронна двойка. Поради отблъскването между двете неподделени електронни двойки и електронните двойки от молекулните O–H орбитали, полученият тетраедър е леко деформиран, като валентният ъгъл HON е $104^{\circ}28'$.

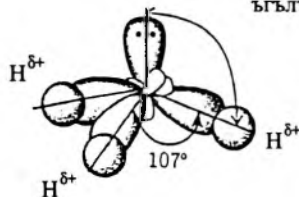
В молекулата на амоняка азотният атом е също в sp^3 -хибридно състояние. С трите си хибридни орбитали азотът образува σ -връзки с трите водородни атома. Четвъртата хибридна орбитала е запълнена с една неподделена електронна двойка. Поради отблъскване между неподделената електронна двойка и електронните двойки от връзките N – H, валентният ъгъл HNH е 107° .

ЪГЪЛЪТ Е ПО-МАЛЪК ОТ
109°28'



а)

ЪГЪЛЪТ Е ПО-МАЛЪК ОТ
109°28'



б)

Молекулно орбитални модели на водата а) и амоняка б)

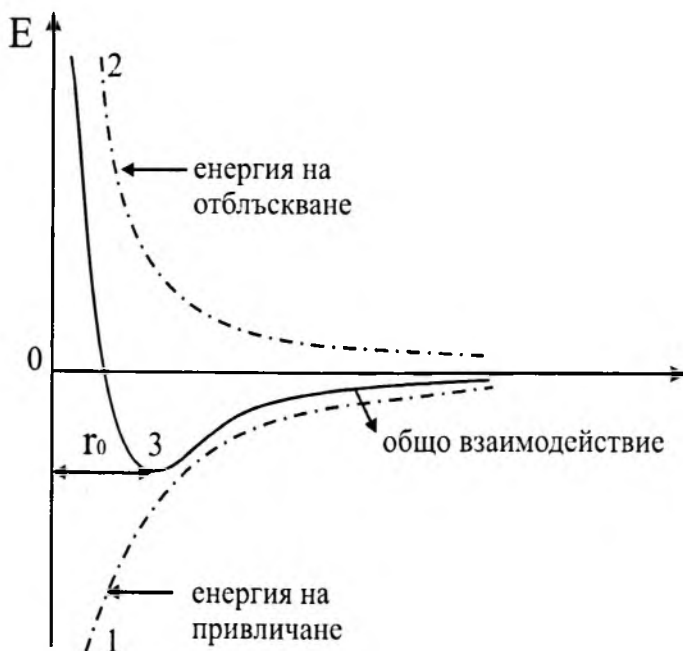
В sp^3 -хибридно състояние е Cu^{2+} в $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Съществуват и други видове хибридизация. Например в $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, Al^{3+} е в sp^3d^2 хибридно състояние.

II. Йонна връзка (ЙХВ).

Теорията на йонната връзка е предложена от Косел през 1916 г. Йонна химична връзка се образува между атомите на химични елементи с метален и с неметален характер, които имат голяма разлика в своята електроотрицателност. Колкото тази разлика е по-голяма, толкова повече електронната двойка от връзката е изтеглена към по-електроотрицателния атом и толкова по-силно изразен е йонният характер на връзката. Според съвременните представи образуването на чисто йонна връзка е невъзможно, защото не може да се извърши пълен преход на електрони от единия към другия атом.

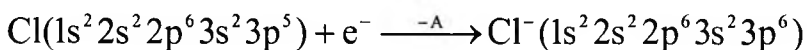
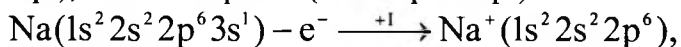
Йонната връзка се разглежда като граничен случай на полярна връзка, при която атомът с по-голяма електроотрицателност привлича общата електронна двойка в максимална степен. Вероятността за намиране на валентните електрони в областта около ядрото на атома с по-малка електроотрицателност е малка, но не е равна на нула. Поради тази причина всяка йонна връзка има в известна степен ковалентен характер.

Образуването на йонна връзка е свързано с отдаване на електрони от атома с метален характер, за което е необходима енергия, равна на йонизационната (I), и приемането на тези електрони от атома с неметален характер, при което се отделя енергия, равна на електронното сродство (A). **Йонна връзка се образува, когато йонизационната енергия на атома, който отдава електрони, е ниска, а електронното сродство на атома, който приема електрони, е голямо.** Между така получените йони с различни заряди възникват както кулонови сили на привличане, така и сили на отблъскване. Силите на отблъскване се дължат на взаимодействието между електронните обвивки на йоните. Когато тези сили се изравнят, разстоянието между йоните се нарича **равновесно разстояние (r_0)** и **ЙХВ е образувана**. Това състояние на системата от йони е най-стабилно, тъй като нейната енергия е минимална. Йоните се намират в непрекъснато топлинно вибрационно движение. Когато два йона се намират на разстояние един от друг, по-голямо от r_0 , преобладават силите на привличане, а когато са на по-малко разстояние от r_0 – силите на отблъскване.

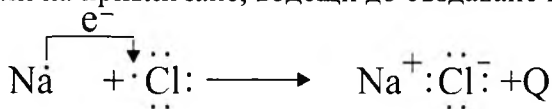


Изменението на потенциалната енергия на привличане (1), на отблъскване (2) и общата потенциална енергия (3) на йоните в зависимост от разстоянието (r) между тях е показано на графиката.

Например образуването на йонна връзка в натриевия хлорид. При сближаване на атомите на натрия и хлора електронната плътност между двете ядра се разпределя несиметрично. Тя почти изцяло се изтегля и се съсредоточава около ядрото на по-електроотрицателния хлорен атом. Това е равносилно на отдаване на електрон от атома на натрия към атома на хлора, при което се получават противоположно заредени частици (йони). Отдавайки електрони, атомите на химичните елементи с метален характер получават устойчивата електронна конфигурация на предхождания ги в периодичната система инертен газ. Приемайки електрони, атомите на химичните елементи с неметален химичен характер достигат устойчивата електронна конфигурация на следващия ги в периодичната система инертен газ. В случая Na^+ придобива електронната конфигурация на неона ($1s^2 2s^2 2p^6$), а Cl^- - на аргона ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$):



Между противоположно заредените йони възникват електростатични сили на привличане, водещи до създаване на йонна връзка между тях:



Процесите на формиране на йони и тяхното привличане протичат едновременно, а не последователно.

Йонната връзка има следните характеристики: енергия, степен на йонност, ненасоченост и ненасищаемост.

Процесът на свързване на йоните протича с отделяне на енергия и затова йонните съединения са по-устойчиви от свободните атоми на

съответните химични елементи. Тъй като енергията на йонната връзка е висока, връзката е много здрава.

Колкото по-голяма е разликата в електроотрицателността на атомите, които образуват йонна връзка, толкова по-голяма е степента на йонния ѝ характер. **Степента на йонност** може да се определи като отношение между опитно намерената стойност на диполния момент и теоретично определената, при положение, че връзката е 100% йонна. Една връзка се приема за йонна, когато степента на йонност е по-голяма от 50%. Така например степента на йонност на връзката в NaCl е 78%. Степента на йонност на връзката в халогенидите нараства в реда: NaI, NaBr, NaCl, NaF, съответно LiF, NaF, KF, RbF, CsF. Най-голяма е степента на йонност в съединението CsF, което не означава, че то има 100% йонна връзка. Следователно дори в съединения с много голяма разлика в електроотрицателността на ХЕ връзката не е напълно йонна и има известен ковалентен характер. По-често за характеризиране на връзките като йонни или ковалентни се използва разликата в електроотрицателността ($\Delta\chi$) на атомите на елементите, които се свързват. Счита се, че ако $\Delta\chi > 1,67$ химичната връзка има предимно йонен характер, а под тази стойност – ковалентно-полярен. От това правило има изключения. Например $\Delta\chi_{(\text{HF})} = 4,1 - 2,2 = 1,9$. Флуороводородът обаче вместо йонен строеж има молекулен строеж и връзките в молекулите му са ковалентни полярни.

Йонната връзка, за разлика от ковалентната, **не е пространствено насочена**. Причина за това е сферичният характер на електричното поле, което създават йоните. Всеки йон привлича към себе си противоположно заредени йони от всички посоки. Йонната връзка е много здрава и това се отразява върху физичните свойства на йонните съединения, които са кристални вещества. Всеки йон е обграден с максимален брой противоположни в кристалната решетка, което определя **ненасищаемостта** на йонната връзка. Например кристалите от NaCl имат кубична кристална ре-

шетка, в която всеки натриев катион Na^+ е обкръжен от шест хлоридни аниона Cl^- , и обратно, около всеки хлориден йон са разположени шест натриеви йона. Броят на йоните с противоположен заряд, които обкръжават даден йон, се нарича координационно число. В случая координационното число на натриевите и хлоридните йони е 6. Това число зависи от заряда и от размерите на йоните. Цезиевият йон, Cs^+ , който е с по-голям йонен радиус от Na^+ , има координационно число 8.

Понятието молекула при йонните съединения губи физически смисъл, тъй като целият кристал би трябвало да се разглежда като гигантска макромолекула. Емпиричните формули, чрез които се означават съединенията CsCl , NaBr , CaF_2 , Na_2SO_4 и др., изразяват най-простото съотношение между йоните в съединението, но не и строежа на кристала.

Здравината на връзката между йоните в йонната кристална решетка се характеризира с величината **енергия на кристалната решетка**. Това е енергията, която се изразходва за разграждането на кристалната решетка и за разделяне на частиците на разстояния, при които те не си взаимодействат. Поради здравината на йонната връзка йонните съединения имат високи температури на топене и кипене, значителна твърдост и крехкост, висока електропроводимост в стопилка и във воден разтвор. За разлика от металите, йонните съединения в твърдо състояние не провеждат електричен ток. Това е така, защото в кристалната решетка на съединението йоните са фиксирани здраво и няма електронен газ. Тези кристали имат голяма твърдост и по това си свойство отстъпват само на веществата с атомна кристална решетка. По-голяма част от йонните съединения са добре разтворими във вода и са силни електролити.

III. Метална връзка

Атомите на металите са свързани с особен вид връзка, наречена метална връзка.

Съгласно съвременната теория за химичната връзка **металната връзка се разглежда като разновидност на ковалентната връзка при максимална делокализация на валентните електрони**. Електроните са общи за металната кристална решетка и се намират в непрекъснато движение. Градивните частици са атоми и йони, които непрекъснато преминават едни в други.

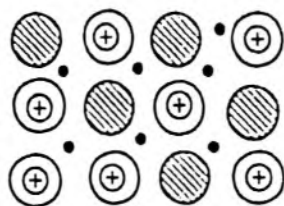


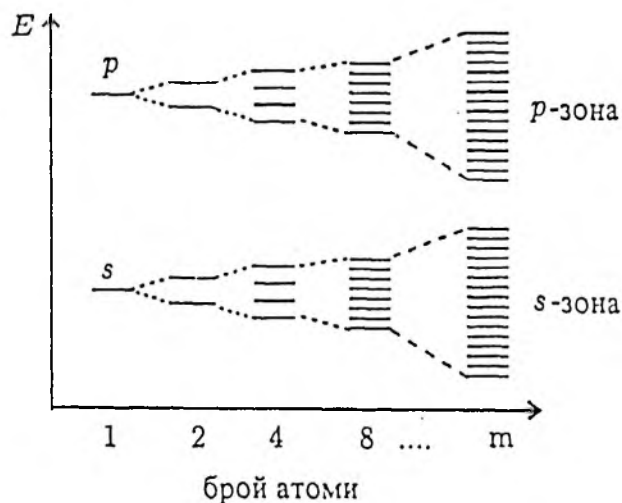
Схема на метална кристална решетка. Легенда:  - неутрални атоми,  - метални йони, • - електронен газ

Металната връзка се образува в резултат на припокриване на валентните атомни орбитали, при което се образуват същия брой молекулни орбитали. Обикновено всеки атом от кристалната решетка на даден метал е свързан с 8 или с 12 съседни атома. Тъй като валентните електрони на атомите са малко на брой, не могат да се образуват локализирани ковалентни връзки. Химичното свързване се осъществява чрез припокриване на валентните орбитали на съседните атоми. Понеже всеки атом участва с малък брой електрони и със сравнително голям брой свободни орбитали (литият например участва с 1 електрон и 4 валентни орбитали), електроните могат сравнително свободно да преминават от една орбитала на друга. По такъв начин електроните стават общи за атомите от целия кристал. Електронната плътност е равномерно разпределена около ядрата на атомите. Достига се до представата, че в **металната кристална решетка електроните се движат свободно, като образуват електронен газ**. Металната връзка се дължи на свободното движение на валентните електро-

ни в кристалната решетка, във възлите на която се намират положително заредени йони. Тя се осъществява едновременно между всички йони и електрони в метала и е **максимално делокализирана**. Това осигурява допълнителна здравина на този тип химична връзка.

В металния кристал съществуват голям брой състояния с близка енергия, образуващи една енергетична зона. Например в резултат на припокриване на 3s-атомните орбитали на натрия възниква 3s-енергетична зона. Тъй като 1 mol Na съдържа $6,02 \cdot 10^{23}$ атома, то в резултат на припокриване на техните валентни орбитали броят на състоянията с близка енергия е огромен. Докато в изолиран атом натрий валентният електрон е локализиран само в 3s-орбиталата, в металния кристал същият може да заеме всяко състояние от 3s-енергетичната зона.

Енергетичните зони в кристала се означават както атомните орбитали, от които са образувани: s-, p-, d-, f-.



Възникване на енергетични зони при взаимно припокриване на s- и p-атомните орбитали на голям брой метални атоми

При образуване на енергетични зони от различни атомни нива (s-, p-, d-, f-), е възможно те да не се припокриват или да се припокриват. В

първия случай, между тези атомни нива съществува енергетична разлика ΔE , наречена забранена зона. За да премине електронът от една енергетична зона в друга, той трябва да придобие енергия, равна или по-голяма от енергията на забранената зона. При металите зоните се припокриват и $\Delta E = 0$. Затова при тях електроните се движат свободно в целия кристал, заемайки разрешените свободни нива в зоната. Когато ширината на забранената зона е от порядъка на 0,1 – 3 eV, твърдите вещества са полупроводници. При диелектриците ширината на забранената зона е повече от 3 eV. При тях валентната зона е напълно заета с електрони, а зоната на проводимост е отделена със забранена зона.



Образуване на енергетични зони от различни атомни нива: а) без припокриване на зоните (при полупроводниците и диелектриците); б) с припокриване на зоните (при металите)

Металната връзка и зонната структура са характерни за металите в твърдо и в течено състояние. В газообразно състояние атомите им са свързани в молекули чрез ковалентни неполярни връзки, например Li_2 , Na_2 , Cu_2 и др.

Металите в твърдо и стопено състояние притежават голяма топло- и електропроводимост. Провеждането на електричния ток се обяснява със свободното движение на електронния газ в кристалната решетка. Наличи-

ето на примеси в металите и повишаването на температурата водят до намаляване на електропроводимостта им. Свободното движение на електроните от електронния газ определя голямата топлопроводимост на металите. Ковкостта на металите се обяснява с преместване на слоеве от кристалната решетка при удар, като благодарение на електронния газ връзките между градивните им частици не се разкъсват.

IV. Водородна връзка

Някои свойства на H_2O , NH_3 , HF и др. съдържащи водород съединения не могат да се обяснят само с междумолекулни взаимодействия. Това означава, че между молекулите на тези вещества съществуват допълнителни сили на взаимодействие. Те се проявяват толкова по-добре, колкото по-силно електроотрицателен е елемента, свързан с водорода.

Водородната връзка се образува в случаите, когато водороден атом е свързан чрез КПХВ с атом на силно електроотрицателен елемент, който има неподелени електронни двойки – флуор (F), кислород (O) и азот (N). Водородните връзки с участието на сяра (S) или на хлор (Cl) са доста по-слаби. Един водороден атом може да образува само една водородна връзка.

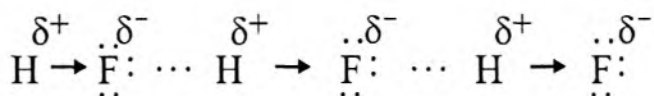
Допълнителното взаимодействие на водороден атом от полярна молекула със силно електроотрицателен атом от същия или от друг вид молекула, се нарича водородна връзка.

Водородната връзка бива междумолекулна и вътрешномолекулна.

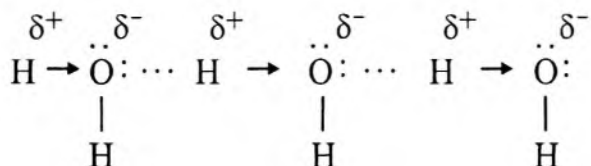
1) Междумолекулна водородна връзка

В полярните молекули на флуороводорода (HF) общата електронна двойка на връзката е изтеглена към флуорния атом, който придобива частичен отрицателен заряд, а водородният атом – частичен положителен заряд. Молекулите са диполи и между тях се осъществява ориентационно междумолекулно взаимодействие. Освен него има още и донорно-

акцепторно взаимодействие между почти свободната 1s-АО на водородния атом (акцептор) и една неподелена електронна двойка на флуорния атом (донор) от друга флуороводородна молекула. В резултат на междумолекулното и донорно-акцепторното взаимодействие образуваната водородна връзка е по-здрава от междумолекулните взаимодействия ($E = 5 - 6 \text{ kJ/mol}$) и е по-слаба от химичните връзки. Нейната енергия е от порядъка на $10-40 \text{ kJ/mol}$. Водородната връзка се означава с пунктир.

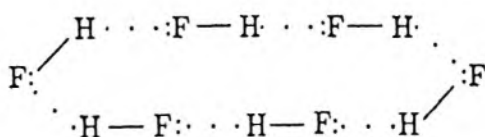
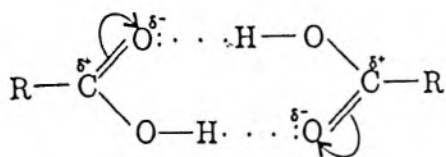


Междумолекулни водородни връзки се образуват и между молекулите на водата, алкохолите, карбоксилните киселини и др.

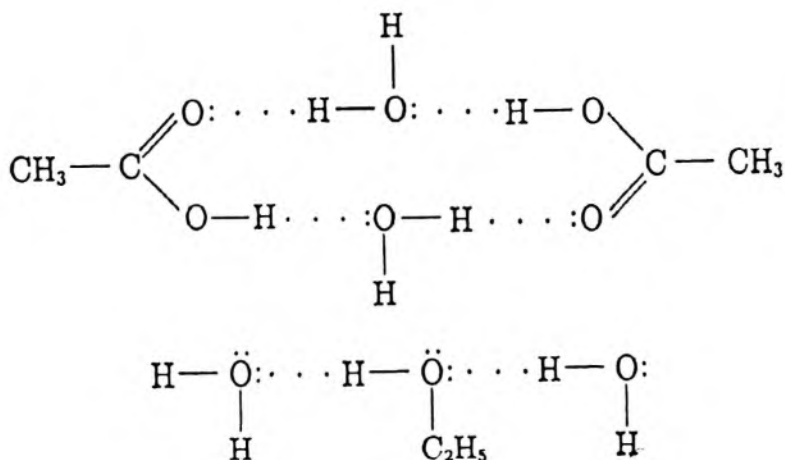


Междумолекулните водородни връзки влияят върху свойствата на химичните съединения: агрегатно състояние, температура на кипене, разтворимост, плътност и др. Със съществуването на водородни връзки се обяснява склонността на някои молекули да образуват относително стабилни групировки от по няколко молекули, наречени **асоциати**. Например при водата съществуват асоциати от вида $(\text{H}_2\text{O})_n$, където $n \leq 6$. Водните пари при температура 100°C имат състав $(\text{H}_2\text{O})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_3$.

Молекулите на HCOOH и на CH_3COOH съществуват като димери, а HF в газова фаза е цикличен хексамер.

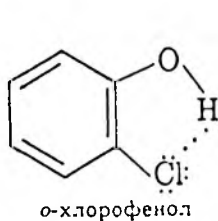


Асоциирането повишава температурата на кипене. Голямата разтворимост на някои вещества във вода се дължи на образуването на водородни връзки между молекулите на водата и веществата. Например неограничената разтворимост на етиловия алкохол и на оцетната киселина във вода се дължи на образуването на водородни връзки с водата:



2. Вътрешномолекулна водородна връзка

Възможни са и вътрешномолекулни водородни връзки. Такива възникват между атомите на една и съща молекула, когато в нея има атомни групировки с подвижен водороден атом и силно електроотрицателен атом. Те са характерни за производни на бензена (например *o*-хлорофенол, *o*-нитрофенол, салицилова киселина и др.) със заместване на *o*-място:



Вътрешномолекулните водородни връзки променят някои от свойствата на съединенията. Например вътрешномолекулната водородна връзка при салициловата киселина повишава нейната дисоциационна константа и тя е по-силна киселина от бензоената киселина.

Водородните връзки определят протичането на много от биохимичните процеси в организмите. Вътрешномолекулните водородни връзки между пептидните групи в една дълга полипептидна верига определят вторичната структура на белтъците.

Макар и с недостатъчно изяснена природа, водородната връзка е съществена за свойствата на веществата и за нейното реализиране трябва винаги да се държи сметка.

V. Междумолекулни взаимодействия

Между молекулите на веществата възникват междумолекулни взаимодействия. Наричат се още вандерваалсови сили в чест на холандския физик Ван дер Ваалс. Тези сили на взаимодействие са много по-слаби от силите, свързващи атомите в молекулите. За тяхното разкъсване е необходима енергия от порядъка на 5-6 kJ/mol – по-малко, отколкото за разкъсването на водородните връзки. Междумолекулните сили имат електростатичен характер и са винаги сили на привличане. Големината им се определя от полярността на молекулите, от температурата, от относителната им маса и от междумолекулното разстояние. Енергията на привличането е обратнопропорционална на шестата степен на междумолекулното разстояние.

Познати са три вида междумолекулни взаимодействия: ориентационни (между полярни молекули), индукционни (между полярни и неполярни молекули) и дисперсионни (между неполярни молекули).

1. Ориентационни междумолекулни взаимодействия

Ориентационните сили представляват електростатично взаимодействие между два постоянни дипола. Такива са взаимодействията между еднакви или различни по полярност молекули. Полярни молекули (диполи) са молекулите на водата, амоняка, хлороводорода, алкохолите, карбоксилните киселини и др. Между молекулите на полярните вещества действат сили на взаимодействие, като диполите им се ориентират в пространството с противоположните си полюси. При тази ориентация диполите си взаимодействат максимално:

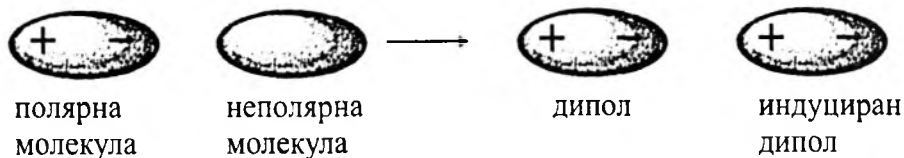


Дипол-диполно взаимодействие. С плюс и минус са означени "центровете" на зарядите

Енергията на ориентационното взаимодействие между полярните молекули е правопрпорционална на полярността на молекулите и обратнопрпорционална на разстоянието между диполите. При повишаване на температурата ориентационните сили на взаимодействие отслабват, тъй като топлинното движение дезориентира диполите. С това взаимодействие се обяснява разтворимостта на полярни молекули в полярни разтворители.

2. Индукционни междумолекулни взаимодействия

Такива са взаимодействията между неполярни и полярни молекули. Под действие на полярните молекули се извършва индуциране на диполен момент в неполярната молекула. Разпределението на електронната плътност в неполярните молекули се променя и те се превръщат в полярни молекули – получават се индуцирани диполи:



Индукционни сили на взаимодействие между полярна и неполярна молекула

Индукционните сили на взаимодействие зависят от диполния момент на полярната молекула и от способността на неполярните молекули да се поляризират. По-лесно се поляризират тези молекули, които имат сложни връзки, защото съдържат подвижни π -електрони. На индукционните сили на взаимодействие се дължи разтварянето на полярни вещества в неполярни разтворители и обратно – на неполярни вещества в полярни разтворители. Например разтваряне на C_2H_2 , O_2 , H_2 , N_2 във вода.

3. Дисперсионни междумолекулни взаимодействия

Това са силите на взаимодействие между еднакви или различни неполярни молекули. Вследствие на движението на електроните в молекулите се създават, макар и за кратко време, временни диполи.



Дисперсионни сили на взаимодействие между неполярни молекули:

а) неполярни молекули преди взаимодействието; б) образуване на временен дипол в едната молекула; в) временни диполи и в двете молекули

Енергията на дисперсионните взаимодействия зависи от способността на неполярните молекули да се поляризират и от разстоянието между молекулите. Този вид взаимодействия са най-слабите междумолекулни взаимодействия. На тях се дължи втечняването на неполярните га-

зообразни вещества, което става възможно при понижаване на температурата и повишаване на налягането.

Междумолекулните сили на взаимодействие определят агрегатното състояние на веществата с молекулен строеж. Те са най-слаби между молекулите на веществата в газообразно състояние. При преминаване на веществата от газообразно състояние в течно междумолекулните сили на взаимодействие чувствително нарастват. Те се противопоставят на топлинното движение на молекулите. Например при твърдите вещества междумолекулните сили спират хаотичното топлинно движение на молекулите и фиксират положението им в кристалната решетка.

ТЕРМОХИМИЯ

I. Топлинни ефекти на химичните реакции

Превръщането на едни вещества в други се нарича химичен процес, химична реакция. При това химичните връзки между атомите в изходните вещества се разкъсват и се създават нови връзки между тях в реакционните продукти. Химичните реакции протичат в съответствие със Закона за запазване на масата и Закона за запазване на енергията.

Всяко вещество съдържа определено количество енергия, която се нарича вътрешна енергия (U). Тя включва всички видове енергия на частиците, които съставят веществото. Абсолютната стойност на вътрешната енергия не може да се измери, но може да се определи нейното изменение (ΔU). Всяка химична реакция е съпроводена с отделяне или поглъщане на енергия – топлинна, светлинна, електрическа, звукова и др. Най-често при химичните реакции изменението на вътрешната енергия се проявява с отделяне или поглъщане на топлина от реакционната система.

Количеството топлина, която се отделя или поглъща при протичане на една химична реакция, се нарича *топлинен ефект на реакцията*. Отбелязва се с латинската буква Q и се измерва в джаули (J) или килоджаули (kJ) по SI.

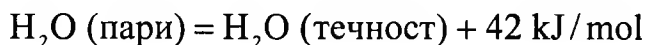
Топлинният ефект на химичната реакция зависи от температурата, от агрегатното състояние, от обема (ако той се променя). Топлинният ефект не зависи от скоростта на химичната реакция, от присъствието на катализатори и от концентрацията.

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

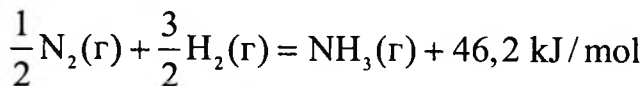
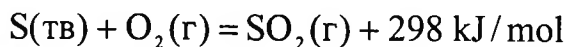
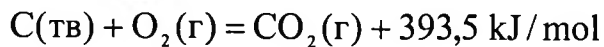
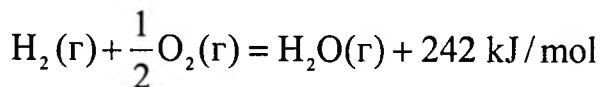
Химична реакция, при която се отделя топлина, се нарича *екзотермична*. Тя има положителен топлинен ефект (+Q).

Химична реакция, при която се поглъща топлина, се нарича *ендотермична* и има отрицателен топлинен ефект (-Q).

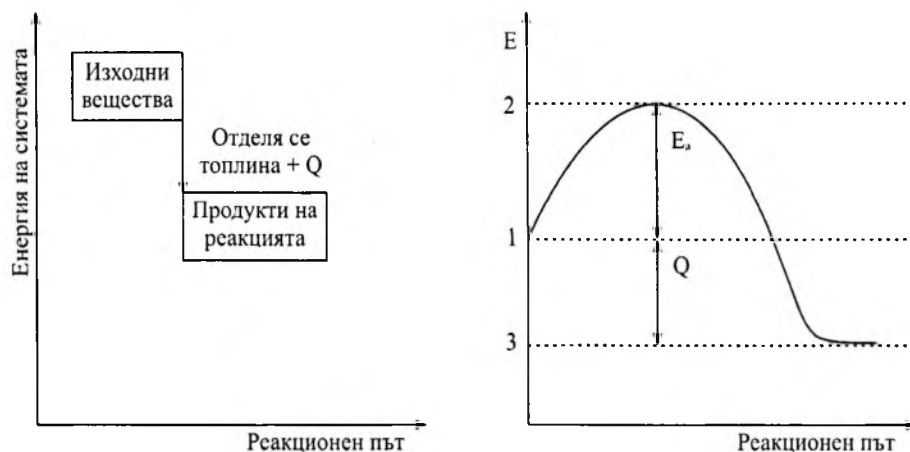
В термохимията химичните реакции се изразяват с **термохимични равенства**. Те се различават от обикновените химични уравнения по това, че включват топлинния ефект на химичната реакция и се означава и агрегатното състояние на изходните и получените вещества: г – газ, т – течност, аq – воден разтвор, тв – твърдо вещество. Това се налага, защото преминаването на веществата от едно агрегатно състояние в друго е свързано с отделяне или поглъщане на топлина, например:



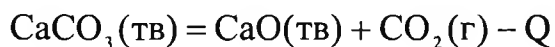
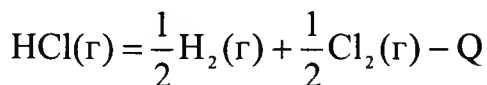
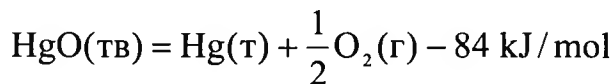
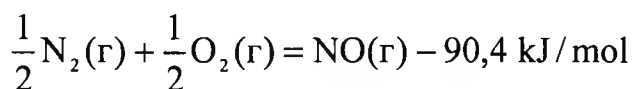
Термохимичните равенства се съставят за 1mol от полученото вещество и се допуска някои от коефициентите да бъдат дробни числа. Вместо стрелка в тях се поставя знак за равенство, защото с тях се извършват алгебрични действия.



Посочените химични реакции са екзотермични. При тяхното протичане вътрешната енергия на системата намалява. Продуктите на екзотермичните реакции са по-бедни на енергия от изходните вещества и по-стабилни от тях. Това може да се покаже със следните енергетични диаграми:

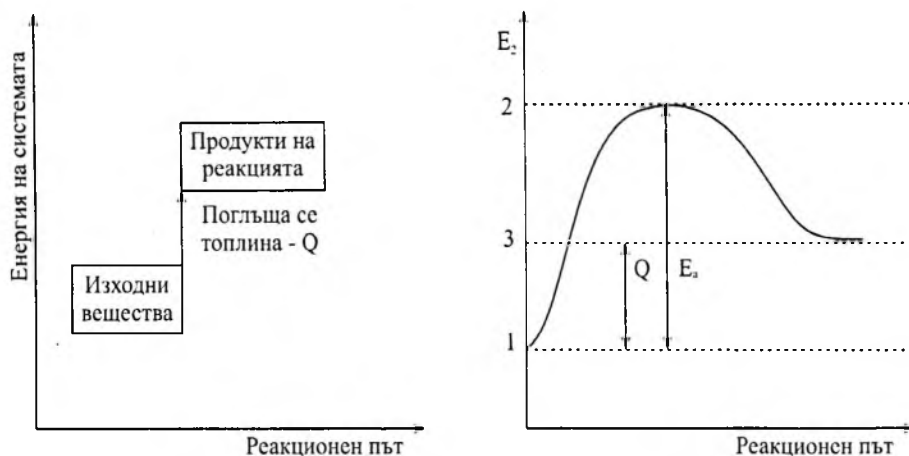


Ендотермични реакции са:



При ендотермичните реакции вътрешната енергия на системата расте. Продуктите на ендотермичните реакции са по-богати на енергия от

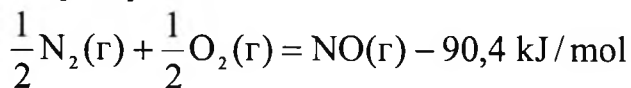
изходните вещества. Те са по-нестабилни, както е показано на следните енергетични диаграми:



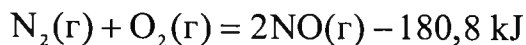
В зависимост от вида на химичната реакция има различни видове топлинни ефекти: топлина на образуване, топлина на изгаряне, топлина на неутрализация и др.

Топлина на образуване е количеството топлина, което съпътства образуването на един мол химично съединение от съответните стабилни прости вещества при стандартни условия ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=1.10^5 \text{ Pa}$). Изразява се в kJ/mol и се нарича стандартна топлина на образуване.

Например:



$-90,4 \text{ kJ/mol}$ е топлината на образуване на NO, защото се отнася за един мол вещество.



$-180,8 \text{ kJ}$ не е топлината на образуване на NO, защото се отнася за два мола вещество.

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

Колкото топлините на образуване на химичните съединения имат по-големи положителни стойности, толкова те са по-стабилни. Тези стойности се поместват в таблици и се използват при определяне на топлините ефекти на химичните реакции.

За практиката от голямо значение са топлините на изгаряне най-вече на органични съединения – храни, горива и др.

Стандартна топлина на изгаряне се нарича количеството топлина, което съпътства изгарянето на един мол вещество в кислородна среда до висшите оксиди на съставлящите го елементи при стандартни условия.

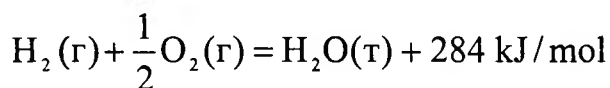
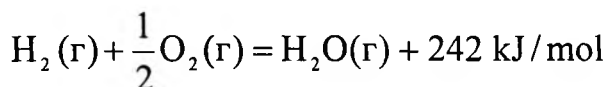
За горивата топлината на изгаряне се измерва спрямо 1 kg (1g) твърдо (течно) гориво или 1 m³ газообразно гориво, а за храните – спрямо 1g. Тя се измерва в килоджули или в калории. Калорията е извънсистемна единица за количество топлина: 1 cal = 4,18 J.

II. Закони в термохимията

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

Топлинният ефект на една химична реакция при определени условия зависи от началното и от крайното състояние на системата и не зависи от междинните етапи на реакцията.

Законът на Хес е в сила и за физичните процеси, които съпътстват химичните реакции – изпарение, кондензация, алотропни превръщания и др. Например в топлинния ефект на реакцията:

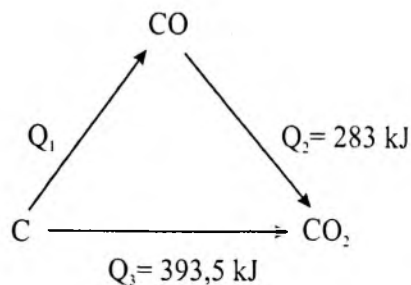
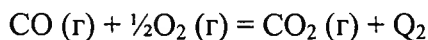
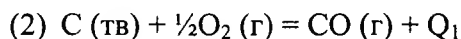
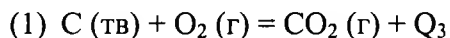


е включен (във второто уравнение) топлинният ефект на втечняване на водните пари, който е равен на 42 kJ/mol.

Законът на Хес дава възможност да се изчисляват топлинните ефекти на химичните реакции, когато те трудно могат да бъдат измерени опитно.

Например: получаването на CO_2 може да се извърши по два пътя:

- чрез пряко изгаряне на С до CO_2 в кислородна среда (1)
- като се премине през СО (2)



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

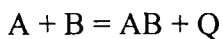
$$Q_3 = Q_1 + Q_2$$

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

$$Q_1 = Q_3 - Q_2 = 393,5 - 283 = 110,5 \text{ kJ}$$

От закона на Хес може да се изведе важно следствие, което разкрива връзката между топлинния ефект на една реакция и топлините на образуване на изходните вещества и на продуктите на реакцията. То гласи:

Топлинният ефект на една химична реакция е равен на сумата от топлините на образуване на продуктите на реакцията минус сумата от топлините на образуване на изходните вещества, умножени по броя на моловете, с които те участват в реакцията.

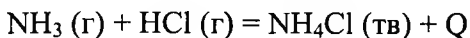


$$q_1 \quad q_2 \quad q_3,$$

като q_1 , q_2 и q_3 са топлини на образуване на A , B и AB .

$$Q = q_3 - (q_1 + q_2)$$

Например топлинният ефект на реакцията:



може да се определи, като се знае, че топлината на образуване на HCl е $91,8 \text{ kJ/mol}$, на NH_3 е $46,2 \text{ kJ/mol}$, а на NH_4Cl е 315 kJ/mol . Съгласно след-

ствието на закона на Хес:

$$Q = (315 - (46,2 + 91,8)), \text{ или } Q = 177 \text{ kJ.}$$

Енергетичните промени при химичните реакции протичат в съответствие със Закона за запазване на енергията. По своята същност законът на Хес е частен случай на Закона за запазване на енергията, 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 един реакционен път и връщането му по друг да се печели енергия от нищо, което е невъзможно.

Според закона на Лавоазие – Лаплас топлината на образуване е равна по абсолютна стойност, но противоположна по знак на топлината на разлагане на химичното съединение:

$$Q (\text{образуване}) = - Q (\text{разлагане})$$

Например: топлината на образуване на CCl_4 е $106,7 \text{ kJ/mol}$, а топлината на разлагане е $-106,7 \text{ kJ/mol}$.

Познаването на топлинните ефекти на химичните процеси е много важно за практиката – за конструиране на реакционна апаратура, за определяне на разхода на енергия и т.н. Често химичните процеси се провеждат, като се използва енергията, която се отделя при тяхното протичане. Такива са горенето на въглища, нефт и др.

Топлината на изгаряне се използва за определяне на редица други енергетични величини, като енергия на кристалната решетка, енергия на химичната връзка, топлина на разтваряне и хидратация на йоните и др.

ХИМИЧНА КИНЕТИКА. СКОРОСТ НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ

Всеки процес протича за различно време, т.е. с определена скорост. Това се отнася за всички видове процеси: механични, физични, химични, биологични, обществени. Практиката показва, че едни химични реакции протичат мигновено, напр. взривовите или получаването на утайки. Други процеси продължават с месеци и години, напр. ръждясването на железните предмети, покриването на медните покриви с патина или разрушаването на статуите от киселинните дъждове. Познати са реакции, за извършването на които са необходими цели геологични епохи, напр. образуването на нефт, каменни въглища, изветрянето на скалите и др.

Времетраенето на химичните реакции трябва да се контролира и управлява. Величината, която характеризира времето, за което протичат процесите, е тяхната скорост.

Този дял от химията, който изучава скоростта на химичните реакции, факторите, от които тя зависи, и механизма, по който протичат реакциите, се нарича химична кинетика.

Механизмът на химичните реакции и факторите, които влияят върху скоростта, зависят от вида на реакционната система – хомогенна или хетерогенна.

Системата е обемно ограничена част от пространството, в която се съдържа най-малко едно вещество.

Хомогенната (еднородна) химична система се характеризира с еднакви свойства и състав във всички нейни точки или с постепенното им изменение с разстоянието. Тя се състои от една фаза.

Хетерогенната (нееднородна) химична система е изградена от две или повече хомогенни части – фази, разделени с фазова граница. Съставът и свойствата на хетерогенната система на фазовата граница рязко се изменят.

I. Начини за изразяване на скоростта. Средна и моментна скорост.

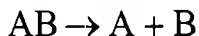
Скоростта на всеки процес може да се измери с изменението на подходящи величини, които го характеризират, за единица време, както е посочено в таблицата:

Изменящо се свойство	Примерна реакция	Резултат от реакцията
Налягане (при постоянен обем)	$2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{т})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	Налягането при постоянен обем се увеличава вследствие отделяне на O_2
Обем (при постоянно налягане)	$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$	Обемът на системата при постоянно налягане се увеличава, вследствие на отделяне на H_2 .
Цвят	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	Интензитетът на цвета на системата се увеличава.
Електропроводимост	$2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$	Електропроводимостта намалява, тъй като се изразходва HI

За реакции, които се извършват в хомогенни системи, в много случаи е подходящо скоростта да се определя чрез промяната на моларната концентрация на кое да е от участващите вещества (реагиращи вещества или реакционни продукти) за единица време, защото всички вещества са свързани с уравнението на реакцията.

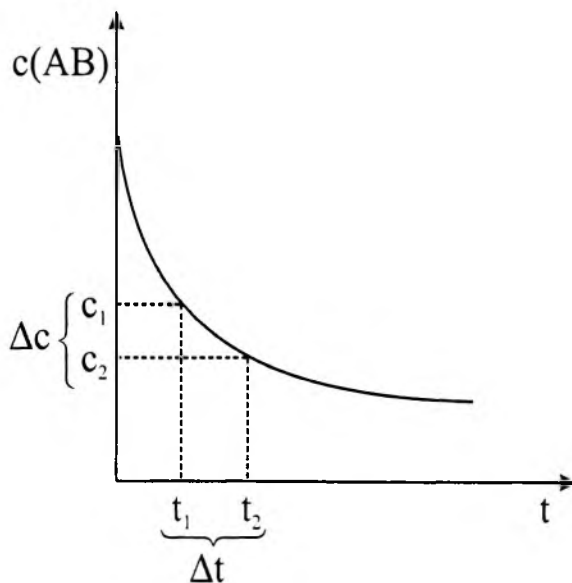
С течение на времето концентрацията на реагиращите вещества намалява, а тази на реакционните продукти се увеличава. На графиката е

представено изменението на концентрацията на реагиращото вещество АВ с течение на времето при протичане на химичната реакция:



Ако c_1 е концентрацията на АВ в момента t_1 , то след известно време, в момента t_2 , концентрацията на същото вещество ще бъде c_2 , като $c_2 < c_1$. Тъй като скоростта на химичната реакция във всеки момент е различна, се въвежда понятието **средна скорост**, $v_{\text{ср}}$ на реакцията, за интервала от време $t_2 - t_1$. Средната скорост е изменението на моларната концентрация $c_2 - c_1 = -\Delta c$ за интервала от време Δt . Изразът за средната скорост има вида:

$$v_{\text{ср}} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$



Изменение на концентрацията на реагиращото вещество АВ с времето

Скоростта на химичните реакции е винаги положителна величина, защото времето тече само в една посока. Когато тя се определя чрез промяна на концентрацията на кое и да е от реагиращите вещества, винаги се

поставя знак минус, защото Δc за реагиращите вещества има отрицателен знак. Когато скоростта на реакцията се определя чрез промяна на концентрацията на кой да е от продуктите на реакцията, се поставя знак плюс, защото Δc за продуктите има положителен знак. Най-общо изразът за средната скорост има вида:

$$v_{\text{cp}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Скоростта на една химична реакция се измерва с изменението на концентрацията на кое и да е от участващите в реакцията вещества за определен интервал от време.

Скоростта е важна количествена характеристика на химичните реакции. Тя има измерение **mol/l.s**. За да се определи скоростта на реакцията в даден момент t (т.нар. **моментна скорост**), интервалът от време трябва да бъде много малък ($\lim \Delta t \rightarrow 0$) $v_t = \pm \frac{dc}{dt}$, където dc е безкрайно малко изменение на концентрацията за безкрайно малък интервал от време dt . Моментната скорост е средната скорост за един безкрайно малък интервал от време.

За хомогенния процес: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ средната скорост може да се изрази по следните начини:

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

В химичното уравнение на този процес веществата участват с различен брой молове. Моларното отношение е $n(\text{H}_2) : n(\text{I}_2) : n(\text{HI}) = 1 : 1 : 2$, затова числените стойности на изразените скорости не са равни:

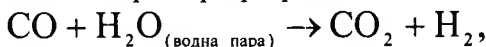
$$v_{\text{cp.}}(\text{H}_2) = v_{\text{cp.}}(\text{I}_2) \neq v_{\text{cp.}}(\text{HI})$$

Скоростите ще имат равни числени стойности при следното отношение:

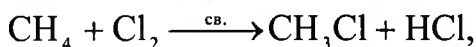
$$2v_{\text{cp.}}(\text{H}_2) = v_{\text{cp.}}(\text{HI}); \quad 2v_{\text{cp.}}(\text{I}_2) = v_{\text{cp.}}(\text{HI})$$

Ето защо е необходимо да се посочва моларната концентрация на кое вещество е използвана при определяне на скоростта.

Когато в една реакция всички вещества участват с равен брой молове, скоростите, изразени по различен начин, са равни по абсолютна стойност. Например при реакциите:



$$v_{\text{ср.}}(\text{CO}) = v_{\text{ср.}}(\text{H}_2\text{O}) = v_{\text{ср.}}(\text{CO}_2) = v_{\text{ср.}}(\text{H}_2)$$



$$v_{\text{ср.}}(\text{CH}_4) = v_{\text{ср.}}(\text{Cl}_2) = v_{\text{ср.}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = v_{\text{ср.}}(\text{HCl})$$

Скоростите могат да се приравняват само тогава, когато уравнението на процеса непосредствено отразява механизма му.

II. Фактори, от които зависи скоростта на химичната реакция

Скоростта на химичната реакция зависи от условията, при които тя протича. Ако се познават факторите, които влияят върху скоростта, тя може да се контролира – желаните реакции да се ускорят, а нежеланите да се забавят.

Факторите, които влияят върху скоростта на химичните реакции, са: природа на веществата, които участват в химичната реакция, концентрация, температура, наличие на катализатор, електрично поле, агрегатно състояние, увеличаване на допирната повърхност при хетерогенни реакции и др.

1. Влияние на природата на реагиращите вещества

Скоростта на химичната реакция зависи от строежа на веществата, типа на кристалните им решетки, от вида на функционалните групи в молекулите, от природата на химичните връзки и др.

Скоростта на реакцията между водорода и кислорода при обикновена температура е безкрайно малка, докато флуорът взаимодейства с водорода дори на тъмно с взрив. Хлорът реагира спокойно с водорода на тъм-

но, а йодът реагира с водорода само при нагряване, като реакцията не протича докрай.

От голямо значение за скоростта на химичните реакции е **природата на химичните връзки**. По правило веществата с неполярни молекули реагират с малка скорост, йонно построените вещества в разтвор реагират с голяма скорост, а полярните вещества заемат междинно положение. Например мигновено е взаимодействието между водните разтвори на сребърен нитрат и натриев хлорид, натриев сулфат и бариев хлорид и др.

От значение за скоростта на химичната реакция е и **алотропната форма на реагиращото вещество**. Например червеният фосфор се окислява при нагряване, докато белият се самозапалва на въздуха. Различната реакционна способност на белия и червения фосфор се дължи на **различния тип кристална решетка**. По-реактивоспособният бял фосфор е с молекулна кристална решетка, а червеният фосфор, който е с по-малка реакционна способност, е с атомна кристална решетка.

Друг пример: графитът гори на въздух, а диамантът – само при специални условия.

2. Влияние на агрегатното състояние и големината на повърхността на реагиращите вещества при хетерогенните реакции

При еднакви други условия веществата в газообразно агрегатно състояние реагират с най-голяма скорост, след това са тези в течно агрегатно състояние, а с най-малка скорост – веществата в твърдо агрегатно състояние. Това е лесно обяснимо, ако се вземе под внимание, че реакциите между газовете протичат в целия обем, а тези между твърдите вещества са повърхностни. Постоянното разбъркване на веществата в течно състояние осигурява по-пълнен контакт между тях. Раздробяването на веществата в твърдо състояние увеличава контакта между тях, а оттам нараства и скоростта на реакцията. Например при взаимодействие на цинк със сол-

на киселина, при еднакви други условия, отделянето на водород е толкова по-голямо, колкото по-фино е раздробен цинкът.

3. Влияние на концентрацията на реагиращите вещества върху скоростта на химичните реакции. Закон за действие на масите. ЗДМ.

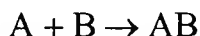
Скоростта на химичните реакции нараства с увеличаване на концентрацията на реагиращите вещества.

За отчитане на влиянието на този фактор е целесъобразно да се използват представите на една от основните теории в химичната кинетика – **теорията на активните удари.**

За да протече една реакция в хомогенна система (между газове или между течности), частиците на реагиращите вещества трябва да се срещнат и ударят. Ударите, водещи до получаването на реакционни продукти, се наричат **ефективни** (резултатни). Срещата между реагиращите частици, при която се извършва реакция, се нарича **елементарен акт на реакцията**. В един елементарен акт могат да участват най-много три частици. Колкото по-голям е общият брой на ударите в единица обем, толкова по-голяма е вероятността за ефективни удари. Скоростта на химичната реакция е пропорционална на броя на ефективните удари в единица обем за единица време. Общият брой на възможните удари (ефективни и неефективни), а оттам и скоростта на процеса, зависи от концентрацията на реагиращите вещества.

Установено е, че в хомогенна система броят на ударите в единица обем е пропорционален на произведението от моларните концентрации на реагиращите вещества.

Нека взаимодействието между веществата А и В в една хомогенна система протича по уравнението:



Скоростта на тази реакция се представя с изрази:

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

където ***k*** е коефициент на пропорционалност или **скоростна константа**. Ако във всеки ефективен удар участват по две молекули от веществото А и една молекула от веществото В, скоростта на реакцията може да се изрази по следния начин:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(A) \cdot c(B), \text{ или } v = k \cdot c^2(A) \cdot c(B)$$

За реакция от типа $n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \dots \rightarrow$

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

Тази зависимост е открита от Гулдберг и Вааге през 1864 г. и е известна като закон за действие на масите. Той гласи: *Скоростта на химичните процеси е пропорционална на произведението от моларните концентрации на реагиращите вещества, повдигнати на степен, равна на броя на моловете, с които тези вещества участват в реакцията.*

Този израз важи само за реакции, чиито уравнения отразяват механизма на протичането им. Те са много малко. Затова степенните показатели в ЗДМ много рядко съвпадат със стехиометричните коефициенти в химичното уравнение. Изразът добива вида:

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

където $m_1 \neq n_1$, $m_2 \neq n_2$ и т.н. и те са определени опитно.

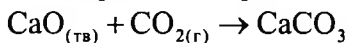
Това уравнение е известно като **кинетично уравнение за скоростта**.

Скоростната константа ***k*** в израза за ЗДМ е характерна величина за всяка химична реакция. Тя е мярка за реакционната способност на молекулите. Колкото е по-голяма скоростната константа, толкова по-бързо реагират веществата. Тя зависи от природата на реагиращите вещества, температурата и наличието на катализатори в реакционната смес, но не зависи от концентрацията на реагиращите вещества.

Физичният смисъл на скоростната константа **k** може да се установи, ако се приеме, че $c(A_1) = c(A_2) = c(A_3) = \dots = 1 \text{ mol/l}$, откъдето се получава, че $v=k$. По такъв начин скоростната константа представлява скоростта на процеса при концентрация на реагиращите вещества 1 mol/l и се нарича още абсолютна скорост на реакцията.

Когато химичната реакция протича в **хетерогенна система**, в израза за скоростта не се включва концентрацията на твърдото вещество. В този случай реакцията протича на повърхността на твърдата фаза и понятието концентрация губи физичен смисъл. Скоростната константа отчита влиянието на кристалната решетка и големината на повърхността на кристалната фаза. С повишаването на активната повърхност на твърдата фаза (например раздробяването ѝ) реакцията протича с по-голяма скорост.

За хетерогенната реакция:



скоростта се означава с израза:

$$v = k' \cdot c(\text{CO}_2)$$

Тук k' зависи от големината на повърхността на CaO и от вида на кристалната му решетка.

4. Механизъм на химичните реакции. Молекулност и порядък на реакциите.

Срещата между реагиращите частици, в резултат на която протича химична реакция, се нарича **елементарен акт на реакцията**.

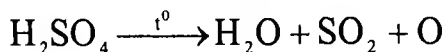
Минималният брой молекули, който взема участие в елементарния акт на дадена реакция, се нарича молекулност на химичната реакция.

По този признак се различават моно-, би- и тримолекулни реакции.

Когато в елементарния акт участва една молекула, реакцията е **момолекулна**.

Напр.: $A \rightarrow$

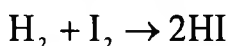
$$v = k \cdot c(A)$$



Когато в елементарния акт участват две молекули, реакцията е **бимолекулна**.

Напр.: $A + B \rightarrow$

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



или

$2A \rightarrow$

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

Когато в елементарния акт на една реакция участват три молекули, реакцията е **тримолекулна**.

Напр.: $A + B + C \rightarrow$

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

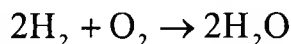
или $3A \rightarrow$

$$v = k \cdot c^3(A)$$

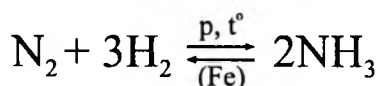
или

$2A + B \rightarrow$

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



На практика повече от тримолекулни реакции няма, тъй като вероятността да се срещнат едновременно повече от три молекули в дадена точка на пространството, за да протече взаимодействие между тях, е нищожна. Формално при реакцията на получаване на амоняк вземат участие четири молекули.

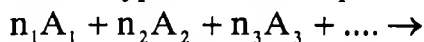


От вече казаното следва, че е малко вероятно протичането на тази реакция. Опитът показва, че скоростта на получаване на амоняка е значителна. Това противоречие показва, че стехиометричното уравнение не определя начина на протичане на реакцията, тъй като отразява само материалния баланс на началното и крайното състояние на системата. Трябва да се приеме, че тази химична реакция протича в няколко междинни етапа, всеки от които е мономолекулна или бимолекулна реакция. Този реакционен път представлява механизма на реакцията.

Под механизъм на една химична реакция се разбира последователността на отделните етапи, които водят до превръщане на изходните вещества в продукти на реакцията. Според механизма си реакциите протичат като последователни, успоредни и спрегнати.

Механизмът на реакциите е сложен. Много често последователните химични реакции преминават през междинни етапи, свързани с получаване на различни междинни продукти, които в повечето случаи остават неизвестни. От всички последователни етапи, през които минава дадена химична реакция, от значение за скоростта е най-бавно протичащият, наречен още скоростоопределящ етап. Законът за действие на масите трябва да се запише за този етап. По тази причина степенните показатели в израза за закона за действие на масите невинаги съвпадат със стехиометричните коефициенти в химичните уравнения.

За много процеси скоростоопределящият етап не е известен и кинетичното уравнение се определя опитно. За химични процеси от вида:



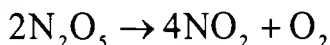
$$v = k \cdot c^{m_1}(A_1) \cdot c^{m_2}(A_2) \cdot c^{m_3}(A_3) \dots, \text{ където } n_1 \neq m_1, n_2 \neq m_2, n_3 \neq m_3, \dots$$

Коефициентите $m_1, m_2, m_3 \dots$ не са свързани с уравнението на процеса, а са определени опитно. m_1 се нарича частен порядък на реакцията по отношение на веществото A_1 , m_2 е частен порядък по отношение на веществото A_2 и т.н. Сумата от степенните показатели $m_1 + m_2 + m_3 + \dots = N$ се нарича общ порядък на реакцията. Под порядък на една химична реакция се разбира сумата от степенните показатели в кинетичното уравнение, описващо реалната скорост на процеса.

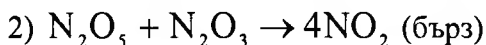
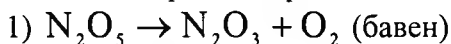
Въз основа на порядъка се съди за механизма на реакцията, тъй като чрез него се определя кой е скоростоопределящият етап. Порядъкът на реакцията трябва да е равен на броя на молекулите, които вземат участие в скоростоопределящия етап на реакцията.

В зависимост от стойността на N се различават реакции от първи, втори, трети, дробен и нулев порядък.

Пример за реакция от първи порядък е разлагането на диазотния пентаоксид:



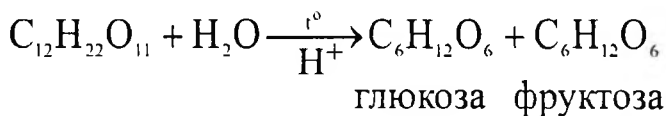
Реакцията протича през следните междинни етапи:



Скоростоопределящ е първият етап, за който се записва законът за действие на масите:

$$v = k \cdot c(\text{N}_2\text{O}_5). \text{ В случая } N = 1.$$

Хидролизата на захарозата е също реакция от първи порядък, тъй като водата е в голям излишък и нейната концентрация се приема за постоянна величина:



Формалното прилагане на закона за действие на масите за хидролизата на захарозата води до израза:

$$v = k \cdot c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

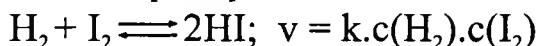
Експериментално определената скорост обаче се подчинява на уравнението:

$$v = k' \cdot c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}),$$

от което се вижда, че скоростта не зависи от концентрацията на водата.

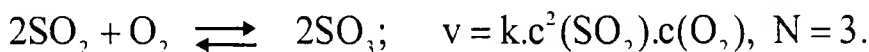
Бимолекулни процеси от първи порядък, какъвто е хидролизата на захарозата, се наричат още **псевдомономолекулни процеси**.

Реакцията на образуване и разлагане на йодоводорода е пример за **реакция от втори порядък**:



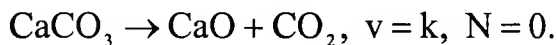
В случая молекулността съвпада с порядъка на реакцията, $N = 2$.

Пример за **реакция от трети порядък** е получаването на серен триоксид, ако се приеме, че в скоростопределящия етап на процеса участват една молекула кислород и две молекули серен диоксид:

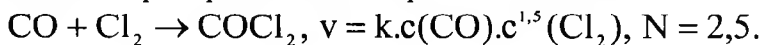


Ако кислородът е в излишък, неговата концентрация се приема за константа и не се включва в израза за скоростта: $v = k' \cdot c^2(\text{SO}_2)$. Тогава реакцията е от втори порядък, $N = 2$.

Разлагането на калциевия карбонат при нагряване е пример за **реакция от нулев порядък**. Скоростта на тази реакция не зависи от времето.



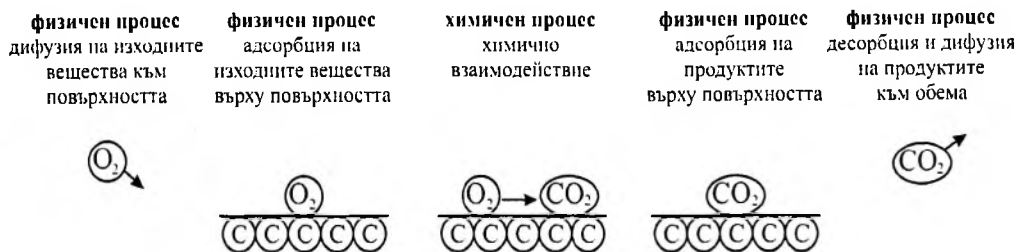
Реакция от дробен порядък е получаването на фосген от въглероден оксид и хлор в присъствие на пряка слънчева светлина:



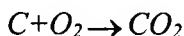
Кинетичното уравнение за скоростта на химичните реакции и техният порядък се извеждат по опитен път. Коефициентите в брутното уравнение на химичната реакция в повечето случаи не отразяват нейния порядък. Порядъкът е формална величина, свързана с уравнението за скоростта и невинаги съвпада с молекулността. Въз основа само на брутното уравнение невинаги може да се приложи законът за действие на масите.

В природата преобладават **хетерогенните реакции**. Те преминават през няколко етапа. Първият етап е пренасянето на газообразните или на течните реагиращи вещества към повърхността на твърдото реагиращо вещество чрез дифузия. Вторият етап е същинското взаимодействие, а третият етап е отново дифузия на продуктите. Най-бавният от тия етапи е скоростопределящ етап.

Напр. при горенето на въглищата:



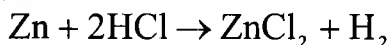
Етапи, през които преминава хетерогенният химичен процес



След химичното взаимодействие следват отстраняването на реакционния продукт (десорбция) и обратна дифузия на въглеродния диоксид в газовото пространство.

Примерът показва, че в процеса съществуват физични и химични етапи. Всеки от тях може да е скоростоопределящ. Затова в различните случаи трябва да се използва различно кинетично уравнение.

Ако скоростоопределящ етап е химичният процес, скоростта ще бъде пропорционална на повърхността на твърдата фаза (S). Например за реакцията:



скоростта се дава с изразите:

$$v = k' \cdot c^2(H^+) \text{ или } v = k \cdot s(Zn) \cdot c^2(H^+)$$

В този случай скоростта зависи и от раздробяването на твърдата фаза.

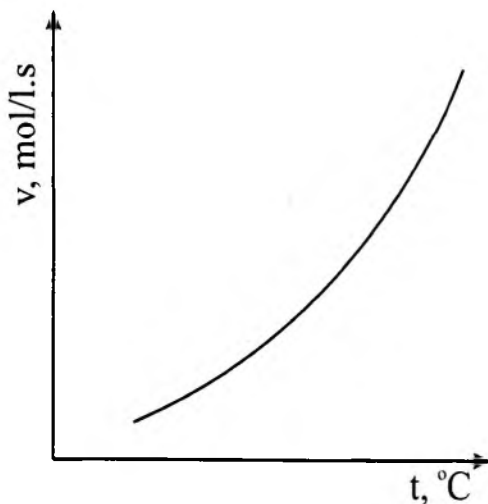
Ако скоростоопределящ етап е дифузията, скоростта се определя от законите, валидни за дифузията. Търси се начин за улесняването ѝ – разбъркване, раздробяване и др.

Тъй като по-голяма част от практически използваните процеси протичат в хетерогенна система, определянето на скоростоопределящия етап е важно начало за подбиране на оптималните условия за протичането им.

5. Влияние на температурата върху скоростта на химичните реакции. Активираща енергия. Енергетичен ход на реакцията. Уравнение на Арениус.

Скоростта на химичните реакции нараства с повишаване на температурата. Според емпиричното правило на Вант Хоф при повишаване на температурата с 10°C скоростта на реакциите се увеличава от 2 до 4 пъти. Това правило е приблизително и не важи при високи температури. Величината, която показва колко пъти се ускорява реакцията при повишаване на температурата с 10°C , се нарича **температурен коефициент на реакцията**.

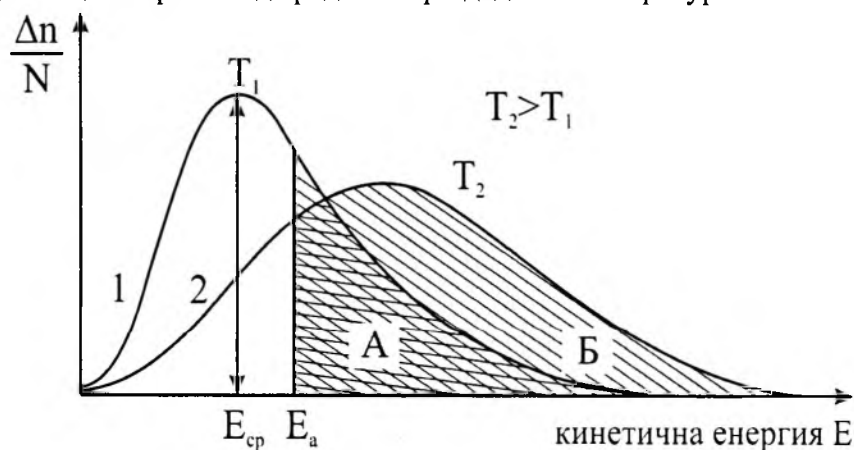
Графично зависимостта на скоростта на една химична реакция от температурата се изразява с кривата:



Зависимост на скоростта на химичната реакция от температурата

Температурната зависимост е характерна за всеки химичен процес и се отчита от скоростната му константа. При повишаване на температурата скоростната константа расте.

Влиянието на температурата върху скоростта на химична реакция, извършваща се между молекули в газово състояние, може да се обясни, ако се разгледа разпределението на молекулите в тази газова система по кинетична енергия при различни температури. На графиката е представена зависимостта между относителния брой молекули ($\Delta n/N$) и тяхната енергия при две различни температури. Площта под двете криви отразява общия брой молекули (N), който е един и същ при различните температури. Защрихованата област под кривите показва частта на активните молекули (Δn), имащи енергия над средната при дадена температура.



На графиката е показано разпределението на газовите молекули по кинетична енергия при температури T_1 и T_2 . А – частта от молекули, имащи енергия, по-голяма от активиращата енергия E_a при температура T_1 . Б – частта от молекули, имаща енергия, по-голяма от активиращата енергия E_a при температура T_2 .

От кривата на разпределение (1) се вижда, че при температура T_1 съществуват известен брой молекули с много ниска енергия, както и молекули с много висока енергия. Най-голям е броят на молекулите, притежаващи енергия около средната стойност, E_{cp} . При повишаване на температурата расте средната енергия на молекулите (E_{cp}), като максимумът на

кривата на разпределение (2) става по-нисък, по-разлят и се измества към по-високите стойности на енергията. Както се вижда от графиката, относителният брой на активните молекули $\Delta n/N$ расте много бързо с повишаването на температурата. С това се увеличава не само броят на срещите между реагиращите частици, но и броят на ефективните удари между тях. Активните молекули участват първи в химичния акт на взаимодействие. В резултат на хаотичното движение на молекулите нереагиращите молекули отново преразпределят енергията помежду си. По този начин отново са налице достатъчен брой активни молекули, които участват в химичния процес. Този процес продължава до пълното реагиране на всички молекули. За всяка химична реакция съществува определен минимум енергия, наречена **активизираща енергия (E_a)**, която молекулите трябва да притежават, за да могат да реагират. С повишаване на температурата се мени броят на активните молекули, но не и активизиращата енергия.

Излишъкът на енергия, над средната енергия за дадена температура, който трябва да притежават молекулите, за да бъдат ударите между тях ефективни, се нарича активизираща енергия, E_a . С други думи, активизиращата енергия е разликата между средната енергия на активните молекули и средната енергия на всички молекули в изходното състояние на системата.

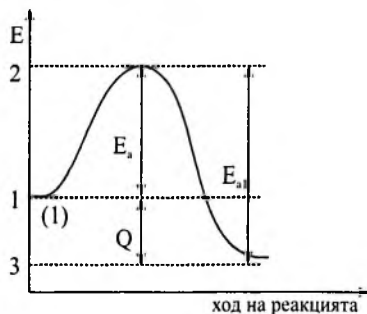
Активизиращата енергия е необходима за разкъсване на връзките между градивните частици на реагиращите вещества. Затова първият етап на една реакция е свързан с поглъщане на енергия. Това състояние, при което старите връзки не са напълно разкъсани, а новите не са напълно образувани, се нарича междинно или **активен комплекс**. Енергията, необходима за получаване на активния комплекс, е именно активизиращата енергия. Вторият етап от реакцията е свързан с превръщане на междинното състояние в крайно състояние и получаване на продуктите на реакция-

та. При него се отделя енергия. Ако тя е по-голяма от енергията, която се поглъща, процесът е екзотермичен. В обратния случай процесът е ендотермичен. Разликата между енергиите на началното и на крайното състояние на системата представлява **топлинния ефект на химичната реакция Q**.

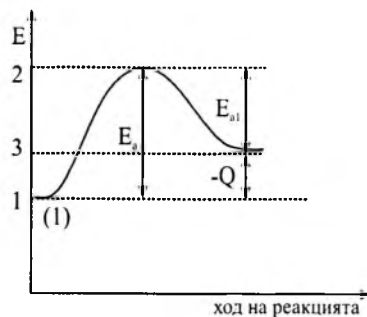
Образуването на активния комплекс на системата $\text{H}_2/\text{I}_2/\text{HI}$ може да се представи със схемата:



Ще бъдат разгледани енергетичните диаграми на екзотермичната реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB} + \text{Q}$ и на ендотермичната реакция $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{CD} - \text{Q}$, при които системата преминава от състояние 1 през междинното състояние 2 в крайното състояние 3. Разликата в енергиите между състояния 2 и състояние 1 е равна на активиращата енергия на процеса E_a , а разликата между енергиите в състояние 1 и състояние 3 е равна на топлинния ефект на реакцията Q . E_{a1} е активиращата енергия на обратната реакция. $E_{a1} = E_a + Q$ (при екзотермичната реакция) и $E_{a1} = E_a - Q$ (при ендотермичната реакция).



Енергетичен ход на екзотермична реакция



Енергетичен ход на ендотермична реакция

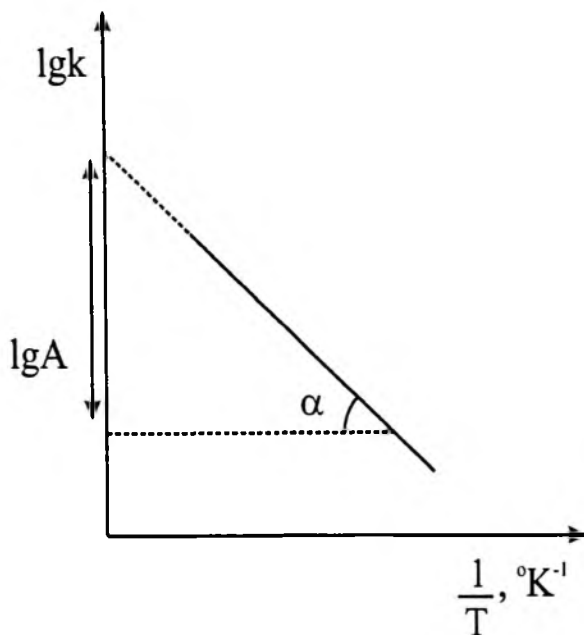
Активиращата енергия е специфична величина за всяка химична реакция. Тя зависи от природата на реагиращите вещества (тъй като е свързана със здравината на химичните връзки) и от присъствието на катализатор в реакционната смес. Връзката между скоростта (скоростната константа), температурата и активиращата енергия се изразява с уравнението на Арениус:

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

където k е скоростната константа, E_a – активиращата енергия, R – газова константа ($R=8,31 \text{ J/mol.K}$), T – абсолютна температура, A – постоянна за реакцията величина. Константата A отразява броя на ударите между молекулите и тяхното благоприятно ориентиране в пространството.

От уравнението на Арениус се вижда, че скоростта на химичната реакция е толкова по-голяма, колкото е по-ниска стойността на активиращата енергия и по-висока температурата. Внасянето на енергия в реакционната система е най-често под формата на топлина. Активирането на молекулите може да стане и при облъчване със светлина, с радиоактивни лъчи и др.

Опитно активиращата енергия за дадена реакция се намира, като се изследва скоростта на тази реакция при различни температури. Определят се съответните скоростни константи и съгласно уравнението на Арениус се построява графично зависимостта на $\lg k$ от $\frac{1}{T}$. Получава се права линия, която отсича от ординатната ос отсечка, равна на константата A . Стойността на активиращата енергия се определя от наклона на права с ъглов коефициент $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{2,3 \cdot R}$, изобразена на графиката:



Линейна зависимост на логаритъма на скоростната константа (lgk) от реципрочната стойност на абсолютната температура $\frac{1}{T}$, позволяваща да се изчисли активиращата енергия

С повишаването на температурата се променя броят на активните молекули, но не и активиращата енергия. Активиращата енергия не е характеристика на молекулите, а на химичната реакция. Колкото по-голяма е E_a , толкова по-бавно протича реакцията и по-бързо нараства скоростта ѝ с повишаване на температурата.

6. Влияние на налягането върху скоростта на химичните реакции

Налягането е фактор, който силно влияе върху скоростта на химичните реакции между газовете. При повишаване на налягането се намаляват разстоянията между реагиращите частици, а с това се увеличава броят

на ударите между тях за единица време. Заедно с това расте и броят на ефективните удари и скоростта на химичните реакции.

7. Влияние на катализаторите върху скоростта на химичните реакции

В присъствие на подходящ катализатор скоростта на дадена химична реакция може да нарасне многократно. Влиянието на положителен катализатор е свързано с намаляване на стойността на активиращата енергия, откъдето, съгласно уравнението на Арениус, следва, че се увеличава скоростта на процеса. Реакцията протича по нов реакционен път. Получават се междинни реакционни продукти, които са образувани с по-ниска активираща енергия. Това значително ускорява химичната реакция. Например синтезът на амоняк се извършва в присъствие на катализатор желязо с активатори K_2O и Al_2O_3 . Като междинен продукт се получава железен нитрид, който реагира с водорода, при което се получава амоняк.

Влиянието на катализатора се различава от влиянието на температурата по това, че с катализатора не се внася енергия в системата.

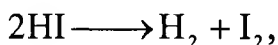
КАТАЛИЗА

Химичните реакции се ускоряват при повишаване на температурата. Използването на тази закономерност е свързано с разход на енергия, а при някои равновесни процеси това води и до намаляване на добивите. За да се преодолеят тези затруднения се използват катализатори. Това е един от най-ефективните начини за промяна на скоростта на химичните реакции.

Катализаторите са вещества, които променят скоростта на химичните реакции, без да търпят значителни качествени и количествени изменения в края на процеса. Реакции, които протичат в присъствие на катализатори, се наричат каталитични, а явлението – катализа. Думата катализа на гръцки език означава възбуждане.

Проблемите, свързани с катализата, са проблеми на химичната кинетика – а именно установяване на механизма на химичните реакции в присъствие на катализатор.

Катализаторите не могат да предизвикат извършването на химична реакция, която не може да протече. Тяхното действие се изразява в промяна на активиращата енергия E_a на реакцията. Например за реакцията:



E_a без катализатор е 168 kJ/mol, а в присъствие на катализатор Pt е 59 kJ/mol.

На практика след по-дълга употреба на катализатора неговата каталитична активност намалява. Явлението е известно като “стареене на катализатора”.

Катализаторът не измества химичното равновесие и не променя стойността на равновесната константа. В близост до състоянието на рав-

новесие той в еднаква степен променя скоростта както на правата, така и на обратната реакция. Влиянието на катализатора се различава от влиянието на температурата по това, че с катализатора не се внася енергия в системата.

I. Видове катализа според вида на катализаторите

1. Положителна и отрицателна катализа, активатори (промотори) и каталитични отрови.

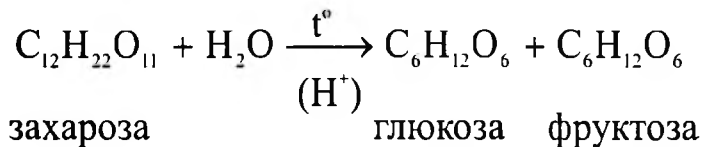
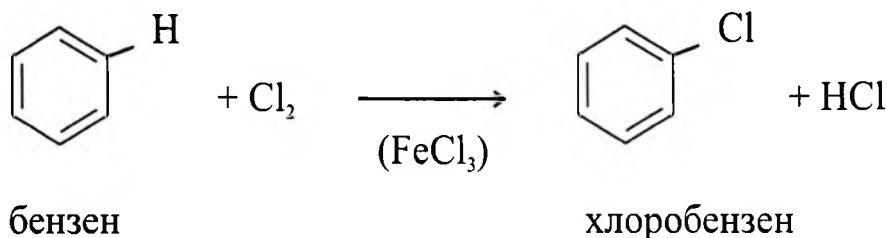
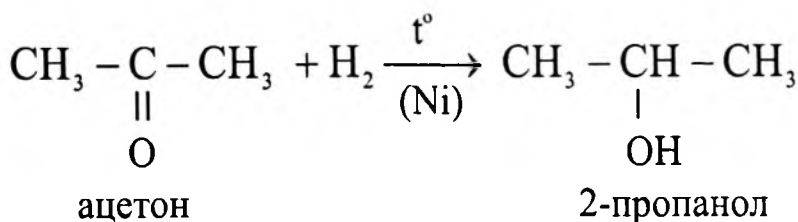
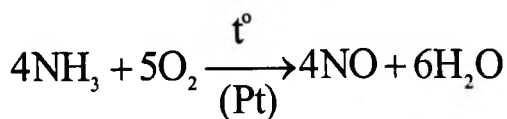
Катализатори, които ускоряват химичните реакции, се наричат **положителни**, а катализата – **положителна**. Това е най-често срещаният случай на катализа.

Положителните катализатори повишават скоростта на процеса, като намаляват активиращата енергия. Това се вижда от уравнението на Арениус.

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2,3RT},$$

където k е скоростната константа, A – константа, независеща от температурата и показваща броя на ударите между частиците и тяхното благоприятно ориентиране в пространството, E_a – активираща енергия, R – универсална газова константа, която не зависи от химичната природа на вещество, $R=8,314 \text{ J/mol.K}$, T – абсолютна температура.

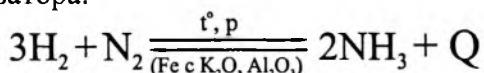
Положителни катализатори са гъбестото желязо при синтезата на амоняк, V_2O_5 и NO при окислението на SO_2 до SO_3 , $FeCl_3$ и MnO_2 при разлагането на H_2O_2 . Катализаторите Ni , Pt , Pd се използват при хидрирането на алкени, алкини, алдехиди, кетони, ненаситени карбоксилни киселини, H^+ - при хидролиза на ди- и полизахариди, пептиди, белтъци, естери, Люисовите киселини - при реакциите на замествително халогениране в бензеновото ядро при бензен, толуен, бензоена киселина и др.



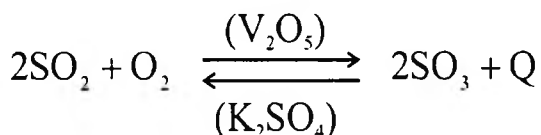
Катализатори, които намаляват скоростта на реакцията, се наричат **отрицателни катализатори или инхибитори**, а катализата – **отрицателна**. Разтвор на H_2O_2 се стабилизира чрез прибавяне на барбитурова, фосфорна или сярна киселина. Счита се, че те намаляват действието на някои положителни катализатори, съдържащи се като примеси в разтвора, и така забавят процеса на разлагане на H_2O_2 . Уротропинът забавя корозията на желязото.

Има вещества, които не притежават каталитични свойства, но добавени към катализатора, променят активността му. Тези, които повишават каталитичната активност, се наричат **промотори или активатори**, а тези,

които я унищожават – **каталитични отрови**. Счита се, че каталитичните отрови блокират активните центрове от повърхността на катализатора, а активаторите увеличават степента на раздробеност на катализатора. Например промотори на Fe при синтезата на амоняк са K_2O и Al_2O_3 . Ако в азото-водородната смес има примеси от CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , те отравят катализатора:



Промоторът на V_2O_5 при окислението на SO_2 до SO_3 е K_2SO_4 :

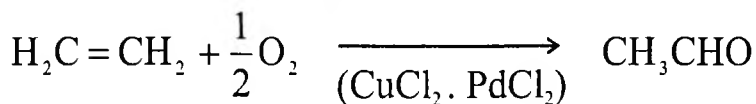


Съществуват и т.нар. **модификатори** – вещества с двойствена природа, които при ниски концентрации създават активни центрове, а при високи ги блокират.

2. Съвместна, смесена катализа

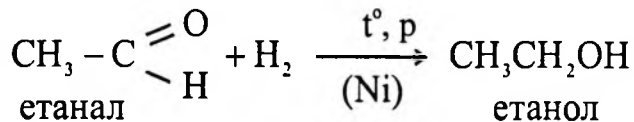
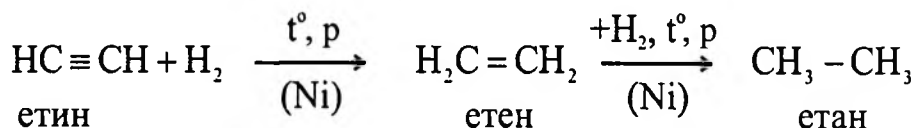
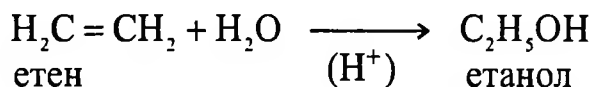
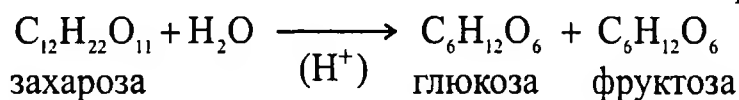
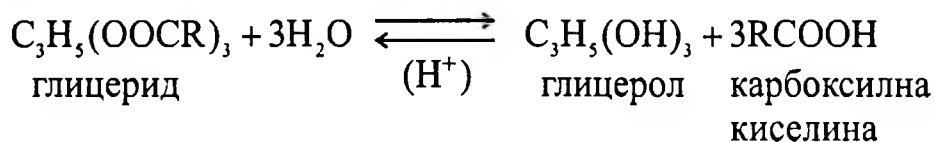
Има вещества-катализатори, които поотделно катализират една и съща реакция, но събрани заедно, тяхното действие не е двойно, а многократно по-силно. Наричат се **смесени катализатори**, а катализата е **съвместна, смесена катализа**.

Пример за смесен катализатор е хопкалитът – смес от CuO и MnO_2 , който катализира окислението на CO до CO_2 при обикновена температура, а също и $CuCl_2.PdCl_2$, който катализира превръщането на ненаситения въглеводород етен в карбонилно производно – алдехид, етанал.



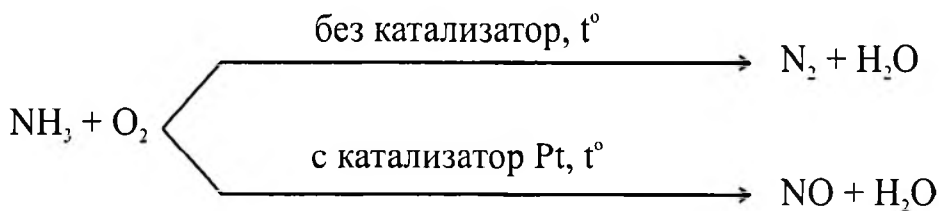
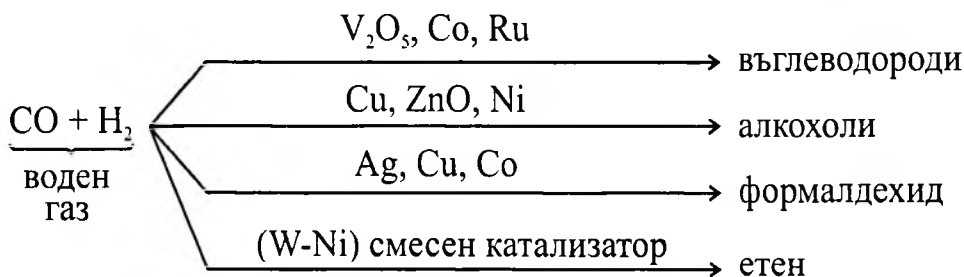
3. Избирателна катализа, специфични и неспецифични катализатори.

В природата не съществуват универсални катализатори, т.е. такива, които да катализират всички химични реакции. И все пак съществуват катализатори, които катализират няколко сходни реакции. Наричат се **неспецифични катализатори**. Такива са H^+ при хидратация на алкени, алдехиди, кетони, при хидролиза на ди- и полизахариди, пептиди и белтъци, естери, в това число и мазнини, Pd, Pt, Ni при хидрогениране на алкени, алкини, алдехиди, кетони, ненаситени карбоксилни киселини и др. Например:



Има и катализатори, които катализират протичането само на една химична реакция. Наричат се **специфични**. Те действат избирателно, при което се реализира т.нар. **избирателна катализа**.

С помощта на такива катализатори може да се осъществи само една от няколко възможни паралелни реакции, т.е. от едни и същи изходни съставки да се получат различни продукти в зависимост от избора на катализатор:

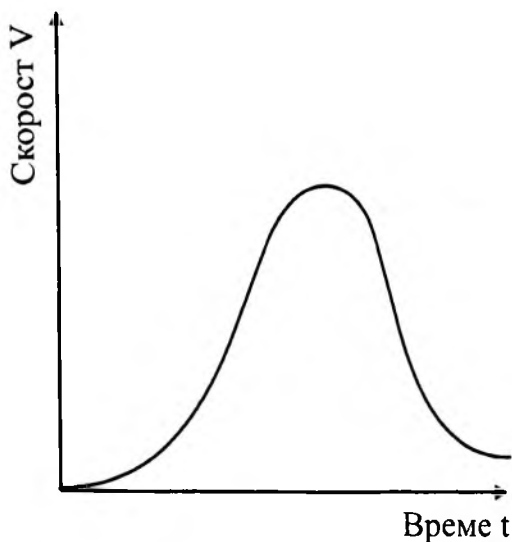


4. Автокатализа

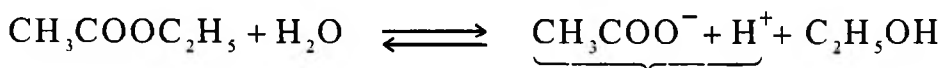
Някои химични реакции променят скоростта си под влияние на получените продукти. Такива катализатори - продукти се наричат **автокатализатори**, а катализата **автокатализа**.

Скоростта на една автокаталитична реакция отначало е малка, защото концентрацията на катализатора - продукт е ниска. С течение на времето тя расте, а после започва да намалява. Това се обяснява с постепенното изчерпване на изходните вещества.

Графично изменението на скоростта на една автокаталитична реакция с времето може да се представи по следния начин:



Например при хидролизата на етилацетат ролята на автокатализатор изпълняват H^+ на получената CH_3COOH :

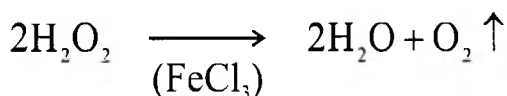
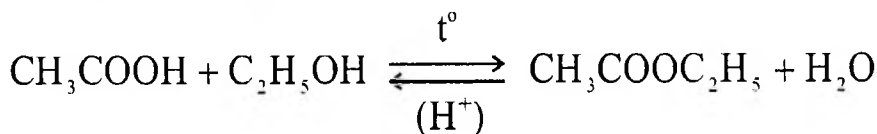
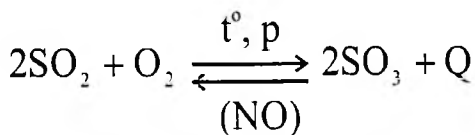


II. Видове катализа според вида на системата

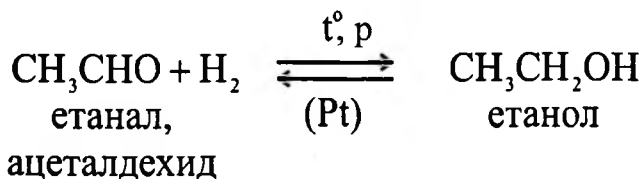
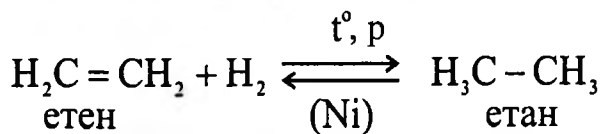
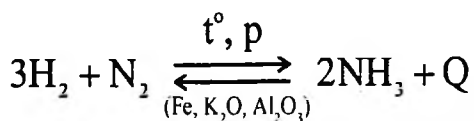
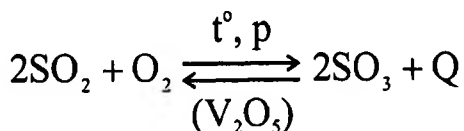
1. Хомогенна и хетерогенна катализа

В зависимост от вида на системата, която образуват изходните вещества и катализаторът, катализата бива **хомогенна** и **хетерогенна**.

Ако катализаторът и реагиращите вещества образуват **хомогенна система**, катализата е **хомогенна**, а процесите се наричат **хомогенно-каталитични**. Такива са окислението на SO_2 до SO_3 в присъствие на NO , разлагането на H_2O_2 при катализатор разтвор на FeCl_3 или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, окислението на CO до CO_2 при наличие на водни пари, естерификацията на киселини и алкохоли, катализирана от H^+ от минерална киселина и др.



Когато катализаторът и реагиращите вещества образуват хетерогенна система, т.е. са в различни фази, катализата е хетерогенна, а процесите са хетерогенно-каталитични. Най-често катализаторът е твърдо вещество. Например:



Разлагането на H_2O_2 в присъствие на твърдия MnO_2 също е пример за хетерогенна катализа.

Скоростта на хомогенно-каталитичните процеси е пропорционална на концентрацията на катализатора. От гледна точка на теорията на междинните съединения това се обяснява с факта, че като участник в междинни реакции, катализаторът се явява и реагиращо вещество. Например ако към H_2O_2 се прибавят разтвори на FeCl_3 с различна концентрация, разлагането ще протича с по-голяма скорост в епруветката, където е прибавен по-концентрираният разтвор на FeCl_3 .

Ако към H_2O_2 се прибави MnO_2 с различна степен на диспергираност – прахообразен и по-едрозърнест, скоростта на хетерогенно-каталитичната реакция ще бъде по-голяма в епруветката с прахообразен MnO_2 . Следователно **скоростта на хетерогенно-каталитичните процеси е пропорционална на повърхността на твърдия катализатор**, т.к. важна роля играе явлението адсорбция.

2. Микрохетерогенна (ензимна) катализа

Биохимичните процеси протичат с голяма скорост, макар че условията, при които се извършват, са почти обикновени: температура до 40°C , атмосферно налягане, най-често в неутрална среда.

Високата скорост на биохимичните процеси се дължи на участието в тях на високоефективни и специфични катализатори – ензими. Те са високомолекулни вещества, които са колоидно диспергирани в реакционната смес.

2.1. Химичен строеж на ензимите

Ензимите са белтъци. Някои от тях са чисти белтъци. Други ензими съдържат освен белтък и нискомолекулна част. При тях белтъкът се нарича **апоензим**, а небелтъчната част – **кофактор**.

Голяма част от ензимите имат за кофактор метални йони. Те служат за свързване на ензима и реагиращото вещество с донорно-акцепторна

връзка. Например Zn^{2+} участват като кофактор на ензима алкохолдехидрогеназа, Fe^{2+} и Fe^{3+} са кофактори на ензимите пероксидаза и каталаза.

Много от витамините са основна съставна част на кофакторите на ензимите. Те представляват нискомолекулни органични вещества. Витамините не се синтезират в организмите (или се образуват в недостатъчни количества) и затова се въвеждат с храната. При недоимък на витамини се наблюдават нарушения в обмяната на веществата. При недостиг на даден витамин организмът не функционира нормално – болестта **хиповитаминоза**, смущенията във функционирането на организма са големи. При пълна липса на даден витамин се появява болестта **авитаминоза**. Например липсата на витамин С в храната предизвиква заболяването **скорбут**, липсата на витамин Д – **рахит**, и т.н.

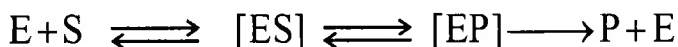
Специфичното действие на ензимите се проявява както по отношение на реагиращото вещество, така и по отношение на вида на реакцията.

Всеки ензим има **активен център**. Това е онази част от молекулата на ензима, която участва непосредствено в свързването му с реагиращото вещество, субстрата (S). Между структурата на активния център на ензима и структурата на субстрата има голямо съответствие. Затова от голям брой химични съединения със сходна структура даден ензим катализира превръщането само на едно от тях. Ако субстратът може да участва в няколко химични реакции, даденият ензим ускорява само една от тях.

2.2. Механизъм на ензимното действие. Ензимното действие се обяснява с участието на ензимите в образуването на междинни съединения. Брутната реакция се разпада на много последователни етапи (понякога 15-20) с ниска активизираща енергия, катализирани от различни ензими. Реакциите протичат много бързо при “меките” условия на организма.

Между субстрата (S) и ензима (E) възниква реакционноспособно междинно съединение, което е нестабилно. То се означава като **ензимно-**

субстратен комплекс (ES). В самия комплекс се извършва химично превръщане до получаване на ензимно-продуктен комплекс (EP). Той се разпада до продукт и ензим. Ензимът се свързва с друга молекула субстрат и т.н.:



Връзките в ензимно-субстратния комплекс се осъществяват между функционални групи от **активния център** на ензима и функционални групи от субстрата. Тези връзки могат да бъдат ковалентни, водородни, йонни, донорно-акцепторни.

2.3. Фактори, които влияят върху скоростта на ензимните реакции

Скоростта на ензимно-каталитичните реакции зависи както от концентрацията на субстрата, така и от концентрацията на ензима. Температурата също влияе върху скоростта на ензимните процеси. При повишаване на температурата до 40° С скоростта расте. При температура над 40° С белтъчната част на ензима претърпява **денатурация** и той губи каталитичното си действие. При замразяване каталитичните реакции спират.

Характерът на средата – киселинен, основен или неутрален, също влияе върху скоростта на ензимните процеси. При точно определена среда те имат максимална скорост. В силно киселинна среда (с висока концентрация на H⁺), както и в силно основна среда (с много ниска концентрация на H⁺) ензимите губят своето действие.

Редица химични съединения, които присъстват в системата, понижават скоростта на ензимните реакции. Това са инхибитори, които се свързват с ензимите и образуват комплекс, чрез който се блокира действието на ензима.

2.4. Ензимите в практиката. Ензимите намират широко приложение в практиката. На тях се основават биохимичните процеси. Например хидролизните процеси, при които се получава глюкоза, се извършват с участието на ензимите амилаза и глюकोамилаза. Отпадъците от млечната сурватка съдържат лактоза, която се превръща в глюкоза и галактоза и т.н.

Ензимите имат голямо значение за производството на хлебни изделия, вино, пиво и др. Втасването на тестото е ензимен процес, при който ферментират захари. Отделя се CO_2 и тестото набухва.

Ензимни препарати се използват в текстилната промишленост. Отделянето на лененото влакно от стъблата на лена се свежда до отстраняване на пектиновите вещества под действие на ензими.

Ензимни процеси се използват при производството на много лекарства. Такъв е случаят при пеницилините. Самите ензими също се използват като лекарства. Например такива препарати се използват за борба с тромбозите в кръвоносните пътища.

Ензимите се използват при приготвянето на фуражите. Те осигуряват хидролиза на полизахаридите, например на целулозата.

III. Механизъм на каталитичното действие

При фрагментарна разработка да се дадат определения за катализатори, катализа, хомогенна и хетерогенна катализа.

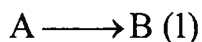
При внасяне на положителен катализатор в реакционната система скоростта на процеса нараства. Тъй като в този случай не се променя концентрацията на реагиращите вещества, изменението на скоростта може да се дължи единствено на нарастване на скоростната константа. От уравнението на Арениус:

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

където E_a е активираща енергия, R – универсална газова константа, T – абсолютна температура, A – константа, характерна за дадена реакция, k – скоростна константа, се вижда, че при постоянна температура скоростната константа може да нарасне само при понижаване на E_a . Установено е, че **положителните катализатори намаляват E_a** .

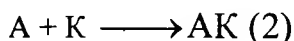
1. Механизъм на хомогенната катализа

Една мономолекулна реакция е изразена с уравнението:

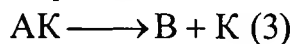


Според закона за действие на масите (ЗДМ) скоростта (v) на този процес се изразява с уравнението $v=k \cdot c(A)$. Тя може да се повиши с прибавяне на положителен катализатор. Това се дължи на нарастване на скоростната константа k , тъй като внасянето на катализатор не влияе върху концентрацията, а върху E_a на реакцията.

Според **теорията на междинните съединения** катализаторът участва в междинни реакции с изходните вещества. Получават се междинни съединения, които в края на процеса се разпадат. Катализаторът се освобождава и може да участва в по-нататъшното взаимодействие. Реакцията между веществото A и катализатора K протича по следния начин:



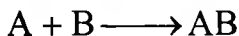
Реакция (2) протича по-бързо от реакция (1), тъй като има по-ниска E_a^I ($E_a^I < E_a$). Полученото междинно съединение AK се превръща в продукта на реакцията B и катализаторът K се освобождава:



Активиращата енергия на (3) E_a^{II} също е по-ниска ($E_a^{II} < E_a$), поради което реакция 3 също протича бързо. По този начин **катализаторът дава възможност химичната реакция да протече по нов реакционен път** (протичат две последователни реакции). В присъствие на катализатор енергетичната бариерата се разцепва на две по-ниски енергетични барие-

ри. Те съответстват на два междинни процеса, като по-бавният от тях е скоросттоопределящ. При него E_a е по-висока.

При бимолекулна реакция от типа:



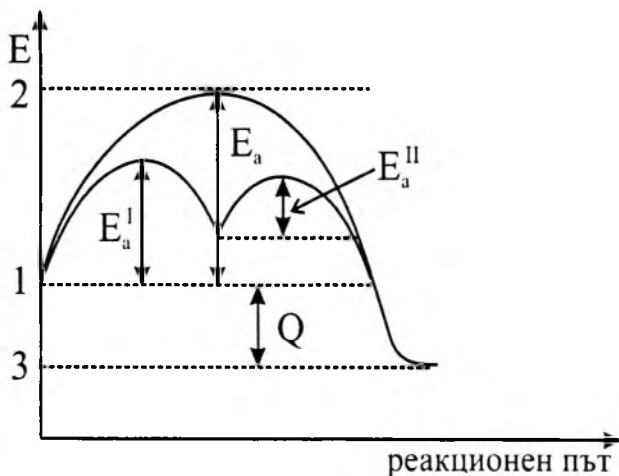
според теорията на междинните съединения реакцията ще протече през следните етапи:



или



Това е един двустадийен процес и неговата скорост се определя от скоростта на по-бавния етап. При използване на положителен катализатор този по-бавен етап е значително по-бърз, отколкото при некатализирания процес. В присъствие на катализатор енергетичната бариера се разцепва на две по-ниски бариери. Височината на по-високата от двете бариери изразява активиращата енергия на катализирания процес.

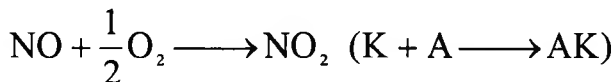


Енергетична диаграма на хомогенно-каталитична реакция, протичаща с и без катализатор

От двете енергетични криви може да се прецени, че **катализаторът променя E_a , но не променя топлинния ефект на процеса (Q)**. Катализаторът понижава E_a не само на правата реакция (на прехода от състояние 1 в състояние 3), но и на обратната реакция (от състояние 3 в състояние 1). **Това означава, че той ускорява и правата, и обратната реакция. Именно затова катализаторът не влияе върху химичното равновесие, а само ускорява достигането му.**

Теорията на междинните съединения е общоприета и опитно потвърдена с доказването на междинни съединения между реагиращите вещества и катализатора. В повечето случаи междинните съединения са много нетрайни и с много ниска концентрация. Затова те трудно се изолират и доказват с помощта на физикохимични методи.

Например окислението на SO_2 до SO_3 , катализирано от NO , може да се изрази по следния начин:



При тази реакция катализаторът е NO , а междинното съединение е NO_2 .

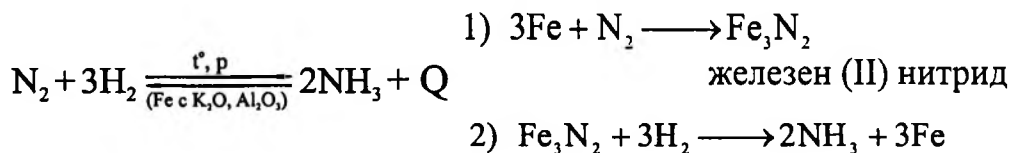
С теорията на междинните съединения може да се обясни **зависимостта на скоростта на реакцията от концентрацията на катализатора при хомогенната катализа**. Тъй като катализаторът участва в междинна реакция, то съгласно ЗДМ скоростта на тази реакция е пропорционална на концентрацията на катализатора, който в случая е и реагиращо вещество.

2. Механизъм на хетерогенната катализа

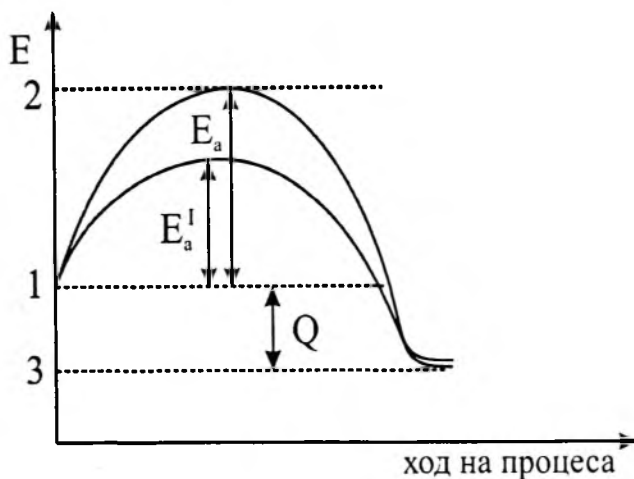
В преобладаващия брой случаи на хетерогенна катализа става въпрос за твърд катализатор и за газова или течна реакционна смес. Катали-

тичният процес протича на границата между двете фази, като веществата се адсорбират върху повърхността на катализатора. В някои случаи е доказано образуването на междинни съединения, а в други на междинни адсорбционни комплекси, характеризиращи се с повишена активност на адсорбираните молекули.

С теорията на междинните съединения може да се обясни синтезата на амоняка в присъствие на катализатор желязо. На неговата повърхност се образува нетрайно междинно съединение с азота (железен нитрид). Този повърхностен Fe_3N_2 реагира по-нататък с H_2 , получава се NH_3 , а повърхността на Fe се освобождава за ново взаимодействие:



Невинаги получените междинни съединения имат точно определен състав. В някои случаи те са повърхностни адсорбционни комплекси. При активирането на реагиращите вещества основна роля играе **адсорбцията**. Това е **самоволно протичащ процес в една хетерогенна система, при който повърхности на твърди тела или течности задържат частици на газове, пари или на разтворени вещества на граничната повърхност на две фази**. При това става концентриране на веществата върху тази повърхност. Състоянието на адсорбираните молекули е различно от състоянието на молекулите в изходната смес. Под действието на катализатора - адсорбент химичните връзки между атомите в адсорбираните молекули на газа са значително отслабени. Това довежда до намаляване на E_a на реакцията, тъй като именно това е енергията, необходима за намаляване на здравината на химичните връзки в молекулите. **По пътя на адсорбцията катализаторът намалява здравината на химичните връзки и подготвя молекулите за следващо взаимодействие.**



Енергетична диаграма на хетерогенно-каталитична реакция, протичаща с и без катализатор, $E_a^I < E_a$

Енергетичната бариера на този процес не се разцепва на две по-ниски бариери, а се снижава, E_a намалява.

Повърхността на твърдия катализатор не навсякъде е активна. Хетерогенно-каталитичния процес се извършва върху **активни центрове**. Това са ръбове, върхове, пукнатини и дефекти на кристалната решетка. Активните центрове заемат малка част от повърхността на катализатора. Потвърждение на това е фактът, че незначителни количества каталитични отрови са в състояние да го дезактивират. **Затова скоростта на хетерогенно-каталитичните процеси е пропорционална на повърхността на катализатора.**

IV. Значение на катализата

Качествата на един катализатор се оценяват по следните показатели: висока активност, т. е. способност да понижава значително E_a на процеса, продължителен период на експлоатация (бавно стареене), висока избирателност, малка чувствителност към каталитични отрови, възможност за

получаване чрез методи, гарантиращи постоянство на качествата му, ниска себестойност.

Катализата намира широко приложение в практиката. Много са химичните производства, които се провеждат с използването на катализатори. Производството на сярна киселина, на амоняк, на синтетичен каучук и пластмаси, преработката на нефта и др. са каталитични производства.

Катализаторите се използват и при решаването на редица екологични проблеми. Голям проблем днес е замърсяването на въздуха от отходните газове на автомобилите. Отстраняването им става с каталитични устройства, които се поставят на пътя на горещите отходни газове. Тези устройства съдържат пореста маса от веществото кордиерит, на чиято повърхност е нанесена фино раздробена платина ($0,1 \div 0,2\%$ от общата маса). Платината катализира процесите на окисляване на СО и недоизгорелите канцерогенни въглеводороди за сметка на остатъчния кислород и азотните оксиди. Получават се CO_2 , H_2O и N_2 .

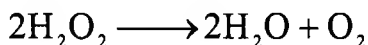
В устройството на съвременния противогаз е включен катализаторът хопкалит. Той окислява СО до по-малко вредния CO_2 .

ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

I. Обратими и необратими процеси

Веществата взаимодействат помежду си при определени условия. Най-често това са температурата, налягането (при газове), концентрацията, наличието на катализатори.

Химични процеси, които протичат напълно в една посока и реагиращите вещества взаимодействат изцяло, се наричат **необратими**. Напр. H_2O_2 се разлага при стайна температура самovolно:



Както и да се променят температурата, налягането или концентрациите на веществата, не може да се осъществи обратното взаимодействие.

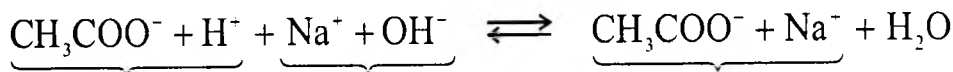
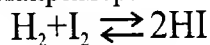
Съществуват и **невъзможни процеси**, т.е. веществата не взаимодействат помежду си при каквито и да е условия. Напр. водородът не реагира с водата, въглеродният диоксид не взаимодейства с кислорода и др.

Съществуват обаче и други взаимодействия, когато при дадени условия е възможно реагирането на изходните вещества до продукти на реакцията, а при други условия – разпадането на тези продукти до изходните вещества. Това са т.нар. **обратими процеси**. Теоретически всички процеси могат да се разглеждат като обратими, но практически невинаги е възможно да се създават условия, при които взаимодействието да протече и в обратната посока.

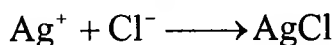
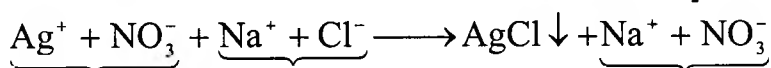
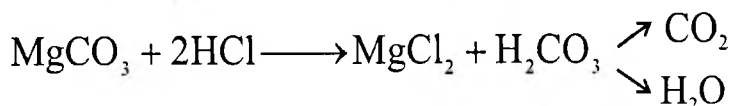
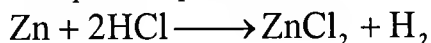
Способността на химичните реакции да протичат едновременно в две противоположни посоки се нарича химическа обратимост, а съответните реакции – обратими.

Реакцията, която протича надясно, условно се приема за права, а наляво – за обратна реакция.

Например:



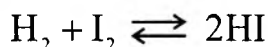
Необратими реакции са:



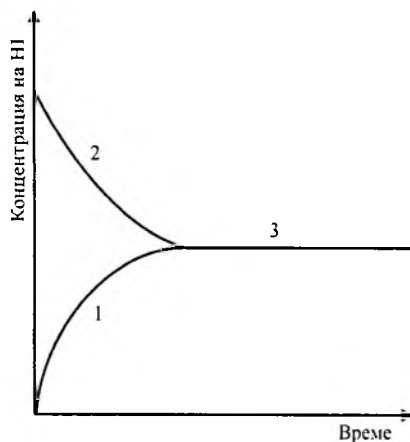
Обратимите химични процеси протичат до установяване на химично равновесие.

II. Химично равновесие

При взаимодействие на йод и водород се достига до химично равновесие:



В началото на взаимодействието концентрациите на изходните ве-



щества H_2 и I_2 са големи и реакцията между тях протича с голяма скорост – V_1 . С течение на времето тези концентрации намаляват, а се увеличава концентрацията на продукта HI . Следователно се увеличава V_2 – скоростта на разлагането на HI , а V_1 намалява. Настъпва момент, в който скоростите на правата и на обратната реакция се изравняват: $V_1 = V_2$. От този мо-

мент нататък концентрациите на участващите в системата вещества се запазват постоянни при дадени условия, т.е. за единица време се синтезират толкова мола HI, колкото се и разлагат.

На диаграмата е отразено изменението на концентрацията на HI до достигане на химично равновесие. При протичане на правата реакция тази концентрация расте (крива 1), а при обратната – намалява (крива 2). В състояние на равновесие тя остава постоянна (крива 3).

Състоянието в една затворена система, при което скоростите на правата и на обратната реакция се изравняват, а концентрациите на всички участващи в системата вещества при дадени условия се запазват постоянни с течение на времето, се нарича химично равновесие. То не е процес, а състояние т.к. в реакционната смес не се наблюдават промени и процес, водещ до образуване на нови вещества няма.

Концентрациите на участващите вещества в състояние на химично равновесие се наричат **равновесни концентрации**.

Химичното равновесие е частен случай на динамично равновесие, което се установява и при много физични процеси. Напр. при процеса разтваряне се достига до получаването на наситен разтвор. Динамично равновесие се установява и между течност и парите над повърхността ѝ, т.е. между процесите изпарение и кондензация. То се характеризира с парното налягане над течността.

Един от признаците на динамичното равновесие е постоянството в концентрациите на участващите вещества с течение на времето при дадени условия. Съществено е обаче, че това състояние се поддържа при протичане на два противоположни процеса с еднаква скорост.

Аналогично постоянство в състава се наблюдава и при **стационарното състояние**. При него обаче протичащите процеси не са противоположни, а протичат в една и съща точно определена посока. Примери за стационарно състояние са радиоактивното разпадане в един радиоактивен

ред, поддържането на нивото на водните басейни, телесното тегло, топлинния баланс на организма и други.

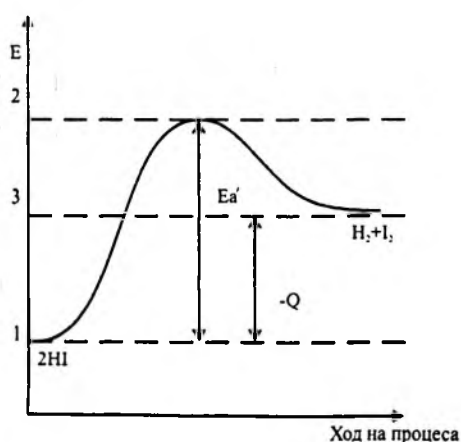
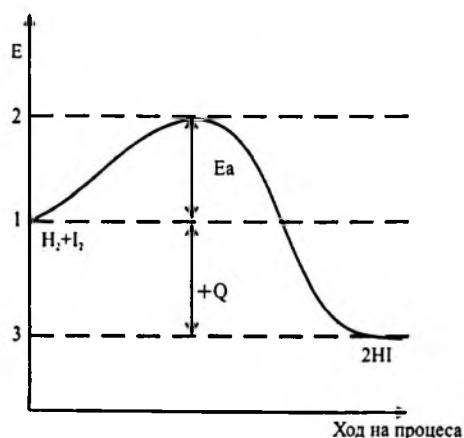
III. Особености на химичното равновесие

1. Химичното равновесие не е статично състояние, а има динамичен характер. То представлява съвкупност от едновременно протичащи с еднаква скорост противоположно насочени процеси.

2. Химичното равновесие не зависи от пътя, по който се е достигнало до него, а само от условията, при които се намира системата. Следователно то не зависи от съотношението на веществата в изходната смес. Например равновесните концентрации на H_2 , на I_2 и на HI в равновесната система при дадена температура са едни и същи, независимо дали изходната смес е съдържала H_2 и I_2 , или само HI .

Химичното равновесие не зависи и от времето, за което е достигнато. Това означава, че скоростта на процесите не оказва влияние върху химичното равновесие. Катализаторите също не му влияят – те в еднаква степен променят скоростите на правата и на обратната реакция.

При проследяване на енергетичния ход на образуването и на разлагането на HI се вижда, че с топлинния ефект и с равновесието на системата са свързани само състоянията 1 и 3. С катализатори може да се проме-



ни положението на състояние 2, може да се промени механизмът и активиращата енергия на реакцията, но не и топлинният ефект и възможните начални и крайни състояния.

3. Химичното равновесие е подвижно.

При промяна на условията в системата равновесието се нарушава, с по-голяма скорост протича единият от процесите и в някои случаи се установява ново равновесие, характерно за новите условия. Възможно е дори да се достигне до концентрации, които отговарят на практически необратим процес.

Влиянието на изменението на условията върху посоката на изместване на химичното равновесие качествено се дава от принципа на Льо-Шателие-Браун (1887), известен още като “принцип на подвижното равновесие”. Той гласи:

Ако върху една равновесна система се упражни външно въздействие, в системата настъпват промени и равновесието се измества в такава посока, в която става намаление на ефекта на външното въздействие.

Това означава, че условията на протичане на обратимите процеси могат да се подберат така, че да се увеличи добивът на реакционните продукти.

В някои случаи упражненото външно въздействие води до ново равновесно състояние с нова равновесна константа, а в други – само до промяна на равновесните концентрации в рамките на същото равновесие, като K_c се запазва.

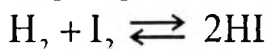
Принципът на Льо-Шателие-Браун (ПЛШБ) важи не само за химичното равновесие, но и за всички други равновесни или близки до равновесието системи, като процесите разтваряне, кристализация, кипене и др.

За разлика от физиката, тук не се касае за противодействие, а за съобразяване с външните въздействия.

IV. Равновесна константа

Количествена характеристика на равновесното състояние е равновесната константа K_c . Тя е характерна величина за всяка равновесна система. Зависи от природата на веществата и от температурата, но не и от равновесните концентрации на тези вещества. С помощта на закона за действие на масите се прави кинетичен извод на равновесната константа.

Напр. за равновесната система:



Съгласно закона за действие на масите скоростите на правата и на обратната реакция се дават с изразите:

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c^2(\text{HI})$$

В състояние на химично равновесие двете скорости се изравняват:

$$v_1 = v_2, \text{ т.е.}$$

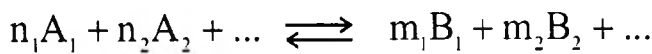
$$k_1 \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) = k_2 \cdot c^2(\text{HI})$$

Отношението на двете скоростни константи при дадена температура също е константа и се нарича равновесна константа K_c .

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Равновесната константа е равна на отношението от произведението от равновесните моларни концентрации на продуктите на реакцията към произведението от равновесните моларни концентрации на изходните вещества, повдигнати на степен, равна на броя на моловете, с които те участват в химичната реакция.

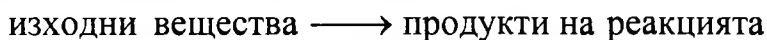
За реакция от общ вид:



$$K_c = \frac{c^{m_1}(B_1) \cdot c^{m_2}(B_2) \dots}{c^{n_1}(A_1) \cdot c^{n_2}(A_2) \dots}$$

Степенните показатели в израза за K_c са равни на коефициентите в химичното уравнение. Те не зависят от механизма на процесите и не са свързани със скоростопределящите им етапи.

K_c показва колко пъти скоростта на правата реакция е по-голяма или по-малка от скоростта на обратната реакция, ако концентрациите на всяко от реагиращите вещества е 1 mol. Това е физичния смисъл на равновесната константа. Затова числената стойност на K_c характеризира тенденцията към осъществяване на процеса в права посока. Големи стойности на K_c показват, че в равновесната система преобладават продуктите на реакцията. При много големи стойности на K_c реакцията се извършва практически докрай и се записва еднопосочно:

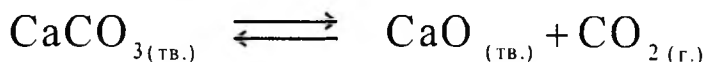


При много ниски стойности на K_c в равновесната смес се съдържат предимно изходните вещества.

Равновесната константа зависи от природата на реагиращите вещества и от температурата. С повишаване на температурата скоростните константи винаги се увеличават. Равновесната константа обаче може да се увеличи, да се намали или да не търпи промяна.

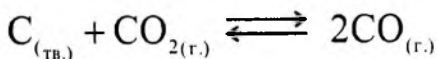
Разгледаните до тук случаи се отнасят за хомогенни системи. Когато химично равновесие настъпи в хетерогенна система, в израза за K_c не се включват твърдите вещества. Те участват в равновесието само с газообразните си части, чието парно (сублимационно) налягане е постоянно при дадена температура.

Например за процеса:



$$K_c = \text{const.} \cdot c(\text{CO}_2)$$

За процеса:



$$K_c = \frac{c^2(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}$$

Когато химичното равновесие се установи между газове, вместо концентрациите може да се използват парциалните налягания на газовете:

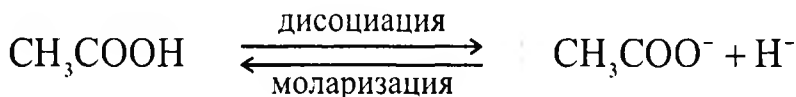
$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$$

Стойността на K_c за дадена температура може да се пресметне чрез непосредствени измервания на равновесните концентрации на всички участващи реагенти и продукти. **Равновесната константа не зависи от концентрацията, присъствието на катализатори и налягането (при наличие на газове).** Отделните концентрации могат да се менят, но съотношението им при дадена температура се запазва постоянно.

Влиянието на катализаторите се различава от влиянието на температурата по това, че с катализаторите не се внася енергия в системата. Затова те не променят стойността на равновесната константа. Катализаторите в еднаква степен променят скоростите на правата и на обратната реакция.

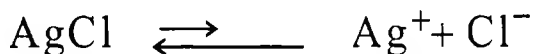
Равновесни константи характеризират всяко динамично равновесие. Такива са дисоциационната константа K_d (при електролитите), стабилитетната константа (за комплексните съединения), произведението на разтворимости K_s (за малко разтворимите вещества) и др.

Например електролитната дисоциация на слабите електролити е обратим процес и се характеризира с дисоциационна константа K_d :



$$K_d = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

За малко разтворими вещества се използва величината произведение на разтворимост. Напр.:



$$K_s = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

V. Фактори, влияещи върху химичното равновесие. Принцип на Льо-Шателие-Браун

Състоянието в една затворена система, при което скоростите на правата и на обратната реакция се изравняват, а концентрациите на всички участващи в системата вещества при дадени условия се запазват постоянни с течение на времето, се нарича химично равновесие. То не е процес, а състояние т.к. в реакционната смес не се наблюдават промени и процес, водещ до образуване на нови вещества, няма.

Химичното равновесие е динамично, не зависи от пътя, по който е достигнато до него, и е подвижно. При постоянни условия то се запазва безкрайно дълго време. Може да бъде нарушено при промяна на концентрацията, налягането и температурата. В резултат на това се стига до нови равновесни концентрации, съответстващи на новите условия. В някои случаи упражненото външно въздействие води до ново равновесно състояние с нова равновесна константа (при промяна на температурата), а в други – само до промяна на равновесните концентрации в рамките на същото равновесие, като стойността на K_c се запазва (при промяна на концентрацията и налягането).

Влиянието на измененията на условията върху посоката на изместване

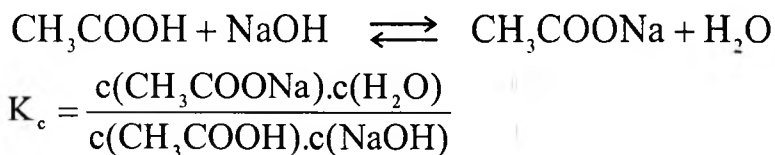
ване на химичното равновесие качествено се дава чрез принципа на Льо-Шателие-Браун (ПЛШБ), който гласи:

Ако върху една равновесна система се упражни външно въздействие, в системата настъпват промени и равновесието се измества в такава посока, в която става намаление на ефекта на външното въздействие.

1. Влияние на концентрацията

Промяната в концентрацията на едно от веществата в равновесната смес не води до ново равновесно състояние, но променя всички равновесни концентрации.

Напр. за процеса:



Ако при постоянна температура се увеличи концентрацията на едно от изходните вещества, например на CH_3COOH , ще се увеличи стойността на знаменателя в израза за K_c , която е постоянна величина за дадена температура. За да се запази нейната стойност, химичното равновесие ще се измести по посока на правата реакция, при което се увеличават концентрациите на продуктите. Достига се до нови равновесни концентрации на всички вещества в системата, чието съотношение е равно на K_c при дадената температура. Същите промени биха се получили, ако се увеличи концентрацията на NaOH .

Ако при дадена температура се намали концентрацията на някой от продуктите на реакцията, числителят на дробта намалява, т.е. равновесието се измества по посока също на правата реакция.

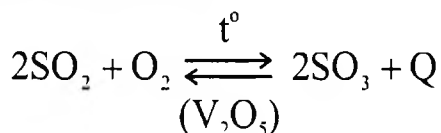
Следователно когато при дадена температура равновесната концентрация на кое да е от изходните вещества се повиши или равновесната концентрация на кой да е от реакционните продукти се намали, равновесието се измества по посока на правата реакция.

Чрез аналогични разсъждения се стига до извода, че ако при дадена температура се увеличи концентрацията на някой от продуктите на реакцията или се намали концентрацията на някое от изходните вещества, равновесието ще се измести по посока на обратната реакция.

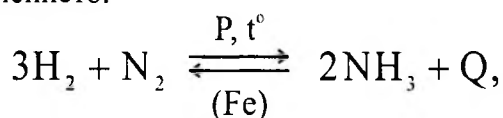
До същите изводи се достига и ако се приложи ПЛШБ. При добавяне на допълнително количество от кое да е от изходните вещества или намаляване на концентрацията на кой да е от продуктите, равновесието се измества в права посока, като по този начин системата се стреми да компенсира външното въздействие.

В индустриални условия, когато една суровина е евтина, процесът се извършва в излишък от нея, при което се осигурява по-пълно реагиране на другото изходно вещество. Често за същата цел се прилага и непрекъснатото извеждане на някой продукт от равновесната система. В резултат на това може да се попречи на установяване на равновесие и изходните вещества да реагират практически докрай.

Например реакцията:

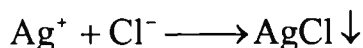
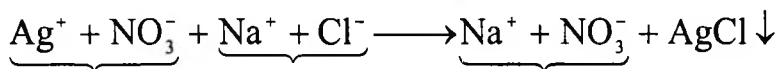
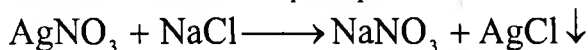


се извършва в излишък от кислород, а при получаването на NH_3 по уравнението:



амонякът се втечнява и се извежда от системата.

Йонообменните реакции протичат практически докрай, когато един от продуктите е газ, утайка или слаб електролит, който непрекъснато се извежда от системата. Например:

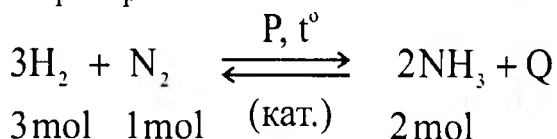


2. Влияние на налягането

Налягането не променя химичното равновесие, но променя равновесните концентрации, и то само тогава, когато процесите са свързани с промяна в обема на газообразните вещества в системата.

Повишаването на налягането свива реакционната смес, намалява нейния обем. То ще благоприятства този процес, който води до намаляване на обема.

Например:



$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)}$$

Протичането на реакцията надясно води до намаляване на броя молекули газообразни вещества (от 4 mol изходни вещества се получават 2 mol продукти), а наляво – до увеличаването им.

Според закона на Бойл-Мариот ($p \cdot V = \text{const}$), ако при постоянна температура налягането се повиши например два пъти, обемът ще намалее два пъти, а т.к. броят на газовите молекули не се променя, по два пъти ще

се увеличи и концентрацията на всеки от газовете.

$$K_c \neq \frac{2^2 \cdot c^2(\text{NH}_3)}{2^3 \cdot c^3(\text{H}_2) \cdot 2c(\text{N}_2)}$$

В системата трябва да протече с по-голяма скорост тази реакция, при която ще се увеличи числителят, т.е. синтезата на NH_3 . В тази посока става и намаляване на обема. Достига се до нови равновесни концентрации, чието съотношение е равно на K_c за дадената температура.

При понижаване на налягането напр. два пъти при постоянна температура се достига до обратен резултат:

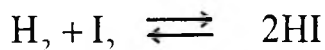
$$\frac{\frac{c^2(\text{NH}_3)}{2^2}}{\frac{c^3(\text{H}_2)}{2^3} \cdot \frac{c(\text{N}_2)}{2}} = \frac{2^2 \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)} \neq K_c$$

За да се запази стойността на K_c постоянна при дадената температура, равновесието ще се измести към обратната реакция, т.е. към увеличаване на обема.

Влиянието на налягането върху химичното равновесие може да се обясни и с ПЛШБ. При повишаване на налягането над системата, тя намалява това въздействие, като сама се свива.

Следователно при постоянна температура при повишаване на налягането на равновесната система, в която участват газове и има промяна в броя молеви изходни и получени газове, равновесието се измества към намаляване на обема, т.е. към намаляване на броя молеви газове и обратно.

При реакции, протичащи без изменение на броя молове газ, промяната на общото налягане не оказва влияние върху химичното равновесие. Такъв пример е реакцията:



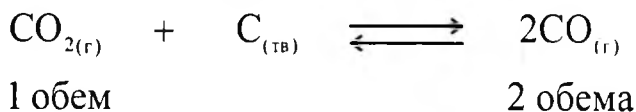
$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Ако налягането се повиши например два пъти при постоянна температура, концентрациите на всички вещества също се увеличават по два пъти, но химичното равновесие не се измества.

$$\frac{2^2 c^2(\text{HI})}{2c(\text{H}_2) \cdot 2c(\text{I}_2)} = K_c$$

Не бива обемите да се свързват с броя на моловете. Това е допустимо само ако всички участващи в системата вещества са газове и е приложим законът за идеалните газове.

Например при Будуардовото равновесие:



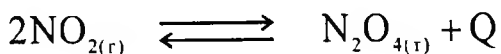
$$K_c = \frac{c^2(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}$$

При повишаване на налягането при постоянна температура равновесието ще се измести наляво и обратно.

3. Влияние на температурата

За разлика от влиянието, което оказват концентрацията и налягането върху равновесните системи, промените в температурата водят до установяване на нови равновесни състояния с нови равновесни константи.

Например при равновесието, настъпило в заварена ампула:



Азотният диоксид е червенокафяв газ, а диазотният тетраоксид е безцветна течност.

Ако се охлади ампулата, червенокафявият цвят избледнява, т.е. химичното равновесие се е изместило надясно, към безцветната течност N_2O_4 . Химичното равновесие се измества към екзотермичната реакция, при която се отделя топлина. Тази промяна е в съгласие с ПЛШБ, т.к. системата намалява външното въздействие.

Ако се загрее ампулата, в нея се наблюдава по-интензивен червенокафяв цвят. Очевидно химичното равновесие се е изместило по посока на ендотермичната реакция (разлагането на N_2O_4), при което се поглъща топлина и се намалява външното въздействие.

Следователно, ако в затворена равновесна система при постоянно налягане се повиши температурата, се установява ново химично равновесие, изместено по посока на ендотермичната реакция и обратно.

Промяната в температурата, която води до установяване на ново равновесно състояние, води и до промяна в стойността на равновесната константа. Установено е, че при повишаване на температурата на всички екзотермични в права посока реакции K_c намалява, а при ендотермичните в права посока реакции K_c расте.

Познаването на начините на изместване на химичното равновесие има голямо значение за химическата практика. Условиата за протичане на обратимите химични реакции могат така да се подберат, че да се увеличи добивът на реакционните продукти и по-пълно да се използват изходните вещества.

VI. Скорост и равновесие

Провеждането на химичните процеси в промишлеността трябва да

се съобразява със скоростта и с химичното равновесие. Налага се да се подберат оптималните условия за работа.

Скоростта не зависи от топлинния ефект на реакцията. Тя нараства при повишаване на температурата. Скоростта може да се регулира и с прибавянето на положителен или отрицателен катализатор.

Химичното равновесие зависи от топлинния ефект на процеса. С увеличаване на температурата равновесието се измества към ендотермичната реакция и обратно.

За провеждане на екзотермичен обратим процес трябва да се прави компромис при подбора на температурата. Работата при високи температури води до бързото му протичане, но равновесието се измества в обратна посока. При ниска температура би се получил максимален добив, но скоростта на протичане на процеса е малка. Трябва да се подбира температура, която да е достатъчно висока за протичане на процеса с нужната скорост, но и достатъчно ниска, за да осигури получаването на достатъчно висок добив, макар и не максимален. Много е полезно в такива случаи да се използва катализатор. Той позволява по-бързо да се достигне равновесието при дадена температура и съкращава времето за производство на желания продукт.

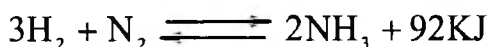
Скоростта и равновесието се влияят от концентрациите на реагиращите вещества.

С повишаване на концентрацията поне на едно от реагиращите вещества скоростта на правата реакция расте, химичното равновесие се измества в права посока, добивът на полезен продукт нараства.

Скоростта и равновесието се влияят от налягането на реакционната смес, при наличие на газове в нея.

Скоростта нараства с повишаване на налягането, защото нарастват и концентрациите на реагиращите газообразни вещества. Химичното равновесие обаче се измества в права посока само ако правата реакция е свързана с намаляване на обема на реакционната смес. Работата с повишено налягане е свързана със специална апаратура: компресори, реактори, херметизация на апаратурата, така че повишаване на налягането се използва само когато е абсолютно наложително.

Оптимизирането на условията, при които протичат процесите, може да се илюстрира чрез синтеза на NH_3 :



Правата реакция е екзотермичен процес, свързан с намаляване на обема. За осигуряване на необходимата скорост е нужно повишено налягане и достатъчно висока температура. Използването на катализатор желязо при този процес прави възможно бързото му протичане. Докато повишаването на налягането позволява да се измести равновесието към продуктите, то с повишаването на температурата количеството на продукта в реакционната система намалява.

Оказва се, че подходящ набор от условия е: температура около 450°C , налягане 300 атм (30Мра) и задължително използване на катализатор Fe с активатори K_2O и Al_2O_3 . При тия условия само около 20% от азотоводородната смес реагира до NH_3 . Затова след отстраняване на NH_3 сместа се прекарва втори път през реактора, отново се получава NH_3 , който се отстранява. Процесът се повтаря дотогава, докато азотоводородната смес взаимодейства напълно. На практика след всеки цикъл се прибавя ново количество азотоводородна смес, равно на реагиралото количество.

Периодичната система е открита от
Д.И. Менделеев през 1869 г.

период		ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ																Атомна маса																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		группи								группи																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		A		B		III		A		B		IV		A		B		V		A		B		VI		A		B		VII		A		B		VIII		A																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1	H 1,00794 водород	1s ¹																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

Химичен характер и степени на окисление на химичните елементи

Метален характер		Двойствен характер										Неметален характер						Билборд на елементи
I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	
+1	+2	+3															H +1	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	III Б	IV Б	V Б	VI Б	VII Б	VIII Б	VIII Б	I Б	II Б	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	111	112	113	114	115	116	117	118	
лантаноиди		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
актиноиди		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Разтворимост на някои киселини, основи и соли във вода

ИОНИ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Hg ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺
ОН ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
хлоридни	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
бромидни	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
йодидни	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
C ₆ H ₅ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р разтворими
 М малкоразтворими
 — разлагат се във вода или не съществуват

Ред на относителна активност на някои метали и техните йони

Li/Li⁺, Rb/Rb⁺, Cs/Cs⁺, K/K⁺, Ba/Ba²⁺, Sr/Sr²⁺, Ca/Ca²⁺, Na/Na⁺, Mg/Mg²⁺, Al/Al³⁺, Ti/Ti²⁺, Zr/Zr⁴⁺, Mn/Mn²⁺, Zn/Zn²⁺, Cr/Cr³⁺, Fe/Fe²⁺, Cd/Cd²⁺, In/In³⁺, Tl/Tl⁺, Co/Co²⁺, Ni/Ni²⁺, Mo/Mo²⁺, Sn/Sn²⁺, Pb/Pb²⁺, H/H⁺, Cu/Cu²⁺, Hg/Hg²⁺, Pd/Pd²⁺, Ag/Ag⁺, Pt/Pt²⁺, Au/Au³⁺

Ред на относителна активност на някои аниони и съответните им метали

S²⁻/S, 2I⁻/I, 2Br⁻/Br, 2Cl⁻/Cl, 4OH⁻/O₂+2H₂O, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, 2F⁻/F₂...

Подготвили: Лилия Златева Величкова
 Ганка Ненова Робова

СТОЙНОСТИ НА ЕЛЕКТРОПРИТЕЧНОСТТА НА НЕКОИ ЕЛЕМЕНТИ

F 4.0 350 307 283
 O 4.0 350 307 283
 N 4.0 350 307 283
 C 4.0 350 307 283
 S 4.0 350 307 283
 J 4.0 350 307 283
 H 4.0 350 307 283
 Cu 4.0 350 307 283
 Zn 4.0 350 307 283
 Fe 4.0 350 307 283
 Al 4.0 350 307 283
 Mg 4.0 350 307 283
 Na 4.0 350 307 283
 Ca 4.0 350 307 283
 Ba 4.0 350 307 283

Качествени реакции за откриване на йони

		I група катиони			II група катиони				III група катиони			
	H ⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Sn ²⁺	Hg ²⁺	Bi ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺		
OH ⁻		бяла, раз- лага се до Ag ₂ O 1,5,6,7	бяла 2,3,7,9	небесно- синя 1,2,5,6,7	бяла, пих- тисеста 2,5,6	HgO- жълта 5,6	бяла 5	бяла, пих- тисеста 2,3,5	ръждиво- кафява 2,5	бледозе- лена окис- лява се до Fe(OH) ₃		
F ⁻			бяла	бяла M,X		бяла X	бяла	бяла	жълта M	бледо- синя M		
Cl ⁻		бяла, по- тъмнява на светло 1	бяла M,4,8		X		X					
Br ⁻		бледо- жълта 1	бяла M,8		X	бяла M	X					
I ⁻		светло жълта	ярко жълта 4,8		бяла M	оранжесиво- червена 4	тъмно- кафява M,X					
NO ₃ ⁻					X							
S ²⁻	H ₂ S-газ с мирис на развалени яйца	черна 9	черна 5,9	черна 9	кафява	черна 9	тъмно- кафява 9	X	черна	черна 5,6		
SO ₄ ²⁻		светло жълта M	бяла				X					
CO ₃ ²⁻	CO ₂ , шумяща проба	бледо- жълта 1,5,6	бяла 5,6	синьо- зелена X	X	жълта X	бяла X	X	X	бяла 6		
PO ₄ ³⁻		жълта 5,6	бяла 5,6	бледо- синя 5,6	бяла 5,6	бяла 5,6	бяла 5,6	бяла 5,6	бледо- жълта 5,6	бледо- зелена 5,6		
CrO ₄ ²⁻	жълт разтвор	червена 5,6	жълта 5,6	червено- кафява 5	жълта 5	червена 5	жълта M	жълта M	жълта M	бледо- зелена		
CN ⁻	HCN - газ с миризма на горчивия бадеми	бяла 4	бяла 5,6	жълто- зелена			X	X	X	червено- кафява 4,5		
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻		жълта	кафява 5,6	жълта		жълта 5,6			кафява 5,6	синя		
[Fe(CN) ₆] ³⁻		бяла	жълта 5,6	кафява 5	бяла	бяла		бяла M	синя	бяла		
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH - с мирис на оцет							M				



не образува утайка



малко разтворимо вещество



хидролизира



образува утайка

Утайката се разтваря в:

Качествени реакции за откриване на йони

III група катиони			IV група катиони			V група катиони				
Ni^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	NH_4^{+}	K^{+}	Li^{+}
бледо зелена 1,5,6	бела, пихтиеста 1,2,3,4,5,6,7	светлорозова, окислява се до MnO_2 5,6,7	бела M,5,6,7,8			бела 5,6,7		NH_4 с характерна миризма		бела M
светло жълта M,5,6	бела M	бледо розова M	бела	бела	бела M,5	бела				бела
черна 5,9	бела 5,6	телесно розова 5,6,7	X	X	X	X				
			бела M	бела	бела					
зелена 4,5,6	бела 5,6,7	бела 5,6,7	бела 5,6,7	бела 5,6,7	бела 5,6,7	бела 5,6,7				бела 5,6,7
бледо зелена 4,5,6	бела 5,6	бела 5,6	бела 5,6	бела 5,6	бела 5,6	бела 5,6				
жълто-зелена 5,6	жълта			жълта 5,6	жълта 5,6					
бледо зелена 5,6	бела 1,3,4,5,6	бледо-жълта 4,5								
	жълта 5,6									
бледо зелена 5	бела				жълта M					

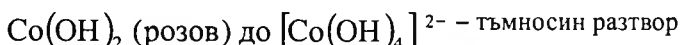
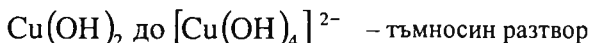
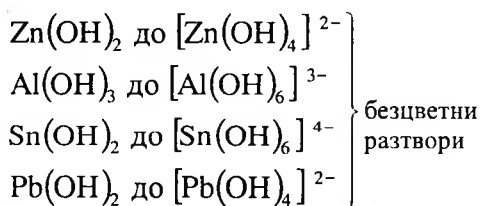
1. Амониак; 2. Концентриран разтвор на алкална основа; 3. Разреден разтвор на алкална основа; 4. Излишък от утайката; 5. Концентрирани силни киселини; 6. Разредени силни киселини 7. Оцетна киселина; 8. Гореща вода; 9. Концентрирана HNO_3 или царска вода - 3 части концентрирана HCl и 1 част концентрирана HNO_3

ЗА ОТКРИВАНЕТО НА ВЕЩЕСТВА Е ПОЛЕЗНО ДА ЗНАЕТЕ:

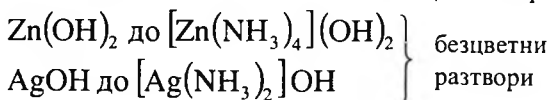
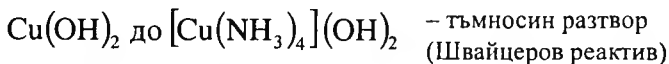
Откриване на ХЕ или на негово съединение чрез оцветяване на пламъка			Оцветяване на индикаторите в различна среда						
Na	жълто		H ₃ BO ₃	зелено		индикатор	среда		
K	виолетово		Pb, Sn	бледо синьо			кисела	неутрална	основна
Ca	керемидено червено		Cu	зелено		лакмус			
Li	карминено червено		Mg	бяло		фенолфта- лейн	безцветен 	безцветен 	малиново- червен 
Sr	карминено червено		Cs	синьо					
Ba	жълто зелено		Rb	червено виолетово		метилоранж		оранжев 	жълт 

Разтварят се във вода: всички нитрати, хидрогенкарбонати, ацетати, всички натриеви, калиеви и амониеви соли. В гореща вода се разтварят $PbCl_2$ и PbI_2 . При охлаждане на разтвора на PbI_2 се получава "златен дъжд".

Разтварят се в излишък от NaOH следните хидроксиди:



Разтварят се в NH_3 :



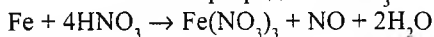
Чувствителна реакция за доказване на Fe^{3+} е с KCNS (роданид) – получава се $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, който е разтвор с кървавочервен цвят

Доказване на NO_3^- става като към разтвор на съответната сол се прибави $\text{K}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ и медни стружки. Отделянето на червенокафяв газ NO е доказателство, че солта е нитрат.

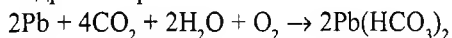
От концентрирана HNO_3 и концентрирана H_2SO_4 се пасивират Fe, Al, Cr, Co, Ni. Оловото се пасивира от HCl и р. H_2SO_4 киселини – образува неразтворими PbCl_2 и PbSO_4 .

CuS е неразтворим в разредени киселини. Реагира с концентрирана HNO_3 :
 $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

От силно разредена HNO_3 желязото образува $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:



Оловото реагира с разтворения във водата CO_2 и образува добре разтворим оловен хидрогенкарбонат:



Доказване на газове:

- Cl_2 – жълтозелен, остра миризма, има избелващо действие
- NO_2 , Cl_2O , Br_2 (пари) – червенокафяви, остра миризма
- I_2 (пари) – виолетови, остра миризма
- O_2 – поддържа горенето, разпалва тлееща треска
- H_2 – гори, запалва се с пукот
- NH_3 – остра характерна миризма, променя цвета на навлажнена лакмусова хартия в син.
- H_2S – неприятна миризма на развалени яйца, променя цвета на навлажнена лакмусова хартия в червен
- HCl , HBr , HI – остра дразнеща миризма, променят цвета на навлажнена лакмусова хартия в червен
- CO_2 – с бистра варна вода $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ образува бяла утайка от CaCO_3 . Не гори и не поддържа горенето, променя цвета на навлажнена лакмусова хартия в червен.
- SO_2 – остра специфична миризма, има избелващо действие, променя цвета на навлажнена лакмусова хартия в червен.

Тривиални названия на някои вещества:

- | | | |
|---|---|---|
| • NaCl – готварска сол | • $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – английска сол | • FeCO_3 – сидерит |
| • NaOH – сода каустик, сода за сапун | • MgCO_3 , CaCO_3 – доломит | • FeS_2 – пирит |
| • NaHCO_3 – сода за пиене, сода за хляб | • CaO – негасена вар | • $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – ръжда |
| • NH_4HCO_3 – амонячна сода, сода за сладки | • $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гасена вар, бистра варна вода (воден разтвор) | • PH_3 – фосфин |
| • Na_2CO_3 – калцинирана сода | • CaCO_3 – варовик, мрамор, креда и др. | • C – кокс, въглища, активен въглен, диамант, фулерени |
| • $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сол | • $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс | • Al_2O_3 – рубин, сапфир, шмиргел |
| • NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 – селитри | • NH_4Cl – нишадър | • SiO_2 – пясък, кварц |
| • KClO_3 – бертолетова сол | • AgNO_3 – адски камък | • Pb_3O_4 – минниум, оранжева боя |
| • K_2CO_3 – поташ | • $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – син камък | • PbS – галенит |
| • $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жълта кръвна сол | • $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – зелен камък | • ZnO – цинквейс, бяла боя |
| • $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – червена кръвна сол | • $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – обикновена бръснарска стипца | • ZnS – сфалерит |
| | • Fe_2O_3 – хематит | • ZnCO_3 – литопон, бяла боя |
| | • Fe_3O_4 – магнетит | • MnO_2 – пиролюзит |
| | | • $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 – медна патина |
| | | • CuFeS_2 – халкопирит |

Литература

1. *Близнаков, Г. и др. Химия за 7 клас. С., "Просвета", 2003.*
2. *Близнаков, Г. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., "Анубис", 2002.*
3. *Близнаков, Г. и др. Химия и опазване на околната среда за 10 клас. С., "Анубис", 2002.*
4. *Близнаков, Г. и др. Химия и опазване на околната среда за 11 клас. С., "Просвета", 2002.*
5. *Боянова, Л. и др. Химия за 8 клас. С., "Просвета", 2003.*
6. *Величкова, Л., Робова, Г. Помагало по химия VII-XII клас. В. Търново, "Абагар", 2004.*
7. *Кирилов, М. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., "Булвест 2000", 2002.*
8. *Киркова, Е., Обща химия. С., "Св. Кл. Охридски", 1988.*
9. *Киркова, Е., Химия на елементите и техните съединения. С., "Jusautor", 1990.*
10. *Колектив от катедра "Химия и биология" при Медицински университет – София. Учебник по химия за кандидат-студенти по медицина, стоматология и фармация. С., "Регалия-6", 2004.*
11. *Лазаров, Д. Неорганична химия. С., "Св. Кл. Охридски", 1993.*
12. *Лазаров, Д., Петров, Г. Химия за зрелостници и кандидат-студенти. С., "Просвета", 2003.*
13. *Манев, Ст. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., "Просвета", 2002.*
14. *Манев, Ст. и др. Химия и опазване на околната среда за 10 клас. С., "Просвета", 2002.*
15. *Нанов, В. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас, С., "Рива&Прозорец&Просвета", 2001.*
16. *Нейков, Г. и др. Химия за 7 клас. С., "Булвест 2000", 2004.*
17. *Нейков, Г. и др. Химия и опазване на околната среда за 10 клас. С., "Булвест 2000", 2002.*
18. *Нейков, Г. и др. Химия и опазване на околната среда за 11 клас. С., "Булвест 2000", 2002.*
19. *Павлова, М. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., "Педагог 6", 2002.*
20. *Пенчев, Ал. и др. Химия и опазване на околната среда за 9 клас. С., "Лодос", 2001.*
21. *Робова, Г., Величкова, Л., Цветанов, Ст., Въпроси и задачи по химия за зрелостници и кандидат-студенти. В. Търново, "Абагар", 1998.*
22. *Робова, Г., Величкова, Л. Теми по органична химия за ученици и кандидат-студенти. В. Търново, "Абагар", 2004.*

Ганка Робова Лилия Величкова

ТЕМИ ПО НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

за ученици и кандидат-студенти по медицина, стоматология, фармация и химия

Редактор *Иван Петров*

Компютърен дизайн на корицата *Борислав Ангелов*

Коректор *Златина Бончева*

Формат 70/100/16

Печатни коли 11

Печат "Абагар" АД, Велико Търново
Издателство "Абагар", Велико Търново
бул. "Никола Габровски" 98

Главен редактор 062/64-78-14

Редактори 062/4-26-86

Организатор продажби 062/4-27-79

e-mail: abagar@dir.bg