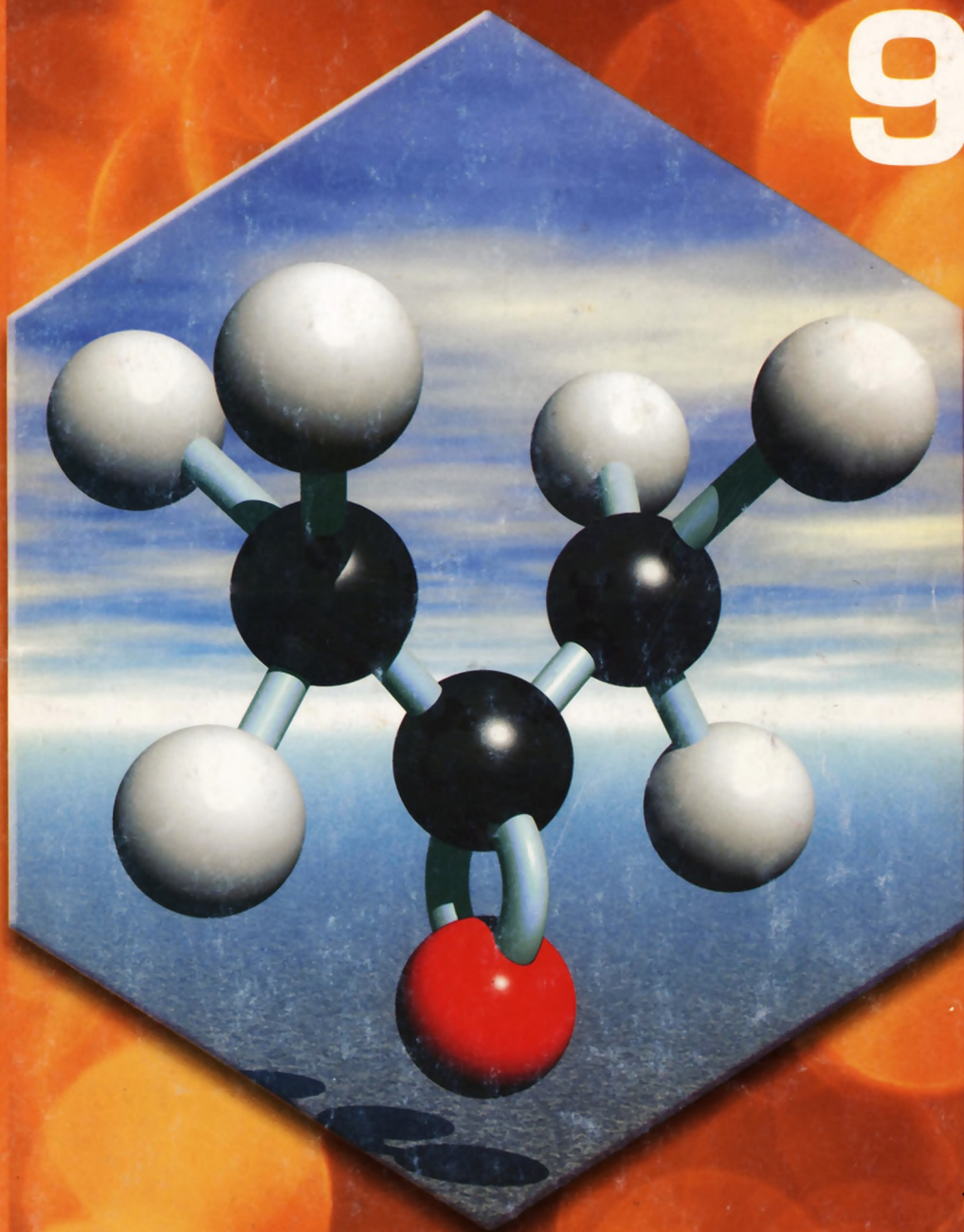


ХИМИЯ

и опазване на околната среда

профилирана подготовка

9 клас



БУЛВЕСТ 2000

Марко Кирилов Георгиев Георги Димитров Нейков Стефан Йорданов Караиванов
Свобода Танева Бенева Здравка Стоянова Коларова
Лилия Димчова Овчарова Маргарита Георгиева Йотова

ХИМИЯ

и опазване на околната среда

Учебник за 9. клас
профилирана подготовка

Булвест 2000
София, 2004

Настоящото издание се явява допълнение и разширение на основния учебник по химия за 9. клас – задължителна подготовка. То е предназначено за учениците от специализираните паралелки по природни науки в общообразователните училища. Допълненията включват нов материал към съответни уроци (теми) в основния учебник. Те дават не само допълнителни, но и по-задълбочени знания по тези теми. Така се постъпва, когато в основния учебник са дадени малко, но на достатъчно ниво начални знания, което позволява да се продължи по-нататък по естествен логичен начин и темата да изглежда единна, а не хетерогенна.

Наред с това в настоящето издание са включени уроци, развити изцяло наново, тъй като в основния учебник са дадени малко знания и не позволява да се продължи на по-високо равнище. Има и съвсем нови уроци, незастъпени в основния учебник. Те са развити изцяло в по-разширен вид и на по-високо равнище, в съответствие с държавните образователни изисквания на МОН за специализирани паралелки.

Необходимо е да се подчертае, че макар и пособието да е предназначено за ученици с повишен интерес към природонаучните предмети, винаги се е имало предвид възрастовите възможности на учениците, за да не се прекалява с обема и нивото на допълнителните и новите знания.

Следва да се отбележи също, че всички уроци, по които няма допълнения в това издание, са задължителни за обучението на учениците от специализираните паралелки. Счита се, че съответните уроци от първото равнище дават необходимия минимум знания на съвременно ниво и не се нуждаят от допълнения за това обучение.

Драги ученици,

Вие сте избрали химията като научна област за разширяване на вашите знания с оглед на бъдещата ви професионална подготовка и реализация. Трябва ясно да осъзнаете, че постиженията на химията са огромни и като мащаби, и като абсолютна необходимост за съвременния човек и човешкото общество. Където и да се обърнем, ние се сблъскваме с достиженията на химията. Най-обикновената чаша, която използваме, независимо дали е от стъкло, керамика или пластмаса, в нея е „вложена“ химия. С химията са свързани всички предмети и продукти, които се използват в бита и техниката. На нея дължим синтетичните влакна, вложени в съвременните тъкани и облекла; пластмасите, от които се правят най-различни изделия; синтетичните каучуци; постиженията на металургията; на мощната фармацевтична индустрия, без която е невъзможно съвременното лечение в медицината, както и нови материали, вложени в най-съвременни машини и съоръжения, в информационни технологии, в космическата техника и т.н.

Ето защо, драги ученици, трябва да се гордееете, че сте избрали химията за свой любим предмет и ясно да осъзнавате, че не тя, а неразумно действащият човек е виновник за негативните последици за околната среда. Тази среда, в която живеем, и която сме длъжни да оставим максимално запазена за бъдещите поколения.

От авторите

Използвани знаци



пример в текста



въпрос към ученика



допълнителна информация



опит на учителя



опит у дома

Интернационални предупредителни знаци за опасни вещества



E експлозив, експлозивно вещество



O силен окислител, пожароопасно вещество



T+ силно отровно вещество
T отровно вещество



X_n силно дразнещо вещество
X_i дразнещо вещество



F+ лесно горливо и силно пожароопасно вещество
F горливо и пожароопасно вещество



C корозионно действащо вещество



N увреждащо околната среда вещество

СЪДЪРЖАНИЕ

СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВОТО

СТРОЕЖ НА АТОМА

Атомно ядро. Радиоактивност	10
Строеж на електронната обвивка на атома	16
Разпределение на електроните по състояния при многоелектронни атоми.	25
Количествени характеристики на атома	30
Свойства на химичните елементи и периодичната система	37
Определяне на електронната структура на атомите и свойствата на химичните елементи чрез периодичната система (упражнение)	42

ХИМИЧНА ВРЪЗКА

Ковалентна химична връзка	45
Характеристики на ковалентната химична връзка.	53
Хибридизация на атомни орбитали	58
Йонна химична връзка	65

АГРЕГАТНИ СЪСТОЯНИЯ НА ВЕЩЕСТВАТА

Строеж на твърдите вещества. Зонна структура	67
--	----

ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ ОТ ЧЕТВЪРТА

И ПЕТА ГЛАВНИ ГРУПИ НА ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Пета главна група	72
Четвърта главна група	80
Логически задачи върху съединения на химичните елементи от VA и IVA групи	86

ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ. ОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Пространствен строеж на органичните съединения	88
Електронен строеж на органичните съединения	93

ВЪГЛЕВОДОРОДИ

Метан	97
Алкани	98
Етен (етилен)	100
Алкени	103
Алкини	106
Ароматни въглеводороди. Бензен	108
Алкилбензени	109
Химични реакции реакции при вторична преработка на нефт	113
Логически задачи върху въглеводороди (упражнение)	114

АЛКОХОЛИ И ФЕНОЛИ

Алкохоли	116
Алканполиоли. Гликол. Глицерол	119
Фенол	121

АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

Алдехиди	124
Кетони	129
Логически и експериментални задачи върху алдехиди и кетони	132

КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Алканови и алкенови киселини	135
Ароматни киселини. Бензоена киселина	139
Хидрокарбоксилни киселини. Салицилова киселина	140
Експериментални и логически задачи върху карбоксилни киселини	143

СИНТЕТИЧНИ МИЕЩИ ВЕЩЕСТВА

Синтетични миешки вещества	146
----------------------------------	-----

ВЪГЛЕХИДРАТИ

Монозахариди	148
Дизахариди	153
Полизахариди	154

АЗОТСЪДЪРЖАЩИ ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Амини.	157
Масни амини	157
Ароматни амини. Анилин	158
Аминокиселини (аминокиселини)	161
Белтъчни вещества	163

ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Глобални ефекти от замърсяването с химични вещества	168
---	-----

Тестове	176
---------------	-----

Приложения	193
------------------	-----

Приложение 1. Основни правила за безопасна работа на учениците в кабинета по химия и химическата лаборатория	193
---	-----

Приложение 2. Основни правила за оказване на първа помощ на пострадали в кабинета по химия	194
---	-----

Приложение 3. Важни таблични данни	195
--	-----

Приложение 4. Лабораторни прибори	198
---	-----

СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВОТО

Въпросът за строежа на веществото е вълнувал философите още от дълбока древност.

Най-ярки изразители на идеята за прекъснатия (атомния) строеж на веществата са древногръцките философи Демокрит и Левкип (IV–V в. пр.н.е.).

Според тях веществата са изградени от малки, неделими и неунищожими частици, наречени „атоми“.

Атом на гръцки език означава неделим.

През епохата на Средновековието идеята за атомния строеж на веществата потъва в забрава.

Този период в развитието на химията е наречен алхимичен и се характеризира с търсенето от алхимиците на „философски камък“ и превръщането на някои метали (олово и живак) в злато.

Идеята за атомния строеж на веществата е възродена едва в края на XVIII и началото на XIX век.

Идеята за атомния строеж на веществата е възродена едва в края на XVIII и началото на XIX век. Развитието на химията през този период се характеризира с въвеждане на точни количествени методи за изследване на веществата. Открити са законите за: запазване масата на веществата при химичните реакции; кратните отношения; постоянния състав на веществата; обемните отношения и др. И тъкмо необходимостта да бъдат обяснени тези закони, довежда английския химик Джон Далтон (1766–1844) до създаване на атомната хипотеза, превърнала се след това в теория.



Английският химик Дж. Далтон (1766–1844) възражда идеята за атомния строеж на веществата. Той публикува основните положения на своята теория през 1808 г. в книгата си „Нова система на химичната философия“.

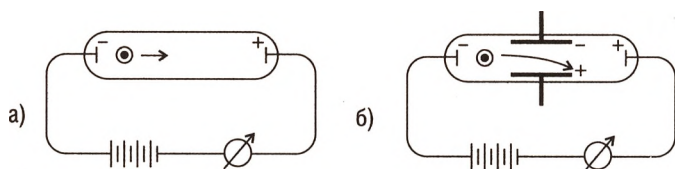
Понятието молекула е въведено от италианския химик А. Авогадро през 1811 г. Според него молекулите са изградени от атоми: молекулите на простите вещества – от еднакви атоми, а на сложните вещества (химичните съединения) – от различни атоми.

Основните положения на класическата атомно-молекулна теория са приети на конгреса на природоизпитателите през 1860 г. в гр. Карлсруе, Германия.

Развитието на науката в края на XIX и началото на XX век довежда до разкриване сложния строеж на атома. Това позволи да се разкрие и природата на химичната връзка между атомите в различни вещества, както и да се обясни техния макро-строеж в различните агрегатни състояния.

До края на XIX век учените смятат, че атомите са неделими и водородният атом е най-малката частица.

Някои открития показват, че атомите са сложни. В края на XIX век английският физик Дж. Томсон изучава преминаването на електричен ток с високо напрежение през разреждени газове (фиг. 1) и показва, че от отрицателния полюс (катода) се отделят частици, имащи един отрицателен заряд и маса $1/1836$ от масата на водородния атом. Тези частици са наречени **електрони**.



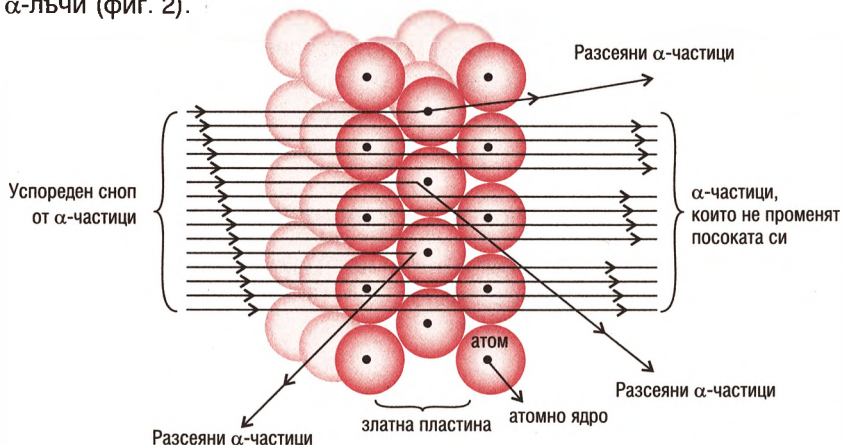
Фиг. 1. Схема, показваща: а) преминаването на електричен ток през разреждени газове; б) отклоняване на електрон в електрично поле

През 1896 г. френският учен А. Бекерел открива явлението радиоактивност. При изследване на радиоактивното лъчение е било показано, че в електрично и магнитно поле то се разделя на три вида лъчи, наречени α , β и γ .

Алфа (α) лъчите са частици с относителна маса 4 и два положителни заряда. Бета (β) лъчите са поток от електрони, а гама (γ) лъчите са електромагнитни трептения с висока честота и енергия.

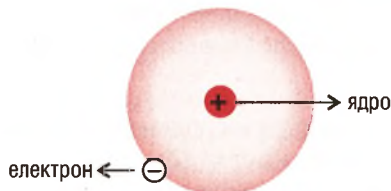
Именно тези открития доказват, че атомите са сложни частици.

Английският физик Е. Ръдърфорд през 1913 г. предлага планетарен модел за строежа на атома. До този модел той достига като анализира резултатите от знаменития си опит с α -лъчи (фиг. 2).



Фиг. 2. При преминаване на α -частици през тънка метална пластина само малка част от тях се отклоняват

В резултат на своите опити Ръдърфорд прави заключение, че атомът се състои от **ядро с положителен заряд** и размери много по-малки от размерите на целия атом, и **електронна обвивка** (фиг. 3). Броят на електроните в електронната обвивка на атома е равен на броя на положителните заряди в ядрото. Затова атомът като цяло е електроненутрален.



Фиг. 3. Планетарен модел на водородния атом

Планетарният модел на атома на Ръдърфорд има някои недостатъци. Рационалното в него е това, че атомът може да се разглежда като състоящ се от **атомно ядро** и **електронна обвивка**.

АТОМНО ЯДРО. РАДИОАКТИВНОСТ

Размерите на атомните ядра са много малки – от порядъка на 10^{-14} – 10^{-15} m. В сравнение с размерите на атомите (10^{-9} – 10^{-10} m) тези размери са сто хиляди пъти по-малки.

В атомното ядро се съдържа почти цялата маса на атома (около 99,90%).

Градивни частици на атомното ядро

Опитно е доказано (Мозли, Чадвиг), че атомното ядро е изградено от два вида частици – **протони** и **неутрони**.

Протоните са частици с един положителен заряд и маса, приблизително равна на една атомна единица за маса (по-точно 1,0078). Протонът се означава с:



Зарядът на протона в абсолютни единици е $1,6 \cdot 10^{-19}$ кулона. Този заряд е приет за единица. Затова протонът има един положителен заряд.

Неутроните са частици без заряд и с относителна маса, приблизително равна на единица (точно 1,0086). Неутронът се означава с:



Протоните и неутроните се наричат общо **нуклони**.

В атомното ядро нуклоните (протоните и неутроните) са свързани с **ядрени сили**. Тези сили действат на разстояние около 10^{-14} – 10^{-15} метра, т.е. в границите на атомните ядра.

Ядрените сили са много по-големи в сравнение с останалите видове сили. Например при свързване на два протона и два неутрона в ядрото на хелия се отделя енергия равна на 28,3 MeV (милиона електронволта). При образуване на една молекула вода от водород и кислород, отделената енергия е 2,97 eV (електронволта). Един електронволт е равен на $1,6 \cdot 10^{-19}$ J.



Сравнете енергията на свързване на нуклоните в хелиевото ядро с енергията за образуване на водната молекула и определете колко пъти е по-голяма енергията за свързване на протоните и неутроните в хелиевото ядро с тази при образуване на водна молекула!

Броят на протоните в атомното ядро на даден атом е равен на поредния номер на химичния елемент в периодичната система (**Z**).

Броят на неутроните в ядрото се нарича неутронно число (**N**).

Сумата от броя на протоните и броя на неутроните в атомното ядро се нарича **масово число (A)**.

$$A = Z + N$$

Ядрата на химичните елементи се означават така:



където **E** е химичният знак на елемента.

Ядрото на въглерода, азота, кислорода, флуора и натрия се означава така:



като числото горе означава масовото число на атома, а числото долу – броя на протоните.

Основните характеристики на частиците, изграждащи атома, са представени в табл. 1.

Табл. 1. ОСНОВНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ГРАДИВНИТЕ ЧАСТИЦИ НА АТОМА

Елементарна частица	Символ	Относителен заряд	Относителна маса	Абсолютна маса, kg	Абсолютен заряд, кулони
протон	${}_1^1\text{p}$	+1	1,00784	$1,670 \cdot 10^{-27}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
неутрон	${}_0^1\text{n}$	0	1.00868	$1,678 \cdot 10^{-27}$	0
електрон	e^-	-1	0,00055	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$

Изотопи и изобари

Изотопите са атоми с еднакъв брой протони в атомните ядра, но с различни масови числа.

Химичният елемент водород има три изотопа:



Най-голяма разлика има между изотопите на водорода, затова за тях са въведени различни означения. Причината за тази разлика се дължи на значителната разлика в относителните атомни маси и наличието на неутрони в ядрото при деутерия и трития.

В таблица 2 са дадени някои физични константи за обикновената вода H_2O и за тежката вода (D_2O).

Табл. 2. НЯКОИ ФИЗИЧНИ КОНСТАНТИ НА H_2O И D_2O

Величина	H_2O	D_2O
T_3 °C	0,00	3,80
T_K °C	100,00	101,40
ρ g/cm ³	1,00	1,10
% съдържание в природата	99,98	0,02

Радиоактивност

Явлението радиоактивност е открито от френския физик А. Бекерел през 1896 г., който при изследване на уранови соли открива невидимо лъчение, променящо фотографската плака.

Изследвайки това явление, съпрузите Мария и Пиер Кюри откриват и други елементи – радий (**Ra**) и полоний (**Po**), които подобно на урана отделят невидими лъчи. Тези лъчи са наречени радиоактивни, а елементите, които ги отделят, **радиоактивни елементи**.



Мария Склодовска Кюри (1867–1934). Велик учен, откривател на радиоактивните елементи радий и полоний, за което получава Нобелова премия. Втора Нобелова премия тя получава през 1915 г. за изследванията си върху радиоактивността.

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

Ако в подходящ оловен съд се постави радиоактивно вещество (например уран) и радиоактивните лъчи се пропуснат през електрично или магнитно поле, те се разделят на три вида, наречени съответно алфа (α), бета – (β) и гама – (γ) лъчи (фиг. 4).

Алфа лъчите (α) са частици с относителна маса 4, имат два положителни заряда и се движат със скорост около 16 000 km/s. Те са хелиеви ядра (${}^4_2\text{He}$), затова, освен α -лъчи, се използва и терминът **α -частици**.

Бета лъчите (β) са електрони, които се движат със скорост близка до тази на светлината ($\beta \approx e^-$).

Гама лъчите (γ) са електромагнитни трептения с голяма честота (ν), съответно малка дължина на вълната (λ) и висока енергия.

Радиоактивните елементи, които се срещат в природата, се наричат **естествени радиоактивни елементи**. Такива са например уран (**U**), торий (**Th**), полоний (**Po**) и др. На тези елементи се дължи естествената радиоактивност.

Естествените радиоактивни елементи образуват три реда – на урана, тория и актиния. На фиг. 5 са показани само някои радиоактивни елементи от урановия ред.

При радиоактивното излъчване се извършва промяна в ядрата на атома. В резултат атомите на един елемент се превръщат в атоми на друг елемент.

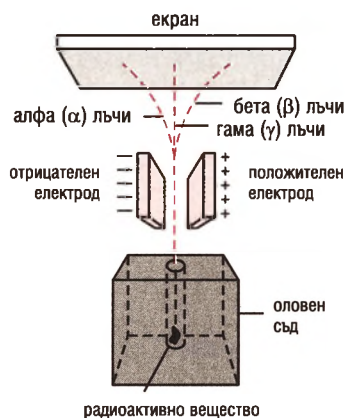
Например радиоактивният елемент радий (**Ra**) отделя една α -частица (едно хелиево ядро ${}^4_2\text{He}$) и се превръща в радон. Този процес се означава така:



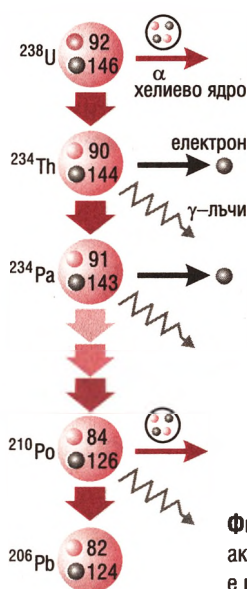
Радият има 88 протона и масово число 226. Сумата от масовите числа на ${}^4_2\text{He}$ и ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ е 226 и сумата от броя на протоните е 88.

Сумата от масовите числа, както и сумата от броя на протоните в ядрата на продуктите трябва да бъде равна на масовото число съответно на броя на протоните в изходното ядро.

Радиоактивността не зависи нито от вида на химичното съединение, в което се намира радиоактивният елемент, нито от външните условия.



Фиг. 4. Схема на отклонението на α , β и γ -лъчите в електрично поле. Алфа-лъчите са поток от хелиеви ядра – ${}^4_2\text{He}$; бета-лъчите са поток от електрони, гама-лъчите са електромагнитни трептения с висока честота и енергия



Фиг. 5. Природни α , β и γ -радиоактивни елементи. Оловото (**Pb**) не е радиоактивен елемент

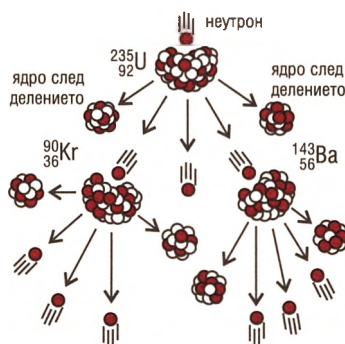
Ядрени реакции са реакции (процесите), при които се променят ядрата на химичните елементи при облъчването им с определен вид частици, например електрони, протони, неутрони или хелиеви ядра, в резултат на което те се превръщат в ядра на други елементи.

За пръв път при лабораторни условия ядрена реакция е осъществена от Ръдърфорд (1913 г.). Той облъчва азот с хелиеви ядра (α -лъчи), в резултат на което се получава кислородно ядро и един протон:



Ядрените реакции на деление на ядрата на **U** или **Po** (фиг. 5) при облъчването им с бавни неутрони е в основата на съвременната ядрена енергетика.

При облъчване на изотопа на урана ${}^{235}_{92}\text{U}$ с бавни неутрони протича верижна ядрена реакция на деление (фиг. 6).



Фиг. 6. При облъчване на U^{235} с бавни неутрони протича верижна ядрена реакция

В резултат на тази реакция ядрата на урана се делят на ядра на бария и криптона и се отделят три неутрона. Тези неутрони участват в нови ядрени реакции и затова процесът протича верижно (фиг. 6).

Изкуствената радиоактивност е открита от Фредерик и Ирен Жолио-Кюри. При някои ядрени реакции се образуват изотопи с неустойчиви ядра, които подобно на естествените радиоактивни елементи претърпяват радиоактивно разпадане.



Например изкуствен радиоактивен фосфор се получава при облъчване на ${}^{31}_{15}\text{P}$ с ядра на деутерий (${}^2_1\text{D}$): ${}^{31}_{15}\text{P} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P} + {}^1_1\text{H}$.

Полученият изкуствен изотоп на фосфора (${}^{32}_{15}\text{P}$) е радиоактивен. Той отделя един електрон от ядрото и се превръща в стабилен изотоп на сярата: ${}^{32}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + \text{e}^-$

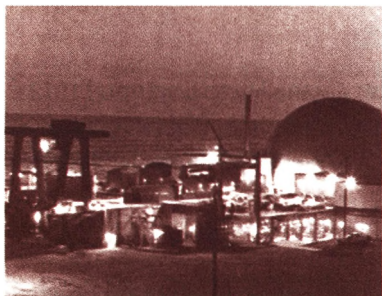
Един неутрон се превръща в протон и ядрото „изхвърля“ електрон: ${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{p} + \text{e}^-$

Досега са получени над 900 различни радиоактивни изотопа на повечето от химичните елементи.

Радиоактивните изотопи намират приложение в биологията, химията, геологията, техниката и медицината.

В ядрените реактори на атомните електроцентрали енергията на контролируемото деление на ядрата на урана се превръща в електрическа енергия (фиг. 7).

При взривяване на атомна бомба протича неконтролируема ядрена реакция. За кратко време (от порядъка на части от секундата) се отделя огромно количество енергия (фиг. 8).



Фиг. 7. Атомна електроцентрала



Фиг. 8. Ядрен взрив

Пораженията от ядреното оръжие са огромни, затова то спада към оръжията за масово поразяване. Неговото използване е във висша степен нехуманно дело.

Радиоактивното лъчение предизвиква значителни промени във веществата. Това се обяснява с голямата енергия на това лъчение. Под действие на радиоактивно лъчение кислородът (O_2) се превръща в озон (O_3), водородът в атомен, водата се разлага на водород и кислород. Молекулите на живите клетки под действие на γ -лъчи, а така също и от потоците от заредени частици (хелиеви ядра (α -лъчи), електрони (β -лъчи) и др.) търпят промени, в резултат на които се нарушава дейността на клетките, отразяващи се на тяхната жизненост и върху наследствените особености на организмите.

Затова при работа с радиоактивни вещества трябва да се спазват съответните мерки за защита. Местата, където се работи или се съхраняват радиоактивни вещества, се означават със знака: 

Когато се работи с радиоактивни вещества, трябва да се спазват всички предписани условия.

Въпроси и задачи

1. Какво се променя при радиоактивните процеси?
2. Кои елементи са α -радиоактивни? Дайте пример и опишете какви промени настъпват с ядрата при α -радиоактивното разпадане?
3. Защо радиоактивните лъчения α , β и γ са опасни за живите организми?
4. Познавате ли знака, който показва наличието на радиоактивни елементи и лъчение?

СТРОЕЖ НА ЕЛЕКТРОННАТА ОБВИВКА НА АТОМА

Планетарният модел на Ръдърфорд не може да обясни защо атомите са стабилни частици и линейния (прекъснат) вид на атомните спектри.

Модел на Нилс Бор

За да се избегнат тези несъответствия, датският физик Нилс Бор през 1913 г. предлага друг модел за строежа на електронната обвивка на атома. Той свързва модела на Ръдърфорд с квантовата теория на Макс Планк. Според теорията на Планк енергията се квантува.

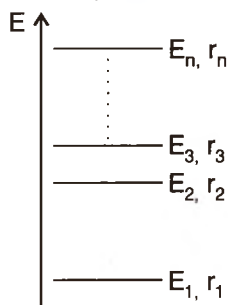
$$E = h \cdot \nu,$$

където E е енергията, h е най-малкото количество енергия, нарича се константа на Планк и е равна на $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s, а ν е честотата.

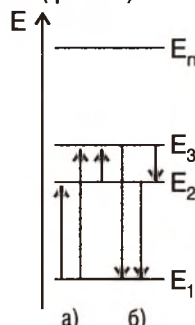
За да обясни стабилността на атомите и вида на атомните спектри, Нилс Бор формулира два постулата.

Според **първия постулат** електроните в атома се движат по определени **стационарни орбити**, на които съответстват **стационарни състояния**, имащи определена енергия.

Когато електронът се движи по стационарна орбита (намира се в стационарно състояние) той не излъчва и не поглъща енергия (фиг. 1.)



Фиг. 1. Стационарни състояния на водороден атом с енергия $E_1, E_2, \dots, E_n$ и радиус на стационарните орбити $r_1, r_2, \dots, r_n$.



Фиг. 2. Преходите от електрон от състояние с по-ниска енергия в състояние с по-висока енергия са свързани с поглъщане на енергия и спектърът се нарича *абсорбиционен* (а). При обратните преходи се отделя енергия и спектърът се нарича *спектр на излъчване* (б)

С помощта на този постулат Бор създава количествена теория за строежа на водородния атом.

Електронът в електронната обвивка на водорода, когато заема първото стационарно състояние, има енергия $E_1 = -13,6$ eV и се движи по орбита с радиус $r_1 = 0,053$ nm. Този радиус е основна величина, нарича се **първи радиус на Бор** и се означава с r_0 или a_0 .

Съгласно **втория постулат на Бор** атомът поглъща или излъчва енергия само при преход на електрон от едно на друго стационарно състояние (фиг. 2).

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

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

Тъй като енергиите на стационарните състояния са постоянни, то спектърът на водорода ще се състои от отделни спектрални линии, което се потвърждава от опита.

Теорията на Бор, както и нейното развитие, добре обясняват свойствата (спектъра) на водородния атом, но тя не може да обясни свойствата на по-сложните атоми.

Свойства на микрочастиците

Строежът на електронната обвивка и състоянието на електроните в атома се обясняват с помощта на принципите и законите на квантовата механика.

Квантовата механика е част от физиката, която изучава микрочастиците. Нейните закони се различават от тези на Нютоновата механика, които описват макротелата.

Едно от свойствата на микрочастиците (електрони, протони, неутрони и др.) е, че при различни процеси те могат да се отнасят като *частици* или *като вълни*.

За първи път хипотезата за двойствения характер на материалните обекти е била предложена от френския учен Луи де Бройл през 1926 г. При макрообектите този ефект не се наблюдава, но при микрообектите (електрони, протони, неутрони и др.) той е съществен.

През 1928 г. хипотезата за двойствения характер на микрочастиците е била опитно доказана при явленията дифракция и интерференция на електронен лъч, които са типични за вълните. Когато микрочастиците се отнасят като частици, те се характеризират с маса (m) и скорост на движение (v).

Произведението на масата по скоростта на едно тяло се нарича импулс.

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v}$$

Импулсът е векторна величина и има посока и големина.

Като вълна една микрочастица се характеризира с дължина на вълната (λ). Тя е равна на: $\lambda = \frac{c}{\nu}$, където c е скоростта на разпространение на вълната в m/s, а честотата (ν) – в s^{-1} .

Микрочастица $\nearrow$ частица (m , $\vec{v}$, или $\vec{p}$)
 $\searrow$ вълна (λ)
 (e^{-1} , $1p$, $10n...$)

Дължината на вълната (λ), която принадлежи на една частица, имаща маса m и скорост на движение v , се определя чрез формулата на Де Бройл.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p},$$

където h е константата на Планк, равна на $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s, m – масата на микрочастицата, v – нейната скорост, а p – импулсът ѝ.



Пример. Известно е, че масата на електрона е $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg. Ако електроните се движат със скорост 10^6 m/s, дължината на вълната, която им съответства, е равна на:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^6 \text{ m/s}} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

$$1 \text{ Джаул (J)} = 1 \text{ kg.m}^2/\text{s}^2$$

През 1927 г. немският физик В. Хайзенберг открива друго фундаментално свойство на микрочастиците, известно като принцип на неопределеността.

Според принципа на неопределеността, не може едновременно да се познават с абсолютна точност координатите (x , y , z) и скоростта (импулса) на микрочастиците.

От двойствения характер на електрона и от принципа за неопределеността следва, че не може да се говори за определена „орбита“ като траектория за движение на електрона около атомното ядро в атома.

Вместо „траектория“ се използва **представата за вероятността за намиране на електрона в даден обем от пространството около атомното ядро в атома.**

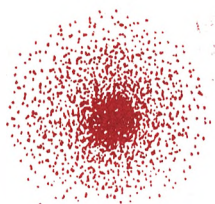


Например, ако вероятността за намиране на електрона в даден малък обем от пространството е 35%, това означава, че при многократно определяне на дадено свойство на електрона, то в 35% от случаите това свойство ще бъде наблюдавано в този обем. Вероятност нула означава, че тази част от пространството е забранена за електрона.

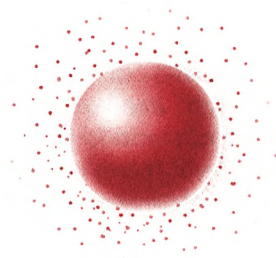
В много случаи вместо вероятност (по-точно плътност на вероятността) за намиране на електрона в дадена част от пространството се използва понятието **електронна плътност**.

Електронната плътност е по-голям в тази част от пространството, в която вероятността за намиране на електрона е по-голяма.

На фиг. 3 е показано разпределението на електронната плътност на електрона във водородния атом, когато той има най-ниска енергия.



Фиг. 3. Разпределение на електронната плътност около ядрото на водородния атом



Фиг. 4. Схема на електронен облак на водородния атом. Той е сфера, в центъра на която е атомното ядро

От фиг. 3. се вижда, че електронната плътност е разпределена неравномерно около атомното ядро. При увеличаване на разстоянието от ядрото тя бързо намалява.

Практически не е необходимо да се работи със 100% вероятност. Достатъчна е една вероятност от около 90–95% за намиране на електрона около атомното ядро.

Частта от пространството около атомното ядро, в която в 90% от случаите се намира електронът, се нарича електронен облак.

На фиг. 4. тази част от пространството е оградена с плътна линия. В действителност електронните облаци представляват обем около атомното ядро, обграден от гранична повърхност. **Затова електронните облаци имат размери, а форма, някои от тях и пространствена насоченост.**

Състояние на електрона в електронната обвивка на атома

Електронът в атома, съгласно квантовата механика, може да се намира в състояние с точно определена енергия и разпределение на електронната плътност. Квантовата механика дава математическия апарат, с помощта на който може да се определи енергията на електрона в дадено състояние и разпределението на електронната му плътност.

Състоянието на електрона в атома се характеризира с една математична функция от координатите (x, y, z) на електрона. Тази функция се отбелязва с $\psi(x, y, z)$ или само с ψ и се нарича атомна вълнова функция, или по-кратко **атомна орбитала**.

Атомните орбитали са сложни математически функции и не винаги могат да се представят нагледно.

Квадратът на вълновата функция (ψ)² определя разпределението на електронната плътност, следователно и големината, формата и насочеността на електронните облаци.

Електронните облаци могат да бъдат представяни нагледно. На фиг. 4 е показана схема на електронния облак на водорода, когато атомът му има най-ниска енергия.

Квантови числа

Всяка атомна орбитала зависи от три параметъра, наречени **квантови числа**. Те се наричат: **главно квантово число** – n , **орбитално квантово число** – ℓ и **магнитно квантово число** – m . Чрез тези три квантови числа може да се характеризира качествено орбиталното движение на електрона (движението на електрона около атомното ядро).

Главно квантово число (n)

Главното квантово число има стойност на всички цели положително числа от 1 до ∞ .

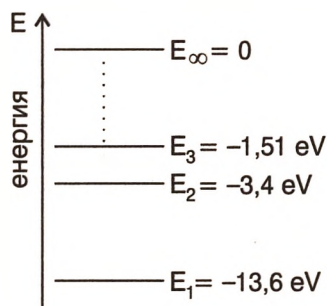
$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots \infty$$

Главното квантово число е свързано с енергията на електрона в различните състояния.

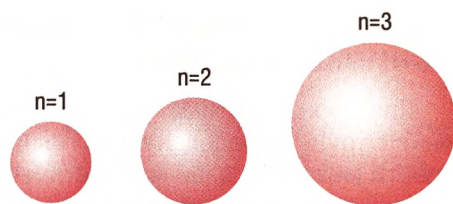
Връзката между главното квантово число (n) и енергията на състоянията (E_n) при водородния атом се дава с формулата:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ [eV]}$$

Като се замести с n във формулата за E_n , за енергията на състоянията на водородния атом се получават стойностите, дадени на (фиг. 5).



Фиг. 5.. Схема на енергетичните състояния на електрона във водородния атом



Фиг. 6. Схема, показваща увеличаването на размерите на електронните облаци при нарастване на главното квантово число (n)

От фиг. 5 се вижда, че при увеличаване на n енергията на електрона нараства.

Електрони, състоянията на които се характеризират с едно и също главно квантово число, образуват **електронен слой**.

Електронните слоеве се означават с K($n=1$), L($n=2$), M($n=3$), N($n=4$) и т. н.

Главното квантово число е свързано с размерите на електронните облаци. При увеличаване на n електронната плътност се отдалечава от ядрото и размерите на електронните облаци нарастват (фиг. 6).

Орбитално квантово число (ℓ)

Орбиталното квантово число зависи от главното квантово число. То може да има стойности нула и всички цели положителни числа до $(n-1)$.

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots (n-1)$$



Пример: $n=1, \ell = 0$; $n = 2, \ell = 0, 1$; $n = 3, \ell = 0, 1, 2$; $n = 4, \ell = 0, 1, 2, 3$.

Слоеве в атома се състоят от подслоеве. Техният брой и вид се определят от орбиталното квантово число.

Състояния, които се характеризират с определени n и ℓ , образуват **подслой**.

Подслоеве са означават със s при $\ell = 0$; p при $\ell = 1$; d при $\ell = 2$; и f при $\ell = 3$.
Броят на подслоеве в един слой е равен на главното квантово число (табл. 1).

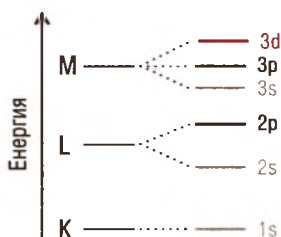
Табл. 1. Брой и вид подслоеве в **K**, **L**, **M** и **N** слоя в зависимост от стойностите на главното (n) и орбиталното (ℓ) квантово число.

Слой	n	ℓ	Подслоеве	
			вид	брой
K	1	0	1s	1
L	2	0	2s	2
		1	2p	
M	3	0	3s	3
		1	3p	
		2	3d	
N	4	0	4s	4
		1	4p	
		2	4d	
		3	4f	

Първият (K) слой има само един подслой – **1s**; **вторият (L) слой** има два подслоя – **2s** и **2p**; **третият (M) слой** има три подслоя – **3s**, **3p** и **3d**; подслоеве на **четвъртия (N) слой** са **4s**, **4p**, **4d** и **4f** и т. н. (табл. 1).

Енергията на електроните, заемащи дадени състояния за атомите след водорода, зависи и от орбиталното квантово число (ℓ). Следователно в даден слой електроните, които заемат състояния от различни подслоеве, се различават по енергия (фиг. 7).

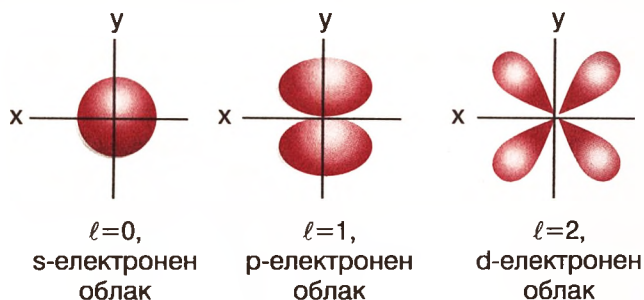
В третия (**M**) слой енергията на електроните, заемащи състоянията **3s**, **3p** и **3d**, нараства в следния ред $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ (фиг. 7).



Фиг. 7. Схема за енергетичния ред на подслоеве на K, L и M-слоя.

Орбиталното квантово число (ℓ) определя формата на електронните облаци.

s-електронните облаци ($\ell=0$) имат сферична форма и нямат пространствена насоченост; **p**-електронните облаци ($\ell=1$) имат форма на ротационна пространствена осморка. Те имат пространствена насоченост, която се определя от посоката на максималната електронна плътност. **d** и **f**-електронните облаци имат по-сложна форма. На фиг. 8 са изобразени формите на **s**-, **p**-, и на един вид **d**-електронни облаци.



Фиг. 8. Форма на s-, p- и d-електронен облак

Магнитно квантово число

Стойностите на магнитното квантово число зависят от стойностите на орбиталното квантово число (ℓ). Магнитното квантово число може да има стойности на всички цели числа от $-\ell$, нула до $+\ell$.

$$m = -\ell \dots 0 \dots +\ell$$

 Пример: $\ell = 0, m = 0$; $\ell = 1, m = -1, 0, +1$; $\ell = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$; $\ell = 3, m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$;

Стойностите на магнитното квантово число определят броя на орбиталите в даден вид подслой.

Състояния, които се характеризират с определени стойности на главното (n), орбиталното (ℓ) и магнитното (m) квантово число са състояния на една атомна електронна орбитала.

Броят на орбиталите в дадения подслой е равен на $2\ell+1$. В даден слой броят на орбиталите е равен на n^2 .



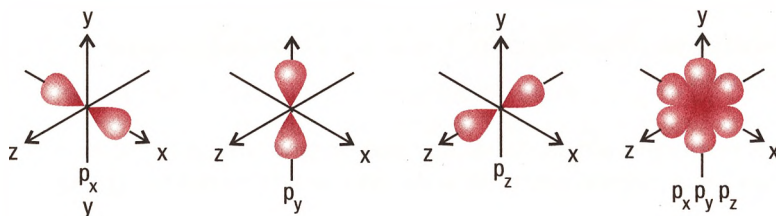
Например във всеки **s-подслой** има само една **s-орбитала**, тъй като при $\ell = 0$ магнитното квантово число има само една стойност ($m = 0$). Във всеки **p-подслой** има три орбитали, които се означават с p_x , p_y и p_z , и съответстват на трите стойности на $m = -1, 0, +1$ при $\ell = 1$. На петте стойности на $m = -2, -1, 0, +1, +2$ при $\ell = 2$ съответстват пет **d-орбитали**, а на седемте стойности на $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ съответстват седем **f-орбитали**.

Математически атомните електронни орбитали или по-кратко **атомните орбитали** са функции на пространствените координати x, y, z при определени стойности на n, ℓ , и m . Те се означават с $\psi_{n, \ell, m}(x, y, z)$. За краткост координатите x, y и z могат да не се означават. Например атомната орбитала при $n=1, \ell=0$ и $m=0$ се означава така $\psi_{1,0,0}$ или ψ_{1s} , или само **1s**. Означението $\psi_{2,0,0}$ е еквивалентно на ψ_{2s} или само **2s**.

За електронен облак, който съответства на дадена атомна орбитала, може да се говори, само ако тя е заета с един или два електрона. Следователно в този случай може да се дефинира размер, форма и пространствена насоченост на електронния облак.

Формата на електронните облаци се определя, както видяхме, от орбиталното квантово число, фиг. 8. Магнитното квантово число определя тяхната пространствена насоченост, а при някои **d**- или **f**-орбитали и тяхната форма.

На фиг. 9 е показана пространствената насоченост на p_x , p_y , и p_z електронни облаци, които са насочени по трите оси на пространствената координатна система (x, y, z) .



Фиг. 9. Пространствена насоченост на p-електронни облаци

Енергията на електроните не зависи от магнитното квантово число, когато няма външно магнитно или електрично поле.

Състояния (орбитали), които се характеризират с определени стойности на главното (n) и орбиталното (ℓ) квантово число, но се различават само по магнитното квантово число (m), имат еднакви енергии.

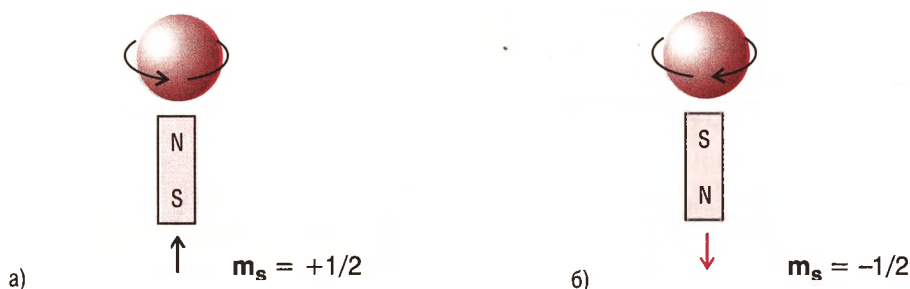
Трите квантови числа (n, ℓ и m) характеризират движението на електрона около атомното ядро (орбиталното му движение) и дават информация за енергията, размерите, насочеността и разпределението на електронната плътност в електронния облак.

Спиново квантово число – m_s

Освен с маса и заряд електронът се характеризира с още една величина, наречена **спин**.

Спинът на електрона определя собствените магнитни свойства на електрона.

Отнасянето на електроните към външно магнитно поле е представено на фиг. 10. Това взаимодействие се означава условно чрез стрелки, насочени нагоре ($\uparrow$) или надолу ($\downarrow$).



Фиг. 10. Два възможни случая на ориентация на спина на електрона: а) $\uparrow$; б) $\downarrow$

За характеризиране на това свойство на електроните е въведено **спиновото квантово число (m_s)**. То може да има само две стойности $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Схематично това се означава със стрелки $\uparrow, \downarrow$ (фиг. 10).

Чрез четирите квантови числа (**n, ℓ, m и m_s**) се характеризира състоянието на електрона в атома.

На фиг. 11 е показана връзката между квантовите числа и съответните понятия, които характеризират структурата на електронната обвивка на атома.



Фиг. 11. Връзка между квантовите числа и понятията, които се характеризират чрез тях

РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОНИТЕ ПО СЪСТОЯНИЯ ПРИ МНОГОЕЛЕКТРОННИТЕ АТОМИ

Вече знаем, че електронната обвивка на атомите се състои от отделни слоеве (K, L, M, N, ...). Всеки слой се състои от един или няколко подслоя (s, p, d, f), в които броят на орбиталите е $(2\ell + 1)$.

Разпределението на електроните по слоеве, подслоеве и орбитали се определя чрез някои основни принципи и правила.

Принцип на Паули

Този принцип гласи:

В една атомна система няма два електрона, чиито състояния да се характеризират с четири еднакви квантови числа. Или по-кратко: в една атомна система няма два електрона в еднакво състояние.

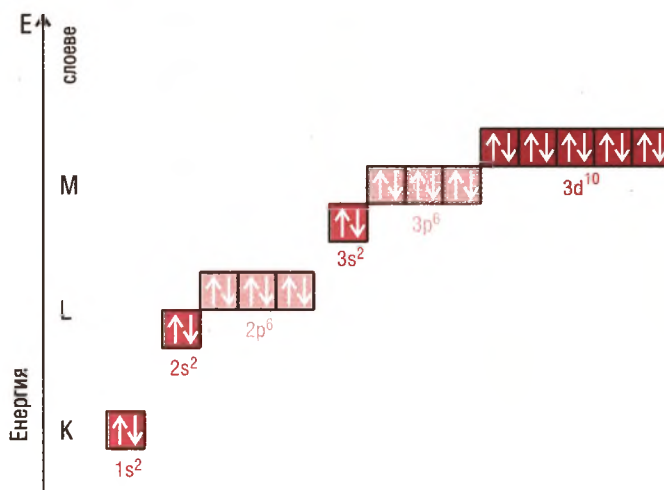
От този принцип следва, че:

1. В **едно състояние**, което се характеризира с определена стойност на n , ℓ , m и 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** ($\uparrow\downarrow$) (фиг. 12).

3. **Максималният брой електрони в даден подслой е равен на броя на орбиталите му $(2\ell + 1)$ по две – $2 \cdot (2\ell + 1)$** . 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 четиринадесет – f^{14} .

4. **Максималният брой електрони в даден слой е равен на сумата от максималния брой електрони на неговите подслоеве. Този брой е равен на $2n^2$** .



Фиг. 12. Схема, показваща броя на орбиталите и максималния брой електрони в подслоеве на K, L и M слоя. Всяка орбитала е означена с квадратче

В таблица 3 е показана връзката между квантовите числа (n , ℓ , m и m_s) и максималния брой електрони според принципа на Паули в подслое и слоеве.

Табл. 3. Максимален брой електрони в подслоеве и слоеве (K, L, M и N) според принципа на Паули.

Слой	Квантови числа					Подслой и максимален брой електрони в него	Максимален брой електрони в слоя		
	n	ℓ	m	m_s					
K	1	0	0	+1/2	-1/2	1s ²	2		
L	2	0	0	+1/2	-1/2	2s ²	8		
		1	+1	+1/2	-1/2	2p ⁶			
			0	+1/2	-1/2				
M	3	0	0	+1/2	-1/2	3s ²	18		
		1	+1	+1/2	-1/2	3p ⁶			
			0	+1/2	-1/2				
			-1	+1/2	-1/2				
		2	+2	+1/2	-1/2	3d ¹⁰			
			+1	+1/2	-1/2				
			0	+1/2	-1/2				
			-1	+1/2	-1/2				
			-2	+1/2	-1/2				
		N	4	0	0	+1/2		-1/2	4s ²
1	+1			+1/2	-1/2	4p ⁶			
	0			+1/2	-1/2				
	-1			+1/2	-1/2				
2	+2			+1/2	-1/2	4d ¹⁰			
	+1			+1/2	-1/2				
	0			+1/2	-1/2				
	-1			+1/2	-1/2				
	-2			+1/2	-1/2				
	3			+3	+1/2		-1/2	4f ¹⁴	
				+2	+1/2		-1/2		
+1				+1/2	-1/2				
0				+1/2	-1/2				
-1				+1/2	-1/2				
-2	+1/2	-1/2							
-3	+1/2	-1/2							

Ред на орбиталите по енергия при многоелектронните атоми. Електронна конфигурация на атомите

Броят на възможните състояния в един атом е много голям. Не всички състояния в даден атом са заети с електрони, защото броят на електроните в електронната му обвивка е определен от броя на протоните в атомното ядро.

При изграждане на електронната обвивка на атомите електроните заемат последователно допустимите състояния по възходящ ред на тяхната енергия. В този случай атомите имат минимум енергия и това състояние се нарича **основно състояние на атома**.

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

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

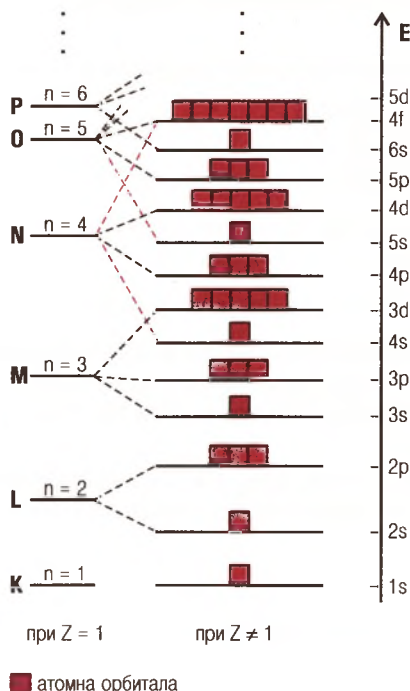
Това подреждане на състоянията в атома може да се определи и теоретично чрез **правилото на Клечковски**, което гласи:

Енергията на състоянията (орбиталите) в атомите зависи от сумата на главното и орбиталното квантово число ($n + \ell$). Състояния, които имат по-голяма сума ($n + \ell$) имат по-висока енергия. Ако сумата на две групи състояния е равна, то състоянието, което се характеризира с по-малко главно квантово число, има по-ниска енергия.



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

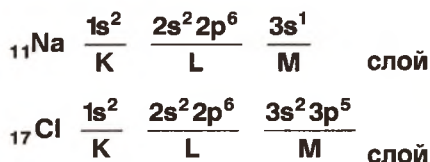
Зависимостта на енергията на атомните орбитали и техния брой във всеки подслой при $Z = 1$ и $Z \neq 1$ е дадена схематично на фиг. 13.



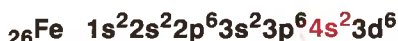
Фиг. 13. Схема, показваща реда на атомните орбитали по енергия при водорода ($Z=1$) и при многоелектронните атоми ($Z \neq 1$)

От фиг. 13 следва, че електроните първо заемат **1s**-орбиталата, след това **2s, 2p** и т. н. Състоянията на **4s**-орбиталата се заемат преди състоянията на **3d**-подслоя, тъй като $E_{4s} < E_{3d}$.

Електронната структура на многоелектронните атоми, която се изразява с разпределението на електроните по състояния, като се спазва така нареченият **принцип на построяването**, се нарича електронна конфигурация. Този принцип на построяването изразява стремежа на атома да има минимална енергия и да се спазва принципът на Паули. Например електронната конфигурация на основното състояние на атомите на натрия и хлора е следната:



Електронната конфигурация на желязния атом в основно състояние е:

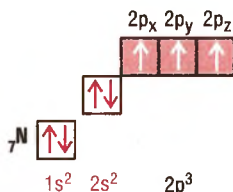


След изграждането на **3p**-подслоя с шест електрона ($3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$) електроните първо заемат **4s**-орбиталата, която има по-ниска енергия от орбиталите на **3d**-подслоя, и след това се запълват **3d**-орбиталите.

За еднозначно определяне на електронната конфигурация на атомите е необходимо да се спазва още едно правило, дадено от Хунд. То гласи:

При запълване на орбитали, които имат еднаква енергия, най-напред орбиталите се заемат от по един електрон и тези електрони имат еднакви спинове.

При спазване на правилото на Хунд електронната конфигурация на азотния атом в основно състояние е:



Орбиталите **2p_x**, **2p_y** и **2p_z**, които имат еднаква енергия, са заети с по един електрон и тези електрони имат еднакви спинове. Тази конфигурация на азотния атом има най-ниска енергия, защото взаимодействието между електроните в **2p**-подслоя е най-слабо.

Когато една орбитала е заета само с един електрон, той се нарича **единичен електрон**. Ако дадена орбитала е заета с два електрона, те имат противоположни спинове и образуват **електронна двойка**.



В атома на азота кои електрони са сдвоени (образували са електронни двойки) и кои са единични?

Електроните от последния слой, а при някои елементи и от по-долу лежащия слой, с които атомите се свързват като образуват прости вещества или химични съединения, се наричат **валентни електрони**.



Например атомът на азота има пет валентни електрона на последния слой, от които три единични.

Броят на валентните и единични електрони на атомите на даден елемент може да се определи, като се изрази тяхната електронна конфигурация.

Микрочастиците имат двойствен характер. При различни процеси те се отнасят като частици или като вълни.

Електроните в атома могат да се намират в състояния с точно определена енергия, наречени квантови състояния. На всеки електрон в атома съответства едно квантово състояние.

Състоянието на електрона в атома се характеризира качествено с четири квантови числа – главно (n), орбитално (ℓ), магнитно (m) и спиново (m_s).

Електронната обвивка на атома има слоев строеж. Състоянията са групирани в слоеве (**K, L, M** и т.н.) и подслоеве (**s, p, d, f**). Броят на подслоеве на даден слой е равен на номера на слоя (n). Всеки подслой се състои от $2\ell+1$ орбитали. В **s**-подслоеве ($\ell = 0$) има само една орбитала, в **p** те са три (p_x, p_y, p_z), в **d** – пет, а в **f** – седем. На всяка заета с електрон атомна орбитала съответства един електронен облак. Електронните облаци се характеризират с размери, форма и пространствена насоченост.

Максималният брой електрони в даден слой, подслой, орбитала и състояние се определя от принципа на Паули.

Основното състояние на атома има минимум енергия.

Въпроси и задачи

1. Обяснете двойствения характер на микрочастиците.
2. Защо при движението на електрона в атома понятието траектория няма смисъл? Какви са съвременните представи за състоянието на електрона в атома?
3. Обяснете понятието електронна плътност.
4. Как се определя електронният облак и с какво се характеризират електронните облаци?
5. Дефинирайте понятието атомна орбитала.
6. Какви стойности има главното квантово число и какво характеризира то?
7. Кой е верният отговор? Орбиталното квантово число има стойности:
 - а) 1, 2, 3, 4 ... ($n+1$)
 - б) 0, 1, 2, 3 ... ($n-1$)
 - в) 1, 2, 3, 4 ... ($n-1$)
 - г) 1, 2, 3, 4 ... ∞

8. Дайте определение на подслой. Как се означават подслоеве при различните стойности на ℓ ?
9. Каква форма имат s- и p-електронните облаци?
10. Магнитното квантово число има стойности:
 - а) 1, 2, 3, 4 ... ∞
 - б) 0, 1, 2, 3 ... (n-1)
 - в) $-\ell$... 0 ... $+\ell$
 - г) 1, 2, 3, 4 ... ($\ell+1$).
11. Определете вида и броя на орбиталите във втория слой.
12. Какви стойности и какво характеризира спиновото квантово число?
13. Дефинирайте принципа на Паули. Какъв е максималният брой електрони в K, L, M и N слоя? Обосновайте отговора си.
14. Като използвате правилото на Клечковски, подредете подслоеве по нарастване на енергията им от K до N слой.

КОЛИЧЕСТВЕНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА АТОМА

Атомните системи се характеризират с редица величини и индекси. Такива са например изучените вече: брой на протони (**Z**) и неутрони (**N**) в атомното ядро, масово число (**A**), атомна маса и строеж на електронната обвивка. От строежа на електронната обвивка зависят голям брой величини и индекси, от които се определят свойствата на елементите и на образуваните от тях съединения.

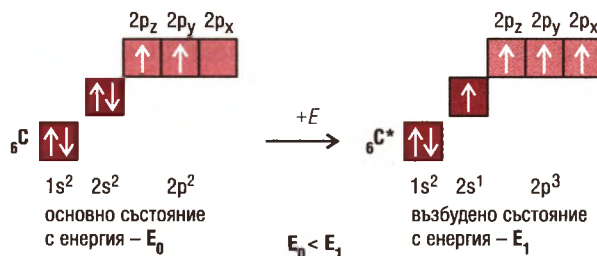
Основно и възбудени състояния на атома

Основно състояние на атомите – това е състоянието на атома с минимум енергия. Електронната конфигурация на това състояние се нарича **електронна конфигурация на атома в основно състояние**.

Ако атомите погълнат енергия, те преминават във **възбудено състояние**. При възбуждане на атома електрон от състояние с по-ниска енергия преминава в състояние с по-висока енергия. Електронната конфигурация на състояния на атомите с енергия, по-висока от тази на основното състояние, се нарича **електронна конфигурация на възбудено състояние**.



Например електронната конфигурация на въглеродните атоми в основно и първо възбудено състояние е:

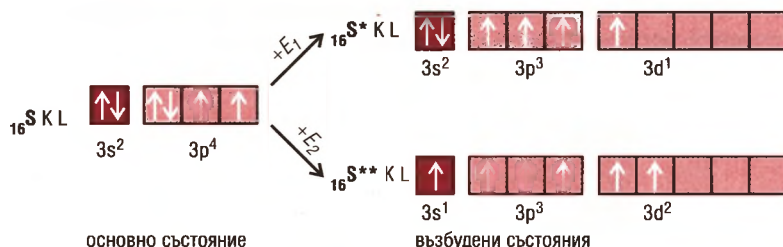


Възбудените състояния се означават със звездичка над химичния знак на елемента.

Всеки атом има едно основно състояние. Възбудените му състояния са голям брой, тъй като в зависимост от погълнатата енергия електронът може да заеме всяко от свободните състояния в електронната обвивка.



Например първото и второто възбудено състояние на атомите на сярата имат следната конфигурация:



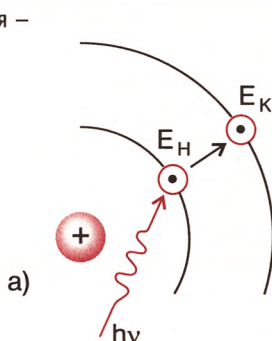
С К и L са означени напълно заетите състояния на първия и втория слой.

В основно състояние сярата има два единични електрона. Във възбудените състояния тя има съответно четири или шест единични електрона.

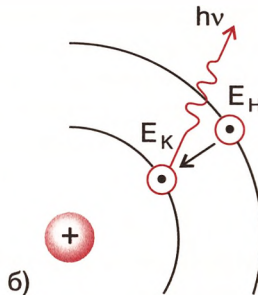
Възбудените състояния на атомите са нестабилни. Те отделят погълнатата енергия и преминават в основно състояние.

На електронните преходи се дължат абсорбционните и емисионните спектри на атомите. Тези преходи се извършват между състояния с определена енергия, затова атомните спектри са линейни – състоят се от отделни спектрални линии (фиг. 1).

атомът поглъща енергия –
 $E_K > E_H$



атомът отделя (излъчва)
енергия – $E_K < E_H$



Фиг. 1. Атомът поглъща (а) или излъчва (б) енергия при преход на електрон от едно енергетично състояние в друго

Атомите поглъщат или излъчват електромагнитни вълни, които се характеризират с честотата си (ν) в s^{-1} , дължината на вълната (λ) в нанометри (nm) и скорост на разпространение c , която е равна на скоростта на светлината ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$). Връзката между ν , λ и c е:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

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

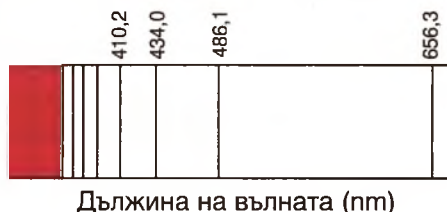
$$\Delta E = E_k - E_n.$$

Атомът поглъща или излъчва енергия под форма на електромагнитни вълни, затова

$$\Delta E = h \cdot \nu, \text{ или } h \cdot \nu = E_k - E_n$$

h е планковата константа ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), а ν – честотата.

На фиг. 2 е показана схема на емисионния спектър на излъчване на водородния атом във видимата част на електромагнитния спектър.



Фиг. 2. Водородният атом излъчва във видимата част на спектъра при преход на електрон от състояния с главно квантово число $n = 3, 4, 5 \dots$ в състояние с $n = 2$

От фиг. 2 се вижда, че водородният атом излъчва във видимата част на спектъра, като линията при $\lambda_1 = 410,2 \text{ nm}$ е във виолетовата част на спектъра, при $\lambda = 486,1 \text{ nm}$ е в зелената, а тази с $\lambda_4 = 656,3 \text{ nm}$ е в червената област на видимия спектър.

Ако водородният атом се облъчи с видима светлина, той поглъща светлинните лъчи при същите дължини на вълните. В този случай се извършва преход на електрон от състояние с главно квантово число $n = 2$ в състояния с $n = 3, 4, 5$, и т.н. и спектърът се нарича абсорбционен (на поглъщане).

Атомите на всеки химичен елемент поглъщат и излъчват електромагнитни вълни при точно определени честоти. Затова атомните спектри за всеки химичен елемент са различни. Това се използва за доказване присъствието на един химичен елемент в дадено вещество.



Например алкалните метали и техните съединения поглъщат и излъчват електромагнитни вълни във видимата част на спектъра и внесени в пламъка на спиртна лампа го оцветяват в характерен цвят (табл. 1).

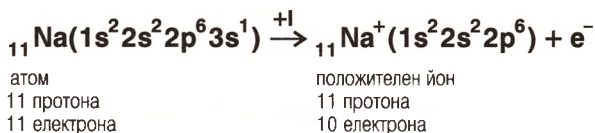
Табл. 1. ОЦВЕТЯВАНЕ НА ПЛАМЪКА НА СПИРТНА ЛАМПА ОТ СЪЕДИНЕНИЯ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ I А-ГРУПА.

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

Йонизационна енергия

При някои процеси от атомите могат да се отделят един или повече електрони от външните слоеве. След отдаване на електрон или електрони атомите се превръщат в положителни йони. За отделянето на електрон или електрони от атома е необходима енергия, която се нарича **йонизационна енергия**.

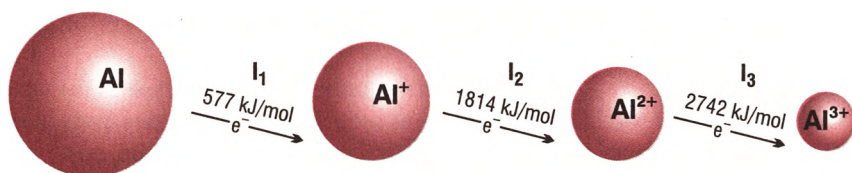
Например атомът на натрия при поглъщане на достатъчно количество енергия може да отдаде електрон от **3s**-орбиталата и да се превърне в положителен йон.



Йонизационната енергия се означава с **I** и се измерва в джаули (J) или електрон-волта (eV). Преводният коефициент между тези величини е $1 \text{ eV} = 9,649 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$.

Първата йонизационна енергия (**I₁**) е енергията, необходима за отделяне на един електрон от атом в основното състояние.

Енергията за отделяне на първия електрон от атома е най-ниска и нараства при отделянето на всеки следващ електрон. На фиг. 3 е показана йонизационната енергия за алуминиевия атом и относителните размери на образуваните положителни йони.



Фиг. 3. Йонизационна енергия (**I₁**, **I₂** и **I₃**) на алуминия в kJ/mol и относителни размери на образуваните положителни йони

При отдаване на електрони от електронната обвивка на атома силата на привличане между ядрото и електроните нараства. Това довежда до намаляване на радиуса на положителните йони в сравнение с радиуса на атома. Този ефект е показан на фиг. 3, от която се вижда, че:

$$R_{\text{Al}} > R_{\text{Al}^+} > R_{\text{Al}^{2+}} > R_{\text{Al}^{3+}}$$



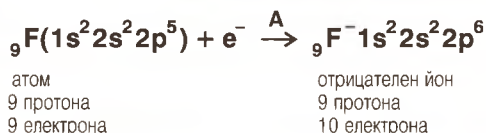
Като имате предвид, че енергията на електрона в основно състояние на водородния атом е $-13,6 \text{ eV}$, определете йонизационната енергия на водорода!

Електронно сродство (електроафинитет)

При някои процеси атомите приемат електрони и образуват отрицателно заредени йони (аниони).



Например този процес при флуора може да се изрази по следния начин:

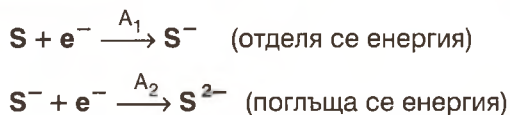


Енергетически този процес се характеризира с величината **електронно сродство** (електроафинитет) – A .

Електронното сродство е енергията, която характеризира приемането на електрон от атома в основно състояние.

Електронното сродство се измерва също в джаули (J) или електронволта (eV).

При присъединяване на един електрон към основното състояние на някои атоми (F, O, Cl, Br, S и др.) се отделя енергия. Присъединяването на втори, трети и т.н. електрони е свързано вече с поглъщане на енергия, тъй като за присъединяване на електрон към отрицателен йон е необходима енергия.



Общата енергия (A) на процеса



е сума от енергията на двата процеса

$$A = A_1 + A_2.$$

Електроотрицателност

Електроотрицателността характеризира свойството на свързани атоми да привличат електрони. Има няколко начина да се дефинира електроотрицателността. Най-просто тя се дефинира като полусумата от йонизационната енергия и електронното сродство.

$$X_E = \frac{I + A}{2}$$

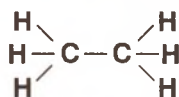
Обикновено се използва **относителна електроотрицателност**, като за единица се приема електроотрицателността на лития.

$E_{Li} = 1;$	
$E_{Na} = 0,9;$	$E_F = 4,0;$
$E_K = 0,8;$	$E_O = 3,5;$
$E_{Ca} = 1,0;$	$E_C = 2,5;$
$E_{Fe} = 1,8;$	$E_H = 2,1.$

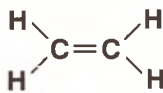
Електроотрицателността зависи и от обкръжението на атома в молекулата и затова не е постоянно свойство на атомите.



Например електроотрицателността на въглерода в молекулите на етана, етена и етина е различна.



етан

 X_C^I 

етен

 X_C^{II} 

етин

 X_C^{III}

$$X_C^I < X_C^{II} < X_C^{III}$$

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**.

Атомен радиус

Границата на електронната обвивка на един атом не е точно определена. Затова **атомният радиус** на даден атом в основно състояние се дефинира като разстояние от атомното ядро до най-отдалечения от него максимум на електронната плътност.

Например атомният радиус на натрия (Na) се определя от разстоянието между ядрото и максимума на електронната плътност на електрона в **3s**-орбиталата на последния слой.

В табл. 2 са дадени атомните радиуси на елементите от I A-група на периодичната система.

Табл. 2. Атомни радиуси в нанометри (nm) на атомите на елементите от I A-група на периодичната система.

I A-група	Атомен радиус, nm
${}^3\text{Li}$	0,155
${}^{11}\text{Na}$	0,189
${}^{19}\text{K}$	0,236
${}^{37}\text{Rb}$	0,248
${}^{55}\text{Cs}$	0,268

В главните (A) групи на периодичната система с увеличаване броя на протоните в атомните ядра се увеличава броят на електронните слоеве, в които има електрони, и атомният радиус нараства.

Литият има най-малък атомен радиус, а цезият – най-голям атомен радиус при елементите от I A-група (табл. 2). Причината за това е нарастване на броя на електронните слоеве, заети с електрони, от **Li** към **Cs**.

Основните величини, които характеризират атомите са: брой на протони и неутрони в атомното ядро, масово число и атомна маса, електронната конфигурация на основното състояние на атома, атомен радиус и др.

При поглъщане на енергия атомите преминават във възбудено състояние. Атомът има само едно основно състояние, но много възбудени състояния. Атомите преминават в йонно състояние като отдават или приемат електрон или електрони.

Йонизационната енергия характеризира процеса, при който атомите отдават електрони, а електронното сродство – когато приемат електрони.

Въпроси и задачи

1. Кое състояние на атома се нарича основно? Изразете електронната конфигурация на атомите на: а) кислород; б) флуор; в) сяра; г) желязо; д) фосфор; е) манган. Използвайте периодичната система!
2. Кои състояния на атома са възбудени? Каква е разликата между основното и възбудените състояния на атомите? Подкрепете отговора си с пример.
3. Изразете електронната конфигурация на основното и първото възбудено състояние на атома на силиция (${}_{14}\text{Si}$)! Определете броя на единичните електрони в основно и възбудено състояние на атома на силиция!

4. Кой е верният отговор? Електронната конфигурация на основното състояние на атома на алуминия ($_{13}\text{Al}$) е:

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$

Обосновете отговора си! Колко единични електрона има атомът на алуминия в основно състояние?

5. Коя от конфигурациите е конфигурация на желязната атом в основно състояние?

- a) $1s^2 2s^2 2p^6 3p^4$
- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
- в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^7$

Обосновете отговора си! Обяснете какви са грешките при неверните отговори!

6. Атомите на калция при химичните реакции отдават два електрона. Изразете последователното отдаване на електрони от атома на калция и сравнете качествено йонизационната енергия на двата етапа.

7. Обяснете защо енергетично е неизгодно образуването на прости многозарядни йони!

Възможно ли е образуването на въглеродни йони с четири отрицателни заряда (C^{4-})?

СВОЙСТВА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ И ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Периодичен закон

Систематиката на химичните елементи е един от най-важните въпроси в химията. Първата класификация на химичните елементи е направена още през XVII век от Берцелиус, който разделя химичните елементи според свойствата им на **метали** и **неметали**.

С откриването на по-голям брой химични елементи и след изучаване на свойствата им, металите и неметалите са разделени на по-малки групи от елементи, имащи сходство в химичните свойства. Дьоберайнер през 1828 г. класифицира елементите със сходни свойства по три в група (триади).

Например литий, натрий и калий той поставя в една група; хлор, бром и йод – в друга група и т.н. По-късно Нюландс увеличава броя на елементите в една група до осем. Немският химик Лотар Майер предлага по-пълна систематика на химичните елементи. Той групира познатите дотогава елементи в шест групи според тяхната валентност.

Първата научна класификация на химичните елементи е направена от руския химик Дмитрий Иванович Менделеев през 1869 г. въз основа на открития от него периодичен закон. Менделеев не само подрежда елементите в система, но и предсказва свойствата на неоткрити дотогава химични елементи. Например той предсказва свойствата на химичния елемент германий (**Ge**), който нарича екасилиций. По-късно Винклер, през 1886 г., открива този елемент и го нарича **германий**. Свойствата на германия съвпадат с тези, предсказани от Менделеев за екасилиций.

Като основно свойство при формулиране на периодичния закон и подреждане на химичните елементи в система, Менделеев приема атомната маса на елементите. На фиг.1 е показана оригиналната периодична система, публикувана от Д.И.Менделеев в руското списание „Журнал Химического общества“ през 1869 г., том I, стр. 70.

H=1				Tl=50	Zr=90	?=180
				V=51	Nb=94	Ta=182
				Cr=52	Mo=96	W=186
				Mn=55	Rh=104,4 (103)	*Pt=197,4
				Fe=56	Ru=104,4 (101)	*Ir=198 (193)
				Ni, Co=59*	Pd=106,6	*Os=199 (191)
				Cu=63,4	Ag=108	*Hg=200
				Zn=65,2	Cd=112	
				?=68	*Ur=116(238)	*Au=197?
				?=70	Sn=118	
	Be=9,4	Mg=24				
	B=11	Al=27,4				
	C=12	Si=28				
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210	
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	*Tl=204	
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	*Pb=207	
		?=45	*Ce=92 (138)			
		*Er=56 (166)	*La=94 (137)			
		*Yt=60 (88)	*Di=95 (140)			
		*In=75,6 (113)	*Th=118 (231)			

Менделеев използва като основна характеристика на химичните елементи атомната им маса, тъй като по времето, когато той открива периодичния закон (1869 г.) сложният строеж на атома не е известен. С развитието на науката в края на XIX век и началото на XX век учените откриват, че атомите са сложни частици. Разкрит е и сложният строеж на атомното ядро като е доказано, че то се състои от протони и неутрони. Периодичният закон е уточнен, като вместо атомна маса на елементите е използван броят на протоните в атомните им ядра.

Броят на протоните в атомните ядра е основна характеристика на химичните елементи.

След създаване на съвременната теория за електронната обвивка на атомите е изяснена причината за периодичното изменение на свойствата на елементите и на образуваните от тях съединения. Тази периодична зависимост между свойствата на елементите и броя на протоните в атомните ядра се дължи на слоестия строеж на електронната обвивка на атомите.

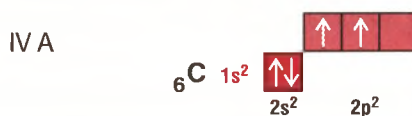
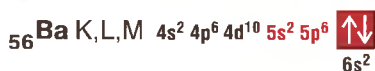
Елементи, които имат в електронната обвивка на атомите си равен брой валентни електрони в еднакви по вид орбитали и аналогично запълнен по-долу лежащ слой, проявяват сходни химични свойства.

В главните групи на периодичната система елементите са **s**- и **p**-елементи. При тях валентните електрони са само в **s**-орбитали на последния слой (**IA** и **IIA** група) или в **s**- и **p**-орбитали на последния слой (**IIIA** до **VIIIA** група).

Сходството на елементите в една главна група се дължи на еднакъв брой валентни електрони, заемащи еднакви по вид орбитали. Някои различия между свойствата на елементите от една главна група се дължат на строежа на предпоследния слой на атомите им.



Например във втора и четвърта главни групи електронната конфигурация на атомите в основно състояние е:



От електронната конфигурация на атомите на елементите от **IIA** група се вижда, че берилият не е пълен електронен аналог на останалите елементи, тъй като **K**-слоят, който за берилия е предпоследен, съдържа два електрона. Останалите елементи от **IIA** група са пълни електронни аналози. Те имат два електрона на последния слой в **s**-орбитали и предпоследният им слой е осемелектронен ($ns^2 np^6$). Берилий, който не е пълен електронен аналог на останалите елементи, се различава по някои свойства от тях.

Тази разлика е по-съществена при елементите от **IVA** до **VIIA** група, при които първият елемент от дадена група има два електрона в предпоследния слой, вторият – осем, а останалите – по осемнадесет електрона.

В **IVA** група пълни електронни аналози са германий (**Ge**), калай (**Sn**) и олово (**Pb**).

Въглеродът има два електрона в предпоследния слой, а силицийт (**Si**) – осем. Тези елементи не са пълни електронни аналози както помежду си, така и на останалите елементи от групата.

Върху свойствата на химичните елементи оказват влияние още редица други фактори – атомният им радиус, йонизационната енергия, електронното сродство, електроотрицателността и др.

В **IVA** група въглеродът и силицийт са елементи с типичен неметален характер. Техните оксиди, **CO₂** и **SiO₂**, и хидроксиди (оксокиселини), **H₂CO₃** и **H₂SiO₃**, са с киселинни свойства. При следващите елементи от тази група неметалният характер отслабва, а се засилва металният. Техните оксиди и хидроксиди проявяват амфотерен характер, като киселинните свойства отслабват, а се засилват основните от германий към олово.

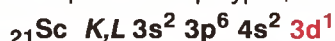
Вторичните (Б) групи включват елементи само от големите периоди. Те са **d**- или **f**-елементи, тъй като при тях електроните заемат последователно **d**- или **f**-състояния на по-долу лежащи слоеве. Електронната конфигурация на предпоследния (**n-1**) и последния (**n**) слой на **d**-елементите най-общо се изразява по следния начин:



При **f**-елементите електроните заемат последователно (**n-2**)**f**-орбиталите на пред-предпоследния слой, т.е. (**n-2**) **f**-подслой и тяхната електронна конфигурация на последните слоеве най-общо се изразява с формулата:



Първият елемент от **Б**-група е скандий (**Sc**), при който започва запълването на **3d**-подслоя на **М**-слоя. Неговата електронна конфигурация на основното състояние е:



Тази електронна конфигурация няма аналог с нито един елемент от главните групи. Това означава, че от скандия започва нов вид групи, при които валентните електрони, освен в последния слой, се намират и в по-долу лежащи слоеве.

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

Таблица 1. ЕЛЕКТРОННА КОНФИГУРАЦИЯ НА **d**-ПОДСЛОЯ НА ПРЕДПОСЛЕДНИЯ (**n-1**) СЛОЙ И НА **s**-ПОДСЛОЯ НА ПОСЛЕДНИЯ СЛОЙ ЗА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ **Б**-ГРУПИТЕ

Група	Електронна конфигурация
III Б	$(n-1)d^1 ns^2$
IV Б	$(n-1)d^2 ns^2$
V Б	$(n-1)d^3 ns^2$
VI Б	$(n-1)d^5 ns^1$
VII Б	$(n-1)d^5 ns^2$
VIII Б	$(n-1)d^6 ns^2$
	$(n-1)d^7 ns^2$
	$(n-1)d^8 ns^2$
I Б	$(n-1)d^{10} ns^1$
II Б	$(n-1)d^{10} ns^2$

От таблица 1 се вижда, че VIII Б група се състои от три подгрупи. Тези девет елемента са разположени по три в първите редове на големите периоди (четвърти, пети и шести).



Например в първия ред на четвъртия период към елементите от VIII Б група се отнасят елементите желязо (Fe), кобалт (Co) и никел (Ni).

Разгледайте периодичната система и определете кои са останалите елементи от VIII Б група.

Към вторичните групи спадат и всички f-елементи. Това са елементите от шести период след лантана ($_{57}\text{La}$) до хафния ($_{72}\text{Hf}$), наречени **лантаниди**, и елементите от актиний ($_{89}\text{Ac}$) до химичен елемент с номер 104, наречени **актиниди**.

Лантанидите и актинидите при повечето варианти на периодичната система са изнесени отделно.

Най-често се използва класическото подреждане на химичните елементи, предложено от Менделеев. Известни са и други графични начини за подреждане на химичните елементи в система като дългопериодна (разгъната), стъпаловидна, спираловидна и др.

Дългопериодният вариант е удобен за илюстриране на връзката между електронната структура и свойствата на химичните елементи, както и тяхната класификация на s-, p-, d- и f-елементи.

Всички химични елементи от една група (А или Б) имат равен брой валентни електрони в еднакви по вид орбитали и проявяват сходни химични свойства.

Свойствата на елементите зависят и от строежа на по-долу лежащите слоеве, главно на подвалентния слой. Пълни електронни аналози са химичните елементи, имащи равен брой валентни електрони в еднакви по вид орбитали при сходно изградени по-долу лежащи слоеве.

Въпроси и задачи

1. Дайте определение на вторична група в периодичната система.
2. Какъв вид елементи спадат към вторичните групи?
3. Изразете електронната конфигурация на химичния елемент манган ($_{25}\text{Mn}$) и определете към коя вторична група принадлежи.
4. Коя е правилната електронна конфигурация на основното състояние на атома на елемента кобалт ($_{27}\text{Co}$):
 - a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$
 - б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2 4p^1$
 - в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
 - г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^1$

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕЛЕКТРОННАТА СТРУКТУРА НА АТОМИТЕ И СВОЙСТВАТА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ЧРЕЗ ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА (упражнение)

При практическото използване на периодичната система е необходимо да се познава нейният строеж и изменението на най-важните величини и свойства на химичните елементи в зависимост от броя на протоните в атомните ядра. Поредният номер на елемента в периодичната система съответства на броя на протоните в ядрата на атомите.

Информацията, която се съдържа в периодичната система е достатъчна, за да се определи електронната конфигурация на атомите в основно състояние, а от нея зависят химичните свойства на елементите.

За елементите от главните (A) групи свойствата зависят главно от броя на валентните електрони в **s** и **p**-орбиталите на последния (валентния) слой. Макар и в по-малка степен свойствата им зависят и от строежа на предпоследния слой.

Валентните електрони при **d** и **f**-елементите заемат освен **s**-орбиталата на последния слой и **d** и **f**-орбитали в по-долу лежащи слоеве, съответно **(n-1)d**-орбитали при **d**-елементите и **(n-2)f**-орбитали при **f**-елементите.

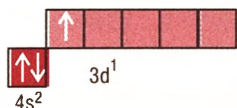
Задача 1. Да се определят с помощта на периодичната система основните характеристики на скандий (**Sc**) и по-важните му свойства.

Примерно решение: От периодичната система се определят химичният знак (**Sc**), относителната атомна маса – 44,95 (~ 45), поредният номер **Z=21**, мястото в периодичната система – 4 период, **III Б** група. Атомното му ядро съдържа 21 протона и 24 нейтрона $^{45}_{21}\text{Sc}$.

Броят на електроните в електронната обвивка е равен на броя на протоните, т.е. 21, и електронната конфигурация на атома в основно състояние е:



Валентните му електрони са в **4s** – два и в **3d** – един:

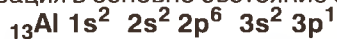


Скандий е d-елемент с метален характер. Спрямо кислорода е тривалентен и образува оксид със състав **Sc₂O₃**. Този оксид е амфотерен – реагира и с киселини, и с основи.

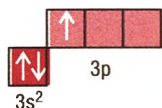
Задача 2. Като имате предвид *задача 1*, обяснете защо алуминий е елемент от **IIIA** група, а скандий – от **IIIB** група. Сравнете техните електронни конфигурации.

Примерно решение: От периодичната система се определя за алуминий: химичен знак (**Al**), пореден номер **Z=13**, относителна атомна маса 26,98 (~ 27), място в периодичната система – 3 период, **IIIA**-група. Атомното му ядро съдържа 13 протона и 14 нейтрона: $^{27}_{13}\text{Al}$.

Електронната обвивка на **Al** атом съдържа 13 електрона и електронната му конфигурация в основно състояние е:



Валентните му електрони са в **3s** – два, а в **3p** – един:



Алуминият е р-елемент с двойствен характер. Той реагира и с киселини, и с основи. Спрямо кислорода е тривалентен и образува оксид със състав Al_2O_3 , който е амфотерен.

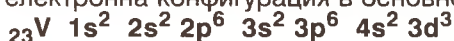
Общото между **Al**, който е елемент от **IIIA** група, и **Sc**, елемент от **IIIB** група е, че и двата елемента имат по три валентни електрона и образуват оксиди със състав Al_2O_3 , Sc_2O_3 , които са амфотерни. Валентните електрони в атома на **Al** обаче са в $3s^2 3p^1$, а при **Sc** те са $4s^2 3d^1$. Това различие се отразява в някои техни свойства, например с водород **Al** образува хидрид със състав AlH_3 , а скандий – със състав ScH_2 . Двата хидрида имат различен строеж и свойства.

Различиято в електронната структура на валентните слоеве на двата елемента е причина те да са в различни подгрупи.

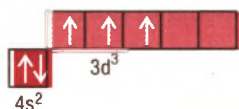
Задача 3. Да се определят с помощта на периодичната система основните характеристики и свойства на химичния елемент ванадий.

Примерно решение: От периодичната система се определя: химичен знак **V**, пореден номер **Z**=23, относителна атомна маса 50,94 (~51), място в периодичната система – 4 период, **VB** група. Атомното му ядро съдържа 23 протона и 28 неутрона $^{51}_{23}\text{V}$.

В електронната обвивка на ванадиевия атом се съдържат 23 електрона и неговата електронна конфигурация в основно състояние на атома е:



Валентните му електрони са: в **4s**-орбитала – 2, в **3d**-орбитала – 3:



Ванадият е d-елемент с двойствен характер. Той проявява променлива валентност, тъй като образува съединения с различен брой валентни електрони. С кислорода образува четири оксида: V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 и VO . Те са амфотерни, като киселинният им характер е най-добре изразен при V_2O_5 , а основният при VO . В максималната си валентност ванадият придобива конфигурация на инертен газ и е непълен аналог на фосфора. Ванадият е елемент от **VB** група, а фосфорът – от **VA** група. Изразете електронната конфигурация на атом на фосфор ($_{15}\text{P}$) и я сравнете с тази на ванадиевия атом.

Задача 4. Поредният номер на желязото в периодичната система е **Z**=26. Изразете електронната конфигурация на железен атом в основно състояние и предвидете свойствата му.

Задача 5. Като имате предвид примерните решения на горните задачи, определете основните характеристики на атомите на следните елементи: калий, мед, магнезий, манган, бром, криптон, бор, арсен.

Задача 6. Изразете електронната конфигурация на основното състояние на следните двойки елементи:

а) титан (**Ti**) и силиций (**Si**); б) манган (**Mn**) и бром (**Br**); в) хром (**Cr**) и селен (**Se**)

Обяснете защо първият елемент е от вторична (**B**) група, а вторият – от съответната главна (**A**) група.

Задача 7. Изразете електронната конфигурация на основното състояние на атомите на следните двойки елементи:

а) барий (**Ba**) и магнезий (**Mg**); б) бор (**B**) и алуминий (**Al**); в) кислород (**O**) и сяра (**S**)

Обяснете защо елементите от всяка двойка са от една и съща главна група и защо те не са пълни електронни аналози?

Според класическата атомно-молекулна теория атомите на химичните елементи се свързват със сили на привличане, наречени афинитетни сили.

За обясняване природата на тези сили са използвани различни подходи. Бертоле предполага, че това са гравитационни сили на привличане, Берцелиус ги отъждествява с електростатични сили на привличане между разноименно заредени атоми на химичните елементи.

Понятието **валентност** е въведено от английския химик Франкланд през 1852 г. Валентността е свойството на атомите да се свързват в определени количествени отношения. *Valentia* е латинска дума и означава сила.

Причината за свързване на атомите, природата на валентността и на химичните връзки са обяснени след създаване на теорията за строежа на атома, по-точно за строежа на електронната му обвивка.

Първите електронни теории за природата на химичните връзки са предложени от Валтер Косел и Дж. Люис през 1916 г. И в двете теории се приема, че при химичните взаимодействия атомите на химичните елементи се стремят да достигнат устойчивия външен електронен слой на инертните газове.

Инертният газ хелий (**He**) има два електрона в последния слой, а останалите инертни газове неон (**Ne**), аргон (**Ar**), криптон (**Kr**), ксенон (**Xe**) и радон (**Rn**) имат по осем електрона в последния слой. Конфигурацията от осем електрона на последния слой (ns^2np^6), а при хелия два ($1s^2$), е особено устойчива. Последният слой е означен с **n**, което е главното квантово число на последния слой.

Съгласно съвременните квантовохимични представи образуването на химични връзки се дължи на частично припокриване на атомните орбитали и преразпределение на електронната плътност между свързващите се атоми.

В зависимост от преразпределението на електронната плътност при образуване на химични връзки са възможни два гранични случая: образуване на **ковалентна** и на **йонна връзка**.

КОВАЛЕНТНА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

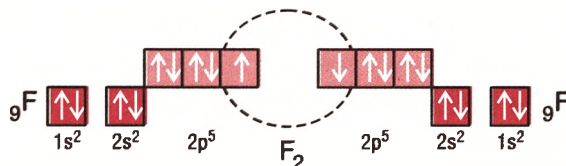
Теория на Люис за образуване на ковалентна химична връзка

Първата теория за образуване на ковалентна връзка е предложена от Дж. Люис през 1916 г. Тя обяснява свързването на еднакви атоми или атоми с близка електроотрицателност.

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

Тези обща електронни двойки се образуват от единичните електрони на атомите. Състоянието на атомите с единични електрони е нестабилно и те се свързват в молекули, като единичните им електрони образуват обща електронни двойки. По този начин се достига до устойчивата електронна конфигурация на съответния инертен газ.

Образуването на флуорна молекула (F_2) може да се представи по следния начин:



Единичните електрони на двата флуорни атома в $2p$ -подслоя при свързване на атомите образуват обща електронна двойка. Електроните, образували общата електронна двойка са с противоположни спинове ($\uparrow\downarrow$).

Във флуорната молекула (F_2) всеки флуорен атом, след образуване на общата електронна двойка, придобива осем електронна конфигурация на последния слой, сходна с конфигурацията на инертния газ неон (Ne). Така е спазено „**октетното правило**“, което е основно положение в теорията на Люис.

Флуорната молекула (F_2) има по-ниска енергия от сумата от енергиите на двата флуорни атома: $E_{F_2} < E_F + E_F$.

Следователно свързването на атомите е енергетично изгодно, тъй като енергията се понижава.

Ако се означат с точки само електроните от последния слой, образуването на флуорната молекула се изразява по-просто по следния начин:



На една обща електронна двойка съответства една химична връзка, която се изразява с валентна черта. В молекулата на флуора (F_2) двата флуорни атома са свързани с една химична връзка.

Образуването на молекулата на водорода (H_2) се изразява така:



След образуване на общата електронна двойка всеки водороден атом придобива електронната конфигурация на хелия и $E_{\text{H}_2} < E_{\text{H}} + E_{\text{H}}$.

Когато атомите имат повече единични електрони, те образуват повече от една обща електронна двойка, т.е. повече от една ковалентна връзка.

Азотът има в последния електронен слой три единични електрона и образува с тях три общи електронни двойки. Образуването на азотната молекула може да се изрази така:



В азотната молекула (N_2) азотните атоми са свързани с три общи електронни двойки и между тях връзката е тройна.

Формулите на молекулите, изразени чрез общи електронни двойки, се наричат **люисови формули**.

Ковалентната химична връзка между еднакви атоми е **неполярна**, защото атомите в еднаква степен привличат общите електронни двойки. Такива са връзките в молекулите на простите вещества водород (H_2), кислород (O_2), азот (N_2), хлор (Cl_2), бром (Br_2), йод (I_2) и др.

Ковалентна връзка се образува и между различни атоми с близка електроотрицателност.

В този случай общата електронна двойка е изтеглена към атома с по-голяма електроотрицателност и образуваната връзка е **полярна**.



Например в молекулата на хлороводорода връзката между водород и хлор е образувана чрез обща електронна двойка.



Водородният атом придобива конфигурация на благородния газ хелий, а хлорът – на аргона.

В молекулите на етен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и етин $\text{HC} \equiv \text{CH}$ между двата въглеродни атома се образуват две, съответно три общи електронни двойки и следователно връзките между тях са сложни – двойна при етена и тройна при етина. Връзките между водородните и въглеродните атоми обаче са прости.

Теорията на Люис е нагледна и в повечето случаи добре обяснява образуването на ковалентните връзки. Тази теория обаче има и някои недостатъци. Съществуват молекули, при които октетното правило не се спазва. Например при берилиев дихлорид (BeCl_2) и серен триоксид (SO_3).

Берилият има два валентни електрона в последния слой и в молекулите на BeCl_2 , BeF_2 и др. образува две ковалентни връзки: $:\ddot{\text{Cl}}:\text{Be}:\ddot{\text{Cl}}:$

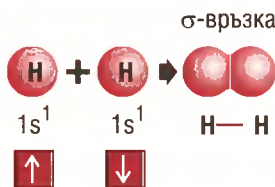
От електронната формула се вижда, че хлорните атоми след образуване на химичните връзки придобиват конфигурация на последния слой от осем електрона, подобна на конфигурацията на инертния газ **Ar**. Берилият обаче, след образуване на общите електронни двойки, не придобива конфигурация на инертен газ. Ето защо „октетното правило“ не бива да се приема като природна закономерност.



Изразете с електронни формули образуването на молекулите на борния трибромид и проверете дали в този случай се спазва „октетното правило“. Борът има три валентни електрона в последния слой.

Съвременни представи за ковалентната връзка

Според съвременните представи ковалентна връзка се образува, когато атомните орбитали на един атом се припокриват частично с атомните орбитали на друг атом (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема на образуване на ковалентна връзка във водородната молекула чрез частично припокриване на $1s$ -атомните орбитали на водородните атоми

Водородната молекула се образува при частичното покриване на $1s$ -орбиталите на двата водородни атома. Между атомните ядра електронната плътност нараства и двата електрона с противоположни спинове са общи за двете ядра. Електроните във водородната молекула са вече в ново състояние, наречено **молекулна орбитала**.

Молекулните орбитали се характеризират с определена енергия и разпределение на електронната плътност, различни от тези на атомните орбитали.

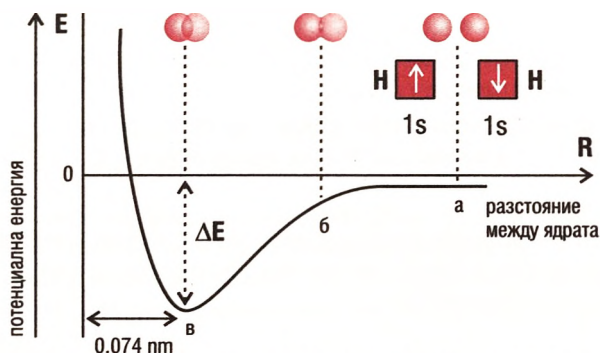
Всяка молекулна орбитала (подобно на атомните орбитали) може да бъде заета максимално с два електрона с различни спинове ($\uparrow\downarrow$). Електроните в молекулните орбитали са в ново състояние, което характеризира електронната структура на молекулите.

Увеличаването на електронната плътност между атомните ядра в резултат на частичното припокриване на атомните орбитали е причина за преодоляване на отблъскването между ядрата и свързване на атомите с ковалентна връзка.

На фиг. 2 е дадена графиката на изменение на потенциалната енергия на взаимодействие между два водородни атома с противоположни спинове на електроните си в $1s$ -атомните орбитали в зависимост от разстоянието между двете атомни ядра.

Когато двата водородни атома са на разстояние, при което техните $1s$ -атомни орбитали не се припокриват, потенциалната енергия на взаимодействие между тях е близка до нула (фиг.2 а).

С намаляване на разстоянието започва припокриване на $1s$ -орбиталите на двата водородни атома и намаляване на потенциалната енергия (фиг. 2 б). На разстояние между атомните ядра, равно на $0,074 \text{ nm}$, ковалентната връзка между двата водородни атома е образувана и водородната молекула (H_2) има минимум енергия (фиг. 2в).



Фиг. 2. Изменение на потенциалната енергия на взаимодействие между два водородни атома

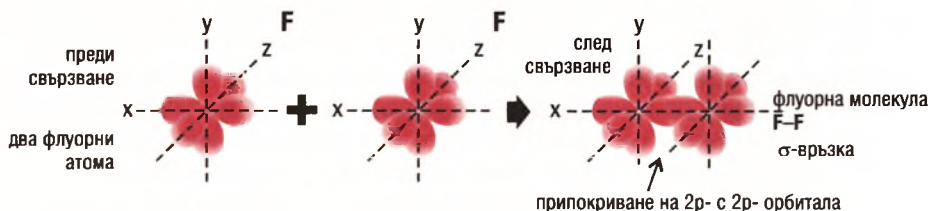
Разстоянието между ядрата на атомите, свързани с химична връзка, се нарича **дължина на връзката**.

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

Енергията на връзката във водородната молекула е равна на $\Delta E = 436 \text{ kJ/mol}$. Това количество енергия се отделя при свързване на два водородни атома в молекула: $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$

Същото количество енергия е необходимо за разкъсване на връзката между водородните атоми: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{H}$

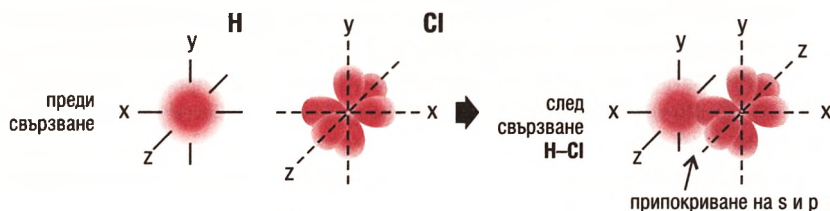
Образуването на флуорна молекула е показано на фиг. 3.



Фиг.3. Образуване на флуорна молекула

Химичната връзка между двата флуорни атома е образувана при частично припокриване на **2p**-атомните орбитали на двата флуорни атома, в които има по един единичен електрон. Енергията, която се отделя при образуването на тази връзка е 158 kJ/mol .

При образуване на молекулата на хлороводорода (HCl) **1s**-атомна орбитала на водорода се припокрива с **2p**-орбитала на хлора, в която има единичен електрон (фиг. 4).

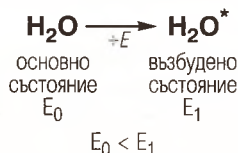


Фиг. 4. Схема, показваща образуване на молекула хлороводород

Енергията, която се отделя при образуване на хлороводород от водород и хлор е 432 kJ/mol.

Състоянието на молекулите на едно вещество с минимум енергия се нарича основно състояние.

Ако молекулите погълнат енергия, те преминават във възбудено състояние.



Както при атомите, така и при молекулите в електронната им структура има голям брой свободни (незаети с електрони) състояния (молекулни орбитали) и при поглъщане на различно количество енергия молекулите преминават в състояние с по-висока енергия, т.е., преминават във възбудено състояние. Възможни са голям брой възбудени състояния на молекулите, докато основното им състояние е само едно.

Възбудените състояния на молекулите са нестабилни. Те отделят погълнатата енергия и преминават в основно състояние.

Молекулите във възбудено състояние реагират по-лесно, т.е. те са по-реактивоспособни. Тази част от химията, която изучава свойствата на възбудените молекули, се нарича **фотохимия**.

При образуване на ковалентна връзка атомните орбитали на свързващите се атоми се припокриват частично. Възникват нови състояния, които характеризират електронната структура на молекулите.

В резултат на припокриване на атомните орбитали електронната плътност между атомните ядра нараства, енергията се понижава и атомите се свързват с ковалентна връзка.

Неполярни и полярни химични връзки. Неполярни и полярни молекули

Ковалентната връзка се характеризира с разпределението на електронната плътност между ядрата на свързаните атоми. В зависимост от електроотрицателността на атомите ковалентните връзки са **неполярни и полярни**.

Ковалентни връзки, образувани между еднакви атоми или атоми с еднаква електроотрицателност, са **неполярни ковалентни връзки**.

Еднаквите атоми привличат общите електронни двойки с еднаква сила. Молекули, в които всички връзки са неполярни, са **неполярни молекули** (фиг. 5, 6).



Фиг. 5. Схема на неполярната молекула на водорода



Фиг. 6. Означения на неполярни молекули

Неполярни са молекулите на водород (H_2), азот (N_2), флуор (F_2), хлор (Cl_2), бром (Br_2) и др.

При неполярни молекули „центровете на тежестта“ на положителните и отрицателните заряди в молекулата съвпадат. При определяне „центъра на тежестта“ на разпределението на електричните заряди се взема предвид не масата на частиците, а големината на електричния заряд.

Неполярните молекули схематично се означават с окръжност, в центъра на която са записани знаците „+“ и „-“ или с елипса без знаци.

Величината, която характеризира полярността на молекулите, се нарича **дипол-лен момент** и се означава с гръцката буква μ .

Неполярните молекули нямат диполен момент, за тях $\mu = 0$.

Ковалентни връзки, образувани между различни атоми, но с близка електроотрицателност, са полярни връзки.

При полярните ковалентни връзки общите електронни двойки са изтеглени към атома с по-голяма електроотрицателност. Във формулите се означава по един от следните начини:



Полярността на ковалентните връзки зависи от разликата в електроотрицателността на свързаните атоми $\Delta X_{\text{A-B}} = X_{\text{A}} - X_{\text{B}}$. Колкото е по-голяма тази разлика, толкова по-полярна е ковалентната връзка (табл. 1).

Таблица 1. РАЗЛИКИ В ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТТА НА ВОДОРОДА И ХАЛОГЕННИТЕ ЕЛЕМЕНТИ $\Delta X = X_{\text{хал.}} - X_{\text{H}}$. ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТТА НА ВОДОРОДА Е 2,1.

Елемент	F	Cl	Br	I
X	4,0	3,0	2,8	2,5
ΔX	1,9	0,9	0,7	0,4
Съединение	HF	HCl	HBr	HI

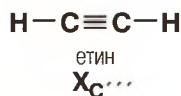
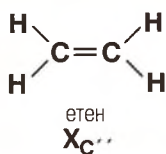
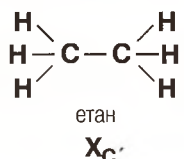
← полярността на връзката нараства

Разликата в електроотрицателността (ΔX) намалява от флуороводорода (HF) към йодоводорода (HI). Затова най-полярна е ковалентната връзка в молекулите на флуороводорода, а най-слабо полярна – в молекулите на йодоводорода.

При молекулите, изградени от повече атоми, както и при тези, съдържащи сложни връзки, зависимостта между електроотрицателността и полярността на връзките е по-сложна.



Например полярността на връзките между въглерода и водорода в молекулите на етан, етен и етин е различна.



→ полярността на H-C връзките нараства

Причината за това са различните връзки между въглеродните атоми в молекулите. При етана тази връзка е проста, при етена – двойна, а при етина – тройна.

? Подредете съединенията: H_2O , H_2S , NH_3 и PH_3 по нарастване полярността на ковалентните връзки в молекулите им. Електроотрицателността на елементите е : $X_{\text{H}}=2,1$, $X_{\text{O}}=3,5$, $X_{\text{N}}=3,0$ и $X_{\text{P}}=2,3$.

Всички двуатомни молекули с ковалентни полярни връзки ($\overset{\delta+}{\text{A}}-\overset{\delta-}{\text{B}}$) са полярни молекули. Например двуатомната молекула на HF е полярна, защото връзката H-F е полярна.

При полярните молекули, за разлика от неполярните, „центровете“ на положителните и отрицателните заряди не съвпадат и в молекулите се формират два полюса. Полярните молекули се наричат още **диполи**. Диполи са молекулите на хлороводорода (HCl), бромоводорода (HBr), йодоводорода (HI), въглеродния оксид (CO), водата (H_2O) и др.

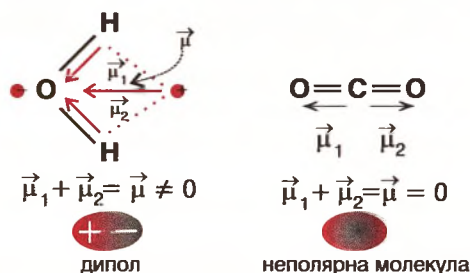
Схематично полярните молекули (диполите) се означават с елипса и знаци „+“ и „-“ в най-отдалечените части на елипсите, например: 

Полярните молекули (диполите) имат постоянен диполен момент ($\mu \neq 0$).

Диполният момент е векторна величина с големина $\mu = q \cdot \ell$, където ℓ е разстоянието между „центровете“ на положителните и отрицателните заряди, q е големината на заряда.

Приблизително диполният момент се определя като векторна сума от диполните моменти на отделните връзки в молекулата.

Полиатомните молекули (молекулите, изградени от три и повече атома) с ковалентни полярни връзки са полярни (диполи) или неполярни в зависимост от геометрията на молекулите.



В молекулите на водата и въглеродния диоксид химичните връзки са полярни, но водната молекула е полярна (дипол), а молекулата на въглеродния диоксид е неполярна. Причината за това е геометрията на молекулите на водата и на въглеродния диоксид.

Молекулите на водата и на въглеродния диоксид са триатомни. Водните молекули не са линейни, те имат ъглова структура и векторната сума от диполните моменти на двете O-H връзки не е равна на нула ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \neq 0$). Молекулите ѝ са полярни.

Молекулите на въглеродния диоксид са линейни (ъгълът OCO е 180°). Двата вектора имат противоположни посоки и равна големина, затова тяхната векторна сума е нула

($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0$) и молекулите на CO_2 са неполярни, въпреки че връзките в молекулите му са полярни.

От приведенния пример следва, че за да се определи какви са молекулите на едно вещество (диполи или неполярни), необходимо е да се познава освен вида на връзките (полярни или неполярни) и геометрията на молекулите.

В таблица 2 са дадени диполните моменти на някои полярни молекули и геометрията им: (1 дебай (D) е равен на $3,334 \cdot 10^{-30}$ кулон.метър)

Таблица 2. ДИПОЛНИ МОМЕНТИ НА НЯКОИ ПОЛЯРНИ МОЛЕКУЛИ

Молекула	Геометрия	Диполен момент (D)
HF	линейна	1,92
HCl	линейна	1,08
HBr	линейна	0,78
HI	линейна	0,38
H₂O	ъглова	1,87
H₂S	ъглова	1,10
NH₃	пирамидална	1,46
SO₂	ъглова	1,60

В зависимост от електроотрицателността на атомите, които се свързват, ковалентните връзки са полярни и неполярни. Молекули само с неполярни връзки са неполярни молекули, а молекули с полярни връзки са полярни (диполи) или неполярни в зависимост от разпределението на електронната плътност в тях и геометрията им.

Въпроси и задачи

1. Кои връзки са неполярни? Дайте определение и примери.
2. Кои връзки са полярни? Дайте примери.
3. На колко е равен диполният момент на неполярните молекули? Дайте примери на вещества, молекулите на които са неполярни.
4. Кои молекули са диполи? Дайте примери на вещества, молекулите на които са диполи.

ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КОВАЛЕНТНАТА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

Свойствата на веществата с ковалентни връзки зависят от техните основни характеристики: **насищаемост, насоченост, полярност, енергия на връзката и дължина.**

Полярността на ковалентните химични връзки вече е разгледана в предишния урок.

Насищаемостта е свойството на атомите на химичните елементи да образуват точно определен брой химични връзки. На това свойство на ковалентните връзки се дължи постоянният състав на химичните съединения.



Например в молекулата на водата всеки кислороден атом, който е двувалентен, се свързва с два водородни атома, всеки от които е едновалентен.

Свойството насищаемост на ковалентните връзки се дължи на броя на валентните електрони, с които се образуват химичните връзки.



Например в молекулите на амоняка (NH_3) всеки водороден атом образува само една ковалентна връзка с единствения си валентен електрон, а азотният атом образува три ковалентни връзки с трите си единични електрона. Затова в молекулата на амоняка всеки азотен атом е свързан с три водородни атома. В амонячната молекула при азотния атом има свободна валентна електронна двойка, с която азотният атом може да образува още една химична връзка по донорно-акцепторен механизъм, например с водородния катион (H^+). В резултат на възникването на тази връзка се образува амониевият катион (NH_4^+), в който всички електрони от последния електронен слой на азота са ангажирани в образуване на ковалентни връзки.

Валентно състояние на атомите

Броят на ковалентните връзки, които някои химични елементи образуват, невинаги съвпада с броя на единичните електрони в основното състояние на атомите им. Такива химични елементи образуват химични връзки не с основното състояние, а с възбудените състояния на атомите си.

Такива са например атомите на берилий, бор и въглерод (табл. 1):

Таблица 1. БРОЙ НА ЕДИНИЧНИТЕ ЕЛЕКТРОНИ В ОСНОВНОТО СЪСТОЯНИЕ И ВАЛЕНТНОСТ НА БЕРИЛИЙ, БОР И ВЪГЛЕРОД

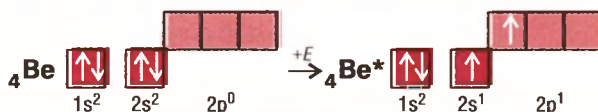
Елемент	${}_4\text{Be}$	B	C
Брой на единичните електрони	0	1	2
Брой ковалентни връзки, които се образуват	2	3	4

От табл. 1 се вижда, че няма съответствие между броя на единичните електрони в основно състояние на атомите на **Be**, **B** и **C** и броя на ковалентните връзки, които

тези атоми образуват. Атомите на тези елементи образуват химични връзки не с основното, а с възбуденото си състояние.



Например атомът на берилия няма единични електрони в основно състояние. Той образува две ковалентни връзки с възбуденото състояние на атомите си.



Преходът на берилиевия атом от основно във възбудено състояние изисква енергия. Енергията, която се отделя при образуване на двете ковалентни връзки, например при образуване на BeCl_2 , BeBr_2 и др., е по-висока от енергията, необходима за възбуждане на берилиевите атоми. Следователно възбуденото състояние на берилиевите атоми е тяхното валентно състояние.

Насоченост на ковалентните връзки

Една от най-характерните особености на ковалентната връзка е нейната насоченост. Пространствената насоченост на ковалентните връзки се определя от вида на припокриващите се орбитали (**p**, **d**, **f**), от вида и начина на припокриването им и от взаимното влияние между атомите и атомните групи в молекулите.

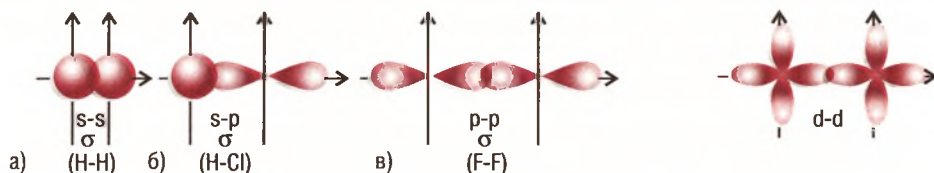
В зависимост от вида и начина на припокриване на атомните орбитали ковалентните връзки са сигма (σ), пи (π) и делта (δ).

Означенията σ , π и δ -връзки съответстват на вида атомни орбитали **s**, **p**, **d**.



Например **s**-орбиталите образуват само σ -връзки, **p**-орбиталите могат да образуват σ и π , а **d**-орбиталите – σ , π и δ .

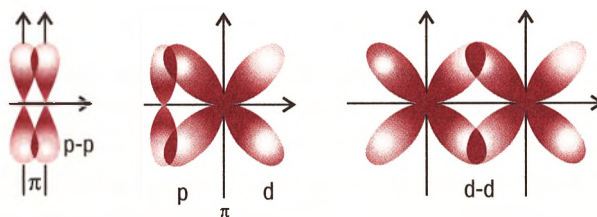
Химична връзка, която се образува чрез припокриване на атомните орбитали по мислената линия, свързваща атомните ядра, се нарича σ -връзка. Максималната електронна плътност е разположена между ядрата на атомите.



Фиг. 1. Образуване на σ -връзка между **s** и **s**, **s** и **p** и **d** и **d** – атомни орбитали

Сигма (σ) връзка се образува при припокриването на: а) **s**- и **s**-орбитала (H_2); б) **s**- и **p**-орбитала (HCl); в) **p**- и **p**-орбитала (F_2) и т.н. (фиг. 1).

Пи (π) връзка се образува, когато припокриването на атомните орбитали е от двете страни на мислената линия, която свързва ядрата на атомите (фиг. 2).



Фиг. 2. Образуване на пи (π) връзка при припокриване на p и p , p и d и d и d - орбитала

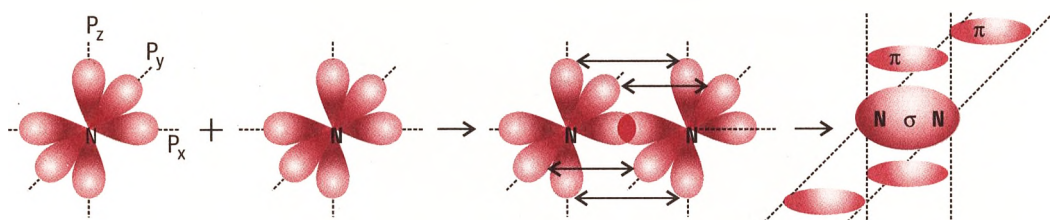
Пи (π) връзка се образува при странично припокриване на: а) p - и p -орбитала; б) p - и d -орбитала и в) d - и d -орбитала (фиг. 2).

Когато между два атома има само една ковалентна връзка, тя винаги е сигма (σ).

Ако между два атома се образуват две или три химични връзки едната е сигма (σ), а останалите са пи (π).

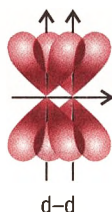
Азотната молекула (N_2) се образува, като се припокриват трите $2p$ -орбитали ($2p_x^1$, $2p_z^1$, $2p_z^1$), в които има по един единичен електрон.

Ако се разгледа пространственото припокриване на орбиталите при образуване на азотна молекула (фиг. 3), вижда се, че по една $2p$ -орбитала от всеки азотен атом се припокрива по мислената ос, свързваща ядрата, и образуваната връзка е σ . Другите две двойки $2p$ -орбитали се припокриват от двете страни на тази линия и образуваните две връзки са π .



Фиг. 3. Схема, показваща образуването на азотната молекула

Делта (δ) връзка се образува при странично припокриване на четирите сектора на d -орбитали, осите на които са разположени в две успоредни равнини (фиг. 4).



Фиг. 4. Образуване на делта (δ) връзка между d - и d -атомна орбитала

Енергия на химичната връзка

Стабилността на една химична връзка се определя чрез енергията, която се отделя при нейното образуване или чрез енергията, която се поглъща при нейното разкъсване.

$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ – енергия, която се отделя при образуване на връзката

$\text{H}-\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}$ – енергия, която се поглъща при разкъсване на връзката.

Енергиите за образуване и разкъсване на връзката са равни по числена стойност, но имат различни знаци.

При образуване на химична връзка се отделя енергия, а при разкъсването ѝ се поглъща енергия.

Стабилността на химичните връзки зависи главно от вида на атомите, които се свързват, видовете връзки, които се образуват и степента на припокриване на атомните орбитали.

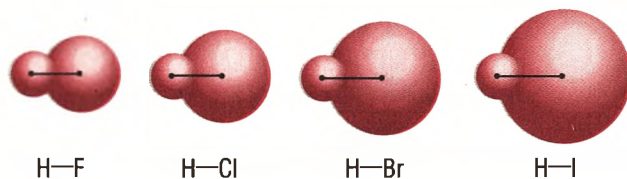


Например стабилността на ковалентната връзка в молекулите на HF , HCl , HBr и HI намалява от HF към HI (табл. 2).

Таблица 2. ЕНЕРГИЯ НА ВРЪЗКИТЕ

Връзка	Енергия на връзките (kJ/mol)
$\text{H}-\text{F}$	569
$\text{H}-\text{Cl}$	432
$\text{H}-\text{Br}$	366
$\text{H}-\text{I}$	299

Причините за това са: нарастване на разстоянието между атомните ядра, намаляване на пространството на частично припокриване на атомните орбитали и степента на припокриването им (фиг.5).



Стабилността на ковалентната връзка намалява →

Фиг. 5. Схема на молекулите на HF , HCl , HBr и HI

Дължина на химичната връзка

Дължината на химичната връзка (**R**) се определя от разстоянието между атомните ядра на свързаните атоми. Тя се измерва в нанометри (nm). В табл. 3 са дадени някои дължини на връзки. Между дължината на връзката и енергията ѝ съществува обратно-пропорционална зависимост.



Например дължината на връзката в молекулите на халогеноводородите се променя в следния ред:



Нараства дължината на връзката (**R**)

В обратен ред се променя енергията на връзката (**E**) между водорода и халогенния атом (табл. 2).



E – нараства

Таблица 3. ДЪЛЖИНА НА НЯКОИ ВРЪЗКИ В nm

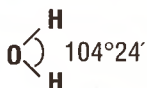
Връзка	R	Връзка	R
H-H	0,074	O=O	0,121
F-F	0,142	H-F	0,092
Cl-Cl	0,189	H-Cl	0,127
Br-Br	0,228	H-Br	0,141
I-I	0,267	H-I	0,161
N=N	0,110		

Валентни ъгли

Валентен ъгъл е ъгълът между две химични връзки при даден атом. Посоката на максималната електронна плътност на връзката нагледно се представя с една права. Между тези прави се дефинира валентният ъгъл.



Например валентният ъгъл **НОН** в молекулата на водата е $104^{\circ}24'$.



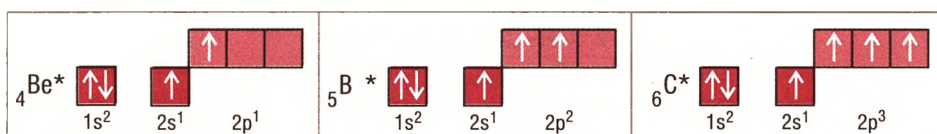
Енергията на химичните връзки, пространствената им насоченост, дължината на връзките и валентните ъгли са основни характеристики на молекулната структура.

ХИБРИДИЗАЦИЯ НА АТОМНИ ОРБИТАЛИ

Ковалентна връзка се образува в посоката на максимално припокриване на атомните орбитали. Пространствената насоченост и видът на ковалентните връзки зависят от вида на атомните орбитали, които се припокриват, от начина на припокриване на атомните орбитали (σ , π , δ -връзки) и от взаимното влияние на атомите и атомните групи в молекулите.

Не във всички случаи обаче пространствената насоченост и дължината на ковалентните връзки и валентните ъгли между тях могат да се обяснят чрез вида на атомните орбитали и начина на припокриване.

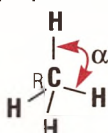
От електронната конфигурация на възбудените състояния на атомите на берилий, бора и въглерода, с които тези елементи образуват химични връзки, се вижда, че единичните електрони се намират в различни орбитали – **2s** и **2p**. Следователно ковалентните връзки, които се образуват с тези орбитали, би трябвало да се различават (фиг. 1).



Фиг. 1. Възбудени състояния на атома на берилий, бор и въглерод.



Например въглеродните атоми би трябвало да образуват три еднакви ковалентни връзки с единичните си електрони в трите **2p**-орбитали и една различна – с **2s**-орбитала. Опитът показва, че четирите валентни връзки на въглерода с водорода в молекулите на метана са еднакви (неразличими). Това е показано на фиг. 2.



Фиг. 2. Опитът показва, че всички валентни ъгли са равни на $109^{\circ}28'$ и всички връзки имат еднаква дължина

Това несъответствие между еднаквостта на ковалентните връзки и различните орбитали, чрез които те са образувани, се обяснява с теорията за хибридикация на атомните орбитали.

Хибридикация на атомните орбитали при образуване на химични връзки

Основните положения на теорията за хибридикация на атомните орбитали са дадени от американския химик Л. Полинг през 1931 г.

Според тази теория в хода на химично взаимодействие изходните атомни орбитали претърпяват известни промени, които засягат енергията на атомните орбитали и разпределението на електронната плътност. В момента на образуване на ковалентни връзки атомните орбитали на даден атом се хибридизират, което довежда до образуване на нови хибридни орбитали, еднакви по енергия и равностойни по възможност за образуване на ковалентни връзки.

Необходимо условие за реализиране на хибридикацията е атомните орбитали да бъдат близки по енергия. Това са орбиталите от един и същ слой или орбитали от близко разположени по енергия подслоеве.

Броят на образуваните хибридни орбитали е равен на броя на изходните атомни орбитали, които се хибридизират.

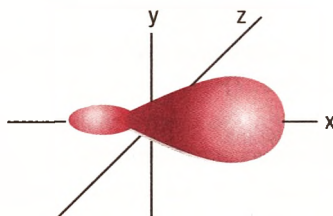
При хибридизацията общата енергия на системата не се променя. Съществена промяна претърпява разпределението на електронната плътност. Хибридните орбитали и техните електронни облаци имат различна форма, размери и пространствена насоченост от изходните атомни орбитали, от които са образувани.

Хибридните орбитали, съответно техните електронни облаци, се ориентират в пространството, така че взаимодействието между електроните в тях да е минимално.

Хибридизацията на атомните орбитали е енергетично изгодна, тъй като при образуване на ковалентни връзки с хибридни орбитали припокриването на орбиталите е по-голямо и това довежда до образуване на по-здрави връзки.

В зависимост от вида и броя на атомните орбитали, които се хибридизират, хибридизацията е между орбитали от вида: **sp**, **sp^d**, **pd** и т.н. Най-често срещаната хибридизация е между **s**- и **p**-орбитали. В зависимост от броя на **p**-орбиталите, които участват, е три вида: а) **sp**, б) **sp²** и в) **sp³**-хибридизация.

Електронните облаци на **sp**-хибридните орбитали имат форма на ротационна пространствена осморка с малка и голяма част (фиг. 3).



Фиг. 3. Електронен облак на **sp**-хибридна орбитала.

Електронната плътност в хибридните **sp**-електронни облаци е неравномерно разпределена в пространството от двете страни на атомното ядро.

С хибридните **sp**-орбитали се образуват само сигма (σ) връзки. Те се припокриват с обемистата си част с **s**-, **p**- или друга хибридна орбитала (фиг. 4).



Фиг. 4. Образуване на σ -връзки между хибридна **sp**-орбитала и **s**-орбитала (а); хибридна и **p**-орбитала и в) хибридна и хибридна орбитала

sp-Хибридизация (дигонална хибридизация)

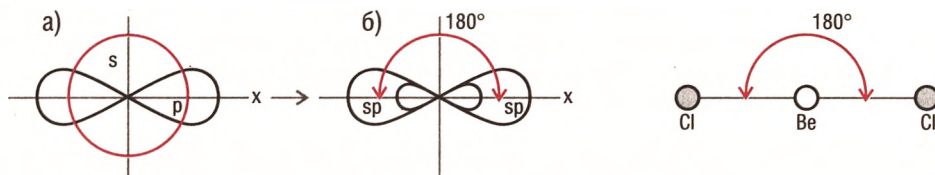
Този вид хибридизация е характерен при: берилия в **BeCl₂**, **BeI₂**, **BeBr₂** и др., въглерода, когато образува тройна връзка (**H-C $\equiv$ C-H**, **H-C $\equiv$ N**) и при други елементи.

При хибридизацията на една **s**- и една **p**-орбитала се образуват две **sp**-хибридни орбитали. Осите на двете **sp**-хибридни орбитали сключват ъгъл 180°.

Оста на хибридната орбитала се дефинира чрез посоката на максималната електронна плътност в електронния облак.



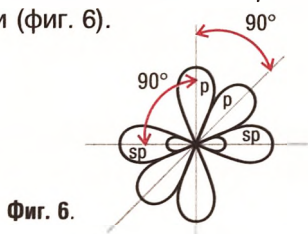
Например при берилия sp -хибридизацията се изразява по следния начин:



Фиг. 5. Хибридизация на орбиталите на берилиевия атом при образуване на молекулите на берилиевия хлорид (BeCl_2)

Берилият образува две сигма (σ) връзки с хибридните sp -орбитали, валентният ъгъл е 180° и молекулите имат линеен строеж (фиг. 5).

При въглерода в sp -хибридно състояние остават две „чисти“, нехибридизирани $2p$ -орбитали, осите на които са перпендикулярни помежду си и на осите на хибридните орбитали (фиг. 6).



Фиг. 6.

С хибридните sp -орбитали въглеродът образува две σ -връзки, а с нехибридизираните $2p$ -орбитали – две π -връзки (фиг. 7)



Фиг. 7. Образуване на химични връзки в молекулата на етин (ацетилен) (а) и схематично представяне на видовете връзки в молекулата му (б)

Двете σ -връзки в молекулите на етина сключват ъгъл 180° , затова молекулите му имат линеен строеж. Тройната връзка се състои от една σ - и две π -връзки. Равнините на двете π -връзки са перпендикулярни помежду си – сключват ъгъл 90° (фиг. 7б).

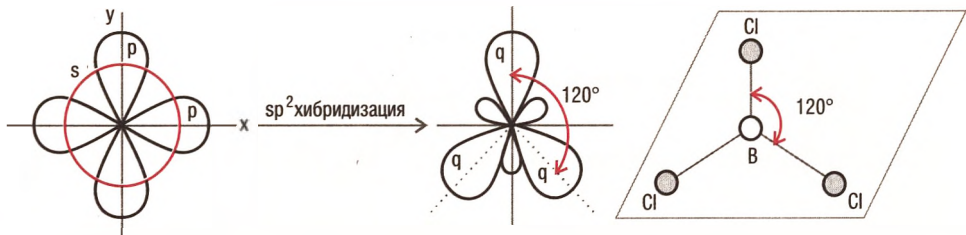
sp^2 -хибридизация (тригонална хибридизация)

Характерна е при бор (BCl_3 , BBr_2), алуминий (AlCl_3 , AlBr_3) и въглерод, когато образува двойна връзка или участва в образуване на ароматна връзка.

При хибридизацията на една s - и две p -орбитали се образуват три sp^2 -хибридни орбитали, осите на които лежат в една равнина.



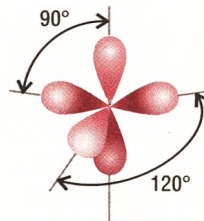
Например хибридизацията на бора при образуването на BCl_3 може да се изрази схематично по следния начин (фиг. 8):



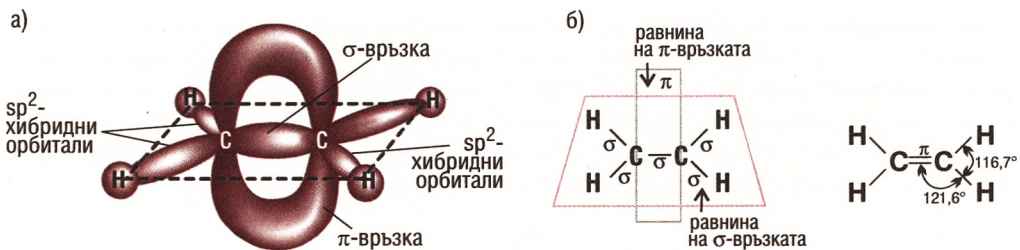
Фиг. 8. Хибридизация на атомните орбитали на бора в борния трихлорид

В това състояние атомите на бора образуват три σ -връзки с хибридният sp^2 -орбитали. Сигма връзките лежат в една равнина и ако атомите, с които е свързан борният атом са еднакви, валентният ъгъл е 120° (фиг. 8). Ако атомите са различни, молекулите също са планарни, но ъглите малко се различават от 120° .

При атома на въглерода в sp^2 -хибридно състояние остава една „чиста“ нехибридизирана $2p$ -атомна орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината, в която лежат осите на хибридният орбитали.



В това състояние въглеродните атоми образуват три σ -връзки, които лежат в една равнина и една π -връзка с $2p$ -орбиталата, равнината, на която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Например при етена (етилена) това се представя схематично така (фиг. 9):



Фиг. 9.

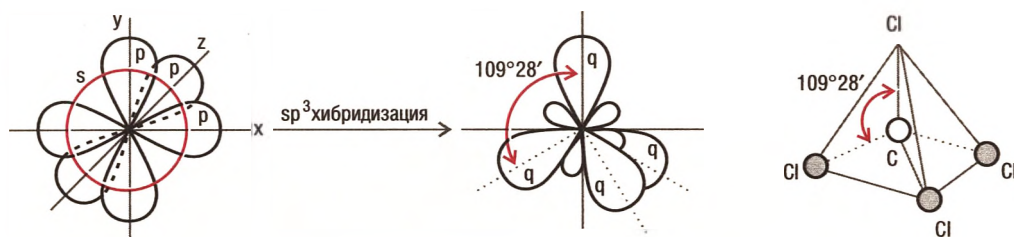
а) образуване на химичните връзки в молекулите на етилен (етен);

б) схематично представяне на видовете връзки в молекулите му

sp^3 -хибридизация (тетраедрична хибридизация)

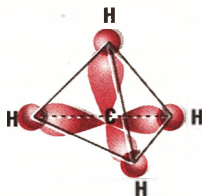
Този вид хибридизация е характерна за: въглерод, когато образува само σ -връзка; за азот, например в NH_4^+ ; силиций ($SiCl_4$, SiH_4) и др.

При хибридизация на една s - с три p -орбитали се образуват четири еднакви sp^3 -хибридни орбитали, осите на които са насочени към върховете на тетраедър, в центъра на който се намира атомът на елемента. Например хибридизацията на въглерода в молекулата на тетрахлорометан (CCl_4) се изразява схематично по следния начин (фиг. 10):



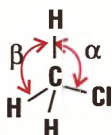
Фиг. 10. sp^3 -хибридизация на атомните орбитали на въглерода в молекулите на тетрахлорометана

Ако атомите и атомните групи, с които е свързан въглеродният атом са еднакви, тетраедрите са правилни и валентните ъгли са равни на $109^\circ 28'$ (например в CCl_4 , CH_4 (фиг. 11) и др.



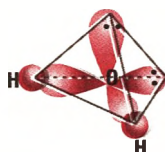
Фиг. 11. Молекулите на метана имат правилен тетраедричен строеж и всички ъгли HCH са равни на $109^\circ 28'$

Ако въглеродният атом е свързан с различни атоми или атомните групи, молекулите имат също тетраедричен строеж, но ъглите не са равни (например в CH_3Cl , CHCl_3 и др.) – фиг. 12.



Фиг. 12. Молекулата на хлорометана има тетраедричен строеж, но ъглите α и β не са равни и тетраедърът е неправилен.

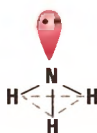
Хибридизацията е характерна и за атоми на други химични елементи. В молекулата на водата кислородният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Четирите равностойни хибридни орбитали на кислорода са насочени към върховете на тетраедър (фиг. 12). Две от хибридните орбитали, които са заети с по един електрон, образуват две σ -връзки с $1s$ -атомна орбитала на двата водородни атома. Другите две хибридни орбитали са заети с по една електронна двойка (фиг. 13).



Фиг. 13. Схема на водната молекула. В две от валентно неангажираните хибридни орбитали има по една електронна двойка

Тетраедърът е деформиран и ъгълът HOH е $104^\circ 28'$ поради отблъскване между необобщените електронни двойки и тези от връзките O-H .

В молекулите на амоняка азотният атом също е в sp^3 -хибридизация. С трите хибридни орбитали, в които има единични електрони, азотът образува три σ -връзки с водородните атоми. Остава една валентно неангажирана двойка електрони в една хибридна орбитала (фиг. 14).



Фиг. 14. Схема на амониачната молекула. В една от валентно неангажираните sp^3 -орбитали има свободна електронна двойка

Валентният ъгъл HNN е 107° , поради отблъскване между необобщената електронна двойка и електронните двойки от връзките N-H .

Локализирани и делокализирани ковалентни връзки

Двойките електрони, чрез които са образувани простите връзки, са локализирани в пространството около двете атомни ядра. Електронният облак на молекулната орбитала обхваща само двете ядра.

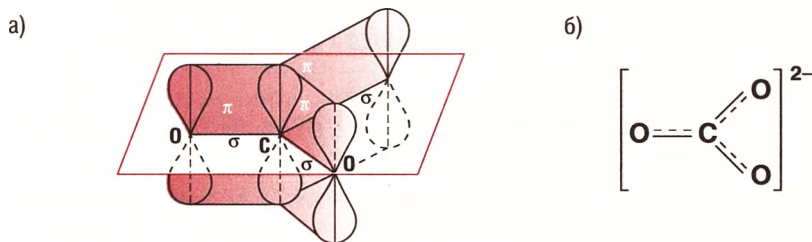
В молекулите на етена $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ (фиг. 9) електронните двойки, чрез които са образувани сигма- и пи-връзките, са локализирани между двата въглеродни атома.

Ковалентни връзки, образувани чрез електронни двойки, локализирани само между два атома, се наричат локализирани връзки.

Локализирани са химичните връзки в молекулите на H_2O , NH_3 , H_2S и др.

В молекулите на някои съединения, които съдържат сложни връзки, електронните двойки на π -връзките могат да се намират около ядрата на три или повече атома. **Такива ковалентни връзки се наричат делокализирани, а съответните електрони – делокализирани π -електрони.**

В карбонатния анион (CO_3^{2-}) въглеродният атом е в sp^2 -хибридно състояние. С трите sp^2 -хибридни орбитали той образува с $2p$ -атомните орбитали на трите кислородни атома три равностойни σ -връзки, които лежат в една равнина и сключват ъгъл помежду си 120° (фиг. 15).



Фиг. 15. Схема на карбонатния анион (а) и неговото изразяване със структурна формула (б)

Нехибридизираната $2p$ -атомна орбитала на въглеродния атом се припокрива с неучастващите в σ -връзките $2p$ -атомни орбитали на трите кислородни атома. Образува се делокализирана π -електронна система от 4π -електрона, които са общи за всички атоми в карбонатния анион. Общият електронен облак на π -молекулните орбитали обхваща ядрата и на четирите атома (фиг. 15). Сигма (σ) връзките в карбонатния анион са локализирани, а пи (π) – делокализирани. В резултат на делокализацията всички C-O връзки в карбонатния анион имат еднаква дължина.

Делокализирани π -връзки има в анионите и на други кислородсъдържащи киселини, например в сулфатния (SO_4^{2-}), нитратния (NO_3^-), фосфатния (PO_4^{3-}) и др., както и в някои органични съединения – бензен, нафтаген и др.

При образуване на ковалентни връзки атомните орбитали частично се припокриват. Пространствената насоченост на химичните връзки зависи от вида на орбиталите, които се припокриват, от начина на тяхното припокриване и от между-атомното взаимодействие. Основни видове ковалентни връзки са сигма (σ) и пи (π). Простите връзки са винаги сигма-връзки. Двойната връзка се състои от една сигма – и една пи-връзка, а тройната – от една сигма – и две пи-връзки.

За да се обясни пространствената насоченост на ковалентните връзки и геометрията на молекулите е създадена теорията за хибридизация на атомните орбитали. Някои атоми образуват химични връзки с хибридни орбитали. В хода на химичното взаимодействие изходните атомни орбитали се хибридизират. Образуват се хибридни орбитали с различна енергия, форма, големина и пространствена насоченост на електронните облаци.

Най-често срещаната хибридизация е между **s**- и **p**-орбитали, която в зависимост от броя на **p**-орбиталите, които хибридизират е **sp³**, **sp²** и **sp**.

Въпроси, задачи и допълнения

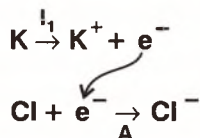
1. Как се образува σ -връзка? Дайте примери на съединения, в молекулите на които се образуват само σ -връзки.
2. Как се образува π -връзка? Посочете съединения, в молекулите на които се образуват π -връзки.
3. Определете вида (σ или σ и π) на ковалентните връзки в съединенията:
а) **H₂S**, б) **Br₂**, в) **H–CN**, г) **O₂**, д) **PCl₃**, е) **CS₂**, ж) **HI**, з) **CO₂**.
4. От какво зависи здравината на ковалентните химични връзки?
5. Как се променя стабилността на връзката между водорода и халогенните елементи в молекулите на **HF**, **HCl**, **HBr** и **HI**? Използвайте табл. 1.
6. Като използвате табл. 2 обяснете защо дължината на връзката в молекулите на **HF**, **HCl**, **HBr** и **HI** нараства от **H–F** към **H–I**.
7. Каква енергия и електронен облак имат **sp**-хибридните орбитали в сравнение с изходните **s**- и **p**-атомни орбитали?
8. Каква геометрия имат молекулите на **SiH₄**? Изразете хибридизацията на силициевия атом при образуване на молекулите на **SiH₄**!
9. В какво хибридно състояние е въглеродният атом в молекулите на въглеродния диоксид (**CO₂**)?

ЙОННА ХИМИЧНА ВРЪЗКА

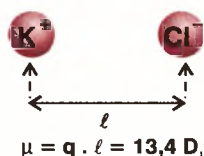
Йонната химична връзка се разглежда като граничен случай на поляризиране на ковалентна полярна връзка, когато електроните, участващи в образуване на връзката, са преминали „почти изцяло“ при атома с по-голяма електроотрицателност. Затова образуването на йонна връзка се разглежда като процес на отдаване и приемане на електрони от атомите и образуване на положителни и отрицателни йони.



Например образуването на KCl се изразява със следите уравнения:



Връзката в KCl се счита за йонна. Ако тя е изцяло йонна, това означава, че електронът от $4s$ -орбитала на K (${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$) е преминал изцяло към хлорния атом (${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) и се е разположил на полузаетата му $3p$ -орбитала. В резултат на отдаване и приемане на електрон между калий и хлор, се образуват двата йона: ${}_{19}\text{K}^+ (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ и ${}_{17}\text{Cl}^- (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$. Ако химичната връзка в KCl е 100% йонна, то теоретично определеният диполен момент на система от тези два йона е равна на:



където q е абсолютният заряд, а ℓ – разстоянието между двете атомни ядра, равно на 0,279 nm. Единицата за измерване на диполен момент е *дебай* и се означава с D ($1 D = 3,334 \cdot 10^{-30}$ кулон. метър).

Опитно определената стойност на диполния момент на калиев катион и хлориден анион, намиращи се на разстояние 0,279 nm, е 10,5 D , и е по-малка от теоретично изчислената. Тази разлика показва, че дори при KCl връзката не е напълно йонна т.е. тя има известна част ковалентен характер.

Тогава, кога една връзка се определя като йонна? Най-често за характеризиране на химичните връзки като ковалентни полярни или йонни се използва разликата между електроотрицателността (ΔX) на елементите, които се свързват:

$$\Delta X = X_A - X_B,$$

където X_A и X_B са електроотрицателностите на свързаните атоми A и B в молекула $A-B$.

Счита се, че ако $\Delta X > 1,67$ химичната връзка има предимно йонен характер, а под тази стойност – ковалентно-полярен. Това е едно правило, което в много случаи се спазва, но има и изключения.



Например, $\Delta X_{\text{H-F}} = X_{\text{F}} - X_{\text{H}} = 4,0 - 2,1 = 1,9$. Връзката между водород и флуор

в молекулата на **H-F**, съгласно това правило, би следвало да е йонна. Флуороводородът обаче има молекулен строеж и връзките в молекулите му са ковалентни полярни.

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 приемане на електрони от атома на елемент с неметален характер, при което се отделя енергия. При образуване на **NaCl** необходимата енергия за йонизация на натриевия атом ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$) е $I_{\text{Na}} = 495 \text{ kJ/mol}$, а при приемане на електрон от хлора ($\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$) се отделя енергия, равна на електронното сродство $A_{\text{Cl}} = 348,7 \text{ kJ/mol}$. Разликата между I_{Na} и A_{Cl} е равна :

$$\Delta E = I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}} = 495 - 348,7 = 146,3 \text{ kJ/mol}$$

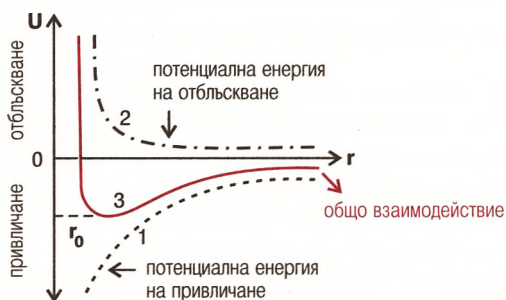
При електростатичното взаимодействие на натриевите катиони и хлоридните аниони се отделят 499 kJ/mol . Тази енергия е по-голяма от недостигащата енергия от $146,3 \text{ kJ/mol}$ и затова процесът на образуване на **NaCl** е свързан с отделяне на енергия.

Влиянието на електростатичното взаимодействие върху енергетичния баланс при формиране на йонни връзки се нарича **кулонова стабилизация**.

Процесите на образуване на йони и тяхното привличане при формиране на йонна връзка протичат едновременно, а не последователно.

Енергия на взаимодействие между йоните

Между два йона с различни заряди действат електростатични сили на привличане и сили на отблъскване, които се дължат на взаимодействието между електронните обвивки на йоните. На тези сили съответстват енергия на привличане ($U_{\text{пр.}}$) и енергия на отблъскване ($U_{\text{отбл.}}$) между йоните (фиг. 1).



Фиг.1. Изменение на потенциалната енергия на привличане (1), на отблъскване (2) и общата потенциална енергия (3) на йоните в зависимост от разстоянието (r) между тях

От фиг.1 се вижда, че на разстояние r_0 , наречено равновесно разстояние, системата от йони има минимум енергия. Това състояние на система от йони е най-стабилно, тъй като енергията е минимум. Йоните извършват топлинно вибрационно (трепетливо) движение, като при $r > r_0$ преобладават силите на привличане, а при $r < r_0$ – силите на отблъскване.

СТРОЕЖ НА ТВЪРДИТЕ ВЕЩЕСТВА. ЗОННА СТРУКТУРА

Веществата съществуват в три агрегатни състояния – газообразно, течно и твърдо. При много високи температури някои вещества преминават в **плазмено състояние**. Плазмата е йонизиран газ, в който се съдържат йони, електрони, атомни ядра и нейонизирани атоми.

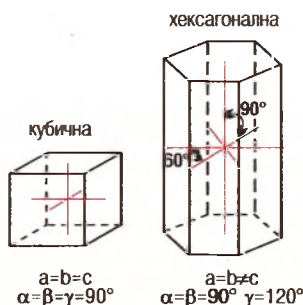
Характерна особеност на веществата в **газообразно състояние** е хаотичното (безпорядъчно) движение на техните градивни частици – атоми или молекули. Между частиците на един газ липсва близък и далечен порядък. Затова макростроежът на веществата в газообразно състояние е практически еднакъв. Междумолекулните сили, които действат между частиците на газовете, са причина за някои техни различия. Тези различия се проявяват в по-голяма степен при ниски температури и особено при температури близки до температурите на втечняване на газовете.

Течното агрегатно състояние се характеризира с липса на подреденост на градивните частици. Те се движат сравнително свободно в обема, заема от течността. Силите на взаимодействие между частиците на течностите не могат да преодолеят топлинното хаотично движение. Това взаимодействие обаче довежда до известна временна подреденост за даден участък от течността. Затова за течностите е характерен близък порядък. Той се нарушава на едно място и се формира на друго място в течността. Този близък порядък естествено се нарушава при повишаване на температурата и се благоприятства от нейното понижаване.

При рязко охлаждане на течностите могат да се получат **аморфни тела**. Те са твърди, но с подреждане на градивните частици подобно на това при течностите. Затова при аморфните тела се приема, че има близък порядък. За разлика от течностите, при аморфните тела градивните частици не могат да се преместват свободно в пространството. Аморфното състояние на твърдите вещества е нестабилно.

Най-стабилно състояние на твърдите вещества е **кристалното им състояние**. При него се наблюдава далечен порядък между градивните частици – молекули, йони или атоми. Във всички направления в кристала се срещат едни и същи структури и разстоянията между частиците са точно определени. *По тази причина кристалните вещества имат собствена правилна геометрична форма. Най-малката част от кристала, която запазва всички геометрични параметри на кристала, се нарича елементарна клетка.*

В зависимост от формата на елементарната клетка кристалните вещества са групирани в седем кристални системи: кубична, тетрагонална, орторомбична, хексагонална, тригонална, моноклинна и триклинна. На фиг.1 е дадена схема на кубична и хексагонална кристална система.



Фиг.1. Схема на кубична и хексагонална елементарна клетка

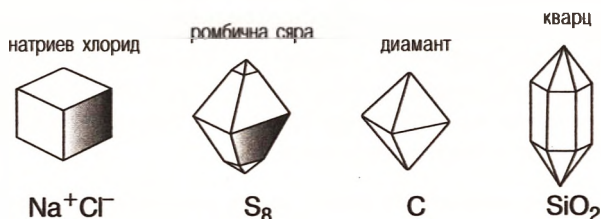
Една кристална решетка е определена, ако се познават геометричните ѝ параметри: големина на ръбовете **a**, **b**, **c** и на ъглите α , β , γ (фиг.1) и вида на градивните частици.

Според вида на частиците и силите, които действат между тях, кристалните решетки са четири: йонна, молекулна, атомна и метална.

Йонната кристална решетка е изградена от йони, между които действат електростатични сили.

Молекулната кристална решетка е изградена от полярни или неполярни молекули, свързани с междумолекулни сили на взаимодействие.

Атомната кристална решетка е изградена от атоми, свързани с ковалентни връзки. На фиг. 2 са представени примери от трите вида кристални решетки.



Фиг. 2. Схема на видове кристални решетки: а) йонна на **NaCl**, б) молекулна на **S₈**, в) атомна на диамант, изградена от еднакви атоми, и на кварц – от различни атоми

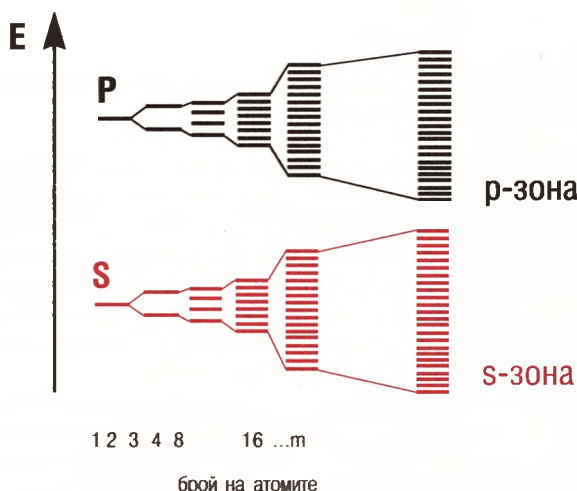
Металната кристална решетка има по-особен строеж, който е причина за характерните свойства на металите и техните сплави: блясък, топло- и електропроводимост, ковкост, изтегливост и др.

Съществува особен вид свързване между атомите в твърдо и течено състояние на металите, наречено **метална връзка**. Природата на металната връзка и на свойствата на веществата с метална кристална решетка са изяснени след създаване на съвременната теория за химичната връзка. Въз основа на нея се създава **теорията за зонната структура на твърдите тела**.

Металната връзка се разглежда като разновидност на ковалентната връзка в случаите, когато делокализацията на валентните електрони е максимална.

Съгласно теорията за ковалентната връзка при свързване на атомите техните орбитали се припокриват, като се образуват молекулни орбитали, броят на които е равен на атомните орбитали, които се припокриват.

В един кристал на даден метал всеки метален атом припокрива валентните си орбитали с тези на съседните му атоми. Всеки атом в металния кристал има 8 или 12 съседа в зависимост от вида на кристалната решетка. Тези съседни атоми припокриват валентните си орбитали със своите съседи и т.н. По този начин се образуват голям брой състояния в кристала, разположени много близко по енергия, образуващи една енергетична зона в кристала (фиг. 3).

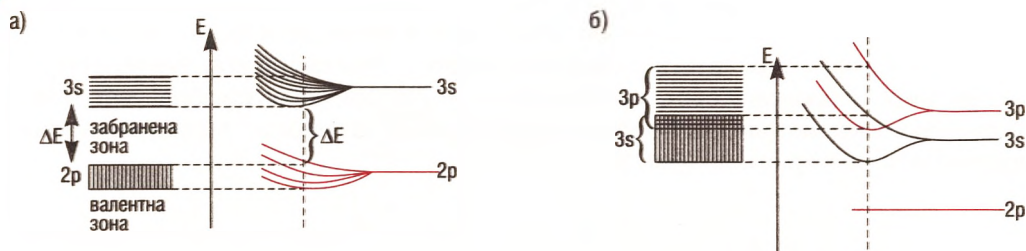


Фиг. 3. Възникване на енергетична зона в резултат на взаимно припокриване на атомните орбитали на голям брой атоми

Тъй като състоянията в кристала, възникнали в резултат на припокриване на валентните орбитали, се различават незначително по енергия, то практически се получава една зона от енергетични нива, които могат да бъдат заемани от електрони. Затова се приема, че дадено атомно ниво на изолирания атом в кристала се е превърнало в енергетична зона, в резултат на припокриване на атомните орбитали. Енергетичните зони в кристала се означават, както атомните орбитали, от които са образувани – **s**, **p**, **d**, **f**.

Ако количеството натрий е един mol, броят на атомите е $6,02 \cdot 10^{23}$. В резултат на взаимното припокриване на **3s**-атомните им орбитали възниква **3s**-енергетична зона. Броят на състоянията в зоната е огромен ($6,02 \cdot 10^{23}$) и те са много близки по енергия. Докато в изолиран атом натрий валентният електрон е локализиран само в **3s**-орбиталата, то същият електрон в натриев кристал може да заеме кое да е от тези състояния в енергетичната зона.

При образуване на енергетични зони от различни атомни нива, те могат да не се припокриват или да се припокриват (фиг.4). В първия случай двете зони са отдалечени с енергетична разлика, големината на която определя забранената зона между двата вида енергетични зони (фиг.4).



Фиг. 4. Образуване на енергетични зони от атомните нива на електроните при сближаване на атомите:

а) без припокриване на зоните, б) с припокриване на зоните

При твърдите тела, както при изолираните атоми, съществуват определени енергетични нива, чиято енергия е разрешена за електроните. При твърдите тела обаче, тези енергетични нива са голям брой и са групирани в енергетична зона. Електроните могат да заемат състоянията само от дадена зона. Стойностите на енергия извън зоната са забранени за електрони. Например от фиг. 4 стойностите на енергията в рамките на забранената зона са забранени за електроните. За да премине електрон или електронни от една енергетична зона в друга е необходимо да придобие енергия равна или по-голяма от енергията на забранената зона (ΔE).

При металите зоните се припокриват ($\Delta E = 0$), затова електроните се движат свободно в целия кристал, заемайки разрешените свободни състояния в зоната.

При диелектриците (изолаторите) валентната зона е напълно заета с електрони, а следващата зона на проводимост е отделена със забранена зона. Обикновено забранената зона има ширина повече от 3 eV .

Когато ширината на забранената зона е от порядъка на $0,1$ до 3 eV , твърдите вещества са полупроводници.

Металната връзка и зонната структура са характерни за металите в твърдо и течно състояние. Всички метали, с изключение на живака, са твърди вещества при обикновени условия.

В газообразно състояние атомите на повечето метали са свързани в молекули чрез ковалентни връзки. Например парите на литий, натрий и мед са двуатомни – Li_2 , Na_2 , Cu_2 . В газообразно състояние не съществува зонна структура и в това състояние свойствата блясък, топло- и електропроводимост не са характерни.

Твърдите вещества са аморфни и кристални. По-стабилното състояние на твърдите вещества е кристалното.

Свойствата на кристалните вещества зависят от вида на елементарната клетка, от вида на частиците, от които тя е изградена, и от силите на взаимодействие между тях.

Твърдите вещества, при които се формират енергетични зони, в зависимост от ширината на забранената зона са проводници ($\Delta E = 0$), полупроводници ($\Delta E = 1 \div 3\text{ eV}$), и изолатори ($\Delta E > 3\text{ eV}$).

**ХИМИЧНИ
ЕЛЕМЕНТИ
ОТ ЧЕТВЪРТА И ПЕТА
ГЛАВНИ ГРУПИ
НА ПЕРИОДИЧНАТА
СИСТЕМА**

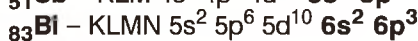
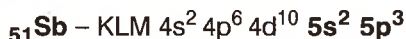
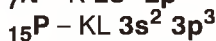
ПЕТА ГЛАВНА ГРУПА

Обща характеристика на химичните елементи от пета главна група (VA)

Атомен строеж на химичните елементи от VA група

Пета главна група на периодичната система се състои от елементите *азот (N)*, *фосфор (P)*, *арсен (As)*, *антимон (Sb)* и *бисмут (Bi)*.

Електронната конфигурация на тези елементи е:



При азота е завършен предпоследният електронен слой и той има устойчива електронна конфигурация като хелия $\text{He } 1s^2$. Предпоследният електронен слой на фосфора също е завършен и устойчив, но с осемелектронната конфигурация на $\text{Ne } 2s^2 2p^6$. Арсенът, антимонът и бисмутът са електронни аналози помежду си, тъй като съдържат по 18 електрона в предпоследния си електронен слой за разлика от азота и фосфора. При тях се изгражда **p**-подслоя на последния електронен слой, което определя **елементите от VA група** като **p-елементи**.

Валентни при тях са $ns^2 np^3$ -електроните:



Определете възможните степени на окисление на тези елементи, като имате предвид електронната им конфигурация.



Изразете с енергетична диаграма електронната конфигурация на фосфора в основно и възбудено състояние.

Някои от основните характеристики на атомите на химичните елементи от VA група са дадени в табл. 1.

Таблица 1

Химични елементи	${}_7\text{N}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{83}\text{Bi}$
Атомни характеристики					
Атомна маса	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Атомен радиус	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
Йонизационна енергия (I_1/eV)	14,53	10,48	9,81	8,64	7,29
Електроотрицателност (χ)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Степен на окисление	-3, -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

 Определете изменението на атомните характеристики на химичните елементи от **VA** група с увеличаване на поредния им номер.

 Обяснете това изменение със строежа на атомите на тези химични елементи и мястото на **VA** група в периодичната система.

Тъй като с **увеличаване на поредния номер на химичните елементи от VA група нараства техният атомен радиус, а намаляват йонизационната им енергия, електронното сродство и електроотрицателността, то химичният характер на елементите се изменя от неметален към метален.**

Прости вещества на химичните елементи от VA група

Азотът при обикновени условия е газ с двуатомна молекула. Химичните връзки, които образуват азотните атоми, са само ковалентни. При тяхното реализиране могат да участват както трите единични електрона, разположени на **2p**-атомните орбитали в **2p**-подслоя на втория (**L**) слой, така и неподелената електронна двойка от **2s**-атомната орбитала на **2s**-подслоя на същия електронен слой.

Атомните орбитали, на които са разположени валентните електрони на азотния атом, могат да участват в **sp**-, **sp²**- и **sp³**-хибридизация.

Фосфорът образува двуатомни молекули (**P₂**) само при температура над 100 °C, а в твърдо състояние молекулите му са полиатомни (**P₄**).

Освен фосфор от **VA** група съществуват в твърдо състояние арсен, антимон и бисмут.

По-важните физични константи за простите вещества на елементите от **VA** група са посочени в табл. 2.

Таблица 2

Физични константи	N	P	As	Sb	Bi
Плътност, g/cm ³	1,026 (течен)	1,82 (бял P ₄)	5,72	6,69	9,79
Температура на топене, °C	-210	44,2 (бял P ₄)	815	630	217
Температура на кипене, °C	-195,8	281	613 сублимира	1637	1560
Съдържание в земната кора, в молни части	0,25	0,05	1,5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶

Най-много алотропни модификации има фосфорът. Най-устойчив и химически най-малко активен е черният фосфор. Някои от физичните свойства за белия и червения фосфор може да научите от табл. 3.

Таблица 3. ПО-ВАЖНИ ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА НА БЕЛИЯ И ЧЕРВЕНИЯ ФОСФОР

	Бял фосфор	Червен фосфор
Търговска форма	Пръчици (жълти)	Прах (червен)
Мирис	Слабо на чесън	Без мирис
Плътност	1,82 g/cm ³	2,36 g/cm ³
Температура на запалване	около 50 °C	около 400 °C
T° на топене	44 °C	600 °C
Разтворимост	Разтворим в CS ₂	Неразтворим
Токсичност	Много отровен (0,1 g в организма предизвиква смърт)	Не е отровен

Арсенът, антимонът и бисмутът също имат по няколко алотропни модификации. При определени условия те могат да преминават от една в друга. Устойчиви за антима и бисмута са металните им модификации. Затова сивият арсен, сребристобелият антимон и бисмутът притежават слаба електро- и топлопроводимост. При обикновени условия са устойчиви на въздействието на въздуха и на водата.



Химичните съединения на арсена, антима и бисмута, както и техните прости вещества са отровни.

Атомните характеристики и физичните свойства на химическите елементи **азот** и **фосфор** показват, че те са **типични неметали**. Като такива те реагират при определени условия с водород, кислород, метали, с други неметали, напр. хлор, сяра, бром и др.



Изразете с химични уравнения взаимодействието на азота с водород, кислород, метали. При какви условия протичат тези процеси и какви продукти се получават?

С неметала бор (B) азотът реагира при ~1000 °C до борен нитрид.



Азотните атоми, получени при разлагане на азотната молекула (при тихи електрични изпразвания и понижено налягане), са много реактивоспособни. Още при обикновени температури реагират с Hg, S, Na, P, Zn до съответните нитриди.

Фосфорът образува с халогенните елементи фосфорни халогениди: PX_3 , PX_5 , P_2X_4 и др.



При излишък на халоген протича реакцията:



Арсенът и антимонът са елементи с **двойствен химичен характер**. Те взаимодействат както с водород, кислород и неметали, така и със силни киселини и силни основи:



калиев антимонит

При бисмута преобладава металният химичен характер. Концентрирана сярна киселина реагира с него, като се образува дибисмутов трисулфат $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

Бисмутът не реагира с разредени киселини.

 Какво показва този факт? Къде се намира бисмутът в реда на относителната активност на металите?

Химични съединения на елементите от V A група

Химичните елементи от пета главна група образуват с водорода **водородни съединения**, повечето от които имат тривиални наименования: амоняк (NH_3), фосфин (PH_3), арсин (AsH_3), стибин (SbH_3) и бисмутин (BiH_3).

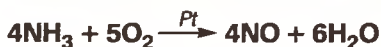
Тези съединения са с различна стабилност, като най-стабилен е амонякът.

Амоняк

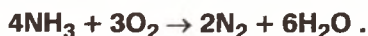
Свойствата на амоняка се определят от неговия молекулен строеж и неподелената електронна двойка при азотния атом. В тетраедричния модел на молекулата на NH_3 азотният атом е в sp^3 -хибридно състояние. Валентният ъгъл HNN е $107^\circ 3'$ и е близък до този на тетраедъра. От четирите sp^3 -хибридни атомни орбитали при азота, три участват в образуването на σ -връзки с s-атомните орбитали на водородните атоми, а четвъртата орбитала е заета от неподелената електронна двойка.

 Сравнете строежа и физичните свойства на H_2O с тези на NH_3 . Защо водният разтвор на амоняка има основен химичен характер?

Амонякът не гори на въздуха, но запален в кислородна среда в присъствие на катализатор платина (Pt), се получава азотен оксид. NO:



Реакцията протича с отделяне на топлина. В отсъствие на катализатор протича непълно горене на азота, което може да се изрази с уравнението:



Основните свойства на амоняка се проявяват при взаимодействието му с киселини. Продукти на това взаимодействие са **амониевите соли**, в състава на които влиза амониевият катион NH_4^+ .

 Изразете с химични уравнения получаването на амониев хлорид, амониев хидрогенкарбонат и амониев фосфат.

Както амонякът (NH_3), така и фосфинът (PH_3 силно отровен) могат да се получават и по косвен път взаимодействието на бинарните им соли с металите – **нитриди** и **фосфида** с вода.



тримагнезиев динитрид



трикалциев дифосфид



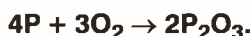
Важни за техниката са нитридите и фосфидите на желязото. Стоманените детайли се обработват така, че по повърхността им да се образува нитриден желязо, който му придава висока твърдост и изнosoустойчивост.

Чрез пряк синтез се получават също арсениди, стибиди и бисмутиди. Те представляват съединения с метална връзка (K_3As , Ca_3Sb_2 , Mg_3Bi_2) или са стъклоподобни по строеж. Полупроводници са AlAs , GaAs и др.

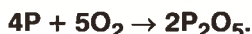
Оксиди

С кислорода елементите от V A група образуват **оксиди** с общи формули E_2O_3 и E_2O_5 . Азотът е изключение от групата и има пет оксида.

Дифосфорният триоксид (P_2O_3) се получава, когато фосфорът взаимодейства с недостиг от кислород.



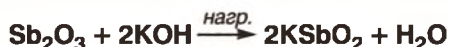
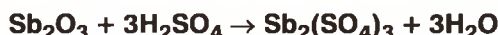
При пълно горене на фосфор в кислородна среда се получава висшият му оксид:



Оксидите на азота, фосфора и арсена, в които елементите са в +3 и в +5 степен на окисление, са **киселинни**. При взаимодействие на тези оксиди с вода се образуват съответните им кислородосъдържащи киселини (оксокиселини):



Антимонът в степен на окисление +3 образува амфотерен оксид, на който съответства амфотерен хидроксид. Амфотерните свойства на диантимоновия триоксид (Sb_2O_3) се проявяват при взаимодействието му с киселини и основи.



Основни свойства преобладават при дибисмутовия триоксид (Bi_2O_3). Хидроксидът му има също основен химичен характер.

Таблица 4. ПО-ВАЖНИ ОКСИДИ, КИСЕЛИНИ И ХИДРОКСИДИ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ ПЕТА А ГРУПА НА ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

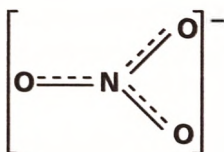
Химичен елемент	Степен на окисление			
	+3	+3	+5	+5
	оксид	киселини и хидрокси	оксид	киселини и хидрокси
N	N₂O₃	HNO₂ азотиста	N₂O₅	HNO₃ азотна
P	P₂O₃	H₃PO₃ фосфориста	P₂O₅	H₃PO₄ фосфорна
As	As₂O₃	H₃AsO₃ арсениста	As₂O₅	H₃AsO₄ арсенова
Sb	Sb₂O₃	Sb(OH)₃	Sb₂O₅	Sb₂O₅ x H₂O
Bi	Bi₂O₃	Bi(OH)₃	Bi₂O₅	

 Как се изменя химичният характер на съединенията от таблица 4 с нарастване на поредния номер на елементите в групата?

Важен представител на оксокиселините от **V A** група е **азотната** киселина.

 Напишете структурната формула на азотната киселина и предположете вида на химичните връзки, образувани в нитратния йон.

Азотният атом в нитратния йон NO_3^- е в sp^2 -хибридно състояние. Трите единични електрона на азота, намиращи се на sp^2 -хибридни атомни орбитали участват в образуването на три σ -връзки с единичните електрони на кислородните атоми. Електронната двойка на азота, разположена на нехибридизираната **2p**-атомна орбитала и единичните електрони при трите кислородни атома, които са разположени на **2p**-атомни орбитали образуват делокализирана π -връзка (фиг. 1).



Фиг. 1. Модел на химичните връзки в нитратния йон.

 Какви физични свойства на азотната киселина познавате?

Концентрираната азотна киселина се нарича още „димяща“, тъй като над повърхността на киселината се отделя червено-кафяв газ **NO₂**.

 Ако азотната киселина попадне върху растителна или животинска тъкан, я разрушава. Кожата на човека се оцветява от нея в жълто-кафяв цвят.

Вземете предпазни мерки при работа с концентрирана азотна киселина.

Азотната киселина е **силна едноосновна киселина**. Особеното при нея е, че в

Химични елементи от четвърта и пета главни групи на периодичната система

зависимост от концентрацията ѝ и активността на метала, с който реагира, се получават различни реакционни продукти:



(разредена)

Концентрираната HNO_3 взаимодейства освен с Cu и с други метали, стоящи след водорода в реда на относителната активност на металите:



Солите на азотната киселина – **нитратите**, се отнасят различно при нагряване според това дали са на алкални, на тежки или на благородни метали, например:



При разлагане на нитрати от LiNO_3 до $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ се получават нитрити и кислород.

Нитратите на тежките метали се разлагат до оксида на метала, азотен диоксид и кислород:



Разлагането на сребърния нитрат AgNO_3 и на живачния нитрит $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ се съпровожда с отделяне на метал, азотен диоксид и кислород:



За качествено определяне на нитратните йони NO_3^- се използва взаимодействието им с железен сулфат FeSO_4 и концентрирана сярна киселина. При наличие на NO_3^- се образува кафяво колелце около кристалчето от FeSO_4 .

Употреба на простите вещества и химични съединения на елементите от пета главна група

Азотът и фосфорът са важни изходни вещества за химическата промишленост. Освен това азотът се употребява при големите бензинохранилища като инертна атмосфера, при съхранението на ценни картини, за да се избегне агресивното действие на някои съставни части на въздуха.

Червеният фосфор се използва за производство на кибрит.

Антимонът в сплави с оловото се използва за производство на оловни акумулатори. Бисмутът е скъп метал и се използва за получаване на нискотопими сплави и най-вече на соли във фармацията. Сплави на бисмута, съдържащи метала индий, се топят при 38°C , поради което намират приложение в автоматични пожарогасители.

Белият фосфор е изходна суровина за получаване на т.нар. термична фосфорна суровина, която е с висока чистота и се използва във фармацевтичната и хранително-вкусовата промишленост.

Химичните елементи от **V A** група са **p**-елементи. Техният химичен характер се изменя от неметален към метален, а характерът на техните оксиди – от киселинен към основен.

Азотът е слабо реактивоспособен при обикновени условия. С най-голямо практическо приложение са азотните съединения – амоняк, азотна киселина, амониевите соли и нитратите.

Въпроси и задачи

1. Сравнете свойствата на химичните елементи азот, арсен и бисмут.
2. Характеризирайте стабилността на следните съединения NH_3 , NF_3 , PH_3 , PF_3 , като имате предвид дадените по-долу стойности за енергията на химичните връзки в kJ/mol:

$$E_{\text{N-H}} = 391$$

$$E_{\text{P-H}} = 322$$

$$E_{\text{N-F}} = 272$$

$$E_{\text{P-F}} = 490$$

3. Получаването на чист азот може да се осъществи, ако се пропусне амоняк над стопен меден оксид. Изразете с химично уравнение реакцията, ако реакционните продукти са азот, мед и вода.

4. Каква е масовата част на азота във въздуха? Изчислете колко мола азот се съдържа в 1 kg въздух.

Отг.: 27,9 mol

5. Напишете химични уравнения на реакции, доказващи характера на N_2O_3 .
6. Сравнете механизма на образуване на химичните връзки в NH_3 , NH_4^+ и NO_3^- .
7. При окисление на NH_3 в производствени условия до азотен оксид понякога се използва смес от амоняк и въздух, обогатен с кислород, в който на един обем амоняк се падат два обема кислород. Различава ли се това отношение от изчисленото по уравнението?
8. Амониев нитрат можете да получите при взаимодействие на калциев нитрат с амониев карбонат. Съставете уравнението на тази химична реакция.
9. Карбамидът $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ се получава в промишлеността по реакция, открита от руския химик А. Бодаров в 1870 г. от амоняк и въглероден оксид. Напишете уравнението на реакцията и изчислете какво количество от тях е необходимо за получаване на 1 t карбамид.

ЧЕТВЪРТА ГЛАВНА ГРУПА

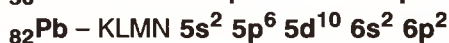
Обща характеристика на химичните елементи от четвърта главна група (IV A)

Атомен строеж на елементите от IV A-група

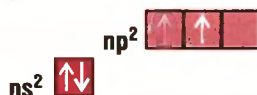
Четвърта главна група на периодичната система включва химичните елементи *въглерод (C)*, *силиций (Si)*, *германий (Ge)*, *калай (Sn)* и *олово (Pb)*.

Някои от техните прости вещества и химични съединения се срещат в природата като красиви минерали, скъпоценни и полускъпоценни камъни.

Електронната конфигурация на атомите на химичните елементи от IV A-група е както следва:



При тези елементи се изгражда р-подслоят на последния електронен слой. Това определя елементите от IV A-група като **р-елементи**. Валентните електрони при тях са $ns^2 np^2$ -електроните:



Какви възможни степени на окисление проявяват елементите от IV A-група в състава на съединенията, в които влизат?

По-важните основни характеристики на елементите от IV A-група са дадени в табл. 1.

Таблица 1

Химични елементи	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{82}\text{Pb}$
Атомни характеристики					
Атомна маса	12,01	28,086	72,59	118,69	207,19
Атомен радиус, пм	0,077	0,117	0,122	0,140	0,175
Йонизационна енергия (I_1) eV	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Електроотрицателност (χ)	2,5	1,8	2,0	1,8	1,6
Степен на окисление	-4, -3, -2, 0, +1, +2, +3, +4	-4, 0, +2, +4	-4, 0, +2, +4	0, +2, +4	0, +2, +4
Съдържание в земната кора, в молни части	0,15	20,0	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$



Как се изменят атомните характеристики на елементите от **IV А** група с увеличаване на техния пореден номер? Сравнете ги с атомните характеристики на елементите от **V А**-група.

Изменението на атомните характеристики на елементите от четвърта главна група показва, че с нарастване на поредния им номер нараства и атомният им радиус, но намалява тяхната йонизационна енергия, електронно сродство и електроотрицателност.

Следователно химичният характер на елементите от IV А-група се изменя от неметален към метален, в посока от въглерода към оловото.

Въглеродът има неметален характер. Въглеродният атом е с малък атомен радиус и има четири валентни електрона. Той образува само ковалентни химични връзки.

За разлика от останалите елементи от групата въглеродът участва в образуване на химични връзки с всичките си валентни електрони. При него във възбудено състояние няма електронни двойки и свободни атомни орбитали в последния му електронен слой. Това е една от причините за голямата устойчивост на σ -връзката в съединенията на въглерода и за изключителната му способност да образува **въглеродни вериги**.

При силиция в образуването на връзки могат да вземат участие и **3 d**-орбитали от **M**-слоя, което определя своеобразните свойства на силиция в сравнение с въглерода. Силицият не образува стабилни двойни и тройни връзки, за разлика от въглерода.



Какво определят близко разположените валентни подслоеви при атомите на останалите елементи?

Прости вещества и химични съединения на химичните елементи от IV А-група

Въглеродът образува няколко алотропни модификации – диамант, графит, фулени и др.



Какво знаете за строежа на тези алотропни модификации на въглерода?

Диамантът има стенноцентрирана кубична кристална решетка. Всеки въглероден атом е в sp^3 -хибридно състояние, като образува четири равнозначни здрави σ -връзки с четири съседни въглеродни атома посредством хибридните си атомни орбитали.

Графитът има хексагонална структура. Въглеродните атоми са разположени по ъглите на правилни шестоъгълници, намиращи се в паралелни плоскости. Всеки въглероден атом е в sp^2 -хибридно състояние и се свързва с други три съседни въглеродни атома в рамките на една плоскост чрез неполярни ковалентни връзки. Четвъртият валентен електрон на всеки въглероден атом е разположен на нехибридизирана **2p**-атомна орбитала. Посредством припокриването на тези **2p**-атомни орбитали с нехибридизираните **2p**-атомни орбитали на въглеродни атоми от съседните плоскости, се формира делокализирана π -електронна система. Тази структура

на кристалната решетка определя електропроводимостта, топлопроводимостта и способността му да оставя черна следа.



Спомнете си какво представлява аморфният въглерод.

Кристалната структура на **фулерените** е различна от тази на графита и диаманта. При фулерените, както при графита, въглеродните атоми са в sp^2 -хбридно състояние. Но при тях се създава възможност за образуване и на сложни връзки между въглеродните атоми, което допълнително заздравява простите σ -връзки между тях. За **силиция** са познати кристална и аморфна модификация. Кристалният силиций е слабоактивен. Простите вещества на *германия*, *калая* и *оловото* проявяват метални свойства, като най-силно са изразени при оловото.

Независимо че някои от алотропните модификации на **въглерода** и **силиция** имат метален блясък, електро- и топлопроводимост, те **са типични неметали**.

В таблица 2 са дадени някои физични константи на простите вещества на елементите от **IV А-група**.

Таблица 2

Химични елементи	C	Si	Ge	Sn	Pb
Физични константи					
Плътност, g/cm ³	2,2	2,33	5,35	7,29	11,34
Температура на топене, °C	> 3800	1423	958	232	327
Температура на кипене, °C	—	2355	2850	2690	1750

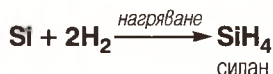


С кои прости вещества взаимодействат неметалите въглерод и силиций?

Като **p-елементи** с типичен неметален характер въглеродът и силицийят взаимодействат с водород, кислород, метали и други неметали.

С **водорода** елементите от **IV А-група** образуват водородни съединения, в които са от -4 или $+4$ степен на окисление в зависимост от електроотрицателността им спрямо водорода. Стабилността на съединенията, в които елементите от **IV А-група** проявяват посочените степени на окисление, нараства от оловото към въглерода. Така например плумбинът **PbH₄** е нестабилен, докато метанът **CH₄** е много стабилно съединение.

Силицийят реагира с водорода при нагряване и се получава силан **SiH₄**.



Всички елементи от групата реагират с **кислорода** и образуват оксиди с общи формули **EO** и **EO₂**, като само оксидите на въглерода при обикновени условия са газове.

Силициевият диоксид се получава при нагряване директно от силиций и кислород.



Той е киселинен оксид, на който съответства слабата метасилициева киселина H_2SiO_3 .

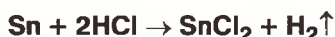
С **металите** въглеродът и силицият образуват бинарни соли – **карбиди и силициди**.



При много високи температури въглеродът се свързва с неметалите сяра, силиций, бор.



Силицият е стабилен по отношение на *киселините*, но германият, калаят и оловото реагират с *киселини*.



С изключение на въглерода, елементите от групата реагират и с разтвори на **алкални основи**.

Оловото реагира с концентриран разтвор на натриева основа (NaOH) до получаване на натриев плумбат (Na_2PbO_2).



Какво доказват взаимодействията на германия, калая и оловото с разтвори на киселини и на основи?

Въглеродът, силицият, германият и калаят не са отровни, но оловото е клетъчна отрова. То се акумулира в организма и довежда до парализи.

Химични съединения на елементите от IV А-група

По-важните оксиди, оксокиселини и хидроксиди на елементите от IV А-група са дадени в таблица 3.

Таблица 3

Химичен знак	Степен на окисление +2 Оксиди	Степен на окисление +4		
		Киселини и хидроксиди	Оксиди	Киселини и хидроксиди
C	CO	—	CO ₂	H ₂ CO ₃
Si	SiO	—	SiO ₂	H ₂ SiO ₃
Ge	GeO	H ₂ GeO ₂	GeO ₂	H ₂ GeO ₃
Sn	SnO	Sn(OH) ₂	SnO ₂	H ₄ SnO ₄
Pb	PbO	Pb(OH) ₂	PbO ₂	—



Напишете молекулните, електронните и структурните формули на въглеродните оксиди.



Припомнете си строежа на азотната молекула. Защо означаваме връзката между въглеродния и кислородния атоми в молекулата на въглеродния оксид като тройна?

Тройната връзка между въглеродния и кислородния атом в молекулата на въглеродния оксид е аналогична на тройната връзка в азотната молекула, но механизмът на нейното образуване е друг.

От гледище на теорията на валентните връзки две от връзките между въглерода и кислорода са образувани за сметка на sdвояването на **2p**-електроните им: $\text{:C}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$

Третата връзка се образува по донорно-акцепторен механизъм чрез свободната **2p**-атомна орбитала на въглерода и **2p**-атомната орбитала на кислорода, на която се намира една от неподелените му електронни двойки: $\text{:C}\equiv\text{O:}$



Какви свойства проявяват въглеродните оксиди?

Въглеродният оксид е много малко разтворим във вода, но не взаимодейства химически с нея. От което можем да заключим, че на него *не съответства нито киселина, нито хидроксид*.

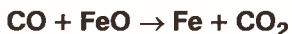
Следователно той има по-различни свойства от познатите ни основни, амфотерни и киселинни оксиди.

Оксиди, които не взаимодействат с вода, киселини и основи и не им съответстват основни хидроксиди или кислородосъдържащи киселини, се наричат *неутрални оксиди*.

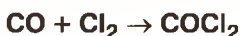
Въглеродният оксид е неутрален оксид.

Въглеродният оксид се използва като редутор най-масово в металургията за получаване на метали.

Един от основните процеси при металургичното производство на желязо е:



В резултат на взаимодействието на въглероден оксид с хлор се получава силно отровен боен газ – фосген (COCl_2)



фосген

Друг силно отровен газ – циановодород (HCN) се получава от въглероден оксид и амоняк:



Качествена реакция за доказване на въглероден оксид е взаимодействието му с амонячен разтвор на сребърен нитрат. Сребърните йони се превръщат в метално сребро, приемайки електрони от въглерода в оксида.

Въглеродният диоксид е висшият оксид на въглерода. Молекулите му имат линейна структура. Между въглеродния и двата кислородни атома се образуват две σ -и две π -връзки. Въглеродните атоми в молекулата на CO_2 са в sp -хибридно състояние.

Въглеродният диоксид е **киселинен оксид** и проявява свойства, типични за тези оксиди. На него съответства *слабата двусловна въглеродна киселина*.



Как се наричат солите на въглеродната киселина? Напишете нейната структурна формула.



Обяснете строежа на карбонатния анион.



Изразете с химични уравнения свойствата на въглеродната киселина.

Коя е качествената реакция за доказване на въглероден диоксид и въглеродна киселина?

Карбонатите са много разпространени соли на въглеродната киселина.

Добре разтворими са само амониевите и алкалните карбонати и хидрогенкарбонати. Карбонатите на всички други метали са малко разтворими или неразтворими.



Коя е качествената реакция за доказване на карбонати?

Как ще обясните промените, които настъпват със земната повърхност, като използвате знанията си за карбонатите.

Употреба и значение на простите вещества и химичните съединения на елементите от IV А-група

Въглеродът е носител на органичния живот на земята, а силицийт е главна съставна част на земната кора – литосферата.

В чисто състояние елементите от IV А-група се използват най-вече в електротехниката. Като гориво намират приложение въглеродът и някои негови съединения.

Силицийт образува сплави, например феросилиций. Оловото се използва за производство също на сплави, във военната техника, за акумулатори, химически апарати, контейнери за радиоактивни вещества и др. Калаят намира приложение при изработката на декоративни покрития и покрития против корозия.

Химичните елементи от IV А-група са р-елементи с по-слабо изразен неметален химичен характер от този на елементите от VA-група.

Характерът на оксидите на елементите се изменя от киселинен към основен, като най-стабилен в +4 степен на окисление е CO_2 , а в +2 – оловният оксид PbO .

Метанът CH_4 е най-простото органично съединение.

Въглеродният оксид CO е неутрален оксид, силна кръвна отрова.

Въглеродният диоксид CO_2 е киселинен оксид, на който съответства слабата двуосновна въглеродна киселина H_2CO_3 . Тя образува соли, карбонати и хидрогенкарбонати, повечето от които имат важно практическо приложение.

Въпроси и задачи

1. Сравнете по химични свойства елементите въглерод, германий и олово.
2. Защо здравината на връзките E-O нараства в +2 степен на окисление на елемента, а на връзките E-H намалява при прехода от въглерод към олово?
3. Много чист силиций за нуждите на полупроводниците се получава при термичното разлагане на силан. Така се правят гъвкави фотоелементи (слънчеви елементи) върху гъвкава подложка. Изразете процеса с химично уравнение.
4. Обяснете защо диамантът е твърд, а графитът – мек.
5. Металите и графитът провеждат електричен ток. Какви прилики и разлики има между тях?
6. Свойствата на едно вещество се определят не само от вида на частиците, но и от тяхната подредба. Обяснете това свойство чрез модификациите на въглерода.

Химични елементи от четвърта и пета главни групи на периодичната система

7. Обяснете защо SnO и PbO взаимодействат с разтвори на алкални основи и силни киселини. Твърденията си подкрепете с подходящи уравнения, изразяващи протичащите процеси.

8. Означете с химични уравнения получаването на хидроксидите:

$\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ от съответните соли – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, GeCl_2 и SnBr_2 .

Сравнете химичния характер на получените хидроксиди.

9. Означете с химични уравнения протичащите при висока температура процеси на взаимодействие на калций и алуминий с въглерод до получаването на съответните карбиди.

10. Какъв извод може да се направи, ако проби от автомобилни отпадни газове се пропускат през амониачен разтвор на сребърен нитрат и бистра варна вода. Като резултат в разтворите се образуват съответно черна и бяла утайка. Подкрепете изводите си с подходящи уравнения.

11. Колко килограма въглероден диоксид трябва да се отделят при изпичане на 500 kg варовик, съдържащ 93% калциев карбонат?

Отг.: 202,4 kg

12. По какво си прилича и по какво се различава действието на солна киселина върху натриев карбонат Na_2CO_3 , с това върху натриев сулфит Na_2SO_3 ?

13. Как може да се освободи Na_2CO_3 от неголеми примеси NaHCO_3 ?

ЛОГИЧЕСКИ ЗАДАЧИ ВЪРХУ СЪЕДИНЕНИЯ НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ОТ VA И IVA ГРУПА

Задача 1. В две реактивни стъкла има разтвори на сребърен нитрат и концентрирана HNO_3 . Установете в кое от стъклата кой разтвор се съдържа с помощта само на медни стружки.

Задача 2. При взаимодействие на веществото А – газ със специфична миризма, с вещество В, което също е газ, се получава карбамид. Веществата А и В се разтварят във вода и взаимодействат с нея. Разтворът на А променя червения лакмус в син, а разтвор на В – в червено. Двата разтвора си взаимодействат и образуват солта С. Изразете с химични уравнения протичащите химични процеси. Кои са веществата А, В и С?

Задача 3. Как ще се пречистят дадените вещества от посочените примеси? Означете реакциите с химични уравнения.

а) NH_4NO_3 от NH_4Cl

б) NH_4Cl от $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

в) NaNO_3 от Na_3PO_4

Задача 4. За приготвянето на сладкиш една домакиня вместо 5 g амониачна сода прибавила 15 g. С това вкусът на сладкиша се влошил. Кое е веществото, което се е оказало причина за нежеланите резултати?

Изразете с химично уравнение протеклата реакция.

Задача 5. Дадени са разтвори на нитратни соли. Първият от тях образува утайка със сярна киселина и оцветява пламъка в зелено. Вторият разтвор взаимодейства с натриева основа и отделя безцветен газ с остра специфична миризма. Кои са двете соли? Как ще докажете, че са нитратни?

Задача 6. Изразете получаването на натриев амид от амониак и натрий с химично уравнение.

Упътване: Водородните атоми в молекулата на амониака могат да се заместят с метални атоми. Съединенията, които се получават, се наричат съответно: амиди – съдържат групата $-\text{NH}_2$; имиди $-\text{NH}$ и нитриди $-\text{N}$.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

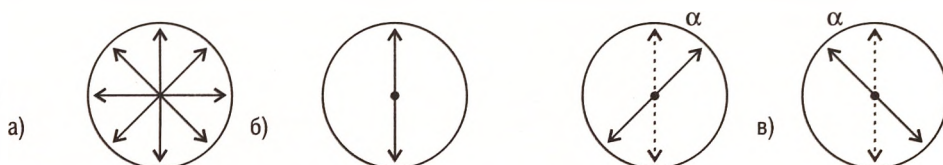


ПРОСТРАНСТВЕН СТРОЕЖ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Класическата структурна теория (1858–1861 г.) и класическите структурни формули водят до представа, че молекулите на органичните съединения са плоски (двумерни). Още от онова време обаче, у отделни учени (Пастър, Вислицениус) се заражда идея, че макар и невидими, **молекулите представляват малки телца** с три измерения в пространството, подобно на телата във видимия свят. Тази идея е развита по-нататък от Ван'т Хоф и Льо Бел (1874 г.), които независимо един от друг създават **стереохимична хипотеза**. Стимул за нейното създаване е бил стремежът да се обясни откритата от Пастър **оптична изомерия**, която не може да се обясни с класическата структурна теория.

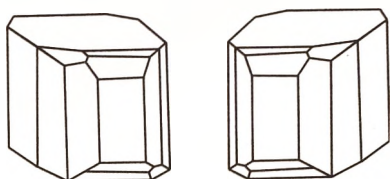
Био, Пастър – оптична активност и оптична изомерия

В 1815 г. френският физик Био открива у някои съединения оптична активност – способност да въртят плоскостта на поляризована светлина. Обикновената светлина представлява сноп лъчи, които при излизането си от източника, по пътя на разпространението си трептят в много равнини (плоскости) – неполяризирана светлина (а). След преминаване през кристална призма-поляризатор, всички лъчи започват да трептят в една плоскост. Светлината става плоско поляризирана (б). При пропускане през оптично активно вещество, то предизвиква завъртане на плоскостта на поляризираната светлина надясно (+) или наляво (–) на определен ъгъл α (в) в зависимост от вида на веществото:



Оптична активност проявяват някои неорганични вещества като кварц, калиев хлорат (KClO_3), но **само в кристално състояние**. Тя се дължи на тяхната **асиметрична кристална структура**. При стапяне или разтваряне кристалите се разпадат и заедно с това изчезва и оптичната активност. Такива съединения кристализират в две асиметрични, противоположни форми, наречени енантиоморфни (от гръцки *enantio* = противоположен). Те въртят плоскостта на поляризованата светлина на еднакъв по стойност ъгъл, но в противоположни посоки и са наречени **оптични антиподи**.

В 1848 г. Пастър получава и успява да раздели ръчно (под микроскоп) две кристални форми на натриево-амониева сол на винена (гроздена) киселина. Двете форми са асиметрични, кристално противоположни (енантиоморфни), имат еднакви повърхности и ъгли, но не се припокриват (фиг. 1). Пастър лесно ги различава по външния им кристалографски вид.

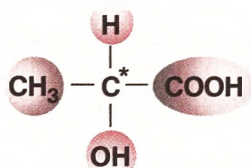


Фиг. 1. Енантиоморфни форми на натриево-амониева сол на винена киселина

И двете форми обаче при разтваряне поотделно **запазват оптичната** си активност, което показва, че тя се дължи на **асиметричност на техните молекули**. Те въртят плоскостта на поляризованата светлина на еднакъв по стойност ъгъл α , но в противоположни посоки (+ и -) както в кристално състояние, така и в разтвор. Така че те са не само **оптични антиподи**, но и **оптични изомери** (термин, въведен от Пастър). Те отговарят на определението за изомери – имат напълно еднакъв състав и химични свойства и се различават само по оптичните си свойства. По-късно (1860 г.) Пастър постулира, че всички оптично активни съединения имат асиметрична молекулна структура: през техния пространствен модел **не може да се прокара равнина на симетрия**, която да разделя молекулата на две огледално еднакви части. Както вече беше споменато, чрез класическите структурни формули не могат да бъдат изразени (представени) оптичните изомери, защото тези формули са плоски, а не обемни.

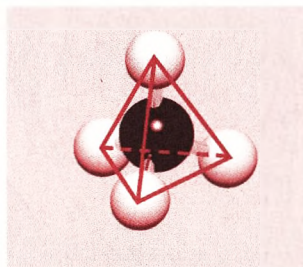
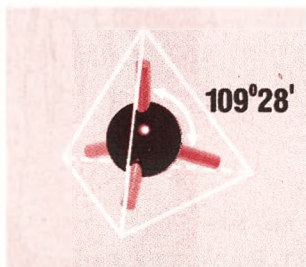
Ван'т Хоф, Льо Бел – тетраедричен модел на въглеродния атом

В 1874 г. Ван'т Хоф и Льо Бел откриват, че всички познати дотогава оптично-активни съединения съдържат поне един въглероден атом, свързан с четири различни заместителя (атоми или атомни групи), наречен **асиметричен въглероден атом**. Такава е на пример млечната киселина, открита от Шееле един век преди това (1780 г.).



С кръг са оградени четирите различни заместителя при асиметричния въглероден атом, означен със звездичка.

От този факт Ван'т Хоф прави извод, че четирите заместителя при въглеродния атом не лежат в една равнина, както е в класическите структурни (конституционни) формули, а са разположени по върховете на тетраедър (в тримерното пространство). Така се стига до идеята за **тетраедричен модел на въглеродния атом**. Според този модел въглеродният атом се намира в центъра на тетраедър, а четирите му валенции са насочени към върховете на тетраедъра (фиг. 2а). Ако тези върхове са заети с четири водородни атоми, получава се молекулата на метана (фиг. 2б).

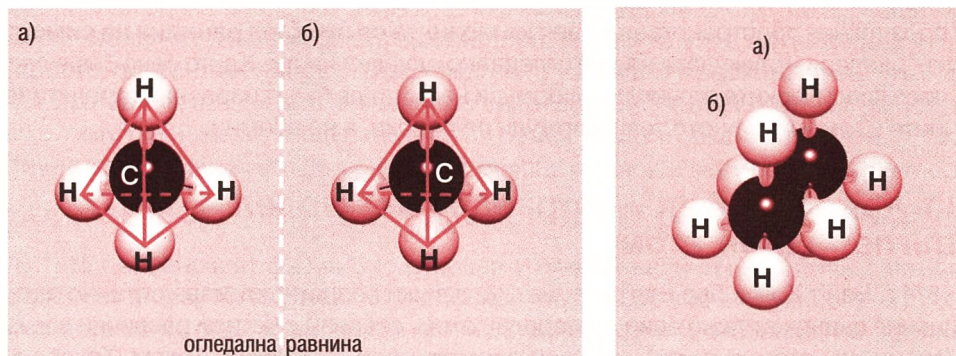


Фиг. 2. Тетраедричен модел: а) на въглеродния атом; б) на молекулата на метана

Четирите връзки C-H в молекулата на метана са равностойни и тетраедърът е пра-

вилен, а валентният ъгъл $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ е $109^{\circ}28'$. Молекулата на метана е симетрична.

В геометрията изобилстват форми (обекти), които са **симетрични**, напр. сфера, куб, конус и др. Такава е и молекулата на метана. Характерно за тях е, че те се припокриват с огледалния си образ точка по точка.



Фиг. 3. а) Молекула на метана; б) Нейният огледален образ;
в) Припокриване на молекулата на метана с нейния огледален образ

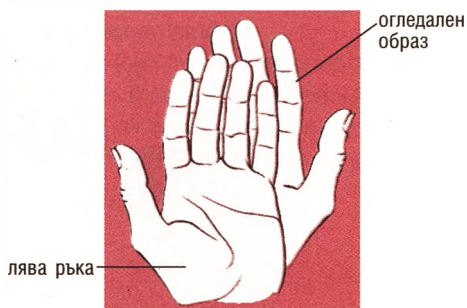
Обратно, обекти, които не се припокриват с огледалния им образ, в геометрията се наричат **дисиметрични**. Представката **дис** означава противоположно качество (напр. комфорт – дискомфорт). В химията съответният термин е **хирален** (от гръцки *cheira* = ръка).

Така че една молекула е хирална, когато не се припокрива (не съвпада) с огледалния си образ. Хиралността се схваща още като „ръковатост“ – дясна или лява. Например завинтването на гайката на един обикновен болт **става с дясната ръка** при въртене в посока от палеца към пръстите (десен болт). Болтовете с ляво завинтване се срещат много рядко в някои специални случаи. Хиралността личи най-добре при сравняване на едната ръка (лява) с нейния огледален образ (фиг. 4а и б).

На фиг. 5 е показано несъвпадение (отсъствие на припокриване) между лява ръка и огледалния ѝ образ.



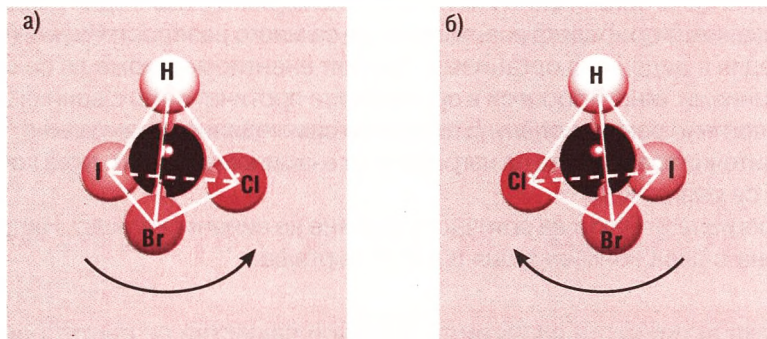
Фиг. 4. Хирален обект:
а) лява ръка; б) огледалният му образ



Фиг. 5. Отсъствие на припокриване между обект (лява ръка) и огледалния му образ

Ван'т Хоф показва, че една молекула е асиметрична, когато четири различни атоми (или групи) са **подредени тетраедрично** поне около един въглероден атом на молекулата. Така той създаде **тетраедричния модел на асиметричен въглероден атом**, което всъщност е основата на стереохимичната хипотеза.

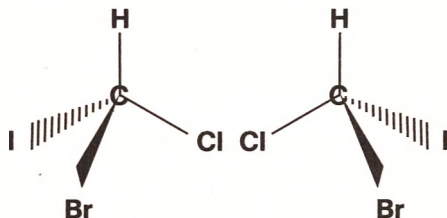
Подреждането на четири различни заместителя в тримерното пространство около асиметричния въглероден атом може да стане в две противоположни посоки. Възникват два пространствени изомера (стереоизомера, от гръцки stereos = пространствен) с противоположна ориентация на заместителите, напр. в стереоизомерите с обща формула **CHClBrI** (фиг. 6 а) и б)):



Фиг. 6. Подреждане на заместителите в **CHClBrI** по реда на намаляване на атомните маси **I > Br > Cl**: а) надясно и б) наляво, гледано от срещуположната страна на водородния атом H

Двата стереоизомера имат еднаква конституция (а това означава еднакви физични и химични свойства), но противоположно пространствено разположение на заместителите при въглеродния атом. Това обяснява и противоположните им оптични свойства – въртене на плоскостта на поляризованата светлина на еднакъв ъгъл, но в противоположни посоки. Наричат се **енантиомери** (съвременен термин, заменил термина оптични изомери). Пространственото разположение на заместителите в енантиомерите е трайно. Нарича се **конфигурация**. Превръщането на единия енантиомер в другия става чрез разкъсване на връзки, напр. **CCl**, и обратно присъединяване на **Cl**-атом от противоположната страна. Това обаче изисква значителна енергия. Определянето на конфигурацията на енантиомерите става въз основа на ред правила. Разгледаният по-горе пример е най-простият – проследяване реда на заместителите по намаляване на атомните им маси, гледано от противоположната страна на атома с най-малка маса – водородния атом.

Енантиомерите могат да се представят със следните стереоформули:



В тези формули:

H, C и Cl са на равнината на листа, Br е пред, а I – зад равнината на листа.

Когато говорим за енантиомери, винаги имаме предвид два енантиомера. Не можем да кажем, че дадено съединение е енантиомер, както не можем да кажем, че даден човек е „братовчед“, без да кажем на кого. Терминът енантиомер описва отно-

шение между два обекта. Така както обектът има само един огледален образ, така и една хирална молекула може да има само един енантиомер, заедно стават два.

Асиметричният въглероден атом, въведен от Ван'т Хоф като термин, по-късно бива наричан асиметричен център или хирален въглероден атом, хирален център. Това доведе до смесица от названия и затова в последно време (1985 г.) бе въведен нов модерен термин – **стереогенен център** (от гръцки stereos = пространствен и от латински gero = раждам). Този център може да бъде въглероден или друг атом.

Пастър, Вислиценус, Ван'т Хоф и Льо Бел сложиха начало на **стереохимията** (пространствена химия), която претърпя огромно развитие, особено в последните десетилетия и стана основен дял в органичната химия. Енантиомерията е само един раздел от нея, но с голямо значение. В природата енантиомерите са много разпространени, но обикновено само по един в даден вид организми. Другият енантиомер може да се срещне, но в друг вид организми. Много процеси в организмите протичат само с единия енантиомер. В много биологично важни молекули активен е само единият енантиомер. Така например белтъчните вещества са изградени от α -аминокиселини с лява конфигурация, която тук не се разглежда.

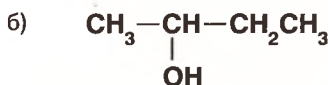
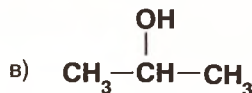
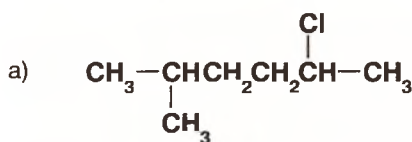
Конфигурацията и знакът за оптичното въртене не винаги съвпадат. Например млечната киселина с лява конфигурация е дясно въртяща.

Оптичната активност е свойството на някои вещества да въртят равнината на поляризираната светлина на определен ъгъл надясно или наляво. Тя се дължи на наличие на стереогенен център (атом) в молекулата. Стереогенен център е атом, свързан с четири различни заместители в тримерното пространство. При един стереогенен център са възможни само два енантиомера, които се отнасят като предмет и огледалния му образ и те не се припокриват (при налагане не съвпадат).

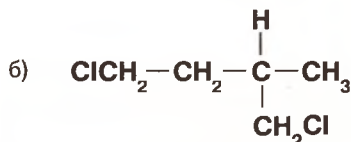
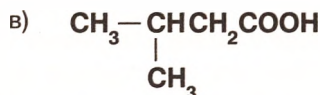
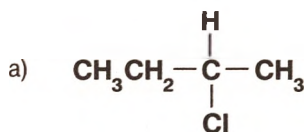
Голям брой биологично важни съединения са оптично активни, напр. аминокиселини, белтъчни вещества, въглехидрати и др.

Въпроси и задачи

1. При кои от изброените по-долу съединения е възможна оптична изомерия?



2. Посочете стереогенните центрове (където има) и очертайте с кръг заместителите при тях в съединенията:



3. Посочете какъв тип форми са двата оптично активни кристали натриев хлорат. Обяснете.

ЕЛЕКТРОНЕН СТРОЕЖ НА ОРГАНИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Органичните съединения са главно неутрални молекули, в които атомите са свързани чрез ковалентни връзки. Така че изучаването на електронния строеж на органичните съединения се свежда до изучаване на ковалентните връзки.

Три са моделите за описание на ковалентните връзки.

- Електронен модел на Люис
- Модел с хибридни орбитали
- Молекулно-орбитален модел

Трите модела дават взаимно допълваща се информация. Най-често в органичната химия се използват моделът на Люис и хибридно-орбиталният модел, защото са по-нагледни. Методът на молекулните орбитали обаче позволява да се вникне по-дълбоко в структурата и реакционната способност на органичните съединения. Методът е сложен и се използва главно в специалната литература. Той обаче е подходящ и полезен при описание на електронния строеж на съединения със спрегнати двойни връзки.

Електронен модел на Люис

Моделът на Люис се отнася главно за описание на ковалентни връзки между два съседни атома в молекулата (локализирани ковалентни връзки). Две са основните положения, върху които почива този модел, а именно:

– свързването на два атома става чрез обща електронна двойка (проста връзка). Двойната и тройната връзка се осъществяват съответно от две и три общи електронни двойки (4 и 6 електрона).

– октетно правило, според което атомите в молекулата се стремят да добият конфигурация на благороден газ. За елементите от втория период на периодичната система, където са най-важните органогени **C**, **N** и **O**, това е 8-електронна конфигурация на последния слой на неона. За водорода важи друго правило – дублетно (обвивката на хелия има 2 електрона).

За въглеродния атом в една молекула всичките 8 електрона в неговата завършена електронна конфигурация са свързващи и изграждат четирите му ковалентни връзки със съседните атоми, например с четирите водородни атома в метана:



Люисовата формула обаче не ни дава информация за валентния ъгъл, дължината на връзките, т.е. за геометрията на метановата молекула. Тази информация се допълва от другите методи за описание на ковалентната връзка.

За елементите от втория период на периодичната система след въглерода (N, O) октетното правило също се спазва, но само част от електроните са свързващи. Останалите до 8 електрона са свободни електронни двойки:



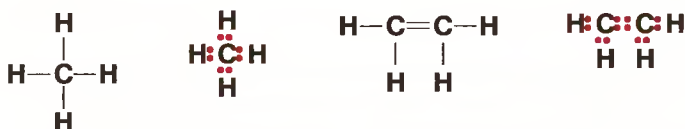
Такива съединения със свободни електронни двойки при N или O – атом в молекулата играят важна роля в органичната химия като донори на електронни двойки и определят реакционната способност на много органични съединения.

Елементите от втория период преди въглеродния атом в съединенията си са с незавършен октет:



Те се явяват акцептори на електронни двойки и реагират със съединения – донори на електронни двойки. Посочените съединения с незавършен октет и други подобни съединения играят важна роля като катализатори при някои реакции в органичната химия.

Като се сравнят електронните формули на Люис с класическите структурни формули, вижда се, че на всяка валентна черта съответства електронна двойка в Люисовите формули:

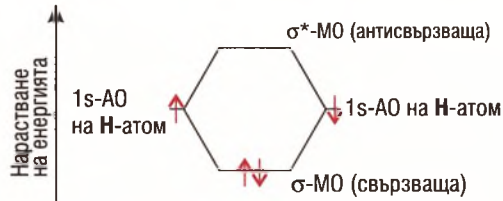


Пълни електронни формули се използват много рядко. Обикновено се ползват частични електронни формули, главно за ковалентните връзки, които се засягат при органичните реакции.

Молекулно-орбитален модел

Молекулните орбитали се основават на идеята, че както в атомите електроните заемат атомни орбитали (АО), така в молекулите те заемат молекулни орбитали (МО). Разликата е, че атомните орбитали обхващат пространство около едно атомно ядро, а молекулните – около две и повече атомни ядра (даже цялата молекула при неголям брой атоми).

Образуването на молекулните орбитали става чрез комбинация на атомни орбитали. За двуатомна молекула, напр. H_2 , това са две $1s$ -атомни орбитали – по една от всеки H -атом. От две атомни орбитали възникват две молекулни орбитали. Едната е с по-ниска енергия от тази на изходните атомни орбитали, наречена свързваща σ , и втората – с по-висока енергия от тази на същите атомни орбитали – антисвързваща σ^* (фиг. 1).



Фиг. 1. Енергетична схема на образуване на молекулните орбитали (σ и σ^*) при водородната молекула (H_2).

В основно състояние на молекулата H_2 електроните заемат σ -МО

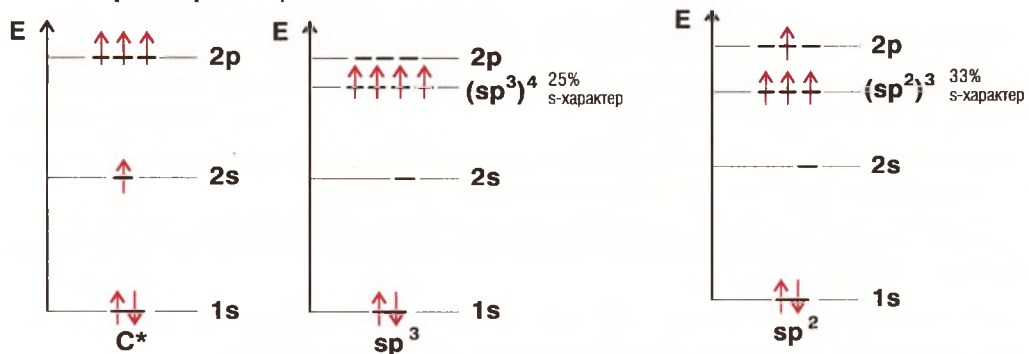
Поради неговата сложност този метод тук повече няма да бъде разглеждан.

Метод с хибридни орбитали

При възбуждане на въглеродния атом единичните електрони от два стават четири, но са разпределени на две енергетични нива – $2s$ и $2p$ (фиг 1). Това би означавало, че възбуденият въглероден атом ще задоволява изискването за четиривалентност в неговите съединения, но връзките трябва да бъдат два типа: едната с участие на електрон от $2s$ -орбиталата, а трите останали – с участие на трите единични електрона от $2p$ -орбиталите на $2p$ -нивото.

В действителност обаче четирите ковалентни връзки на въглерода с четири еднакви атоми (напр. четири H -атома или четири Cl -атома) са еднакви. За да се избегне това привидно противоречие, се приема, че чрез смесване на $2s$ -орбиталата с атомни орбитали от $2p$ -нивото възникват нови, хибридни атомни орбитали с еднакви характеристики, но отличаващи се в зависимост от това дали в хибридизацията участват едната $2s$ с една, две или трите $2p$ -атомни орбитали. Съответно на това новите хибридни атомни орбитали се означават sp , sp^2 и sp^3 -АО.

Хибридизацията на $2s$ с $2p$ -АО е представена на фиг.2. Показани са промените на енергетичните нива на атомните орбитали на въглеродния атом при прехода от възбудено в sp^3 - и sp^2 - хибридно състояние.



Фиг. 2. Енергетична схема на разпределение на електроните при хибридизация на възбуден въглероден атом с три и две $2p$ -АО (sp^3 - и sp^2 -хибридизация). sp^3 -АО има 25% s -, sp^2 -АО – 33% s -, а sp -АО ще има 50% s -характер.

От тази енергетична схема излиза, че всички **C–H** връзки в молекулите на метана са еднакви, което е в съгласие с общите му свойства. Валентните ъгли също са еднакви.

Възбуждането, хибридизацията и припокриването на хибридни атомни орбитали с орбиталите на водорода (и кой да е друг атом) не трябва да се схващат като отделни етапи на общ процес. Това е едно спонтанно прегрупиране на електроните при химичното свързване, крайният резултат от който е образуване на молекулата.

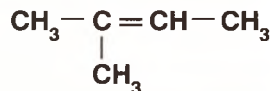
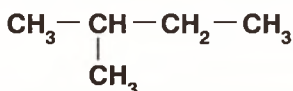
Три са моделите за описание на ковалентната връзка – модел на Люис, молекулно-орбитален модел и модел с хибридни атомни орбитали. Молекулно-орбиталният модел поради сложността си се използва главно в специалната литература, останалите два модела се използват най-често в органичната химия.

Моделът на Люис се основава на представата за ковалентната връзка като обобщена двойка електрони, свързваща два атома и октетното правило – стремежът на атомите в молекулите да добият електронна конфигурация на благороден газ на най-външния си електронен слой.

Хибридно-орбиталният модел използва вместо базисни атомни орбитали (**2s**, **2p** и т.н.) хибридни атомни орбитали, получени чрез хибридизиране (смесване) на базисните атомни орбитали за описание на ковалентната връзка. Този модел се съгласува добре с насочеността на ковалентната връзка и с общите свойства на молекулите на органичните съединения.

Въпроси и задачи

1. Опишете с електронни формули следните съединения:



2. Напишете частични електронни формули, които по ваше мнение биха изразили частта от молекулата, която се засяга при химични реакции за следните съединения:



3. Нарисувайте хибридно-орбитален модел на съединението **CH₃F**.

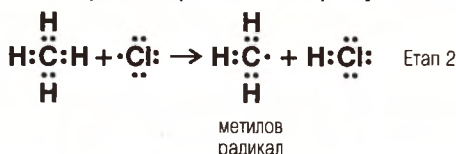
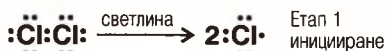
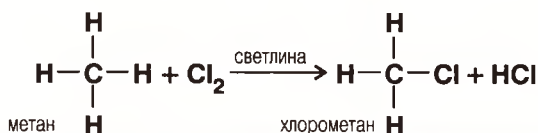
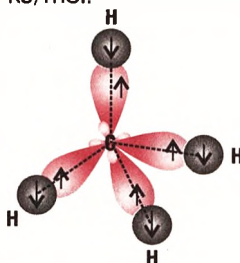
4. Представете схематично хибридизацията на една **2s-АО** и една **2p-АО**. Начертайте енергетичната схема по аналогия с фиг. 2.

5. Начертайте хибридно-орбитален модел на молекулите на: етан и бутан, като се съобразявате с валентните ъгли. Защо въглеродните вериги не са линейни?

6. Изразете чрез съответните орбитали образуването на всички видове връзки в молекулите на пропен и 2-бутин.

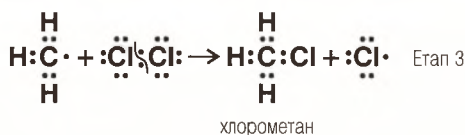
7. Коя от трите хибридни орбитали – **sp³**-, **sp²**- и **sp**- е с най-ниска енергия? Коя от тях най-добре (най-здраво) ще задържа електрони (отрицателен заряд) и обратно?

Строеж



Радикалите са частици, които се образуват междинно при химични реакции и са силно реакционноспособни, защото съдържат единични електрони.

– взаимодействие на метиловия радикал с молекула хлор, образуване на **хлорометан** и активен хлорен атом, който продължава реакцията:



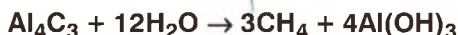
Полученият хлорен атом атакува нова молекула метан (етап 2), следва отново етап 3 и т. н. Етапите 2 и 3 представляват **развитие на веригата**, т.е. реакцията е верижно-радикалова. Механизмът на тази реакция е известен като **верижно-радикалов**.

В тази реакция прекъсването на развитието на веригата може да стане по един от посочените начини:



Получаване

За лабораторни цели метанът се получава от алуминиев карбид и вода при нагряване:



АЛКАНИ

Получаване

Алканите са въглеводороди, които по строеж и свойства са подобни на метана, но се различават от него по това, че молекулите им са изградени от по-голям брой въглеродни и водородни атоми.

При взаимодействие на хлорометан с натрий се получава натриев хлорид и въглерод с молекулен състав **C₂H₆**, наречен **етан** (фиг. 1).



Молекулата на етана съдържа най-късата въглеродна верига от два въглеродни атома.

При взаимодействие на смес от хлорометан и хлороетан (**CH₃CH₂Cl**) с натрий, освен горната реакция протичат още две реакции, които могат да се изразят по следния начин:



хлорометан

хлоретан

пропан



хлоретан

хлоретан

бутан

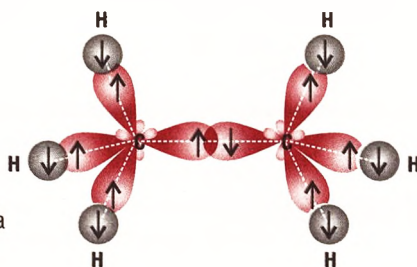
При тях се получават въглеводородите **пропан** (C_3H_8) и **бутан** (C_4H_{10}). Чрез този метод, наречен **синтез на Вюрц**, могат да се получат и други по-висши алкани с по-голям брой въглеродни атоми (5, 6, 7 и т.н.) в молекулата им. В тези въглеводороди въглеродните вериги са от три, четири и повече въглеродни атома.

Ако подредим тези въглеводороди по нарастване броя на въглеродните атоми в молекулите им, получава се ред от съединения, наречен **хомоложен ред**.

Това е ред от съединения с подобен строеж и свойства, а по състав всеки член от реда се различава от съседните си с една и съща група **CH₂** (метиленова). Членовете на хомоложния ред се наричат **хомолози** и могат да се запишат с обща формула. Например за алканите **C_nH_{2n+2}**.

Строеж

В молекулите на алканите въглеродните атоми са в **sp³**-хибридно състояние (фиг. 2). Те са свързани помежду си със здрави неполярни σ-връзки. Връзките между въглеродните и водородните атоми са много слабо полярни. Средната енергия на връзката **C-C** при алканите е 347 kJ/mol.



Фиг. 2. Орбитален модел на молекулата на етана

Въглеводородни остатъци (групи)

Ако си представим, че от даден въглеводород липсва един водороден атом, едновалентният остатък се нарича въглеводороден остатък или алкилова група и се означава с **R-**.

Наименованията на въглеводородните остатъци се образуват, като наставката **-ан** в названието на алкана се замени с **-ил**. Например:

CH₄ метан	CH₃- метил
C₂H₆ етан	C₂H₅- етил
C₃H₈ пропан	C₃H₇- пропил
⋮	⋮
C_nH_{2n+2} алкан	C_nH_{2n+1}- алкил

Химични свойства

За алканите са характерни главно заместителни реакции и горене. При нагряване на висши алкани до температура $500^{\circ}\text{--}600^{\circ}\text{C}$ в присъствие на катализатори се извършва разкъсване на въглеродните вериги. Образуват се по-нисши алкани и въглеродороди с двойна връзка $\text{C}=\text{C}$ в молекулата.

Окисление

В присъствие на катализатори манганови соли и нагряване алканите се окисляват. Получава се смес от органични киселини, които се използват за промишлени цели.



Въпроси, задачи и допълнения

1. Кои алкани ще се получат при взаимодействие на натрий със смес от бромоетан и 1-бромопропан?

ЕТЕН (ЕТИЛЕН)

Състав и строеж

Опитно е установено, че етенът съдържа два водородни атома по-малко от етана.



За да се запази четиривалентността на въглеродните атоми, следва да се приеме, че двата въглеродни атома в молекулата на етена са свързани чрез двойна връзка (фиг. 4).



Двете връзки между въглеродните атоми не са равностойни. Нека сравним енергиите, необходими за разкъсването на простата връзка $\text{C}-\text{C}$ в молекулата на етана и двойната връзка в молекулата на етена.

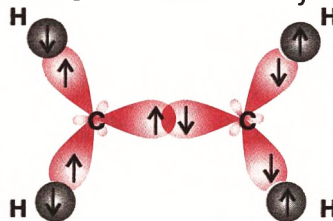
Енергията, необходима за разкъсване на двойната връзка, е 605 kJ/mol и е по-малка от удвоената енергия на простата връзка между двата въглеродни атома на етана (2×368 kJ/mol). Ако приемем, че едната връзка на етена е сигма (σ) с енергия 368 kJ/mol, то за втората остават 237 kJ/mol, т.е. тя е по-слаба. Нарича се π -връзка.

Дължината на връзката между въглеродните атоми е 0,134 nm и е по-къса от тази при етана (0,154 nm).

Установено е, че всички валентни σ -връзки лежат в една равнина. Валентните ъгли $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ са близки до 120° .

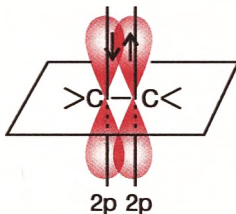
От това може да се направи извод, че въглеродните атоми при двойната връзка в молекулата на етена са в sp^2 -хибридизация. В това хибридно състояние въглеродният атом има три sp^2 -хибридни орбитали, осите на които лежат в една равнина под ъгъл 120° , и една нехибридизирана $2p$ -атомна орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината, в която лежат хибридниите орбитали.

Чрез припокриване на две sp^2 -хибридни орбитали, (заети с по 1 електрон) – по една от всеки въглероден атом, се образува σ -връзката $\text{C}-\text{C}$. Останалите sp^2 -орбитали, при всеки от двата въглеродни атома се припокриват с $1s$ -атомни орбитали на водородни атоми (заети с по 1 електрон). Така се образуват σ -връзките $\text{C}-\text{H}$. По този начин се изгражда равнинният σ -скелет на молекулата на етена (фиг. 3).

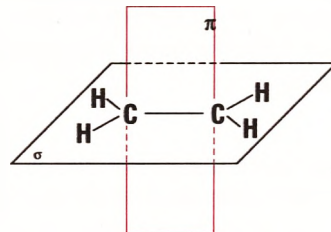


Фиг. 3. σ -скелет в молекулата на етена

Двете нехибридизирани $2p$ -атомни орбитали на двата въглеродни атома, (също с по 1 електрон) заемат перпендикулярно положение спрямо равнината на σ -скелета и са успоредни помежду си. Те се припокриват странично от двете страни на равнината на скелета на σ -връзката (фиг. 4). Така се образува π -връзката, равнината на която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките (фиг. 5).



Фиг. 4. Образуване на π -връзка в молекулата на етена



Фиг. 5. Взаимно разположение на равнините на σ - и π -връзките в молекулата на етена

Електроните, които осъществяват π -връзката, са по-отдалечени от ядрата на въглеродните атоми и по-слабо се привличат от тях. Затова π -връзката е по-слаба от σ -връзката. Това е в съответствие с опитно установените стойности на енергията на π -връзката.

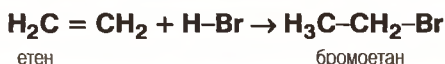
Химични свойства

Етенът е много реакционнспособно съединение. Химичните му свойства се определят от двойната връзка >C=C< , която е негова **функционална група**. π -Връзката е с по-малка енергия и лесно се разкъсва при химични реакции. π -Електроните са подвижни и достъпни за реагента.

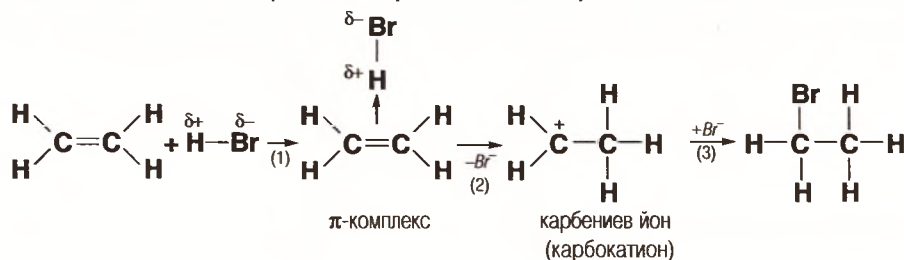
За етена са характерни **присъединителни реакции** с водород, халогени, халогеноводороди, вода и др., при които реакции се разкъсва π -връзката.

Присъединяване на халогеноводороди

При взаимодействие на етен с бромоводород се получава **бромоетан**.



Присъединяването на бромоводород към етен протича на няколко етапа по схемата:



Молекулата на бромоводорода атакува с положителния си край π -електронната двойка на етена (етап 1). Образува се така наречения π -комплекс, в който взаимодействието между етена и бромоводорода е слабо, без образуване на σ -връзка. Водородният катион се отцепва от молекулата на бромоводорода и се свързва ковалентно за сметка на двойката π -електрони с единия въглероден атом. Образува се връзка **C-H** (етап 2). При другия въглероден атом възниква цял положителен заряд – образува се положителен йон – карбениев йон. Този етап протича бавно. На третия етап карбениевият йон бързо се свързва с бромидния анион, като се получава бромоетан.



Как се променя хибридно състояние на въглеродните атоми в молекулата на етена при присъединяване на бромоводород?

АЛКЕНИ

Изомерия

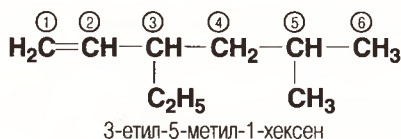
При алкените има два вида конституционна изомерия – **верижна** и **позиционна**.

Наименованията на алкени с разклонена верига се образуват по следните правила:

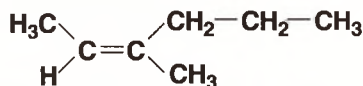
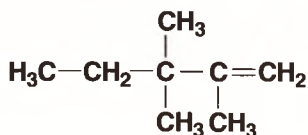
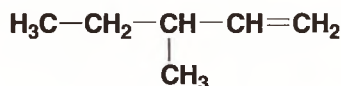
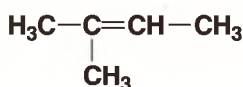
- избира се най-дългата права верига, която съдържа двойната връзка **C=C**. Тя се приема за главна верига;
- главната верига се номерира от този край, до който е най-близко двойната връзка;
- с цифра пред названието на алкена се посочва след кой въглероден атом е двойната връзка;
- разклоненията се означават по аналогичен начин както при алканите и имената им се изреждат по азбучен ред пред наименованието на главната верига.



Например:

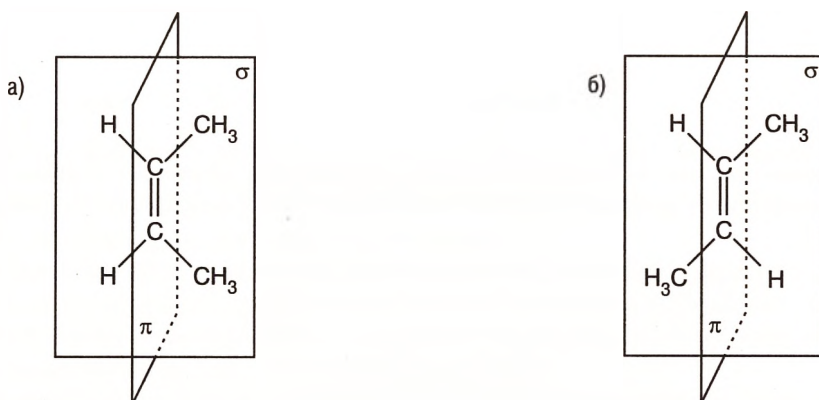


Наименувайте следните алкени:



Наличието на π -връзка в молекулите на алкените освен до позиционна изомерия, води и до друг тип изомерия – пространствена – **цис-транс-изомерия**. Това се отнася за алкени, при които заместителите при всеки от двата въглеродни атома на двойната връзка са различни. Така например при 2-бутен ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) са известни два изомера с различна температура на кипене.

Причината за тези различия се дължи на различното разположение на заместителите спрямо равнината на π -връзката, която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Когато двете метилови групи се намират от едната страна на равнината на π -връзката, изомерът се нарича **цис-изомер** (от лат. *cis* – отсам, от едната страна) – (фиг. 6а). Когато двете метилови групи са от двете страни на равнината на π -връзката, изомерът се нарича **транс-изомер** (от лат. *trans* – отатък, през) – (фиг. 6б). Задължително условие за цис-транс-изомерията е изомерите да имат еднаква конституция.



Фиг. 6. Цис-транс-изомерни 2-бутени: а) цис-2-бутен; б) транс-2-бутен

Химични свойства

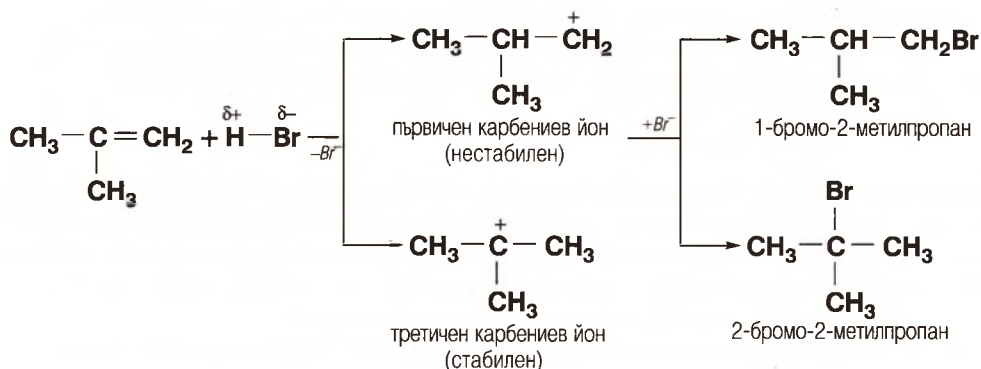
Химичните свойства на алкените се определят от функционалната им група – двойната връзка >C=C< , осъществена между два въглеродни атома, които са в sp^2 -хибридно състояние. Алкените встъпват главно в присъединителни реакции с водород, халогени, халогеноводороди, вода и други.

Присъединяване на халогеноводороди

Присъединяването на халогеноводороди към несиметрично построени алкени протича в съответствие с правилото на Марковников.



Например при присъединяване на бромоводород към 2-метилпропен се получават два изомера, като преобладава 2-бromo-2-метилпропан (по правилото на Марковников).



Образуването предимно на 2-бromo-2-метилпропан се определя от стабилността на междинно образуваните карбениеви катиони.

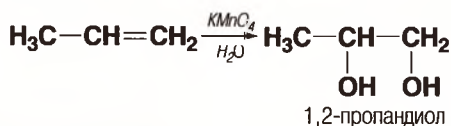
По-стабилен е този йон, при който положителният заряд е компенсиран в по-голяма степен, което понижава неговата енергия. При третичния бутилкатион трите метилови групи отдават електронна плътност, понижават положителния заряд и зна-

чително стабилизируют катиона. Изобутилкатионът се стабилизира чрез привличане на електронна плътност само от една алкилова група $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$. Така поло-

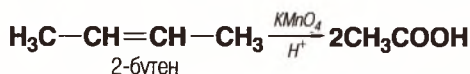
жителният заряд в третичния катион е понижен в по-голяма степен, този йон е с по-ниска енергия и е по-стабилен. Ето защо реакцията протича предимно (по-бързо) в направление на образуване на 2-бromo-2-метилпропан (през третичен карбениев йон).

Окисление

При обикновена температура алкените се окисляват от разредени разтвори на силни окислителни (KMnO_4 , H_2O_2 и др.), като се получават вицинални **диоли** – съединения с две хидроксилни групи при съседни въглеродни атоми:



При по-енергично окисление (концентриран разтвор на KMnO_4 в кисела среда) молекулите на алкените се разкъсват при двойната връзка. Получават се кислородосъдържащи органични съединения – карбоксилни киселини. Взаимодействието може да се изрази със следната схема:



Реакцията се използва за доказване мястото на двойната връзка във въглеродната верига по вида на получените киселини с по-къса верига.

Въпроси и задачи

1. Изразете с химично уравнение присъединяването на бромоводород към 1-бутен и към 2-бутен. Определете хибридно състояние на въглеродните атоми в реагиращите вещества и в продуктите на реакцията.
2. Определете структурната формула на алкен с молекулна формула C_6H_{12} , за който се знае, че: **а)** при взаимодействие с бром образува 1,2-дибромо-3-метилпентан; **б)** при взаимодействие с бромоводород дава 2-бромо-3-метилпентан; **в)** при взаимодействие с H_2 образува 3-метилпентан.

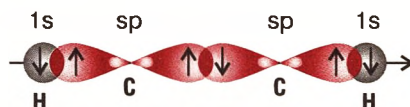
АЛКИНИ

Строеж

Ще разгледаме строежа на първия член на хомоложния ред на алкините – етинът. Връзката между въглеродните атоми се осъществява чрез три общи електронни двойки. Едната връзка е σ , а другите две са π -връзки.

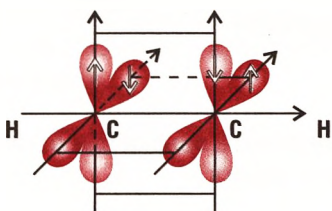
Молекулата на етина има линеен строеж. Всички σ -връзки лежат на една права и валентният ъгъл $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ е 180° . Дължината на тройната връзка е $0,120 \text{ nm}$, т.е. по-къса е от $\text{C}=\text{C}$ в етен и $\text{C}-\text{C}$ в етан.

Линейният строеж на молекулата на етина и валентните ъгли могат да се обяснят с sp -хибридно състояние на въглеродните атоми. В това състояние въглеродният атом има две sp -хибридни орбитали, осите на които сключват ъгъл 180° , и две нехибридизирани 2p -атомни орбитали, осите на които са перпендикулярни по между си, както и на осите на хибридните орбитали. Всеки въглероден атом участва с двете си sp -хибридни орбитали в образуване на σ -връзки, както между самите въглеродни атоми, така и с водородните атоми (фиг. 7).

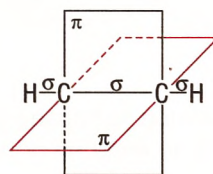


Фиг. 7. Образуване на σ -връзките в молекулата на етина

Останалите две нехибридизирани 2p -атомни орбитали при всеки въглероден атом се ориентират две по две паралелно в две взаимно перпендикулярни равнини, припокриват се странично, като образуват две π -връзки, разположени в две равнини, перпендикулярни помежду си (фиг. 8 и фиг. 9).



Фиг. 8. Образуване на π -връзките в молекулата на етина

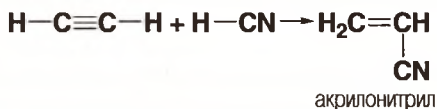


Фиг. 9. Взаимно разположение на равнините на π -връзките в молекулата на етина

Химични свойства

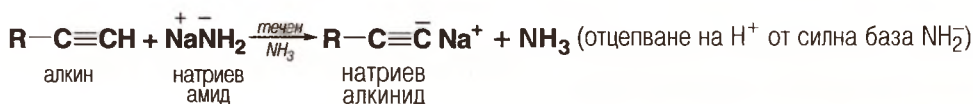
Присъединителни реакции

Ако към етин се присъедини циановодород HCN , получава се продукт, известен като акрилонитрил.



Той е важна суровина за получаване на синтетичното влакно полиакрилонитрил (ПАН).

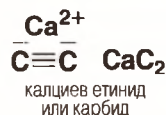
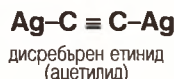
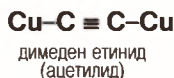
Заместителни реакции (киселинни свойства на връзката $\equiv\text{C}-\text{H}$)



Съединенията на етина с метали се наричат етиниди (ацетилиди) или карбиди.

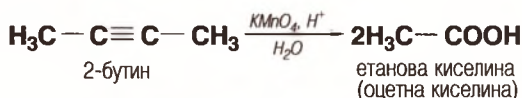


Например:



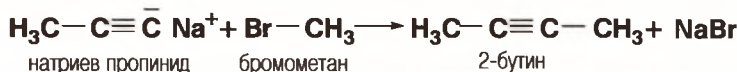
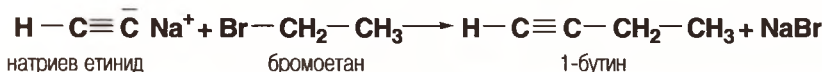
Окисление

При окисление със силни окислителни (KMnO_4) молекулите на алкините се разкъсват при тройната връзка. Получават се карбоксилни киселини с по-къса въглеродна верига.



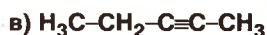
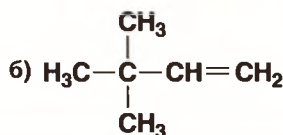
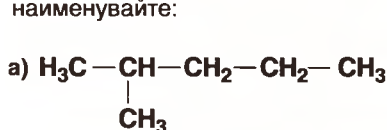
Получаване

По-висши алкини могат да се получат при взаимодействие на алкални алкиниди с монохалогеналкани:



Въпроси и задачи

1. Определете хибридно състояние на въглеродните атоми в следните въглеводороди и ги наменувайте:



2. Изразете с химични уравнения получаването на 2-пентин от пропин.

3. Определете степените на окисление на въглеродните атоми в метан CH_4 , етан C_2H_6 , етен C_2H_4 и етин C_2H_2 .

4. Обяснете защо алкините с крайна $-\text{C}\equiv\text{CH}$ връзка образуват лесно аниони и дават соли с метални йони.

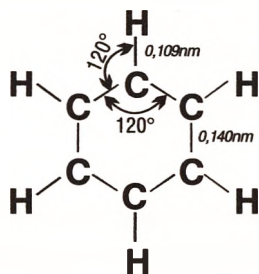
АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ. БЕНЗЕН

Бензенът се отнася към едноядрените арили, тъй като съдържа в молекулата си само едно бензеново (ароматно) ядро.

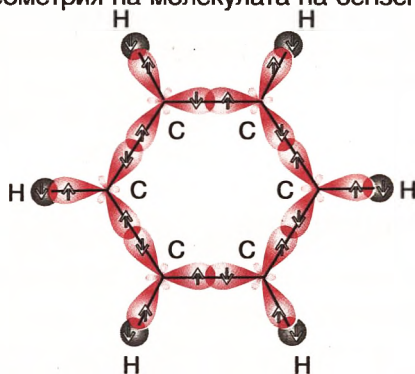
Строеж

Молекулата на бензена е плоска (равнинна) – всички атоми лежат в една равнина, като въглеродните атоми образуват правилен шестоъгълник. Разстоянието между всички въглеродни атоми е еднакво и равно на 0,140 nm. Валентните ъгли са 120° (фиг. 10).

Въглеродните атоми в молекулата на бензена са в sp^2 -хибридно състояние. Чрез хибридният си орбитали, заети с по един електрон, всеки въглероден атом участва в образуване на три σ -връзки – две с двата съседни въглеродни атома и една с водороден атом (фиг. 11). Това обяснява равнинната геометрия на молекулата на бензена и големината на валентните ъгли.

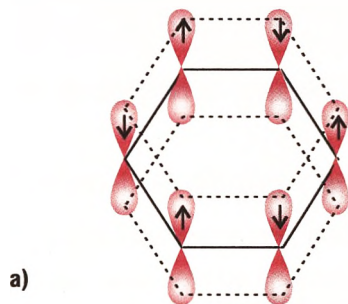


Фиг. 10. Дължина на връзките и валентни ъгли в молекулата на бензена

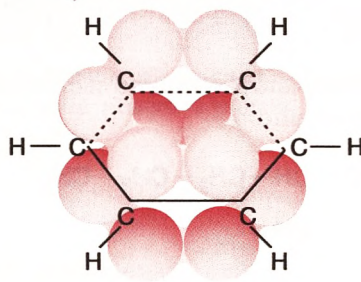


Фиг. 11. Схема на образуване на σ -връзките в молекулата на бензена

Осите на шестте нехибридизирани $2p$ -атомни орбитали (по една при всеки въглероден атом) са успоредни помежду си, тъй като оста на всяка от орбиталите е перпендикулярна на равнината на σ -връзките. Всяка $2p$ -орбитала, заета с по един електрон се припокрива странично с $2p$ -орбиталите на два съседни въглеродни атома над и под равнината на σ -връзките (фиг. 12а).



а)



б)

Фиг. 12. а) Схема на образуване на делокализирана π -електронна система в молекулата на бензена

б) Общ електронен облак на делокализирана π -електронна система в молекулата на бензена

Така се образува една делокализирана шест π -електронна система, която обхваща ядрата на шестте въглеродни атома. Електронната плътност е равномерно разпределена, което обяснява изравняването на връзките между въглеродните атоми в молекулата на бензена (фиг. 12б).

Тази конфигурация от шест въглеродни атома, свързани в шестатомен пръстен с шест σ -връзки и една делокализирана π -електронна връзка, се нарича **бензеново** или **ароматно ядро**. То се характеризира с изравнена дължина и здравина на връзките, с ниска енергия и голяма стабилност.

Въпроси, задачи

1. Сравнете σ - и π -връзките в бензена с тези при алкените и алкините.
2. Определете степента на окисление на въглеродните атоми в молекулата на бензена C_6H_6 .

АЛКИЛБЕНЗЕНИ

Хомоложен ред и наименования

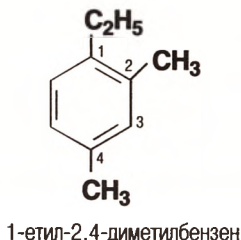
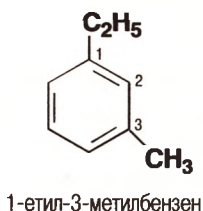
Въглеводороди, които могат да се разглеждат като произлезли от бензена, в молекулата на който един или повече водородни атоми са заместени с алкилови групи, се наричат **алкилбензени**. Те образуват хомоложен ред с обща формула C_nH_{2n-6} , където $n \geq 6$ (фиг. 12).

C_6H_6	бензен
$C_6H_5-CH_3$	метилбензен (толуен)
$C_6H_5-C_2H_5$	етилбензен
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	диметилбензен (ксилен)
$\vdots$	
$\vdots$	
$\vdots$	
C_nH_{2n-6}	алкилбензени

Фиг. 12. Хомоложен ред на алкилбензени

? Обяснете защо n в общата формула C_nH_{2n-6} не може да бъде по-малко от шест?

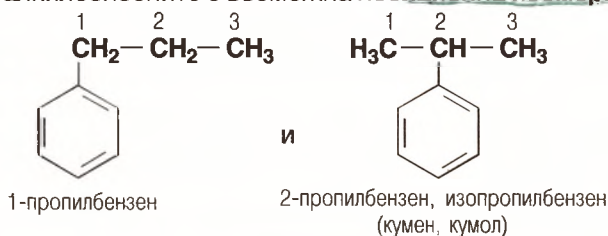
Наименованията на хомолозите се образуват от наименованията на алкиловите остатъци, свързани с ароматното ядро, изредени по азбучен ред и думата бензен. Например:



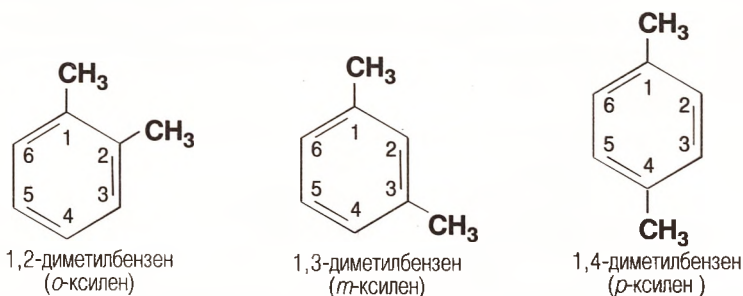
Подобно на алкиловия остатък **R**-, за едновалентния остатък на ароматните въглеродороди е въведен общ символ **Ar**–**арил**. Остатъкът **C₆H₅** – се нарича **фенил**.

Изомерия

При моноалкилбензените е възможна позиционна изомерия в алкиловия остатък.
Например:



При диалкилбензените е възможна позиционна изомерия и в ядрата. Тя се определя от взаимното разположение на двете алкилови групи в ароматното ядро. Възможни са три позиционни изомера. Местата на алкиловите групи като заместители в ядрото се определят с цифри.



Названията орто- (o-), мета- (m-) и пара- (p-) ксилен са тривиални, но възприети от IUPAC.

Физични свойства

Низшите арени са течности със специфична миризма, наподобяваща бензиновата и са неразтворими във вода. Течните алкилбензени са много добри разтворители на органични вещества.

Химични свойства

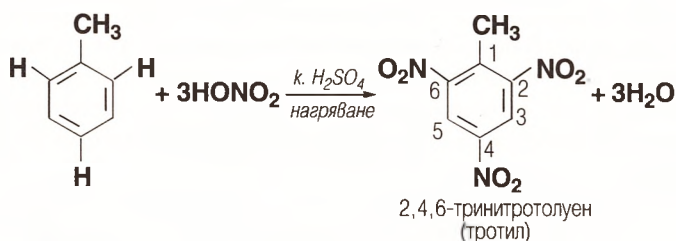
Химичните свойства на алкилбензените се определят от ароматното ядро, алкиловия остатък и взаимното им влияние.

Заместителни реакции

Алкиловите заместители подават електрони към ароматното ядро, повишават електронната му плътност и го активират. Ето защо заместителните реакции (халогениране, нитриране и сулфониране) протичат по-лесно в сравнение с бензена. Алкиловите заместители ориентират следващите заместители предимно на орто- и пара- място.

При нитриране на метилбензен (толуен) в „меки“ условия (при по-ниска температура) се получава смес главно от орто (2-) и пара (4-) изомерите и незначително количество от мета (3-) изомера.

При нитриране на метилбензен с излишък от нитрирна смес в „по-твърди“ условия (при по-висока температура) се получава 2,4,6-тринитротолуен (тротил, TNT).



Изразете с химично уравнение бромването на толуен до получаване на 2,4,6-трибромотолуен.

Заместването на водородни атоми в алкиловия остатък на алкилбензените може да се извърши при нагряване или облъчване на реакционната смес със светлина.



Реакцията протича по радикалов механизъм, подобно на халогенирането на алканите.

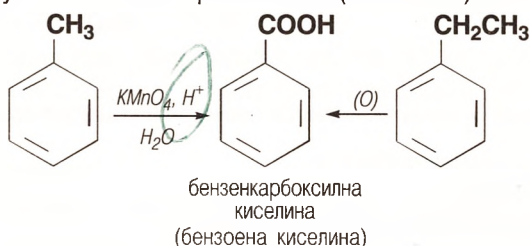
Присъединителни реакции

Присъединителните реакции не са характерни за алкилбензените. Хидрогенирането на ароматното ядро протича трудно и в присъствие на катализатор **Ni**, **Pt**, **Pd**.

Изразете с химично уравнение хидрогенирането на толуен. Получава се метилциклохексан.

Окисление

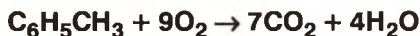
За разлика от бензена алкилбензените се окисляват от силни окислителни, като окислението засяга алкиловия остатък. Независимо от дължината на алкиловата група винаги се получава бензенкарбоксилна (бензоена) киселина.



Ако разтвор на калиев перманганат се прибавя на капки към метилбензен или етилбензен, разтворът се обезцветява.

Горене

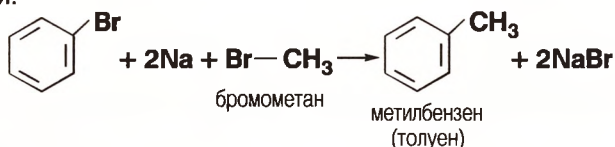
Алкилбензените горят с пушлив пламък поради високото съдържание на въглерод в тях:



Разпространение и получаване

Алкилбензени се съдържат в някои видове нефт, откъдето се изолират при първична преработка на нефт. В по-големи количества ароматните въглеводороди се получават от каменовъгления катран и при вторична преработка на нефт.

Лабораторно хомолозите на бензена могат да се получат по метода на Вюрц-Фитиг – от халогенопроизводни на бензен и халогенопроизводно на съответния алкан с метален натрий.



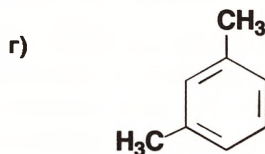
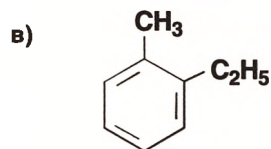
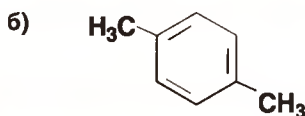
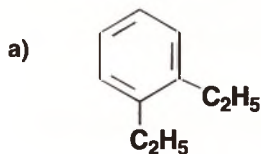
Какви още продукти се получават при реакцията?

Употреба

Алкилбензените намират приложение като разтворители, при производство на взривни вещества, багрила, във фармацевтичната промишленост и др.

Въпроси и задачи

1. Наименувайте следните въглеродороди:



2. Кои от посочените двойки алкилбензени са изомери и кои хомолози?

- а) 1,3-диметилбензен и 1,4-диметилбензен
б) этилбензен и пропилбензен
в) 1,2-диэтилбензен и 2-пропилбензен.

3. Напишете възможните изомерни алкилбензени с молекулна формула C_9H_{12} . Наименувайте ги.

4. В две епруветки са поставени поотделно бензен и толуен. Как може опитно да се разпознаят?

ХИМИЧНИ РЕАКЦИИ ПРИ ВТОРИЧНА ПРЕРАБОТКА НА НЕФТ

Вторичната преработка на нефта е свързана с протичането на химични процеси, при което се променя първоначалният състав на нефта и нефтопродуктите, като се увеличават ценните им съставни части.

Основни методи за вторична преработка на нефт са крекинг процеси и риформинг.

Крекинг процес

Крекинг произлиза от английската дума creaking – счупване.

При крекинг процеса висококипящите въглеводороди, които влизат в състава на нефта и на по-тежките нефтопродукти, търпят химични процеси, в резултат на които се получават по-нисши въглеводороди – наситени и ненаситени.

В зависимост от условията, при които се провежда, крекинг процесът бива два вида – термичен и каталитичен.

Термичен крекинг

Термичният крекинг протича при температура $400\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и налягане до 7 МПа. При него става разкъсване на връзки **C–C** и **C–H** в молекулите на алканите, при което от по-висши алкани се получават по-нисши въглеводороди – наситени и ненаситени. Например:

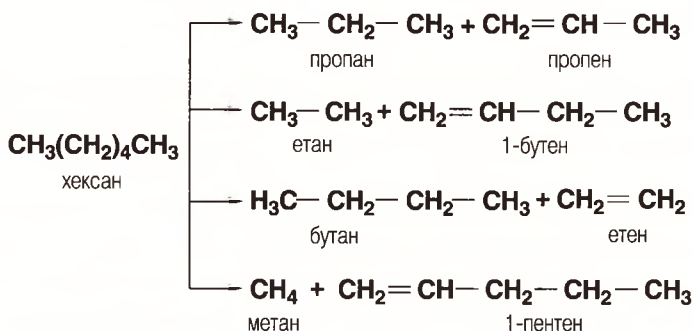


додекан

хексан

хексен

Крекирането, т.е. разпадането на част от получените въглеводороди, може да продължи по-нататък, например по схемата:



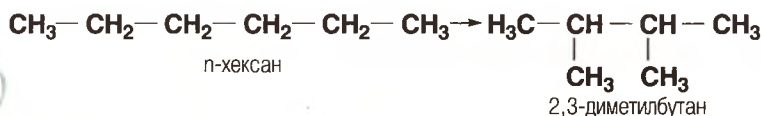
Крекингът, проведен при температура над $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, се нарича високотемпературен (пиролиза). При този процес се получават предимно газообразни алкени (етен, пропен и др.)

Каталитичен крекинг

Процесът се провежда при температура около $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присъствието на катализатори, например алуминиеви силикати. При него, наред с превръщането на по-висши в по-нисши въглеводороди, протичат и процеси на изомеризиране – получават се алкани с разклонена въглеродна верига.

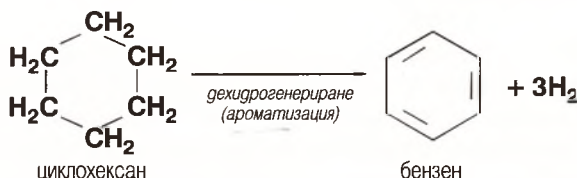
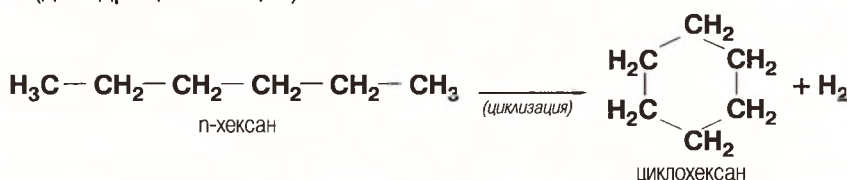


Например:



Риформинг

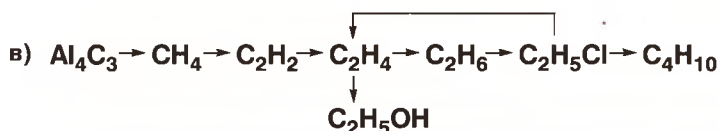
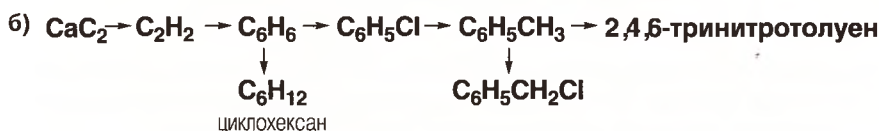
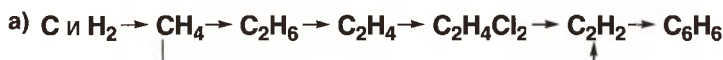
Риформингът (от англ. reforming – преобразуване) е процес, подобен на крекинга. Протича в присъствие на платинови катализатори, температура $\sim 500^\circ\text{C}$ и налягане 1–4 МПа. При него алканите и циклоалканите с верига от 6 и 7 въглеродни атома се превръщат в ароматни въглеводороди. Това става чрез дехидрогениране и циклизация (дехидроциклизация).



Изразете с химични уравнения превръщането на п-хептан в метилбензен (толуен).

ЛОГИЧЕСКИ ЗАДАЧИ ВЪРХУ ВЪГЛЕВОДОРОДИ (упражнение)

1. Означете с химични уравнения превръщанията:



2. Означете структурните формули на изомерите на хексана C_6H_{14} . Наименувайте ги.

3. Означете структурните формули на възможните изомери с молекули формула C_5H_{10} . Наименувайте ги.

4. С помощта на какви химични реакции може да се превърне 1-бутен в 2-бутен. Кой от посочените вещества са ви необходими за това превръщане: H_2O , Br_2 , HBr , HNO_3 , KOH (алкохолна разтвор), концентрирана сярна киселина?

5. Означете структурните формули на въглеродород със състав C_8H_{10} . Наименувайте ги. Кой от тях след каталитично хидриране се превръща в алкилциклохексан, а при окисление се превръща в монокарбоксилна киселина?

6. Кой са структурните изомери при алкини със състав C_5H_8 ? Кой от тях може да образува алкинид и при пълно хидрогениране образува алкан с права въглеродна верига?

7. Напишете уравненията, с помощта на които могат да се осъществят следните превръщания:

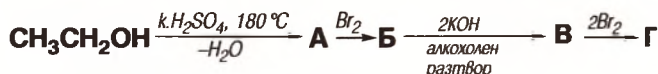
а) хексан $\rightarrow$ бензен $\rightarrow$ бромобензен $\rightarrow$ толуен $\rightarrow$ 2,4,6-трибромотолуен

б) етин $\rightarrow$ 1,1-дихлороетан

в) пропен $\rightarrow$ 2,2-дихлоропропан

г) 1-хлоропропен $\rightarrow$ 2-хлоропропан

8. Определете веществата **A**, **Б**, **В**, **Г** в следните уравнения и изразете процесите. Наименувайте всички вещества.



9. Изразете с химични уравнения как от варовик ($CaCO_3$), кокс (**C**) и други неорганични вещества ще получите:

а) етанол; б) полиетилен; в) нитробензен; г) етилбензен; д) 1,2-дибромоетан; е) бромоетан.

10. Между кои от посочените вещества е възможно да се извърши взаимодействие: C_2H_4 , H_2O , H_2 , C_2H_6 , Cl_2 , C_6H_6 , HNO_3 , $C_6H_5CH_3$? Посочете условията, при които протичат реакциите и наименувайте получените вещества.

АЛКАНОЛИ

Алканолите могат да се разглеждат като хидроксилни производни на алканите.

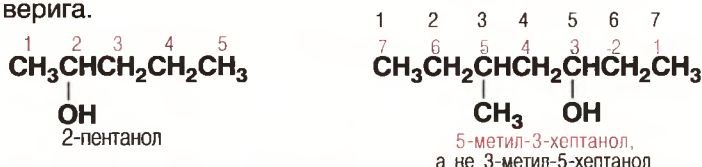
Наименования и изомерия

Системата на IUPAC допуска две номенклатури за алканолите:

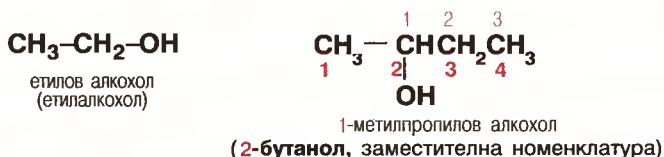
Заместителна номенклатура – според нея названията на алканолите се образуват от наименованията на алканите и наставка „ол“.



При по-дълга въглеродна верига положението на хидроксилната група се означава с цифра, показваща поредния номер на въглеродния атом (локанта), свързан с хидроксилната група. Номерирането на веригата започва от този край, до който е по-близко разположен С-атом, свързан с хидроксилната група. При разклонена верига се спазва същото правило при номериране на въглеродните атоми от избраната главна верига.

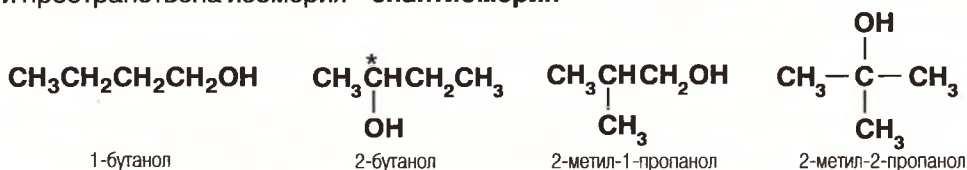


Радико-функционална номенклатура – названията на алканолите се образуват от наименованието на въгледородния остатък, свързан с **ОН**-групата и думата алкохол:

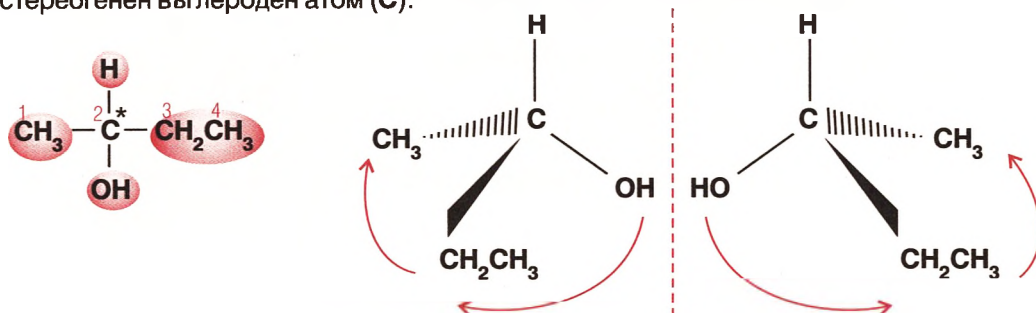


Изомерия

Освен конституционна (верижна и позиционна) изомерия при алканолите е възможна и пространствена изомерия – **енантиомерия**



От посочените по-горе бутаноли с обща формула $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ само 2-бутанол съдържа стереогенен въглероден атом (C):



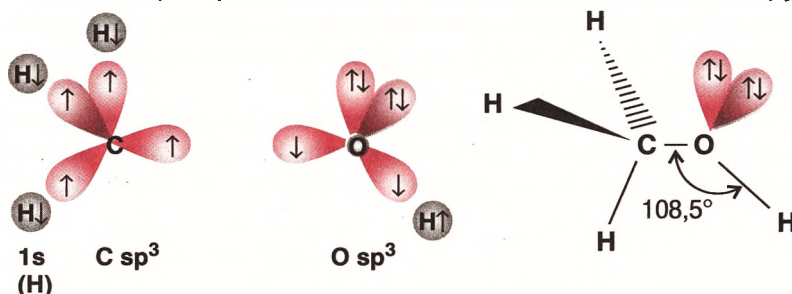
При проследяване подреждането на заместителите в една и съща последователност, гледано от противоположната страна на най-лекия заместител (H-атом), това подреждане става в две противоположни посоки в пространството.



Посочете кои от горните изомерни бутаноли са верижни и кои са позиционни изомери помежду си ?

Строеж

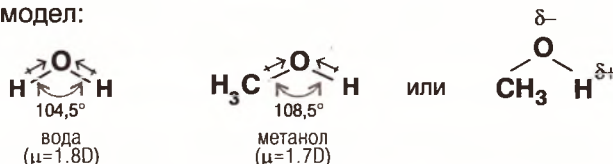
Въглеродният атом, носещ хидроксилната група е sp^3 -хибридизиран с валентни ъгли приблизително тетраедрични. Същото се отнася и за O- атом в OH-групата:



Хибридно-орбитален модел на образуване на метанол

Физични свойства

Молекулите на алконолите са полярни (диполен момент по-голям от нула), което личи от следния модел:



В метанола валентният ъгъл CON е $108,5^\circ$ и е по-близък до тетраедричния, отколкото във водата, където валентният ъгъл HOH е $104,5^\circ$. Това увеличение на ъгъла е причина за по-малкия диполен момент при алконолите. Защо?

Асоциацията между молекулите на метанола (т.кип. $64^\circ C$) е по-слаба от тази при водата (т.кип. $100^\circ C$).

Химични свойства

Тук ще обясним само някои особености в химичните свойства на алконолите.

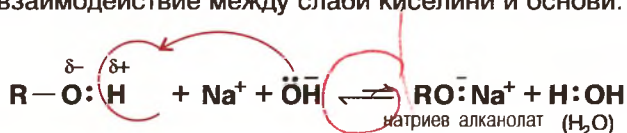
Взаимодействието на алконоли с натрий

Процесът започва с едноелектронен преход от натриевия към кислородния атом в OH-групата. Едновременно с това става разкъсване на електронната двойка на връзката O-H, което води до отделяне на водороден атом (заедно с един електрон). При кислородния атом стават два електрона и той се натоварва отрицателно:

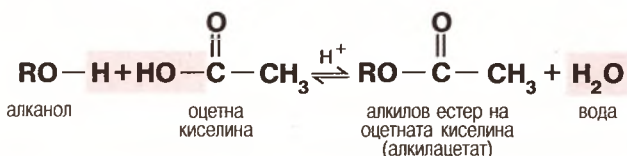


Процесът е окислително-редукционен.

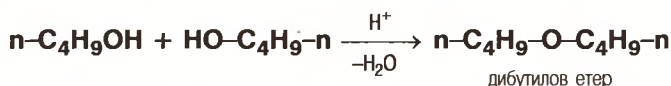
Алконолите взаимодействат с алкални оксиди и хидроксиди, при което също става заместване на водороден атом в **ОН**-групата с метал, но по механизъм реакцията се отнася към взаимодействие между слаби киселини и основи:



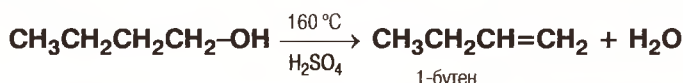
С неорганични киселини алкохолите реагират с разкъсване на връзката въглерод-кислород $\text{C}-\text{OH}$, докато с органични киселини се разкъсва връзката $\text{O}-\text{H}$. С оцетна киселина реакцията на алкоколи протича по уравнението:



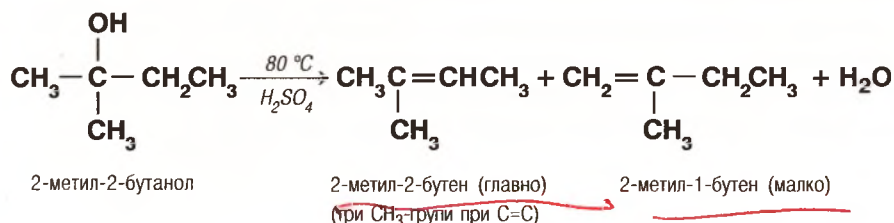
При умерено нагряване на първични алканоли в присъствие на киселина (сярна) протича междумолекулно обезводняване (дехидрация), при което се получават симетрични етери:



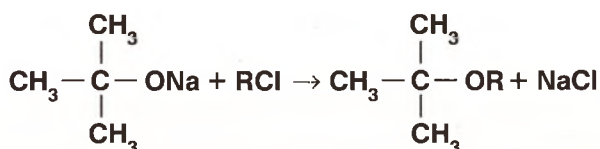
Реакцията е обратима и при излишък на вода протича в обратна посока. При висока температура (над 130 °C) обезводняването на първични алкохоли е вътрешномолекулно и се получават алкени:



При нагряване на вторични алкохоли се образува смес от етери и главно алкени, а третичните алкохоли дават само алкени (при по-ниска температура) :



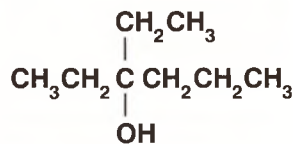
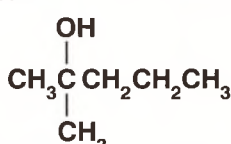
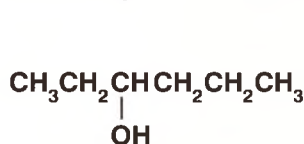
За получаване на етери с третични алкилови групи се използва реакцията на алкални алканолати с алкилхалогениди:



По този начин могат да се получат както симетрични, така и несиметрични етери.

Въпроси и задачи

1. Наименувайте по двете номенклатури на IUPAC съединенията:



2. Посочете в кои от горните съединения се съдържа стереогенен въглероден атом. Напишете стереоформулите на енантиомерите.

3. Валентният ъгъл във водата е $104,5^\circ$, а в метанола ъгълът **COH** е $108,5^\circ$. Обяснете на какво се дължи разликата.

4. Изразете с химични уравнения взаимодействието на 1-пропанол със сярна киселина:

а) при обикновена температура;

б) при 130°C ;

в) при температура над 140°C .

АЛКАНПОЛИОЛИ. ГЛИКОЛ. ГЛИЦЕРОЛ

Алканполиолите са полихидроксилни производни на алканите. Наричат се още многовалентни алкохоли. Най-важни представители са алкандиолите и алкантриолите, чиито най-известни представители са 1,2-етандиол (гликол) и 1,2,3-пропантриол (глицерол).

Алкандиоли

Алкандиолите са дихидроксилни производни на алканите. Наименованията им се образуват от названията на съответните алкани и наставка „диол“. Според взаимното разположение на хидроксилните групи във въглеродната верига те биват: близначни, вицинални и диоли с отдалечени **ОН**-групи. Близначните диоли (двете ОН-групи са при един и същ С-атом) са нетрайни и лесно се разпадат до алдехиди или кетони с отделяне на вода:



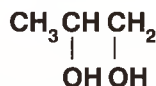
Много други съединения с подобна структура, които съдържат при един и същ **С**-атом **ОН**-група и друга електроотрицателна група, напр. $-\text{NH}_2$, са също нетрайни и се разпадат с отделяне на вода.

Вицинални, 1,2-диоли. Гликол

Те са стабилни съединения. Първите два члена 1,2-етандиол и 1,2-пропандиол имат и тривиални названия, образувани от наименованията на алкените, от които са получени – етилен и пропилен и думата (наставка) гликол. Те са възприети от IUPAC, а за по-висшите – не.



1,2-етандиол
етиленгликол, гликол

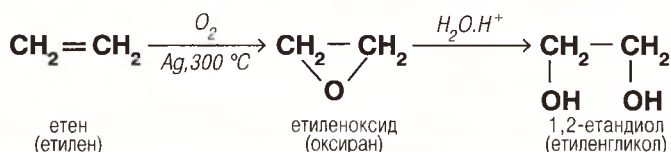


1,2-пропандиол
пропиленгликол

Етиленгликолът е най-важният представител на 1,2-диолиите с голямо практическо приложение.

Получаване

Промислен метод за получаване на етиленгликол е хидролиза на етиленоксид, получен при окисление на етен:



Етиленгликол се произвежда в големи мащаби, тъй като големи количества се използват за приготвяне на антифриз, както и за производство на синтетичното влакно полиетилентерефталат (в България – ямболен). Производни на етиленгликол се използват и за разтворители на бои и лакове.

За мащабите на производството на етиленгликола говорят следните данни. От цялото едротонажно производство на етилен 50% отиват за получаване на полиетилен и 20% за етиленоксид и от него – етиленгликол.

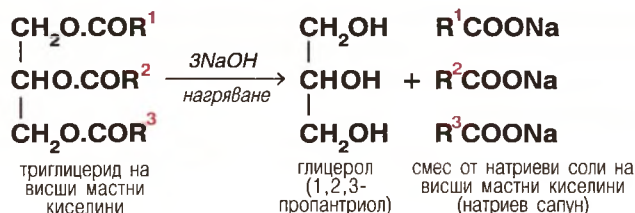
Етиленгликолът е отровен. В организма се окислява до оксалова киселина, която нанася поражения върху бъбреците, където се натрупва като калциев оксалат (бъбречни камъни).

Алкантриоли. Глицерол

Той е представител на алкантриолиите и е единственият с голямо практическо значение.

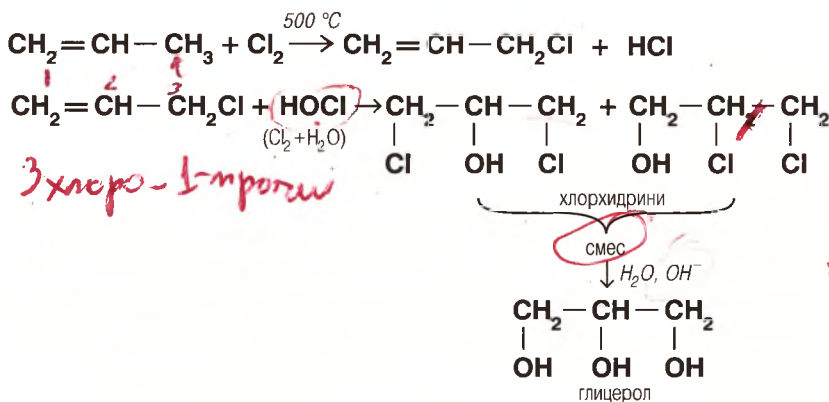
Получаване

Класически метод за получаване на глицерол е хидролиза (осапунване) на мазнини:



Получаването на сапун от мазнини е открито преди 2000 години от финикийците, които използвали дървесна пепел, богата на K_2CO_3 за алкална хидролиза на мазнини. Сега производството на глицерол от (мазнини) е ограничено, поради недостиг на суровина (мазнини), които се използват главно за храна.

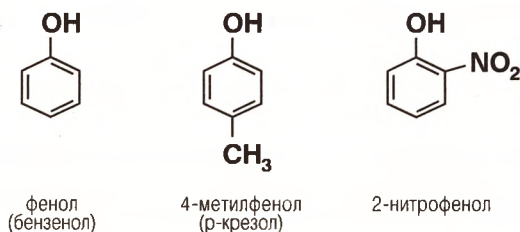
Съвременният промишлен метод за производство на глицерол използва като суровина пропен от крекинг-газовете при вторичната преработка на нефта:



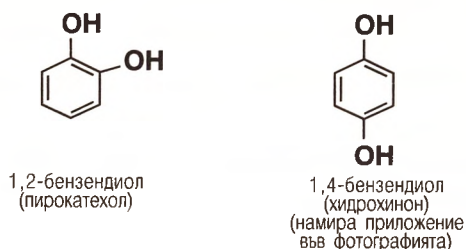
Глицеролът, както и етандиолът, имат повишена киселинност в сравнение с алканолите, което се дължи на взаимното влияние на хидроксилните групи. Диоли и триоли реагират с *натрий*, с *основни оксиди*, с *основи*, а с *прясно утаен меден дихидроксид* дават разтворима сол със син цвят – характерна реакция за доказване на съседни хидроксилни групи. Глицеролът намира приложение като омекотяващо средство в медицината и козметиката, за производство на тринитроглицерол (динамит) и др.

ФЕНОЛ

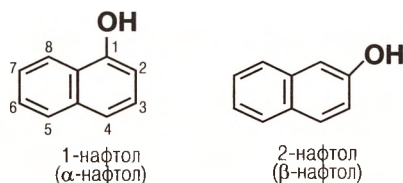
Фенолите са съединения, съдържащи хидроксилни групи, свързани с бененово ядро. Фенол е тривиално название на основния представител, но то е и родово название на клас съединения с хидроксилни групи при бененовото ядро, наречени феноли (възприети от IUPAC).



Дихидрокси- и трихидроксипроизводните също имат тривиални наименования. Всички се наричат общо ареноли и се наименоуват с наставка „ол“ след името на арена. Ето някои примери:

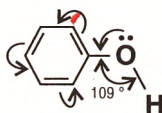


При други ароматни хидроксисъединения от IUPAC са приети също тривиалните названия, например нафтол.



Строеж

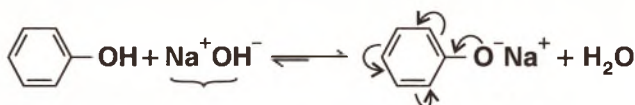
Двете функционални групи във фенола – **ОН** и бензеновото ядро, взаимно силно си влияят и това отличава фенола от алкохолите. Електронната двойка при **О**-атом в ОН-групата взаимодейства (спряга се) с π-електроните на бензеновото ядро, в резултат на което електронната плътност при **О**-атом е понижена (изтеглена е към ядрото), а в ароматното ядро е повишена:



Във фенола **О**-атом е в междинно хибридно състояние, но ако се съди от валентните ъгли, то е близко до sp^3 . Връзката **С-О** във фенола е по-къса (0,136 nm) в сравнение с дължината на същата връзка в алкохолите (0,142 nm), което говори за по-голяма здравина на тази връзка при фенола. Изтеглянето на електрони към ароматното ядро води до по-голяма поляризация на връзката **О-Н**, но това не е единствената причина за повишената киселинност на фенола в сравнение с алкохолите и с водата.

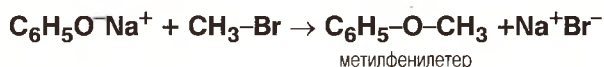
Химични свойства

Фенолът е по-силна киселина от водата и от алкохолите. Ето защо във воден разтвор той се дисоциира електролитно. Освен това лесно реагира с основи:

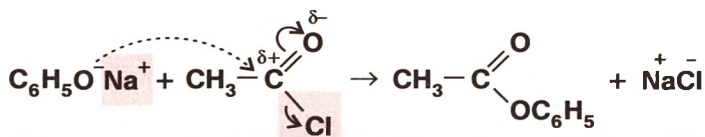


По-силната киселинност на фенола в сравнение с алкохолите се дължи на изтегляне на електронна плътност от **О**-атом към ароматното ядро и по-силна поляризация на връзката **О-Н**. Много по-голямо значение има обаче стабилизацията на феноксидния йон, в резултат на което равновесието се изтегля надясно. Значителната стабилизация на феноксидния йон се дължи на делокализиране на отрицателния заряд към бензеновото ядро. Ето защо хидроксилна група, свързана с ароматно ядро, много трудно се замества (за разлика от алкохолите). Това може да стане само при много твърди условия – висока температура и с по-специални реагенти.

Феноксидите са много реактивоспособни и взаимодействат лесно с алкилхалогениди, като се образуват етери:



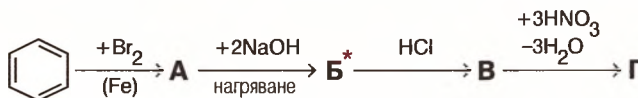
Феноксиди се използват за получаване на естери при взаимодействие с киселинни производни като анхидриди или халогениди:



Със свободни киселини **R-COOH** и фенол реакция не протича, поради понижена електронна плътност при кислородния атом във фенола.

Въпроси и задачи

1. Къде протича по-лесно бромиране: при фенол или при бензен?
2. Напишете химичното уравнение за получаване на фенол от хлоробензен и натриева основа при висока температура.
3. В долната схема заместете буквите с формулите на съответните съединения:



4. С кои от дадените вещества ще взаимодействат етанол и глицерол: азотна киселина, водород, натрий, кислород, вода, етанол, солна киселина?

Изразете възможните реакции с химични уравнения.

5. Изразете с три химични уравнения превръщанията:

а) етан – диетилов етер

б) хексан – фенол

6. При хидратация на въглеродоксида А се получава алкохол Б с обща формула $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. При окисление на алкохола в присъствие на катализатор **Cu** се получава съединението 3-метил-2-бутанон.

Кои са веществата А и Б? Изразете реакциите с химични уравнения.

7. Изразете изомерните бутандиоли със структурни формули. Наименувайте ги по IUPAC.

8. Изразете с химични уравнения реакциите в преходите:

а) етин → бензен → бромобензен → фенол

натриев фенолат ← $\swarrow \searrow$ 2,4,6-тринитрофенол

б) пропан → 1-хлорпропан → 1-пропанол → пропанал

→ 2-хлорпропан → 2-пропанол → пропанон

9. Предложете начин за различаване на фенол, глицерол и етанол с подходящи реагенти.

10. Изразете с химични уравнения взаимодействието на фенол с: бром; **NaOH**.

* – В алкална среда **не** се образува свободен $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (киселина!), а направо солта $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+$ с участие на втора молекула **NaOH**. Затова е необходимо подкисление с **HCl**. Освободеният фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) след това се нитрира.

Органични съединения, съдържащи в молекулата си карбонилна група $>\text{C}=\text{O}$, се наричат **карбонилни съединения**.

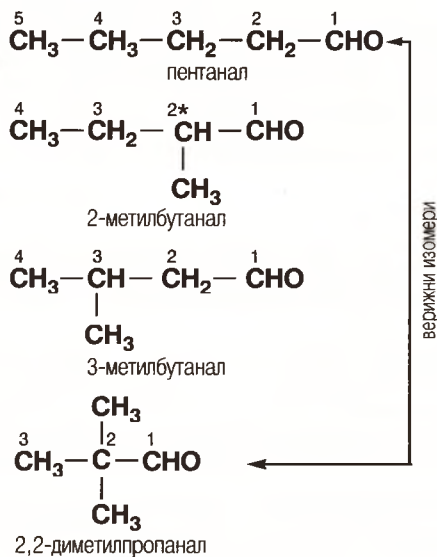
В зависимост от заместителите при карбонилната група те биват: **алдехиди** – при които карбонилната група е свързана с **Н**-атом и един въглеродороден остатък, и **кетони** – когато тя е свързана с два въглеродородни остатъка.

АЛДЕХИДИ

Изомерия

За наситените моноалдехиди (алканали) се наблюдава конституционна – **верижна** изомерия, и пространствена изомерия – **енантиомерия** (при наличие на стереогенен **С**-атом).

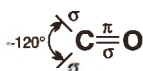
Например: Изомерни пентанали са:



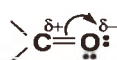
Енантиомерия се наблюдава при 2-метилбутанала (*-стереогенен **С**-атом).

Строеж

Двойната връзка на карбонилната група е изградена от една σ - и една π -връзка (подобно на $\text{C}=\text{C}$ връзката при алкените). Въглеродният атом в карбонилната група е в **sp^2 хибридно състояние** и участва с трите си sp^2 хибридни АО в образуването на три σ -връзки, разположени в обща равнина под ъгъл $\sim 120^\circ\text{C}$. Нехибридизираната р-АО на **С**-атом с р-АО на **О**-атом участва в образуването на π -връзката между тях. Това определя равнинната структура на карбонилната група (фиг. 1). Както при алкените, така и тук π -връзката лежи в равнина, перпендикулярна на равнината на σ -връзките.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Електроотрицателността на **O**-атома е по-голяма от тази на **C**-атома в карбонилната група, поради което двойната връзка е поляризирана. Вследствие на това **C**-атом получава частичен положителен заряд, а **O**-атом – частичен отрицателен – фиг. 2.

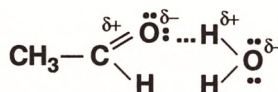
Основният дял за поляризацията на карбонилната група се пада на по-подвижните π -електрони, които са изтеглени към електроотрицателния кислороден атом. Това състояние е енергетически изгодно и то определя по-голямата **здравина** на тази връзка в сравнение с двойната въглерод-въглеродна връзка.

Физични свойства

Алканалите кипят по-ниско от съответните алкохоли с близка молекулна маса, поради това че не образуват здрави межумолекулни водородни връзки. Кипят обаче по-високо от съответните алкени с близка молекулна маса, поради взаимодействие (привличане) между противоположно заредените части на техните диполни молекули (фиг. 3). Низшите алдехиди са разтворими във вода, което се дължи на образуване на водородни връзки с молекулите на водата (фиг. 4). Висшите са неразтворими във вода поради нарастване на въглеводородната верига и засилване на неполярния характер на молекулите им.



Фиг. 3. Дипол – диполно взаимодействие между алдехидни молекули



Фиг. 4. Водородна връзка между молекулите на етанал и вода

Химични свойства

Присъединителни реакции

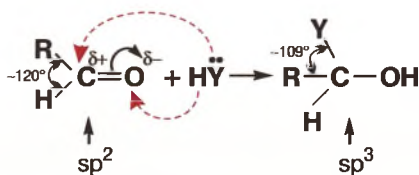
Двойната **C=O** връзка в алдехидната група определя участието на алдехидите главно в присъединителни реакции с полярни реагенти – **аниони** или **неутрални молекули (H $\ddot{Y}$)** със свободни електронни двойки при хетероатом, с който атакуват карбонилния **C**-атом, носещ частичен положителен заряд.

Например:

аниони: CN^- .

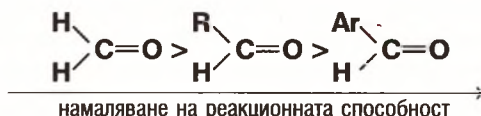
неутрални молекули: $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ и др.

Алканалите са по-реакционноспособни спрямо полярни реагенти (H_2O) в сравнение с алкените. Причината за това е поляризацията на карбонилната група. Най-реакционноспособен е формалдехидът. В по-висшите алканили присъединителните реакции се затрудняват поради прехода на въглеродния атом при реакцията от sp^2 - в sp^3 -хибридно състояние (намаление на валентния ъгъл от 120° на $\sim 109^\circ$ – фиг. 5) и нарастване на пространственото пречене на заместителите в процеса на присъединяване.

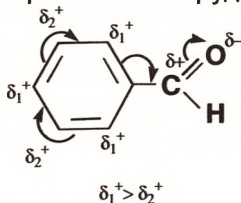


Фиг. 5.

Реакционната способност на алдехидите намалява в реда:



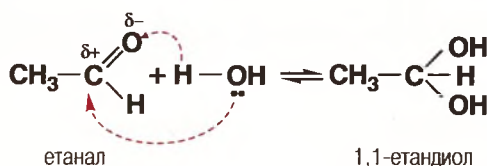
Ароматните алдехиди са по-малко реакционноспособни от мастните поради спрягане (взаимодействие) на π -електроните на ядрото с π -електроните на карбонилната група. Частичният положителен заряд при карбонилния C-атом в ароматните алдехиди е по-малък, отколкото при **алифатните** алдехиди (напр. алканали). Големият размер на бензеновото ядро е също причина за затруднено присъединяване – фиг. 6.



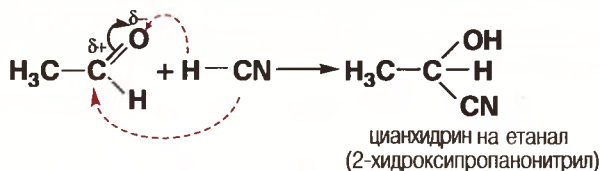
Фиг. 6. Строеж на бензалдехид

Присъединяване на вода

Във вода ацеталдехидът е ~58% под формата на диол.



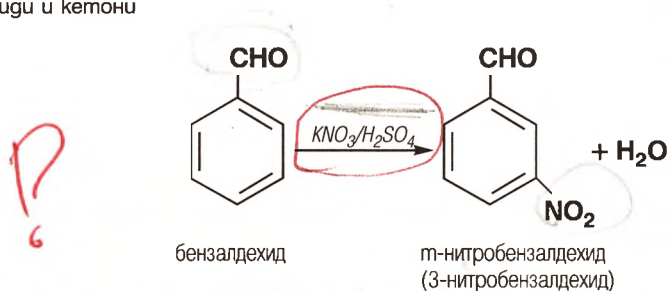
Присъединяване на циановодород



При тази реакция става удължаване на въглеродната верига. Освен това при хидролиза цианогрупата ($-\text{CN}$) може да се превърне в карбоксилна и по-нататък да се получат разнообразни нейни производни. При обезводняване на хидроксипропанонитрил се получава акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$, които е изходно вещество за получаване на полимерното влакно полиакрилонитрил (ПАН).

Присъединяване на метанол

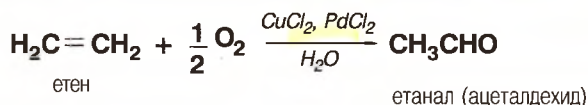
Алкохолите се присъединяват към алдехиди по-трудно от водата, в присъствие на катализатор минерални киселини – получават се полуацетали:



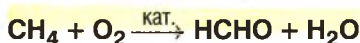
Нитрирането на бензалдехида се извършва с KNO_3 , тъй като алдехидите лесно се окисляват. В присъствие на H_2SO_4 калиевият нитрат освобождава необходимата азотна киселина в такава концентрация, при която нитрирането протича умерено.

Получаване

Един от съвременните методи за получаване на ацеталдехид е каталитичното окисление на етен в присъствие на катализатори PdCl_2 и CuCl_2 (Вакер процес), процесът протича по схемата (механизмът е много сложен):

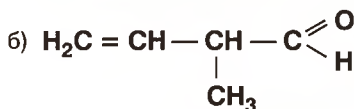
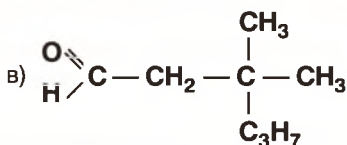
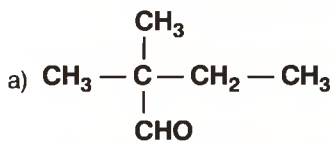


Метанал се получава при каталитично окисление на метан:



Въпроси и задачи

1. Чрез какви реакции може да различите в две епруветки етанол и етанал?
2. Съставете названията на следните алканили:



Определете хибридно състояние на C-атоми в съединенията.

3. Предложете методи за получаване на:

- а) пропанал от 1-пропанол
- б) етанал от етен и от етин.

4. Изразете с химични уравнения дадените реакции в преходите:



КЕТОНИ

Изомерия

Алдехидите и кетоните с еднакъв брой въглеродни атоми са **функционални изомери** поради това, че образуват различни по вид карбонилни съединения и съответно различни хомоложни редове.

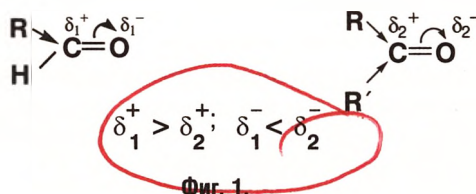
За алдехидите с брутна формула $C_5H_{10}O$ функционални изомери са кетоните със същата формула. Например: **пентанал** $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$, **2-пентанон**

$CH_3COCH_2CH_2CH_3$ и **3-пентанон** $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ са функционални изомери. Последните две съединения са и позиционни изомери помежду си.

Строеж

Строежът на кетоните е аналогичен на строежа на алдехидите, но има и някои различия.

В молекулите на кетоните двата въглеводородни остатъка, отдавайки електронна плътност към карбонилната група, допълнително я поляризират, т. е. въглерод-кислородната връзка при кетоните е по-силно поляризирана от тази на алдехидите – фиг. 1:



Частичният отрицателен заряд върху кислорода при кетоните е по-голям, а частичният положителен заряд върху въглерода е по-малък от съответните частични заряди у алдехидите.

Пониженият частичен положителен заряд на карбонилния **C**-атом при кетоните отслабва атаката на частицата, която ще се присъединява към него. Но решаваща роля за по-малката реакционна способност на кетоните в сравнение с алдехидите е силното нарастване на пространственото напрежение при прехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ на карбонилния **C**-атом при протичане на присъединителни реакции.

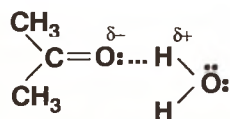
Физични свойства

Низшите членове на хомоложния ред на кетоните са течности – обикновено с приятна миризма, а висшите са твърди вещества със слаба миризма.

Кетоните имат малко по-висока температура на кипене (дължаща се на по-големия диполен момент) в сравнение с алдехидите със същата молекулна маса – табл. 1. Низшите кетони са много добре разтворими във вода, което се дължи на образуването на водородни връзки между молекулите на водата и карбонилния кислороден атом – фиг. 2. Разтворимостта им във вода е също по-голяма от тази на алдехидите със същата молекулна маса поради образуването на по-здрави водородни връзки с молекулите на водата.

Таблица 1

Свойства	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ пропанал	CH_3COCH_3 пропанон
Диполен момент (μ)	2,5	2,7
Температура на кипене, $^{\circ}\text{C}$	49,5	56
Разтворимост във вода	20%	неограничено разтворим



Фиг. 2. Водородна връзка между молекули на ацетон и вода

Разтворимостта им във вода намалява с увеличаване на молекулната маса. Кетоните се разтварят в органични разтворители със средна полярност и се използват като добри разтворители не само на органични вещества, но и на някои неорганични соли.

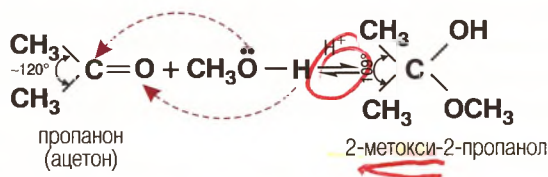
Химични свойства

Активността на карбонилната група ($>\text{C}=\text{O}$) по отношение на присъединителните реакции е толкова по-голяма, колкото по-малък е обемът на заместителите, следователно алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните.

Присъединителни реакции

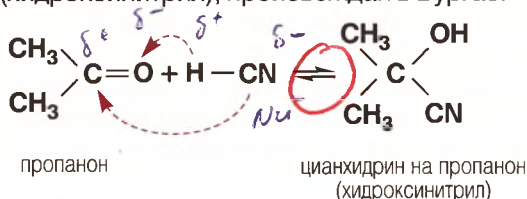
Присъединяването на полярни молекули (HCN , H_2O , NH_3) при кетоните се извършва по-трудно, отколкото при алдехидите, поради влиянието на двете алкилови групи, които пространствено по-силно затрудняват реакцията. При по-обемисти заместители настъпва по-голямо напрежение и отблъскване между тях в присъединителния продукт (при кетоните заместителите са 4, а при алдехидите – 3).

 **Например:** При присъединяване на метанол към ацетон първоначално се получава 2-метокси-2-пропанол.



Реакцията продължава (сложно) с втора молекула метанол.

При присъединяване на циановодород към ацетон първоначално се получава цианхидрин на пропанона (хидроксинитрил), произвеждан в Бургас.



Окисление

По-слабата реакционна способност на кетоните се проявява в **по-трудното им окисление** от алдехидите.

 Алканоните се окисляват само от **силни окислители** (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) при нагряване в кисела среда. Процесът протича с разкъсване на въглеродната верига при карбонилната група, в резултат на което се получават две карбоксилни киселини (или четири, понеже разкъсването може да става от двете страни на кетогрупата).

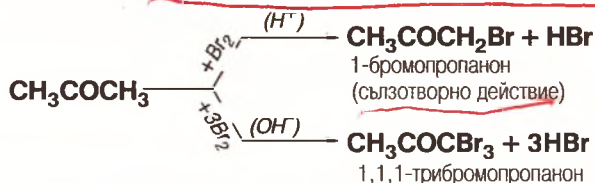
 **Например:** При окисление на бутанон се получава смес от метанова (мравчена) и пропанова (пропионова) киселина или две молекули етанова (оцетна) киселина.



Кетоните обезцветяват сернокисел разтвор на KMnO_4 при нагряване. За разлика от алдехидите, кетоните не редуцират слаби окислители като Ag_2O (амонячен разтвор) и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване.

Заместителни реакции във въглеводородния остатък

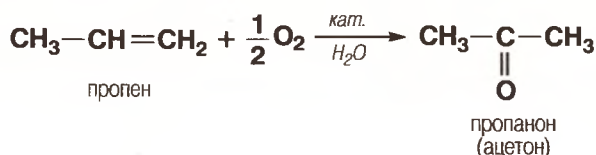
За кетоните (по подобие на алдехидите) са характерни **заместителни реакции във въглеводородния остатък**. При взаимодействие на кетони с халогени, в зависимост от характера на средата (киселинен или алкален), се получават **моно-** или **три-** халогенпроизводни, при въглеродния атом, съседен на карбонилната група.



Хлорирането на метилкетони в алкална среда води до трихлорметилкетони, които се разпадат от алкалните хидроксиди до хлороформ. Хлороформ се образува в малки количества и в питейната вода при пречистване с хлор, който реагира със съдържащите се във водата органични вещества.

Получаване

Един от съвременните методи за производство на ацетон е **окислението на пропен** (получен при вторична преработка на нефта) в присъствие на катализатори CuCl_2 и PdCl_2 (Вакер процес).

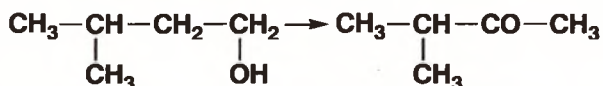


Промислено ацетон се получава заедно с фенол при каталитично окисление на изопропилбензен (кумолов метод), а също и чрез окисление на 2-пропанол.

Въпроси и задачи

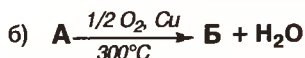
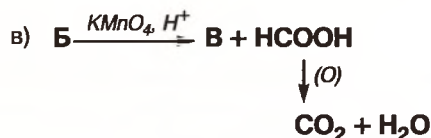
1. Напишете формулите на изомерните съединения със състав $C_6H_{12}O$ и ги наменувайте по номенклатурата на IUPAC.

2. Осъществете чрез три последователни химични реакции следното превръщане:



Наменувайте всички органични съединения.

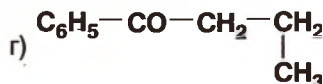
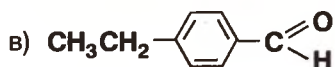
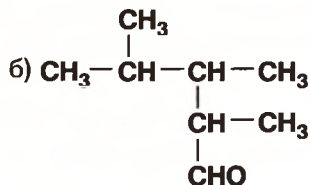
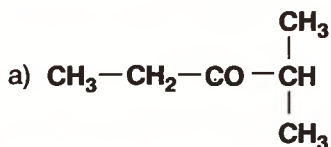
3. Довършете дадените химични реакции, като откриете кои са неизвестните вещества – А, Б, В, Г?



ЛОГИЧЕСКИ И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ЗАДАЧИ ВЪРХУ АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

Логически задачи

Задача 1. Съставете названията на следните карбонилни съединения:



При кои от тях процесът хидриране води до образуване на мастни първични алкохоли? Обосновете отговора си и изразете реакциите с химични уравнения.

Задача 2. Подредете по намаляване на реактивоспособността следните органични съединения:

1) 2-пентанон

3) формалдехид

5) етанал

2) ацетон

4) метилфенилкетон

6) бензалдехид

Задача 3. Предложете различни методи за получаване на **бутанал** и **бутанон**. Изразете реакциите с химични уравнения!

Задача 4. Чрез какви реакции могат да се различат опитно **пропанал** и **пропанон**?

Задача 5. При хидратация на ненаситения въглеродород газ **A** се получава органичното съединение **B**. Веществото **B** при умерено окисление образува веществото **B**. То редуцира амонячен разтвор на Ag_2O , образувайки органичното съединение **Г**, чиито разтвори намират широко приложение в бита като подправка и консервант. При хидриране на **B** в присъствие на катализатор Ni , отново се получава веществото **B**. Кои са веществата **A**, **B**, **B**, **Г**? Изразете с химични уравнения съответните реакции!

Задача 6. Дадени са веществата: **калциев карбид**, **етин**, **етанол**, **ацеталдехид** и **оцетна киселина**. Свържете веществата в преход и изразете реакциите с химични уравнения.

Задача 7. Изразете с химични уравнения следните превръщания:

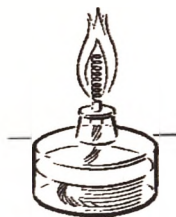


Експериментални задачи

Необходими пособия, материали и химикали: статив с епруветки, спиртна лампа, медна жица, дървена дръжка, мерителен цилиндър (пипети). **Разтвори на:** формалдехид, ацетон, калиев перманганат, сярна киселина, глицерол, натриева основа, меден сулфат (фелингов разтвор), ацеталдехид.

Задача 1. Получаване на ацеталдехид от спирт

Опит 1. Върху фитила на спиртна лампа се слага медна жица, предварително навита на спирала (фиг. 1.). Спиртната лампа се запалва и гори, докато горната част на спиралата силно се нажежи. После лампата се затваря с капачето и когато пламъкът угасне, капачето се маха. Вижда се, че медната спирала остава нажежена и се усеща остра миризма на получения ацеталдехид. Спиртните пари от фитила минават над нажежената медна спирала и се окисляват до ацеталдехид. Изразете химичното уравнение на реакцията.



Фиг. 1

Задача 2. Доказване на алдехиди и кетони.

Опум. В три номерирани епруветки поставете водни разтвори на формалдехид, ацетон и глицерол. С помощта само на един реактив определете съдържанието на всяка от епруветките. Съставете план за най-бързото им разпознаване. Получените резултати, химичните уравнения на реакциите и начина на работа представете, като попълните табл. 2.

(Синя утайка от $\text{Cu}(\text{OH})_2$ се получава от разтвор на CuSO_4 или друга разтворима медна сол в излишък от NaOH . Опитът може да се проведе и с Фелингов разтвор.)

Таблица 2

Органични съединения	Реактив	Начин на работа	Химично уравнение на реакцията	Резултат от опита
HCHO метанал (формалдехид)	-----	-----	-----	-----
CH_3COCH_3 пропанон (ацетон)	-----	-----	-----	-----
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 1,2,3-пропантриол (глицерол)	-----	-----	-----	-----

Органични съединения, които съдържат в молекулата си карбоксилна група ($-\text{COOH}$), се наричат **карбоксилни киселини**.

АЛКАНОВИ И АЛКЕНОВИ КИСЕЛИНИ

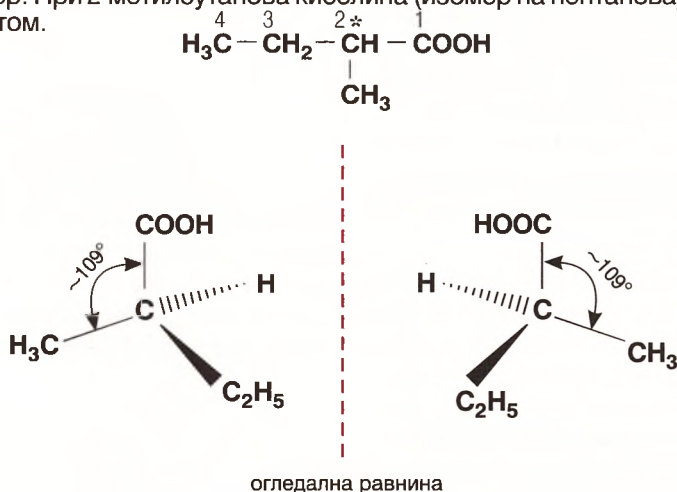
Мастните наситени монокарбоксилни киселини с обща формула $\text{R}-\text{COOH}$ са **алканови киселини**, а мастни ненаситени монокарбоксилни киселини, съдържащи двойна връзка във въглеродородния остатък, се наричат **алкенови**.

Изомерия

За алкановите киселини освен **верижна** изомерия е възможна и пространствена изомерия – **енантиомерия** при наличие на стереогенен **C**-атом.



Например: При 2-метилбутанова киселина (изомер на пентанова) съществува стереогенен **C**-атом.



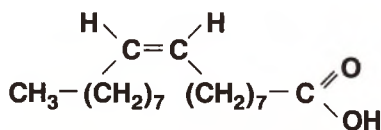
Функционални изомери на алкановите киселини са естерите (със същия брой **C**-атоми) с брутна молекулна формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.



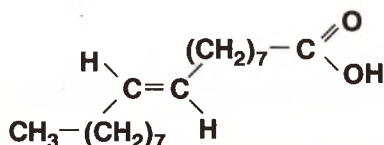
Например: Пропановата киселина е функционален изомер с метилацетата (метил естер на оцетната киселина)



Наличието на двойна връзка определя възможността за цис-транс-изомерия, характерна за ненаситени органични съединения. Такива цис-транс-изомери са например висшите мастни ненаситени киселини олеинова и елаидинова с обща формула $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Олеиновата е цис-, а елаидиновата е транс-изомер. Олеиновата е природна киселина и се среща в състава на растителните масла.



цис-изомер
олеинова киселина
темп. топене = 14°C



транс-изомер
елаидинова киселина
темп. топене = 51°C

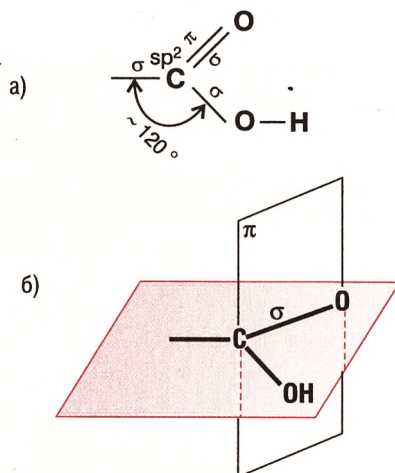
Строеж

Въглеродният атом в карбоксилната

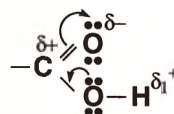
($-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array}$) група е в **sp²-хибридно**

състояние. Той участва с трите си sp² хибридни АО в образуването на 3 σ-връзки, които лежат в една равнина с валентен ъгъл между тях ~120°, което определя равнинния строеж на карбоксилната група. Нехибридизираната р-АО на С-атом с р-АО на карбонилния О-атом участва в образуването на π-връзка между тях, която лежи в равнина, перпендикулярна на σ-връзките (фиг. 1а и б).

Карбонилната група **C=O** (в състава на карбоксилната) е поляризирана вследствие изтеглянето на подвижните π-електрони от силно електроотрицателния О-атом. Това предизвиква изтегляне на свободната електронна двойка от хидроксилния О-атом към карбонилния С-атом, което води до поляризация на **O-H** връзката в карбоксилната група и до появата на частичен положителен заряд при Н-атом (фиг. 2).



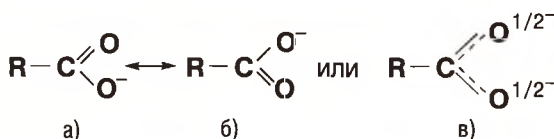
Фиг. 1.



Фиг. 2.

Последният се откъсва във воден разтвор като водороден катион **H⁺**, което определя киселинните свойства на карбоксилните киселини. Освен полярността на **O-H** връзката, по-съществена роля за киселинните свойства на карбоксилните киселини играе стабилизацията на аниона след отцепване на протона.

При алкоксидния **RO⁻** и феноксидния **C₆H₅O⁻** йони (при алкохоли и феноли) отрицателният заряд е концентриран върху един О-атом. При карбоксилатния йон **RCOO⁻** отрицателният заряд е разпределен равномерно между двата О-атома. Те са напълно равностойни и това води до голяма стабилизация на карбоксилатния йон (фиг. 3 а, б, в).



Фиг. 3.

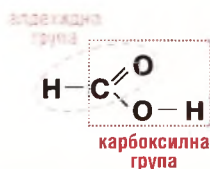
Двупосочната стрелка означава, че действителната структура е средна между двете крайни (фиг.3 а и б). Тази междинна структура е изразена по друг начин на фиг. 3в.

Стабилността на карбоксилатния йон означава, че той лесно се образува, което води до по-лесна дисоциация на карбоксилната киселина **RCOOH**.

Все пак, макар и по-силни от алкохолите и фенолите, карбоксилните алканови киселини си остават слаби електролити в сравнение с минералните неорганични киселини.

Метанова (мравчена) киселина

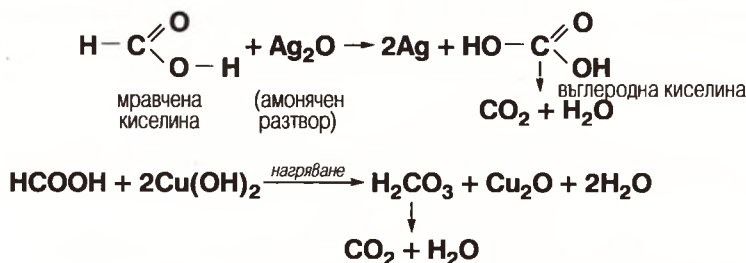
Първият член от хомоложния ред на алкановите киселини **HCOOH** – метановата (мравчена) киселина, за разлика от хомолозите ѝ, има някои специфични свойства.



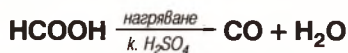
Наличието на **H**-атом (вместо алкилов остатък), свързан с карбоксилната група, придава на **мравчената киселина** **едновременно свойства на алдехид и на киселина**.

Метановата киселина проявява сходни свойства с нейните хомолози и е най-силна сред тях поради отсъствие на алкилова група.

Наличието на алдехидна група определя редукиционните ѝ свойства. Като алдехид лесно се окислява от силни и слаби окислителни. Редуцира амоначен разтвор на Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или Фелингов разтвор при нагряване, при което се окислява до въглеродна киселина. Метановата киселина е силен редуктор:

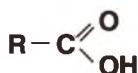


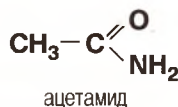
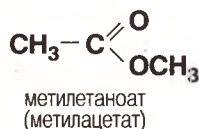
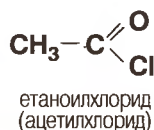
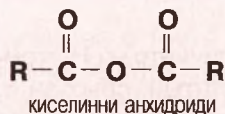
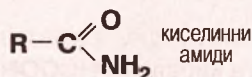
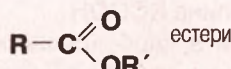
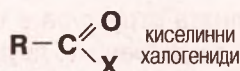
При нагряване с концентрирана сярна киселина, мравчената киселина се разлага до въглероден оксид и вода:



Производни на карбоксилните киселини

Хидроксилната група в карбоксилната група на киселините може да се замени с други атоми или групи, при което се получават различни функционални производни на карбоксилните киселини с голямо значение в органичната химия.



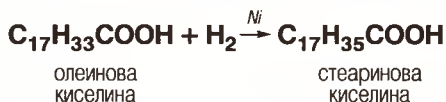


Алкенови киселини. Пропенова киселина

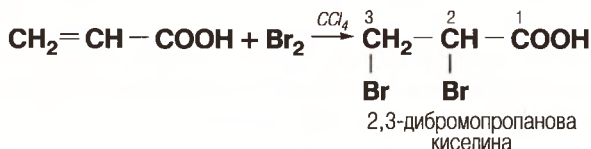
Пропеновата (акрилова) киселина $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{COOH}$ е първият член от хомоложния ред на алкеновите киселини.

Пропеновата киселина и хомолозите ѝ имат сходни химични свойства с алкановите киселини: взаимодействие с метали, основни оксиди, основи и соли на по-слаби киселини, естерификация, декарбоксилиране и горене. Наличието на двойна $\text{C} = \text{C}$ връзка във въглеродородния остатък определя участието ѝ в присъединителни реакции с полярни и неполярни реагенти.

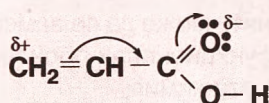
При присъединяване на водород (хидрогениране) се получават алканови киселини. Реакцията е в основата на метода за превръщане на **течни мазнини в твърди**.



Пропеновата киселина обезцветява разтвор на бром в органичен разтворител. Реакцията се използва за опитно разпознаване на алкенови от алканови киселини.



При алкеновите киселини с двойна връзка, съседна на карбоксилната група, π -електроните на карбоксилната група взаимодействат (спрягат се) с π -електроните на двойната $\text{C} = \text{C}$ връзка (фиг. 4).



По тази причина присъединяването на полярни реагенти не протича по правилото на Марковников.

Фиг. 4. Пропенова киселина

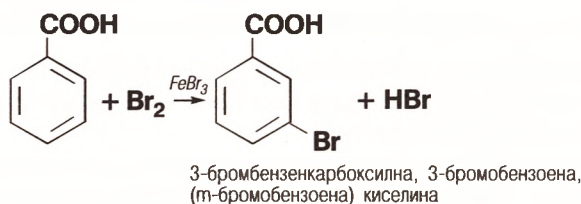
АРОМАТНИ КИСЕЛИНИ. БЕНЗОЕНА КИСЕЛИНА

Органични съединения, при които карбоксилната група е пряко свързана с бензеново ядро, са **ароматни карбоксилни киселини**.

Бензоена киселина

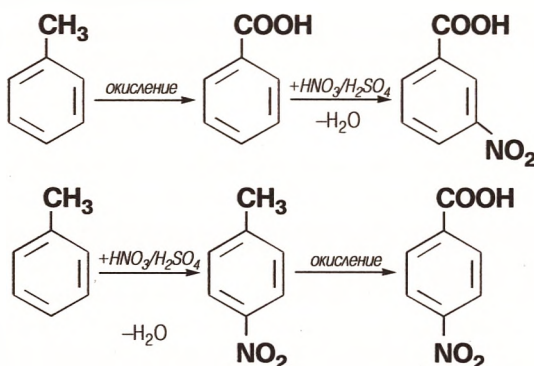
Бензоената киселина е по-силна от алкановите киселини с изключение на мравчената. Причината за това е влиянието на бензеновото ядро, което допълнително стабилизира карбоксилатния йон и води до по-лесно отцепване на водороден катион.

Карбоксилната група също оказва влияние върху ароматното ядро. Под нейно влияние заместителните реакции протичат на *m*-място и то по-трудно в сравнение с бензена.



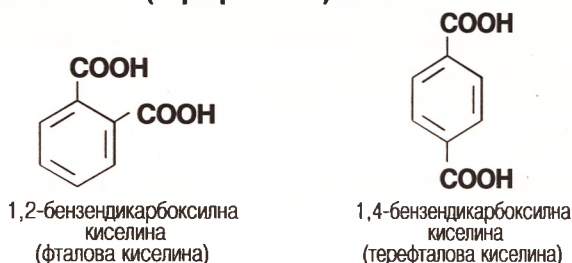
Как може от толуен да се получи *m*-нитробензоена киселина и *p*-нитробензоена киселина по две отделни реакционни схеми.

Решение:



Ароматни дикарбоксилни киселини

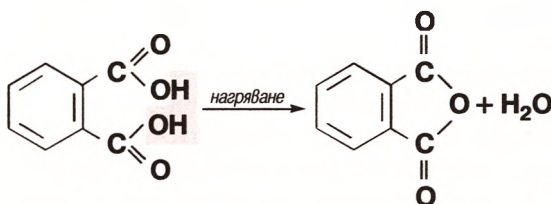
Представители на ароматните дикарбоксилни киселини (съдържащи две COOH групи в молекулите си) с важно значение са **1,2-бензендикарбоксилна (фталова)** и **1,4-бензендикарбоксилна (терефталова)** киселини.





Какви са двете киселини помежду си?

Фталовата киселина е безцветно кристално вещество, чиято разтворимост във вода нараства с повишаване на температурата. При нагряване се обезводнява до фталов анхидрид.



фталова киселина

фталов анхидрид



Може ли да се получи анхидрид от терефталова киселина?

Фталовият анхидрид се използва за синтез на багрила и синтетични смоли.

Солиите и естерите на фталовата киселина се наричат фталати. Някои от естерите се използват за пластификатори.

Терефталовата киселина е изходно вещество за получаване на полиестерното влакно полиетилентерефталат (българския ямболен). Неговите ценни качества: здравина, химическа устойчивост, отсъствие на свиване и разтягане при сушене, нагряване и охлаждане го правят особено ценен материал за изготвяне на специални тъкани.

ХИДРОКСИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ. САЛИЦИЛОВА КИСЕЛИНА

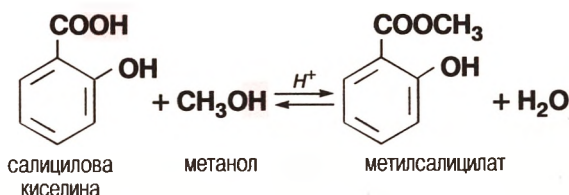
Карбоксилни киселини, в чиито молекули един или повече водородни атоми от въглеродородния остатък са заместени с хидроксилни групи, се наричат **хидрокси-карбоксилни киселини**.

Салицилова киселина

Наличието на две функционални групи ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$), ароматно ядро, както и взаимното им влияние определят химичните свойства на салициловата киселина и нейната висока реакционна способност.

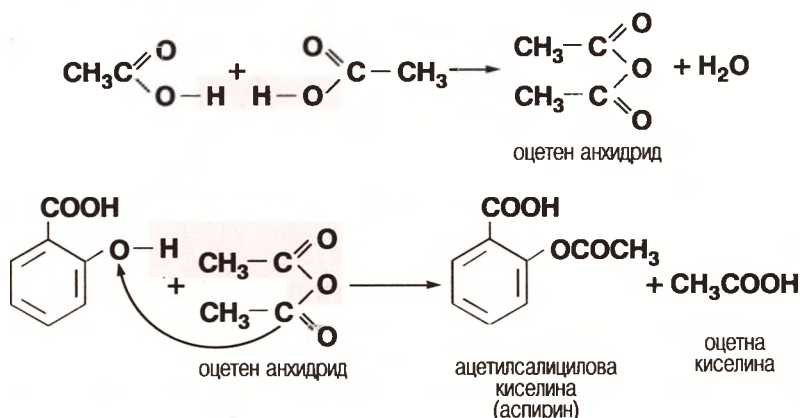
Химични свойства

В салициловата киселина се естерифицират и двете функционални групи. Естерификацията с алкохоли протича само с карбоксилната група. При взаимодействие с метанол се получава метилсалицилат.



Метилсалицилатът се използва в медицината. Познат е и фенолсалицилат, който се получава **не чрез пряка естерификация с фенол, а по други методи.**

Фенолната хидроксилна група не се естерифицира с киселини, а с киселинни анхидриди. При естерификация на салицилова киселина с оцетен анхидрид се получава аспирин (ацетилсалицилова киселина).



Значение

Салициловата киселина има антисептично действие. Дори в малки количества възпрепятства растежа на плесенните гъбички, бактериите и вирусите, заразяващи растенията. Тя е важно средство в растителната имунна защита, защото увеличава и стимулира производството на борещия се с болестите протеин.

Преимущество е и нейната ниска токсичност.

За предотвратяване на гнилостните процеси в различни хранителни продукти е необходимо поне 0,1% разтвор на салицилова киселина.

 Това лесно може да се провери със следния опит:

Върху две часовникови стъкла се поставя хляб, плодове или други продукти. Едното часовниково стъкло се намокря с вода, а другото – с разреден разтвор на салицилова киселина.

След няколко дни се наблюдава бърз растеж на плесенни гъбички в пробата с вода и загниване, а в пробата със салицилова киселина продуктите не се променят.

Алифатни (мастни) хидроксикарбоксилни киселини

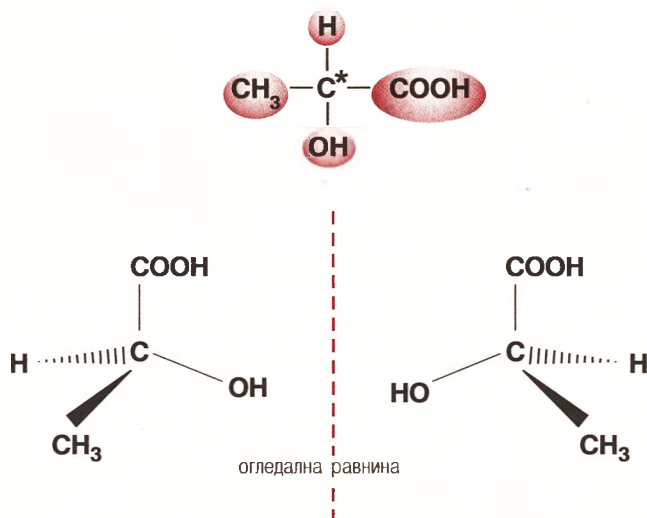
Изомерия

При много от алифатните хидроксикарбоксилни киселини е възможна пространствена изомерия – **енантиомерия**.



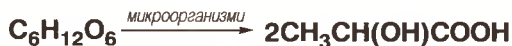
Например:

В молекулата на млечната киселина (2-хидроксипропанова киселина) има стереогенен С-атом и съществуват два енантиомера.



Значение

Млечната киселина, както и нейните соли и естери, наречени **лактати**, се срещат в природата. Лявовъртящата млечна киселина се съдържа в киселото мляко и на нея се дължи вкусът му. Получава се при млечнокисела ферментация на някои въглехидрати – глюкоза, малтоза, лактоза и захароза, под действие на бактерии:



Кисело мляко в района на Балканския полуостров се получава при млечнокисела ферментация на прясно мляко – подквасване, в което се съдържа млечна захар (лактоза). Протича ферментация под действие на микроорганизмите *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*.

Дясновъртящата млечна киселина се съдържа в мускулите и умората при тежка физическа работа или активен спорт (т. нар. „мускулна треска“) се дължи на натрупването ѝ в мускулите на човека.

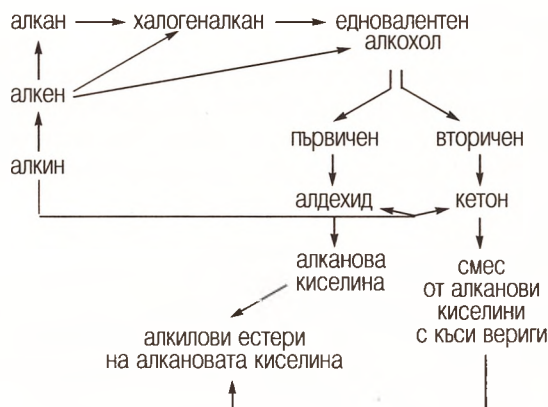
Сместа от двата изомера се нарича обикновена млечна киселина и се използва при приготвяне на безалкохолни напитки и ароматизирани есенции.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ И ЛОГИЧЕСКИ ЗАДАЧИ

ВЪРХУ КАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

Логически задачи

Задача 1. Между въглеводородите и техните кислородсъдържащи производни са възможни преходи, изразени със схемата:



Изразете с химични уравнения и с конкретни вещества посочените на схемата превръщания!

Задача 2. Напишете структурните формули на изомерните съединения на органично съединение с обща формула $C_6H_{12}O_2$.

Наименувайте ги по IUPAC.

Задача 3. Подредете по намаляване на киселинността *фенол, оцетна киселина, вода, бензоена киселина, бутанова киселина*. Обосновете отговора си!

Задача 4. С кои от посочените вещества ще взаимодейства пропеновата киселина: *магнезий, вода, натриев сулфат, метанол, калиева основа, сярна киселина, бром, етанал*.

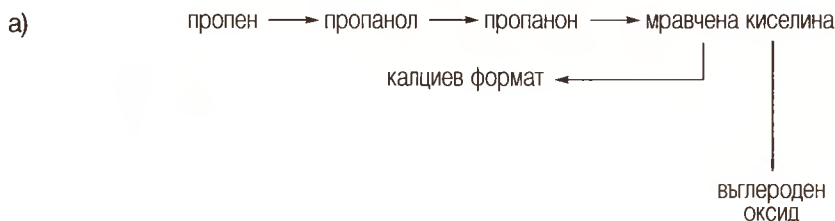
Задача 5. В три епруветки има разтвори на метанова, етанова и пропенова киселини. Предложете метод за тяхното разпознаване. Химичните реакции изразете с химични уравнения.

Задача 6. Дадени са веществата: *етанал, пропанон, метанова киселина*. Кои от тях ще взаимодействат с:

а) $NaOH$; б) Ag_2O (амонячен разтвор); в) O_2 .

Възможните реакции изразете с химични уравнения.

Задача 7. Изразете с химични уравнения следните превръщания:





Задача 8. Предложете реакционни схеми за получаване на бензоена и оцетна киселини от калциев карбонат и въглерод. Химичните реакции изразете с химични уравнения.

Експериментални задачи

Необходими пособия, материали и химикали: статив с епруветки, спиртна лампа, дървена дръжка, мерителен цилиндър, пипети, универсален индикатор.

Разтвори на: мравчена, оцетна, бензоена и салицилова киселини, амониева основа, сребърен нитрат, железен трихлорид, цинкови гранулки (или магнезий на прах), меден сулфат, бистра варна вода.

Задача 1. Доказване на карбоксилни киселини

Опум 1. В три епруветки поставете разтвори на мравчена, оцетна и салицилова киселини. Съставете план за опитното им разпознаване чрез съответните физични свойства и качествени реакции за доказването им, като използвате различни реактиви. Изразете протеклите химични реакции с уравнения и опишете наблюденията си.

Опум 2. Салициловата киселина встъпва в различни реакции, чрез които може да се докаже присъствието ѝ.

Пригответе разтвор на салицилова киселина, като разтворите няколко кристалчета в гореща вода (10 ml).

Поставете 2 ml от приготвения разтвор в епруветка и добавете няколко капки разтвор на меден сулфат. Нагрейте.

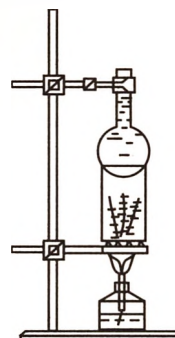
Наблюдава се изумруденозелено оцветяване, което е характерно за останалите карбоксилни киселини.

Задача 2. Сублимация на бензоена киселина

На дъното на чаша от 400 ml се поставя малко борово клонче и се насипват 3–4 грама кристалчета бензоена киселина. Отворът на чашата се затваря с часовниково стъкло или подходяща облодънна колба, напълнена със студена вода.

Чашата се нагрява през азбестова мрежа върху спиртна лампа или котлон.

Наблюдава се изпаряване на бензоената киселина (сублимация) и след кратко време на студеното дъно на колбата полевпат иглести кристали от бензоена киселина. При охлаждане на парите бензоената киселина изкристализира не само върху дъното на колбата, но и върху боровото клонче в красиви кристали, наподобяващи заскрежено борче. Нагряването може да продължи до пълното сублимиране на бензоената киселина.



Задача 3. Киселинни свойства на карбоксилни киселини

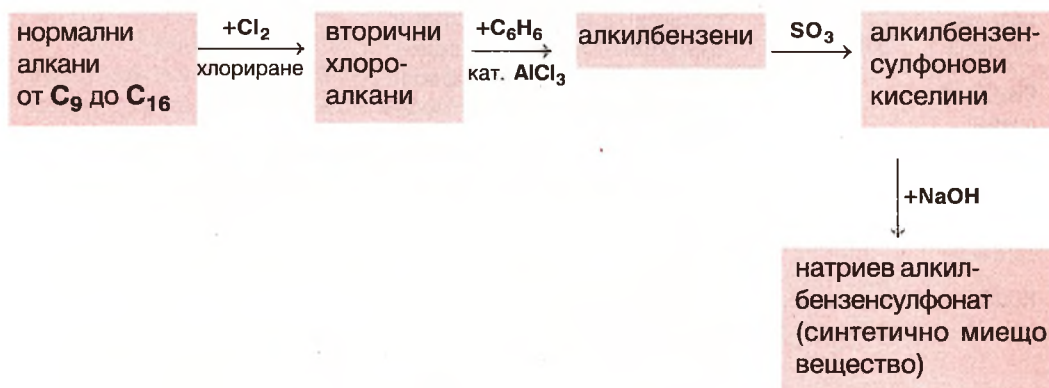
Дадени са епруветки, които съдържат водни разтвори на мравчена, оцетна и бензоена киселини. В табл. 1 са посочени реактиви за доказване на киселинните им свойства. След всеки проведен опит, записвайте в колони 4 и 5 от таблицата резултата от проведените експерименти.

Таблица 1

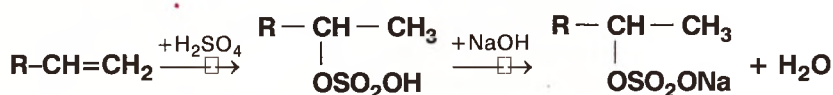
Карбоксилна киселина	Вид на реакцията	Начин на работа	Химични уравнения на реакциите	Наблюдавани резултати
НСООН мравчена киселина CH₃COOH оцетна киселина C₆H₅COOH бензоена киселина	Електролит-на дисоциация	В 3 епруветки се наливат по 1 ml разтвори на НСООН , CH₃COOH и C₆H₅COOH . С универсален индикатор или лакмус установете характера на разтворите. Какво наблюдавате?		
НСООН	Взаимодействие с метали	В епруветка се налива разтвор на НСООН . Към него се прибавят на върха на шпатулка магнезиеви стружки (или магнезий на прах). Реакция протича с отделяне на водород, който може да се установи, като към гърлото на епруветката се поднесе запалена клечка кибрит. Отделеният H₂ се запалва с лек пукот. За безопасно провеждане на опита епруветката се завива в кърпа.		
CH₃COOH	Взаимодействие със соли	В облодънна колба от 50 ml се сипва на върха на шпатулка твърд Na₂CO₃ и се залива с 4–5 ml CH₃COOH . Колбата веднага се запушва с каучукова запушалка с газоотводна стъклена тръбичка. Краят на тръбичката се поставя в епруветка с разтвор на бистра варна вода (Ca(OH)₂). В колбата се наблюдава буйно отделяне на CO₂ , който предизвиква помътняване на разтвора от Ca(OH)₂ .		
CH₃COOH	Взаимодействие със соли	Върху парче тебешир (чиято основна част е CaCO₃) капнете концентриран разтвор на CH₃COOH . Обяснете какво наблюдавате?		Наблюдава се отделяне на мехурчета газ от CO₂ ↑.

Към средата на XX век стават промени както в състоянието на обществото, така и в техниката и бита. Използването на сапуни става във все по-големи мащаби, а суровините за тях (мазнините) стават силно дефицитни и поради това на първо място се поставя задачата те да служат като храна. Опитите да се започне производство на мазнини от земно масло се оказват неудачни, но получените продукти стават основа за получаване на синтетични миещи вещества.

Едно от първите синтетични миещи вещества е натриевата сол на додецил-бензенсулфонова киселина. Получаването става по следния общ метод:



Като изходни суровини могат да се използват и алкени или алкохоли, от които се получават натриеви алкилсулфати:

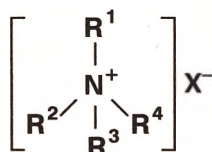


Синтезирани са и редица други синтетични миещи вещества под форма на алкални или амониеви соли.

Всички те във воден разтвор се дисоциират:



Този тип синтетични миещи вещества са анионогенни. Синтезирани са и синтетични миещи вещества от катионен тип. Те са главно четвъртични (кватернерни) амониеви соли:



където R^1 , R^2 , R^3 и R^4 са водородни атоми, алкилови или арилови остатъци.

Съществуват и нейногенни синтетични миещи вещества, както и такива с амфотерен характер.

Синтетичните миещи вещества, наричани още детергенти, тензиди или повърхностно активни вещества, се класифицират на: анионогенни, катионогенни, нейоногенни и амфотерни.

Досега са синтезирани повече от 500–600 типа съединения с миещо действие и се произвеждат вече в стотици милиони тонове годишно.

Миещи и перилни препарати

В бита се използват препарати, съставени от много компоненти с цел да се оптимизират миещите качества и цената на продукта. Използването на такива препарати позволява механизирани и автоматизирани процеси, точно дозиране на препарата без преразход, използване в „твърди“ води (с Ca^{2+} и Mg^{2+}), дори и в морска вода. Това е предимство на синтетичните миещи вещества пред сапуните.

Предлаганите на пазара прахообразни и течни препарати съдържат най-често: няколко процента (2–8%) анионогенно и малко количество нейоногенно синтетично миещо вещество и добавки, целящи омекотяване на водата, оцветители, избелители, консерванти. Към някои от препаратите (само за машинно пране) се прибавят и ензими, ускоряващи разграждането на замърсители с белтъчен произход.

За получаване на шампоани и други фини козметични препарати се използват по-модерни синтетични миещи вещества.

Катионните синтетични миещи вещества са със силно изразено бактерицидно и бактериостатично действие, и поради това се използват в препарати за дезинфекция на помещения в болници, училища, вода на плавни басейни и дори за стерилизация в хирургията.

Все по-голямата употреба на синтетични миещи вещества, особено в бита, поставя на дневен ред оценката на тяхното въздействие върху процесите на отстраняване на отпадните води. Важен показател, по който се разрешава или не използването на едно синтетично миещо вещество за битови цели е: да не предизвикват алергии и да се разпаднат бързо от действието на микроорганизми. Препаратите с миещо и перилно действие да не съдържат вещества, действащи неблагоприятно върху организмите на водните басейни. Такива са например фосфатите, добавяни като омекотители на водата. Те са безвредни за организмите, но с увеличаване на тяхната концентрация във водата, водят до увеличаване на водната растителност, тъй като са необходими за развитието на растенията. Ето защо в много страни на света има изискване съдържанието на фосфати да е много ниско (под определена граница) или въобще да липсват.

Въпроси и задачи

1. Защо се предпочита вълнени тъкани да се перат със синтетични препарати вместо със сапун? Какъв характер има сапуненият разтвор?
2. Какви предимства има производството на синтетични миещи вещества пред това на сапун?
3. По какво си приличат в структурата синтетичните миещи вещества със сапуните (алкални соли на висши мастни киселини)?
4. Защо синтетичните миещи вещества се наричат още повърхностно-активни вещества?

МОНОЗАХАРИДИ

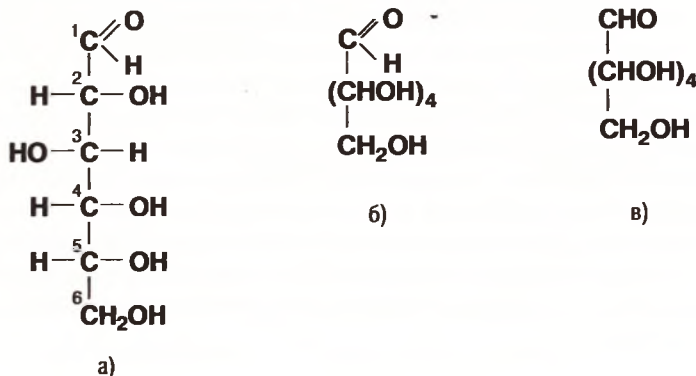
Монозахаридите са най-простите въглехидрати, които не се хидролизират до по-прости съединения. Досега са известни над 200 различни монозахарида. Те спадат към така наречените захари и имат сладък вкус.

Според броя на въглеродните атоми в главната верига те биват **триози, тетрози, пентози, хексози и хептози**. Според това дали съдържат алдехидна или кето-група са **алдози и кетози**. Като се съчетаят горните класификации, наименованията им ще бъдат например алдопентози, алдохексози, кетохексози и др. Глюкозата е една алдохексоза.

ГЛЮКОЗА

Състав

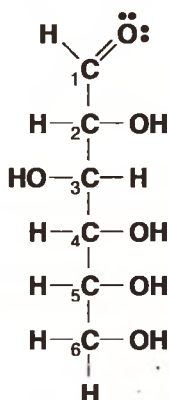
Молекулата на глюкозата може да се представи със структурната (конституционна) формула (а) или съкратените формули (б) или (в) – (фиг. 1). И трите формули показват, че глюкозата е един **полихидроксиалдехид** (по-точно пентахидроксиалдехид). По системата на IUPAC тя се нарича **алдохексоза**.



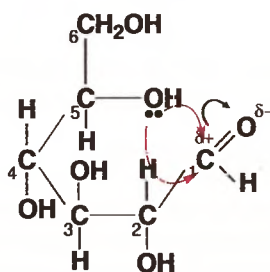
Фиг. 1. Структурни (конституционни) формули на глюкозата. От формула (а) се вижда, че **C², C³, C⁴ и C⁵** са стереогенни атоми. Броят на стереоизомерните алдохексози е $2^4 = 16$, където 4 е броят на стереогенните C-атоми.

Изследванията показват, че във водния разтвор на глюкозата се съдържат молекули не само с отворена въглеродна верига, но и две форми с циклична (затворена) верига. Последните се образуват вследствие вътрешно-молекулно взаимодействие между алдехидната група и хидроксилната група при петия въглероден атом. Образува се шестатомен пръстен, в който е включен кислороден атом. При първия въглероден атом се образува нова хидроксилна група, наречена **гликозидна**.

Ациклична форма
(алдехидна форма)

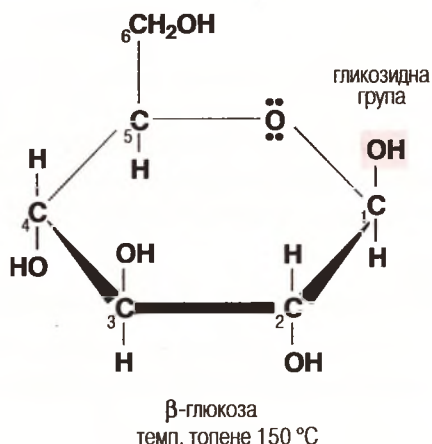
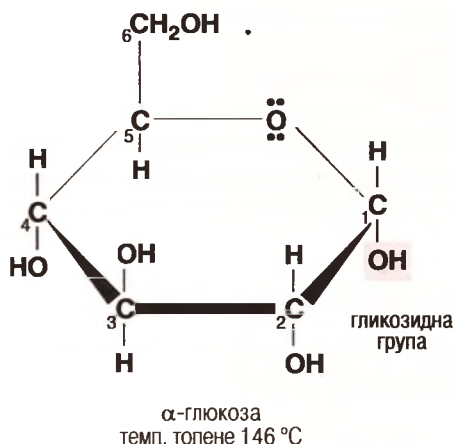


Преминаване
към циклична форма



Конформация със сближени **ОН** и $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, подходяща за циклизация

Цикличните форми на глюкозата се представят с така наречените перспективни формули. Те дават представа не само за конституцията на молекулата (ред на свързване на атомите), но и за пространственото им разположение в молекулата (спрямо равнината на пръстена).



Фиг. 2. Циклични форми на α -глюкоза и β -глюкоза. Те имат различна температура на топене, т. е. не са енантиомери. Наричат се епимери.

В цикличните форми **C¹**-атом се превръща в стереогенен и са възможни два изомера. Когато хидроксилните групи при **C¹** и **C²** са от една и съща страна на равнината на пръстена, изомерът се означава като α -, а когато са от различни страни – β -глюкоза.

Във воден разтвор съществува следното равновесие, като концентрацията на алдехидната форма е много малка:



Физични свойства

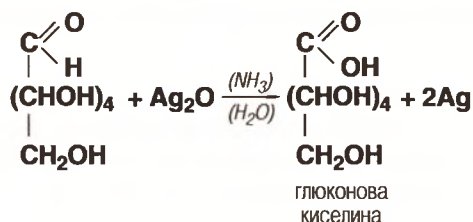
Чистите α - и β -глюкоза са безцветни кристални вещества със сладък вкус, добре разтворими във вода и малко разтворими в етанол. Сладкият вкус и голямата разтворимост във вода се дължат на големия брой хидроксилни групи. Примесите им пречат да кристализират, затова в практиката се използва сироповидна течност.

Химични свойства

Химичните свойства на глюкозата се определят от наличието на хидроксилни групи, на алдехидната група и от взаимното им влияние.

Като многовалентен алкохол глюкозата взаимодейства с прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и образува тъмносиньо оцветен разтвор. Може да се естерифицира. Пръстенните форми образуват естери например на оцетната киселина. Естерът се получава при взаимодействие на глюкоза с оцетен анхидрид в неводна среда.

Подобно на алдехидите глюкозата има редуccionни свойства. При окисление с амонячен разтвор на Ag_2O във водна среда се получава *глюконова киселина* и се отделя сребро, което полепва здраво по стените на епруветката. Образува се сребърно огледало.



Глюкозата се окислява и с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, като най-напред се получава интензивно син разтвор от образувана медна сол. При нагряване протича окисление и се образува глюконова киселина и червена утайка от Cu_2O .



Изразете с химично уравнение окислението на глюкозата с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

При редукция на глюкозата с водород се получава шествалентен алкохол с тривиално име сорбитол (храна за диабетици вместо обикновена захар).



Важно химично свойство на глюкозата е алкохолната ѝ ферментация, която протича под действие на ензима *цимаза*. Получава се етанол и се отделя въглероден диоксид.



Глюкозата не се хидролизира.

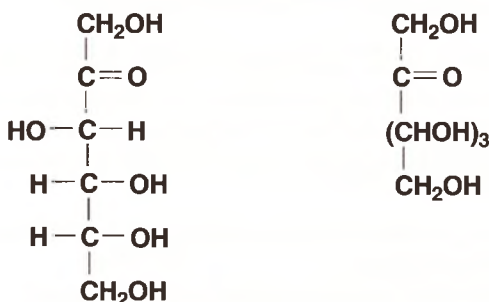
ФРУКТОЗА

Разпространение

Фруктозата се съдържа заедно с глюкозата в сладките плодове и пчелния мед.

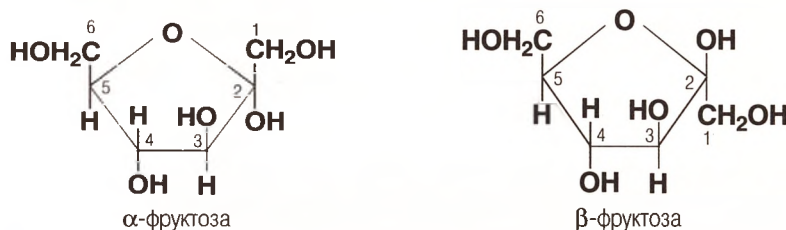
Състав и строеж

Фруктозата има същата молекулна формула както глюкозата $C_6H_{12}O_6$. В молекулата ѝ шестте въглеродни атома са свързани в отворена права въглеродна верига. Съдържа пет хидроксилни групи и една кетонна група при втория въглероден атом. Фруктозата е един **полихидроксикетон (пентахидроксикетон)**. По системата на IUPAC тя се нарича **кетохексоза** (фиг. 3).



Фиг. 3. Структурни (конституционни) формули на фруктоза (кетоформа)

Подобно на глюкозата, фруктозата може да съществува в циклични (пръстенни) форми. Тя образува главно по-стабилна шестатомна пръстенна форма с участието на хидроксилна група от шестия въглероден атом. Образуват се α - и β -форма. Фруктозата може да съществува и с петатомен пръстен (α - и β -форма). Петатомната пръстенна β -форма участва в молекулата на обикновената захар (захарозата).



Фиг. 4. Перспективни формули на α -фруктоза и на β -фруктоза

Физични свойства

α - и β -фруктозата са безцветни кристални вещества със сладък вкус, разтворими във вода и етанол. Те са по-сладки от обикновената захар (захарозата).

Химични свойства

Както глюкозата, така и фруктозата като многовалентен алкохол, образува тъмно-син разтвор с прясно утаен меден дихидроксид.

При редуция с водород образува шествалентен алкохол.

Фруктозата за разлика от кетоните редуцира амонячен разтвор на Ag_2O и меден дихидроксид при нагряване. Причината за това е, че в условията на реакцията (слабо алкална среда) фруктозата се изомеризира в глюкоза.

За различаване на глюкоза от фруктоза се използва бромна вода, която окислява глюкозата до глюконова киселина, но не и фруктозата.

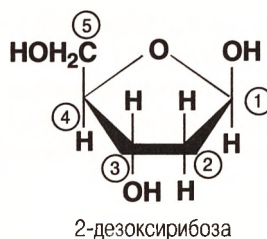
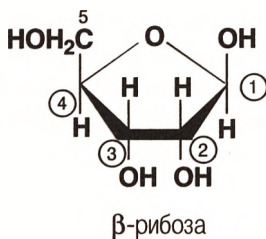
Подобно на глюкозата, фруктозата не се хидролизира.

Глюкозата е алдохексоза. Фруктозата е кетохексоза. Глюкозата и фруктозата са монозахариди. Те не се хидролизират до по-прости захари.

РИБОЗА. 2-ДЕЗОКСИРИБОЗА

От пентозите важно биологично значение имат рибозата и 2-дезоксирибозата. Те влизат в състава на нуклеиновите киселини.

Цикличните форми на β -рибоза и на 2-дезоксирибоза са следните:



Въпроси, задачи и допълнения

1. Сравнете строежа и свойствата на глюкоза и фруктоза.
2. В три епруветки има поотделно разтвори на глицерол, глюкоза и фруктоза. Как ще установите в коя епруветка кое вещество се намира?
3. Напишете цикличната форма на α -рибоза, на α - и β -фруктоза с шестатомен цикъл.
4. Колко стереогенни C-атома има в β -рибозата?

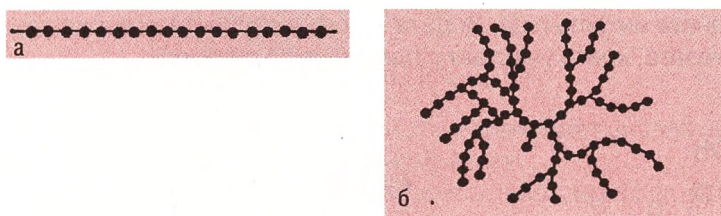
ПОЛИЗАХАРИДИ

НИШЕСТЕ

Строеж

Нишестето е природно високомолекулно съединение. То е смес от макромолекули, изградени от различен брой повтарящи се звена, следователно то е природен полимер.

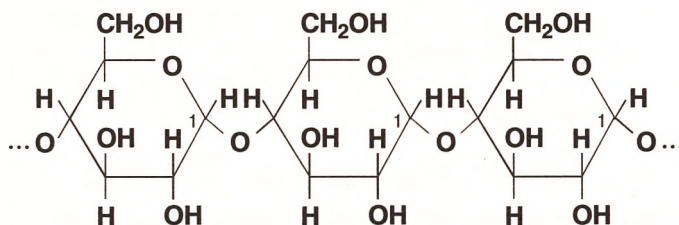
Установено е, че макромолекулите на нишестето се различават не само по големина, но и по формата си. Едни от молекулите са линейни – глюкозните остатъци са свързани в права верига. В други молекули глюкозните остатъци образуват разклонена верига (фиг. 54а и б).



Фиг. 5. Нишестени молекули; а) линейни; б) разклонени

Подробното изучаване на строежа на нишестето е показало, че то е химически нееднородно – състои се от две вещества: **амилоза** и **амилопектин**. В строежа и свойствата на амилозата и амилопектина има известна разлика.

Макромолекулите на амилозата имат линейна структура и се изградени от 200 до 1000 α -глюкозни остатъци. Част от макромолекула на амилозата е:

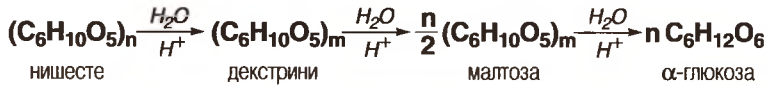


Амилозата е разтворима във вода и от йода се багри в яркосиньо.

Амилопектинът има силно разклонени макромолекули, изградени от 600 до 6000 α -глюкозни остатъци. Амилопектинът е неразтворим във вода и от йод се багри във виолетово.

Химични свойства

Като полизахарид нишестето притежава свойството да се хидролизира. Хидролизата е степенен процес, който преминава през различни междинни продукти с намаляваща молекулна маса. Крайният продукт е α -глюкоза.



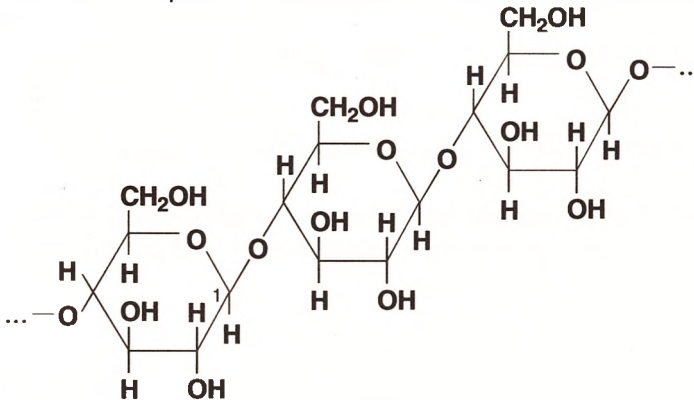
В схемата $n > m$. При m от 10 до 12 – декстрини.

ЦЕЛУЛОЗА

Строеж

Целулозата е природен полимер. Макромолекулите ѝ подобно на нишестето са изградени от глюкозни остатъци. Тя се означава с формулата $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Целулозата се различава от нишестето по броя, вида и пространственото разположение на глюкозните остатъци. Броят на глюкозните остатъци n при целулозата е значително по-голям – над 6000 до ~30 000.

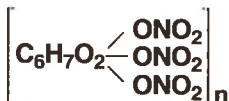
Макромолекулата на целулозата е изградена от β -глюкозни остатъци, свързани в линейни неразклонени вериги.



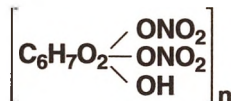
Значение и употреба

Целулозата има разнообразно приложение. Благодарение на механичната ѝ здравина тя се използва в строителството и в мебелната промишленост. Като влакнести материали – памук, лен и коноп, се използва за производство на тъкани. При преработка на целулоза се получават изкуствени влакна – вискоза, целволе и ацетатна коприна. Големи количества целулоза се употребяват за производство на хартия.

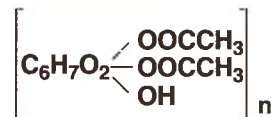
Голямо практическо приложение имат естерите на целулозата с азотна киселина – целулозни нитрати и с оцетна киселина – целулозни ацетати.



целулозен
тринитрат



целулозен
динитрат



целулозен
диацетат

Пироксилиният (целулозният тринитрат) се използва за получаване на бездимен бабрут. При разтваряне на целулозен динитрат (колоксилин) в смес от алкохол и етер се получава колодий. Той се използва в медицината за покриване на рани.

Целулозният диацетат и целулозният триацетат са суровини за получаване на изкуствена коприна.

Целулозата не ферментира. Но след хидролиза до глюкоза, последната при алкохолна ферментация дава етанол, а от него се получава ацеталдехид, оцетна киселина и др.

Въпроси и задачи

1. Защо от целулозата могат да се получат влакна, от нишестето това е невъзможно.
2. Сравнете по структура – по какво си приличат и по какво се различават амилоза и целулоза?
3. С какъв реактив можете да различите нишестето от захарозата?
4. Защо нишестето и целулозата нямат сладък вкус?

АМИНИ

Наименования

По системата на IUPAC наименованията на първичните амини се образуват от названието на съответния въглеродород и наставката – **амин**.



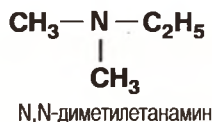
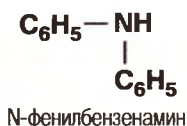
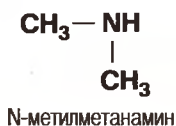
Например:



Вторичните и третичните амини се разглеждат като производни на първичните амини с най-дълга въглеродна верига с въглеродородни остатъци при азота N.



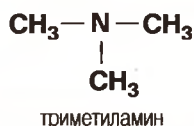
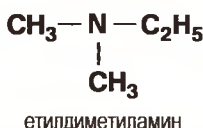
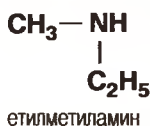
Например:



По-често обаче наименованията на амините се образуват от броя и наименованието на въглеродородните остатъци, подредени по азбучен ред и наставката **-амин**.



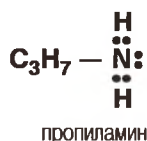
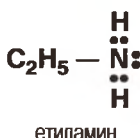
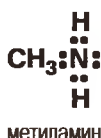
Например:



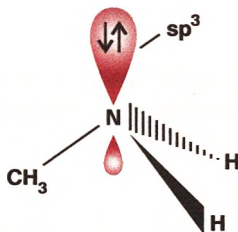
МАСТНИ АМИНИ

Строеж

Подобно на амоняка масните амини съдържат азотен атом със свободна (неподелена) електронна двойка:

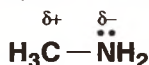


Азотният атом в молекулите на масните амини е в sp^3 -хибридно състояние. Едната sp^3 -хибридна орбитала е заета от свободната електронна двойка. Валентните ъгли CNH и HNH са близки до 109° .



Връзките N—H в молекулите на амините са полярни, поради по-голямата електроотрицателност на азотния атом от тази на водородния.

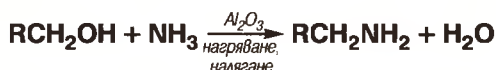
Азотният атом в молекулата на метиламина има по-голяма електронна плътност отколкото азотния атом в молекулата на амоняка. Причината за това е метиловият остатък, който увеличава електронната плътност при азотния атом.



Във воден разтвор метиламинът е по-силна основа от амоняка.

Получаване

Първичните масни амини се получават от първични алкохоли и амоняк в присъствие на катализатор (Al_2O_3) при висока температура и налягане.



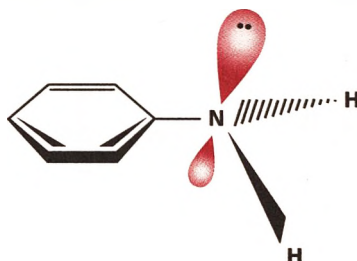
Амини могат да се получат и при взаимодействие на алкилхалогениди с амоняк.



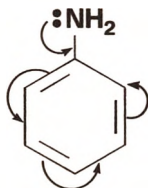
АРОМАТНИ АМИНИ. АНИЛИН

Строеж

В молекулата на анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, валентните ъгли CNH и HNH са близки до тетраедричния ъгл.



Неподелената електронна двойка заема една свободна орбитала. Тази електронна двойка се привлича от ароматното ядро и се спряга с π -електроните от бензеновото ядро. Така електронната плътност при азотния атом се понижава и способността му да свързва водородни катиони намалява. Ето защо анилинът е по-слаба основа от мастните амини и амоняка.



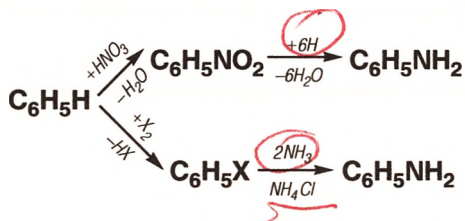
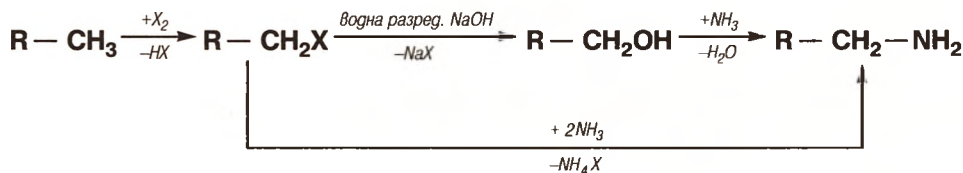
Едновременно с това електронната плътност на ароматното ядро се повишава и заместителните реакции: халогениране, нитриране и сулфониране протичат по-лесно в сравнение с бензена. Аминогрупата ориентира следващите заместители на 2, 4 и 6-място (или орто- и пара-място).

Получаване

Съвременен промишлен метод за получаване на анилин е редукция на нитробензен с водород при висока температура, повишено налягане и присъствие на катализатор – паладий, никел и др. Друг метод е редукция със желязо и солна киселина (атомен водород).

Въпроси и задачи

1. Връзката между въглеводородите, техните халогенопроизводни, нитропроизводни, хидроксилни производни и амините може да се представи със следните схеми:



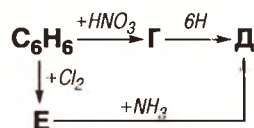
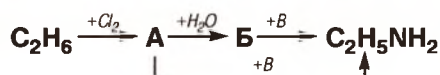
Необходимо е да се знае, че родоначалник на всички класове органични съединения са въглеводородите. Те от своя страна могат да бъдат получени от неорганичните вещества въглерод и водород (промишлено от каменни въглища и водород).

Знаем, че амините могат да се разглеждат като произлезли от амоняка, в чиято молекула водородни атоми са заместени с въглеродородни остатъци. Сравнете амоняк, метиламин и анилин чрез попълване на следната таблица.

Таблица

	NH_3	CH_3NH_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Структурна формула	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Електронна формула	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Агрегатно състояние и миризма	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Разтворимост	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Горене	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Взаимодействие с вода	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Взаимодействие с киселини	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Взаимодействие с бромна вода	- - - - -	- - - - -	- - - - -
Химичен характер	- - - - -	- - - - -	- - - - -

2. Разгледайте внимателно схемите. Определете веществата **A**, **Б**, **В**, **Г**, **Д** и **Е**. Изразете с химични уравнения реакциите, чрез които се извършват преходите. Наименувайте веществата.



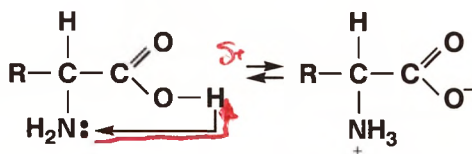
3. Предложете схема за получаване на 2, 4, 6-трибромоданилин от калциев карбид и неорганични вещества.

4. Изразете с химични уравнения получаването на етиламин и 2-аминобутан от етин.

АМИНОКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ (аминокиселини)

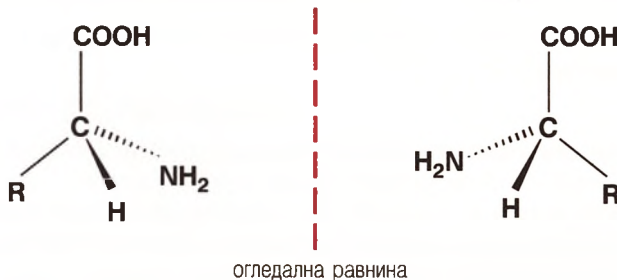
Строеж

В молекулите на аминокиселините се съдържат две противоположни по характер функционални групи – основна (аминогрупа – NH_2) и киселинна (карбоксилна група – COOH). Поради това те съществуват като вътрешни соли (двуполюсен йон), образувани в резултат на вътрешномолекулярно взаимодействие на тези групи. Това става като водороден катион от карбоксилната група се свързва със свободната електронна двойка на азотния атом от аминогрупата.



С това се обяснява йонната кристална решетка на аминокиселините, високите им температури на топене и голямата им разтворимост във вода.

α -Аминокиселините, с изключение на глицина, съдържат стереогенен център. Ето защо могат да съществуват два енантиомера:

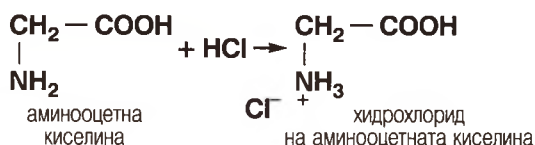


Свойства

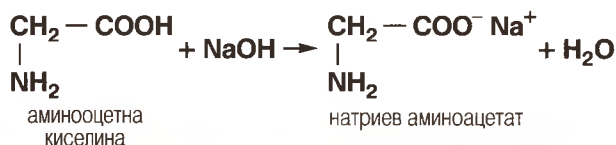
Съдържанието на две функционални групи с противоположен химичен характер в молекулите на аминокиселините обуславя амфотерния им химичен характер. Те взаимодействат с киселини и основи.



Например при взаимодействие на аминокиселина със солна киселина се образува сол, като в реакцията участва аминогрупата.



С воден разтвор на натриева основа се образува сол, като в реакцията участва карбоксилната група.

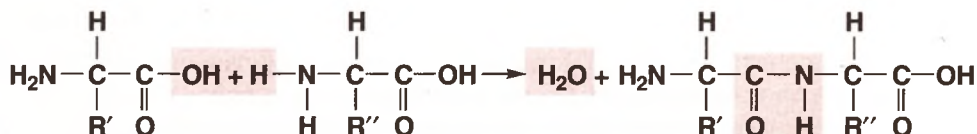


Подобно на карбоксилните киселини, аминокиселините освен с основи взаимодействат и с активни метали и основни оксиди. Могат и да се естерифицират.



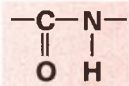
Изразете с химично уравнение естерификацията на 2-аминопропанова киселина (аланин) с етанол.

Важно свойство на α -аминокиселините е способността им да образуват високомолекулни съединения чрез обезводняване (отделяне на вода) между две и повече еднакви или различни α -аминокиселини.



Обезводняването не протича директно, а чрез сложни реакции, а в организма – чрез биохимични реакции.

В случая двата α -аминокиселинни остатъка са свързани с групата

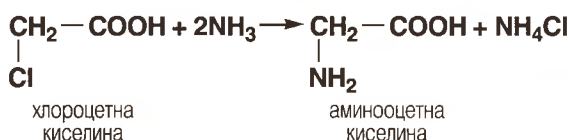


която се нарича амидна група, в случая на α -аминокиселините – **пептидна група**. Свързването може да продължи, като се образуват трипептиди, тетрапептиди и т.н. При брой на α -аминокиселинните остатъци до 50 съединенията се наричат полипептиди, а над 50 – протеини (белтъци). Процесът на образуването им е поликондензация.

Получаване

α -Аминокиселините обикновено се получават при хидролиза на белтъчни вещества чрез нагряване в присъствие на разредени киселини или под действие на ензими.

Общ синтетичен метод за получаване на мастни α -аминокиселини е взаимодействието на α -халогенирани карбоксилни киселини с амоняк.



Значение и употреба

Аминокиселините, необходими за изграждане на белтъчните вещества в организма на човека и животните се получават от белтъчната съставна част на храната.

Много от аминокиселините се използват в медицината като лечебно средство при някои заболявания.

Някои от аминокиселините, прибавени към храната на животните, спомагат за увеличаване на техния ръст.

6-аминохексановата (ε-аминокапронова) киселина е изходно вещество за получаване на полиамиди, напр. за полиамидни влакна (капрон).

Въпроси и задачи

1. Съставете структурните формули на възможните изомери на аминобутанова киселина.
2. Изразете с химични уравнения получаването на дипептид от свързването на 2-аминопропанова киселина (аланин) и 2-аминоетанова киселина (глицин). Колко начина на свързване са възможни?
3. Изразете с химични уравнения процесите, в резултат на които от пропанова киселина може да се получи 2-аминопропанова киселина.

БЕЛТЪЧНИ ВЕЩЕСТВА

Белтъчните вещества са природни високомолекулни съединения. Те са най-важната съставна част на живите организми. Съдържат се в протоплазмата на ядрото на всички растителни и животински клетки.

Функциите на белтъчните вещества в организма са разнообразни. Те изграждат опорните, мускулните и покривните тъкани. С помощта на хемоглобин, който е белтъчно вещество, се извършва пренос на кислород от белите дробове до тъканите.

Белтъчни вещества са съставна част на ензимите, които ускоряват протичането в организма на многобройни биохимични реакции.

Специализирани белтъци регулират важни процеси в организма, като растежа, размножаването и др.

Под формата на антитела, изработвани от организма, белтъчните вещества служат като защита от инфекции.

Различните белтъци в организма са хиляди и всеки от тях изпълнява точно определена функция.

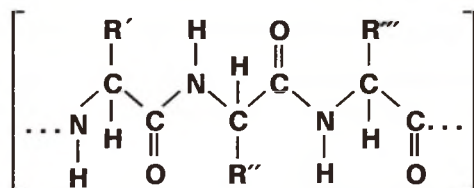
Състав и строеж

Белтъчните вещества съдържат химичните елементи въглерод, водород, кислород, азот, сяра, чието процентно съдържание варира в тесни граници. Някои белтъци съдържат в малки количества фосфор, желязо, магнезий и други елементи.

Средната относителна молекулна маса на белтъчните вещества е от 6000 до няколко милиона. Те са природни високомолекулни съединения.

Сведения за състава и строежа на белтъчните вещества се получават при изучаване на продуктите на тяхната хидролиза. При нагряване на белтъчни вещества в присъствие на разредени киселини или основи, или под действие на ензими се получава смес от α -аминокиселини. Макар в природата да се срещат над 700 различни аминокиселини, в изграждането на природните белтъци участват само 20 различни α -аминокиселини. Част от тези киселини човешкият организъм не може да синтезира. Те са жизнено необходими за организма и се наричат **незаменими аминокиселини** (Набавят се чрез храната, в която те трябва непременно да се съдържат.).

Как α -аминокиселините образуват белтъчната макромолекула? В началото на XX век немският химик Емил Фишер създава полипептидната теория за строежа на белтъчните молекули. Съгласно нея белтъците са изградени от остатъци на α -аминокиселини, свързани чрез пептидни връзки в полипептидни вериги.



По-късно ученият успява да синтезира полипептид с 18 α -аминокиселинни остатъка във веригата, което потвърждава неговата теория.

Белтъчните вещества според строежа си се разделят на два вида: **протеини** (прости) и **протеиди** (сложни). Протеините са изградени само от α -аминокиселинни остатъци. Протеидите съдържат протеин и небелтъчна част. Според вида на небелтъчната част протеидите биват: гликопротеиди, липопротеиди, фосфопротеиди, хромопротеиди, нуклеопротеиди.

Броят на аминокиселинните остатъци, които изграждат макромолекулите на различните протеини е различен – от няколко десетки до десетки хиляди.

Всеки индивидуален протеин имат своя специфична последователност на свързване на α -аминокиселинните остатъци в полипептидната верига.

Видът и последователността на свързване на α -аминокиселинните остатъци в полипептидната верига определят **първичната структура** на белтъчните вещества.

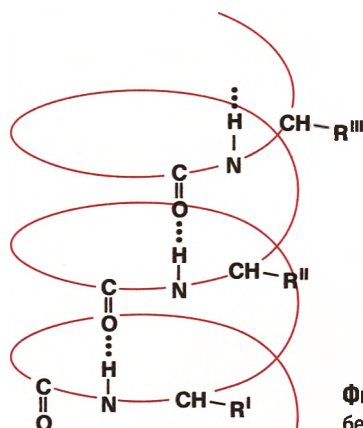
Голямото разнообразие на белтъците се дължи именно на различната последователност на свързване на аминокиселинните остатъци в полипептидната верига.



За протеин, който съдържа 10 различни аминокиселинни остатъка са възможни 3628800 изомера, различаващи се само по редуването на аминокиселинните остатъци.

Между $>C=O$ и $>N-H$ на една или повече макромолекули на белтъчните ве-

щества могат да възникнат допълнителни водородни връзки. В резултат на това някои части на белтъчните макромолекули се нагъват, което може да се осъществи по няколко начина. Такъв начин е например нагъването на веригата като спирали (фиг.1). Тази структура е известна като **вторична спирална структура**.



Фиг. 1. Вторична спирална структура на белтъчна молекула

Такава структура е стабилна поради големия брой водородни връзки, образувани в една и съща молекула.

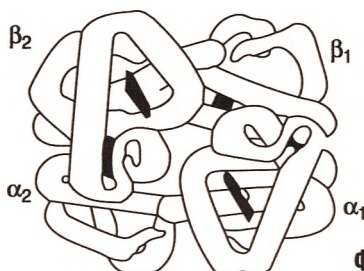
В спираловидната верига някои от остатъците R^I , R^II , R^III са разположени странично и се оказват близо един до друг. Това дава възможност за взаимодействие между функционалните им групи. В резултат на това полипептидната верига се нагъва допълнително и белтъчната молекула придобива определена пространствена форма, което се означава като **третична структура**. На фиг. 2 е показана третичната структура на миоглобин.



Фиг. 2. Третична структура на миоглобин

В зависимост от третичната си структура белтъчните вещества се разделят на две големи групи: **фибрилни (нишковидни)** и **глобулни (кълбовидни)**.

За някои видове белтъчни вещества е възможна и четвъртична структура. Тя е свързана с образуване на надмолекулни комплекси, изградени от две или повече макромолекули. Те са свързани помежду си чрез по-слаби връзки, например водородни. Такава структура е характерна обикновено за белтъчни вещества с молекулна маса над 50 000, например хемоглобин (фиг. 3).



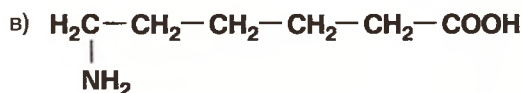
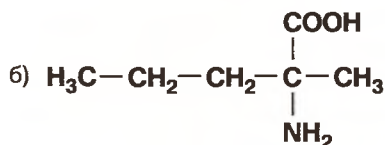
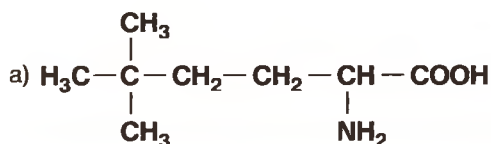
Фиг. 3. Четвъртична структура на хемоглобин

Въпроси и задачи

1. Напишете структурните формули на следните киселини:

- а) 2-аминопропанова
- б) 3-амино-2,3-диметилпентанова
- в) 4-аминобензоена

2. Наименувайте следните киселини:



3. Напишете формулите на изомерните аминокиселини със състав $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$. Наименувайте ги.

4. Кой са общите свойства на аминокиселините с карбоксилните киселини и с амините? Кой са специфичните им свойства. Посочете конкретни примери. Изразете взаимодействията с химични уравнения.

5. Предложете реакционна схема за получаване на глицин (аминооцетна киселина) от етин.

6. Покажете прехода между съединенията: пропан, 1-пропанол, 1-хлоропропан, 2-хлоропропанова киселина, аланин, пропанал, пропанова киселина.

7. Колко изомера се получават при кондензация на една молекула серин и две молекули аланин?

8. Напишете възможните изомерни съединения с обща формула $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$, ако знаете, че могат да реагират както с киселини, така и с основи; могат да се естерифицират с киселини и с алкохоли. Изразете химичните процеси. Наименувайте изомерите и получените продукти.

**ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ
НА ОКОЛНАТА
СРЕДА**

ГЛОБАЛНИ ЕФЕКТИ ОТ ЗАМЪРСЯВАНЕ С ХИМИЧНИ ВЕЩЕСТВА

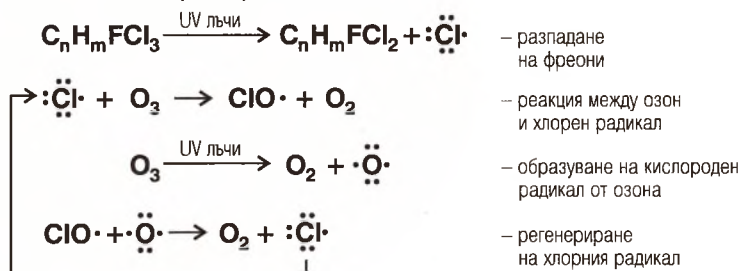
Глобални наричаме ефектите от замърсяването на цялата биосфера или големи части от нея. Разбираемо е, че те засягат както живота на всички организми сега, така и бъдещото развитие.

Увреждане на озоновия слой

Метеорологичните изследвания на озоновия слой показаха, че през последните двадесет години в отделни места на атмосферата съдържанието на озон е намаляло. Тези места с намалена концентрация на озона са наречени **озонов дупки**. Има много хипотези за тяхното появяване. Най-аргументираната е за отрицателното действие на **фреоните** върху озона.

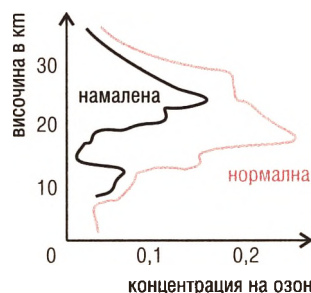
Установено е, че образуването на озон става под действие на най-богатите на енергия ултравиолетови лъчи на слънчевата радиация. Те са с дължина на вълната $\lambda \leq 290$ nm. Процесът е равновесен и минава през няколко етапа, в някои от които участват свободни радикали. Под влияние на погълнати ултравиолетови лъчи с по-малка енергия, част от озона се разпада. Тези два процеса, насочени противоположно, поддържат една постоянна концентрация на озона в слоя атмосфера между 26 и 46 km височина. Озоновият слой е достатъчен да намалява до минимум облъчването с ултравиолетови лъчи на земната повърхност.

Фреоните са масово използвани през втората половина на XX в. Те са хладилни агенти, влизат в състава на аерозолните опаковки и т.н. Представяват въглеводороди, на които няколко водородни атома са заместени с флуорни и хлорни. Фреоните са много стабилни съединения, летливи са и трудно се окисляват от кислорода на въздуха, ако бъдат изхвърлени в атмосферата. Ето защо те бавно се разсейват в атмосферата и достигат до озоновия слой. Под влияние на ултравиолетовото лъчение те се разпадат последователно, като дават радикал $\text{Cl}\cdot$. Този радикал се окислява от озона по реакции, чийто продукт е отново хлорния радикал.



цикълът може да се повтаря до 100 000 пъти

Установено е, че един хлорен радикал може да участва в този цикличен процес и да доведе до разпадане на около 100 000 молекули озон. При наличие на фреони в озоновия слой, разпадането на озона преобладава над реакциите за неговото образуване. Като краен резултат, озоновият слой изтънява и опасността от облъчване на земната повърхност от ултравиолетови лъчи става все по-реална (фиг. 1).



Фиг. 1. Разлика в определяне концентрациите на озон във височина над Южния полюс през 1987 г.

Премахването на тази потенциална опасност стана световен проблем. Взеха се международни решения и фреоните бързо започнаха да бъдат замествани от безопасни за озоновия слой въглеводороди – пропан, някои хлорирани въглеводороди, въглероден диоксид и др.

Възможност за повишаване на парниковия ефект

Изследванията през последните 150 г. показват, че съдържанието на CO_2 в атмосферата се е повишило с около 10%. Това вече създава условия за задържане на повече инфрачервени лъчи, изпускани от Земята в атмосферата. А в крайна сметка това ще доведе до повишаване на температурите на Земята. Повишаването на въглеродния диоксид в атмосферата се дължи на големите емисии на CO_2 като продукт от изгаряне на въглища, земен газ и нефтопродукти. От друга страна поглъщането на атмосферния CO_2 е затруднено, поради изсичането на големи площи гори, имащи най-голям дял във фотосинтезата.

Ето защо, за да се нормализира съдържанието на този парников газ в атмосферата (0,03%) се работи в две насоки:

1. Намиране на алтернативни източници на енергия, при които не се изгарят горива.
2. Възстановяване на горските насаждения навсякъде, където е възможно.



Като модерна и неувреждаща околната среда алтернатива за добиване на енергия за сега се очертава преобразуването на слънчевата енергия директно в електроенергия посредством фотоелементи. Те се поставят в слабопродуктивни райони като огромни площи от батерии. Същото става и върху стени и покриви на сгради.

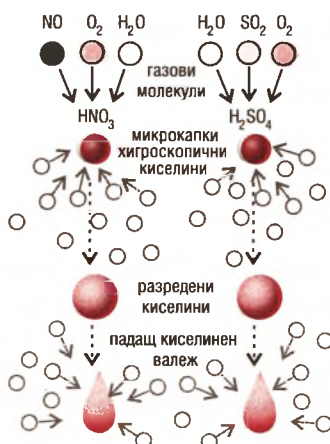


Изсичането на гори вече се прави само при крайно наложителни причини. Напротив, засаждането на гори е една нова и сериозна перспектива. Страни, които нямат собствени свободни площи заплащат на други държави, за да засаждат нови гори. Например Холандия заплаща залесяването на планинските райони в Чехия, като лозунгът е „Правим емисии от CO_2 , но плащаме за тяхното поглъщане“.

Увреждания от киселинни валежи

Емитираните от горивните устройства на енергетиката, на металургията и от транспортните двигатели газове като серен диоксид и азотни оксиди имат кратък живот в атмосферата. Под влияние на кислорода, влагата и енергията на светлинните лъчи, тези газове се окисляват до киселинните анхидриди SO_3 и NO_2 и с водните пари веднага дават киселини. Микрокапчиците киселина са хигроскопични и бързо нарастват за сметка на погълнатите от атмосферата водни пари до по-едри капки, които стават една от причините за валежи (фиг. 2).

Годишно върху земната повърхност и то главно в близост с индустриално развити райони, падат под форма на валежи води, съдържащи десетки милиони тона азотна и сярна киселина. Само малка част от тези киселини се неутрализират още в атмосферата от съдържащите се в нея малки количества амоняк и прах от CaCO_3 . Останалата част действа отрицателно върху антропогенната среда: кородира карбонатите



Фиг. 2. Образуване на киселинни валежи при окисление на **NO** и **SO₂** в атмосферата. Получените **H₂SO₄** и **HNO₃** са силно хигроскопични и наедряват за сметка на погълнатите водни пари. Така те стават кондензационни ядра на валежи

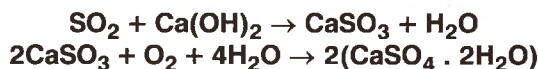
на архитектурните съоръжения; кородира металите и др. Особено силно отрицателно влияние имат киселите валежи върху природните водоеми и гори в области, бедни на варовици. Голяма част от езерата на Швеция, Финландия и Германия, които са върху пясъчлива почва (**SiO₂**), са променили характера на водите си: от слабоалкални в слабокиселинни. Като резултат, редица видове риби са престанали да се размножават и популациите им изчезват. Голяма част от боровите гори в тези райони, включително в Полша и Чехия, са станали също жертва на киселинните дъждове, поради силно подкиселяване на почвените слоеве.

Като мярка, целяща да намали киселинността на валежите е намаляването на емисиите от **SO₂** и **NO** още преди изхвърлянето през комина. Това е вече задължително за всички ТЕЦ на Европа.



Улавянето на **SO₂** от димните газове на ТЕЦ става по два основни метода:

1. Посредством поглъщане на газовете в суспензия от **Ca(OH)₂** и окисляване. Получава се твърда маса от гипс, необходим в строителството.



2. Посредством нискотемпературно каталитично окисление на **SO₂** върху мокър активен въглен. Получава се разредена сярна киселина.

Най-удачно премахване на азотните оксиди от димните газове на ТЕЦ е превръщането им в азот. Това става посредством каталитично провеждана реакция между азотните оксиди и амониак на изхода на димните газове към комина на пещта



Катализаторът е от формувани с тесни канали керамични тела, в които заедно с димните газове се пуска газообразен амониак. Методът е скъп, но ефективен!

Увреждане на градската среда от двигателите на транспортните средства

Автомобилът вече е навлязъл широко в бита на съвременния човек. Около 0,7 милиарда автомобила се движат по пътищата и най-вече по улиците на градовете. А в тях живее около 60% от населението на развитите страни. Следователно значителна част от човешката популация изпитва действието на замърсяванията, причинявани от автомобилите и най-вече от работата на двигателите им.

Двигателите на леки коли, автобуси, селскостопански машини и др. са два типа: карбураторни (бензинови) и дизелови. И в двата случая енергията на движение се получава от периодично изгаряне на въглеродородно гориво вътре в цилиндрите на двигателя. Налягането на горещите газове кара буталото в цилиндъра да се движи и да предава движението си на транспортното средство.

Интересното при тези топлинни машини е, че поради много **бързото и прекъсвано във времето горене**, като крайни продукти не се получават само вода и въглероден диоксид, както при обикновено изгаряне:



Тази реакция протича много по-сложно, през редица междинни съединения и дава като резултат продукти на частично окисление на въглеродороди, арени с кондензирани ядра, въглероден оксид и диоксид, водни пари, малко водород и др. Получават се още азотен оксид и около 200 вида други продукти. Азотният оксид се образува при окисление на въздушния азот при високата температура на запалване на горивната смес в цилиндъра на двигателя и остава в газа поради бързото му охлаждане и изхвърляне.

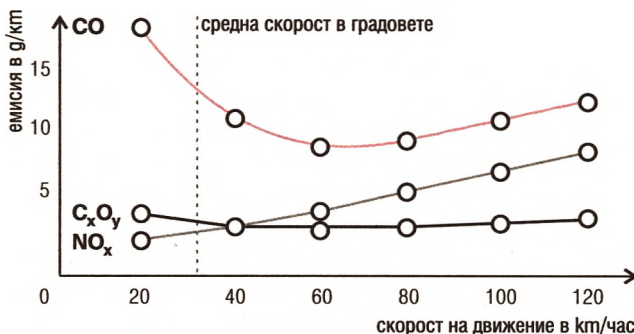
Продуктите на горенето зависят и от условията, при които работи двигателят т.е. какво стехиометрично количество въздух се отпуска от карбуратора – наречено λ (въздушно число)

$$\lambda = \frac{\text{количество въздух, отпуснат от карбуратора}}{\text{количество стехиометрично необходим въздух за пълно изгаряне}}$$

За бензиновите двигатели, стойностите на λ варират управляемо (от педала за газа) от 0,98 до 1,02. За дизеловите двигатели λ е винаги около 1,3.

При изгаряне на бензини, към които е прибавена добавка за повишаване на октановото число – тетраетилолово, се получава като краен продукт оловен оксид под форма на фин прах, невидим при излизане от ауспухната система на двигателите. А това количество не е малко. В бензините за автомобили се прибавя т.н. „етилова течност“, представляваща смес от етиленбромид и тетраетилолово с малко бензин. Цели се повишаване на устойчивостта на бензино-въздушната смес към samozапалване и детонация. Това е известно като повишаване на октановото число на бензина. С оглед намаляване вредното влияние на изхвърленото в атмосферата олово (като **PbO**) върху организмите, стремежът е намаляване на добавките на „етилова течност“ към бензините. Сега в обикновения бензин се добавя до 0,10 – 0,15g **Pb**. В бензина, пригоден за автомобили с каталитично устройство за доизгаряне на вредните компоненти на ауспухните газове, не се добавя „етилова течност“. Такъв бензин се нарича безоловен. При липса на олово катализаторът запазва активността си много по-дълго време.

Най-силно токсичният компонент на димните газове на бензиновия двигател е въглеродният оксид (**CO**). При празен ход на двигателя, неговото съдържание в газовете може да достигне 5–6% (обемни). Но законодателството регламентира регулиране на двигателите така, че да не надминава 1,5%. На фиг. 3 е представено как се променя това съдържание при различна скорост на движение на автомобил.



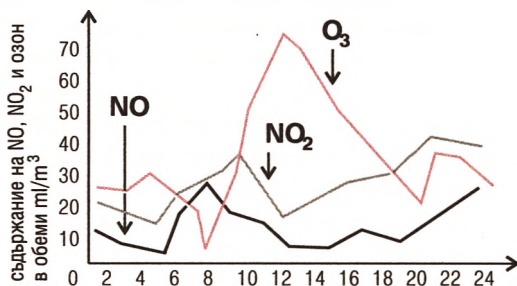
Фиг. 3. Зависимост между количеството емисии на вредни вещества и скорост на движение

Почти всички компоненти на димните газове на автомобилите са замърсители на атмосферата, особено на градската, където движението на автомобилите е с по-малка скорост и при $\lambda \leq 1$. При дизеловите двигатели, понеже се работи при режим $\lambda > 1$, съдържанието на **CO** и **C_nH_m** в газовете е по-ниско, но на **NO** е по-високо. Дизеловият двигател, поради спецификата на горивния процес, изхвърля в различна степен сажиди, които предоставят конгломерат от въглеродни кристалчета и високо кондензирани арили. Установено е, че сажидите и някои арили с кондензирани ядра проявяват канцерогенен ефект.

Замърсяването на градската атмосфера от автомобилни газове има неблагоприятно влияние върху всички организми. То се проявява по два механизма:

1. Директно поети чрез дишането вредни вещества като **PbO**, **CO**, кондензирани арили и др.
2. Посредством поемане на вторични продукти от т.н. фотохимични процеси, ставащи със замърсителите.

От доста години се изследва и вече има обяснение на т.нар. ефект на фотохимичен смог (забелязан за пръв път в Лос Анжелис). Това са редица реакции, ускорявани силно от слънчевото лъчение, между кислорода на атмосферата и замърсителите. Като краен продукт, в най-слънчевите часове на деня в атмосферата на големия град (на височина до 500 m) се получава жълтеникава мъгла, имаща силно окислително и дразнещо въздействие (фиг. 4).

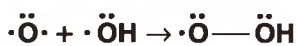
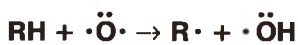


Фиг. 4. Зависимост на газовете в приземен слой в светлите часове на слънчев ден

Образуването на озон в приземните слоеве се обяснява със сложния механизъм на взаимодействие между азотните оксиди, въглеводороди и слънчевото лъчение. Интересно е, че подобно явление е установено в летните слънчеви дни и в далечните гори на тундрите. От микробиологични процеси в почвата и изпарените въглеводороди от иглолистните дървета се получават изходните компоненти за образуване на продукти подобни на фотохимичен смог.

Механизмът е следният:

На студено става



Като продукти на взаимодействие на други въглеводороди с озона и свободните радикали се получават пероксидни и други органични съединения, които са дразнещи и токсични за живите организми.



Смог е дума съставена от английските smoke (пуша) и fog (мъгла) = sm + og.

За да се предотврати или поне намали опасността от химичното замърсяване от автомобилните димни газове се провеждат множество мероприятия.

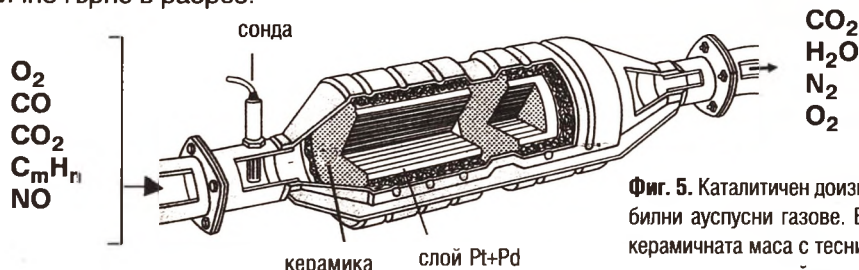
– Забранителни – забрана за движение на автомобили в някои градски части, забрани за движение на автомобили в чифт и тек дати и т.н.

– Урбанистични – въвеждане на магистрално движение, без кръстовища и светофари. Улици със зелена вълна.

– Изменения в конструкциите на автомобилите с цел по-малко токсични газови емисии. Въвеждане на каталитични обезвредители.

– Изменен състав на използваните горива.

От всички гореизброени мерки най-действен ефект има въвеждането на безоловен бензин (у нас А95Н) и използването на каталитичен обезвредител (доизгорител). Още го наричат катализатор с тройно действие, тъй като върху катализаторната маса от платина и паладий, нанесена в много тънък слой върху формуваната от магнезиев алумосиликат керамика с тесни каналчета, се извършва окисление на CO, на въглеводородите и превръщането на NO в азот. На фиг. 5 е дадено такова каталитично гърне в разрез.



Фиг. 5. Каталитичен доизгорител на автомобилни ауспусни газове. В разрез се вижда керамичната маса с тесни канали, в които е отложен тънък слой от платина и паладий

Замърсяване на природните източници на питейна вода

Проблемът има две страни: водата се използва във все по-големи количества, а климатичните и географски особености на големите градове не предоставят източници, които да осигурят тези количества и най-вече качество на водата.

Водите от повърхностните водоеми се замърсяват все повече от валежи, от вливащите се в тях малки реки и канали. Същото важи и за подземните водни пластове, в които се **инфилтрират** просмукващи се води от по-горни замърсени пластове.

Замърсяването на водите е резултат от човешката дейност. Основните замърсявания идват от недостатъчно обръщане на внимание върху потенциалното замърсяване и мероприятията за пречистване.



Как и от какво се замърсяват природните водоеми и подземните води?

Голям дял в замърсяването на водоемите имат отпадните **битови води**, особено тези от големите градове. В каналните им системи се вливат води, съдържащи хранителни и фекални отпадъци; води от пране, миене; води, замърсени от занаятчийски и други малки производства и т.н. Водите съдържат неорганични, органични вещества, микроорганизми, включително и болестотворни. Още в каналните системи, в тези води започва интензивен живот на микроорганизми с аеробен и анаеробен начин на живот. Към тези битови води се присъединяват води от валежите, от миене на улици и др. Потоците канални битови води биха замърсили доста големи реки, езера или язовири.



При намаляване на атмосферното налягане от каналните шахти започва да мирише на „лошо“, т.е. от тях излизат газове (CH_4 , H_2S и др.) – продукти на анаеробни микробиологични процеси.

Ето защо, важна обществена и управленска грижа е тези води да се пречистят. Това става в пречиствателни станции, имащи устройства за механично, химично и микробиологично очистване. Принципет е „излязлата от един потребител вода да е равна по качества на водата, която потребителят е взел от природата.“

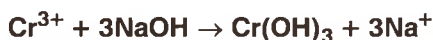
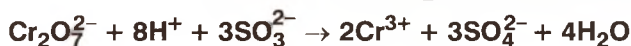
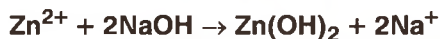
Подземните води се замърсяват от естествени или изкуствени процеси, използващи пропускливостта на земните слоеве. Обикновено подпочвените и подземни води се намират под порьозни подземни пластове. През тях преминават водите от валежите и от други процеси и разтварят по пътя си най-различни вещества, с които замърсяват подпочвените води. Те стават негодни за пряка употреба. Налага се пречистването им. Ето защо там, където подземните води се ползват за водоснабдяване, се определя район в който не трябва да се провеждат мероприятия с вещества, които биха замърсили водите.

Промислено замърсяване на водите

Почти всички процеси в промишлеността използват вода. Тя може да бъде замърсена с химични вещества (от миене, храна и др.) или само затоплена от охлаждащи процеси. Във всички случаи, такава вода е отпадна и следва да се обработи до състояние да бъде годна за изпускани във водоемите. Това става в съответни пречиствателни станции. Когато водата е замърсена с неорганични соли се използват процеси на неутрализация, утаяване и на абсорбция, окисление или редукция.



При замърсени води с тежки метални йони се прилага утаяване на хидроксидите им, след слабо алкализирание на водите. Например води от галванични процеси се очистват така:



Съществуват и много специфични методи за очистване на промишлени отпадни води:

- чрез сорбция върху активен въглен;
- обмен на йони върху йонообменни смоли;
- обратна осмоза или хиперфилтрация;
- чрез флотация и др.

Използват се и методи за окисляване на органични замърсители във водна среда с кислород под налягане до 30 MPa и температура $> 300^\circ\text{C}$.

Замърсените с органични вещества води се обработват окислително в биологични устройства с микроорганизми, които се хранят с органичните вещества. Когато органичните вещества са в големи количества се практикува и изпаряване на водата и изгаряне на концентрираните замърсявания.

Проблемите за опазване на биосферата като цяло е вече глобален проблем на всички страни и се решават от многонационални организации. По-специфичните проблеми, важни за отделните страни или области, са проблеми на държавното управление и заангажирането на цялото общество в изпълнение на необходимите мероприятия. Част от тях е повдигане нивото на екологичната култура на населението и възпитанието му.

Въпроси и задачи

1. Помислете как да се назове това действие, при което се изсичат дъбови и букови гори, за да се правят от тях дървени въглища по остарели технологии отпреди векове и да се продават у нас и в чужбина за правене на „барбекю“ и други?
2. Защо при движение на автомобили в пътища без кръстовища и светофари, както и в улици тип „зелена вълна“, замърсяването на градската атмосфера ще е по-малко?
3. Защо в обработваеми земеделски площи се определят зони, в които се забранява използване на всякакъв вид торене и на обработване с пестициди? Как смятате, дали не са това пресилени мерки за опазване на водите?
4. Какво знаете за свойствата на фреоните? Прочетете на аерозолна опаковка за дезодорант или парфюм – има ли надпис, че е запалимо? Как си обяснявате това?

Тест 1. Строеж на веществото

1. Борният атом съдържа 5 протона, 6 неутрона, 2 електрона в К слоя и 3 електрона в L слой. Масовото число на този атом е:

- а) 3; в) 11;
б) 16; г) 7.

2. Химичният елемент хлор в природата се състои от 75% $^{35}_{17}\text{Cl}$ и 25% $^{37}_{17}\text{Cl}$. Неговата относителна атомна маса е:

- а) 35; в) 35,45;
б) 37; г) 36,5.

3. Една атомна орбитала се определя от квантовите числа:

- а) n, ℓ, m_s ; в) n, m, m_s ;
б) n, ℓ, m ; г) ℓ, m .

4. Орбиталното квантово число може да има стойностите:

- а) 1, 2, 3, ... $(n-1)$; в) 0, 1, 2, 3;
б) $+1/2$ и $-1/2$; г) 0, 1, 2 ... до $(n-1)$.

5. Главното квантово число може да има стойностите:

- а) 1, 2, 3, 4 ... ∞ ; в) 1, 2, 3, 4, 5, 6... $(n-1)$;
б) 0, 1, 2, 3, 4 ...7; г) 0, 1, 2, 3, 4 ... $(n-1)$.

6. При опита на Е. Ръдърфорд α -частиците, които имат два положителни заряда, при преминаване през тънка златна пластинка малка част от тях се отклоняват, защото:

- а) взаимодействат с електроните;
б) атомните ядра са отрицателно заредени;

в) атомите са плътно изградени;

г) атомните ядра имат положителен заряд и размери около 100 000 пъти по-малки от размерите на целия атом.

7. Какви стойности заема m при $\ell=3$?

- а) -3, 0, +3;
б) -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3;
в) -3, -2, -1, 0;
г) -3, -2, 0, +2, +3.

8. Какви стойности заема ℓ при $n=5$?

- а) 0, 1, 2; в) 0, 1, 2, 3, 5;
б) 0, 1, 2, 3; г) 0, 1, 2, 3, 4.

9. Какъв вид е подслоят при $\ell=3$?

- а) p; б) f; в) s; г) d.

10. Какви стойности заемат ℓ и m при $n=2$?

- а) $\ell=1, m=-1, +1$;
б) $\ell=0, m=0$ и $\ell=1, m=-1, 0, +1$;
в) $\ell=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$;
г) $\ell=1, m=-1, 0, +1$ и $\ell=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$.

11. Как се подреждат по енергия състоянията 3s, 4p, и 3d според правилото на Клечковски?

- а) $3s < 3d < 4p$; в) $4p < 3d < 3s$;
б) $3d < 4p < 3s$; г) $4p < 3s < 3d$.

12. Два електрона с определени n, ℓ, m но различни m_s заемат:

- а) орбитали от различни подслоеве;
- б) две състояния на една орбитала;
- в) две състояния на различни орбитали;
- г) два подслоя.

13. Колко е броят на подслоеве в един слой?

- а) $n+1$; б) $2\ell+1$; в) n ; г) $2n^2$.

14. Колко орбитали има в един слой:

- а) n^2 ; б) $2\ell+1$; в) $2(2\ell+1)$; г) $2n^2$.

15. Колко е максималният брой електрони в четвъртия слой?

- а) 18; б) 8; в) 32; г) 16.

16. Каква е разликата между основното и първото възбудено състояние на серния атом ($_{16}\text{S}$):

- а) броя на електроните в електронната обвивка;
- б) ядрения заряд;
- в) енергията на атома;
- г) броят на електроните в М-слоя.

17. Коя от изразените електронни конфигурации е невъзможна според принципа на Паули?

- а) $1s^2 2s^2 2p^3$; в) $1s^2 3s^2 3p^6 3s^2$;
- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s$; г) $1s^2 2s^2 2p^7 3s^1$.

18. Колко хибридни орбитали има един атом, който е в sp^2 -хибридно състояние?

- а) 2; б) 4; в) 1; г) 3.

19. Какъв е видът на хибридизация в молекулите на SiCl_4 и какви са връзките между силиций и хлорните атоми?

- а) sp^3 и връзките са само σ ;
- б) sp^2 и връзките са две σ и две π ;
- в) sp^3 и връзките са две σ и две π ;
- г) sp и връзките са три σ и една π .

20. Кои от следните молекули са полярни CH_3 , CCl_4 , CH_4 . Въглеродният атом е в sp^3 -хибридизация:

- а) само CCl_4 ; в) всички молекули;
- б) само CH_3 ; г) нито една от тях.

Тест 2. Химични елементи от IVA и VA групи на периодичната система и техните съединения

1. Електронните конфигурации на последния слой на елементите от VA и IVA група са съответно:

- а) $ns^2 np^2$; $ns^2 np^4$;
- б) $ns^2 np^3$; $ns^2 np^1$;
- в) $ns^2 np^3$; $ns^2 np^2$;
- г) $ns^2 np^3$; $ns^2 np^1$.

2. Кое от твърденията не е вярно?

- а) елементите от VA група са с неметален химичен характер;
- б) елементите от IVA група са с неметален химичен характер;
- в) химичният характер на елементите от IVA и VA група се изменя от неметален към метален с увеличаване на техния пореден номер;
- г) елементите от VA група имат по-слабо изразен неметален химичен характер от този на елементите от IVA група.

3. В кой от посочените процеси степента на окисление на азота се променя от +5 на +4?

- а) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
- б) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
- в) $4HNO_3 \rightarrow 2H_2O + 4NO_2 + O_2$
- г) $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

4. Неподделената електронна двойка на азота в молекулата на амоняка се намира на:

- а) sp -атомна орбитала;
- б) sp^2 -атомна орбитала;
- в) sp^3 -атомна орбитала;
- г) p -атомна орбитала.

5. Стабилността на низшите оксиди на елементите от VA група намалява в следния ред:

- а) N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 ;
- б) N_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , Bi_2O_3 ;
- в) Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_3 , N_2O_3 ;
- г) Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , N_2O_3 , P_2O_3 .

6. Посочете невярното твърдение:

- а) Азотният атом в нитратния йон се намира в sp^2 -хибридно състояние;
- б) в нитратния йон има три σ -връзки и три π -връзки;
- в) в нитратния йон има три σ -връзки и една делокализирана π -връзка;
- г) в нитратния йон атомът е от +5 степен на окисление.

7. Как ще получите чист натриев хлорид, ако разполагате с готварска сол, примесена с амониев хлорид?

- а) при разтваряне на смес от натриев хлорид и амониев хлорид във вода;
- б) ако се действа на смес с концентрирана солна киселина;
- в) при загряване на смес;
- г) веществата в смес не могат да се разделят.

8. Във възбудено състояние въглеродният атом:

- а) има една електронна двойка и два единични електрона;
- б) има четири единични електрона и една свободна атомна орбитала във последния електронен слой;
- в) няма в последния слой електронни двойки и свободни атомни орбитали във външния си електронен слой;
- г) има една електронна двойка и една свободна атомна орбитала в последния си електронен слой;

9. В кой ред елементите от IVA група реагират с алкални основи?

- а) Si, Ge, Sn, Pb; в) Si, Ge, Sn, C;
б) C, Si, Ge, Sn; г) Ge, Pb, Sn, C.

10. В кой ред са изброени само киселинни оксиди?

- а) CO, CO₂, SnO₂, SnO;
б) PbO, CO₂, GeO₂, SiO₂;
в) SnO, CO₂, SiO₂, SnO₂;
г) CO₂, SiO₂, GeO₂, SnO₂.

11. Кое твърдение за алотропните форми на въглерода не е вярно:

- а) диамантът има стенно-центрирана кубична кристална решетка;

б) при графита въглеродните атоми са в sp²-хибридно състояние;

в) графитът е топло- и електропроводим;

г) графитът има молекулна кристална решетка.

12. На кой процес се дължи разтварянето на варовиковите скали в природата?

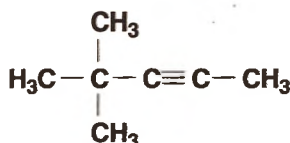


Тест 3. Въглеродороди

1. Коя от общите формули съответства на хомоложния ред на алканите?

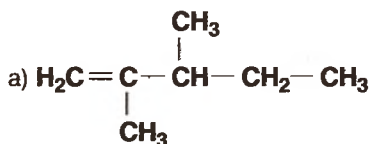
- a) C_nH_{2n} ; б) C_nH_{2n+2} ;
б) C_nH_{2n-2} ; г) C_nH_{2n-6} .

2. Правилното наименование на въглеродорода е:

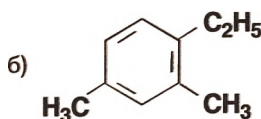


- а) 4-метил 4-этил-2-пентин;
б) 4-этил-4-метил-3-пентин;
в) 4,4-диметил-2-пентин;
г) 2-этил-2-метил-3-пентин.

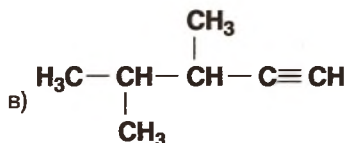
3. Кое съединение има грешно наименование?



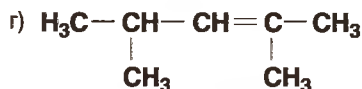
2,3-диметил-1-пентен:



1-етил-2,4-диметилбензен:



3.4-диметил-1-пентин:



2,4-диметил-2-пентин.

4. Дадени са три двойки ненаситени въглеродороди. Кой от тях са изомери и кои хомолози?

А 2-пентен и 2,3-диметил-2-бутен:

Б 3-метил-1-пентен и 3,3-диметил-1-бутен:

В 4-метил-2-пентин и 4,4-диметил-1-пентин.

- а) А-изомери, Б-хомолози, В-изомери;
б) А-изомери, Б-изомери, В-хомолози;
в) А-хомолози, Б-изомери, В-хомолози;
г) А-хомолози, Б-хомолози, В-изомери.

5. При кои от изомерите на пентена е възможна цис-транс-изомерия?

- а) 3-метил-1-бутен; в) 2-метил-2-бутен;
б) 2-метил-1-бутен; г) 2-пентен.

6. Въглеродните атоми в молекулата на бензена са в:

- а) sp^2 -гибридизация;
б) sp -гибридизация;
в) sp^3 – гибриди́зация;
г) sp - и sp^2 -гибридизация.

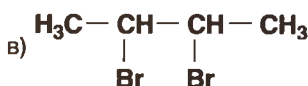
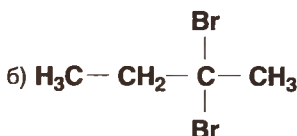
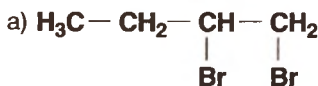
7. Бензенът участва:

- а) само в присъединителни реакции;
б) по-лесно в заместителни реакции, а по-трудно в присъединителни реакции;
в) само в реакции на полимеризация;
г) лесно в реакции, характерни за ненаситените въглеводороди.

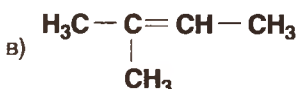
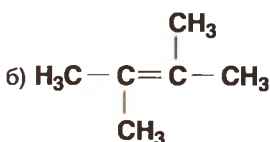
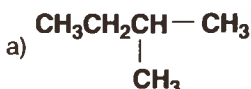
8. Кое твърдение за бензен, хексан и хексен е вярно?

- а) характерни реакции са заместителните;
- б) характерни реакции са присъединителните;
- в) съдържат делокализирана връзка;
- г) трите съединения са течни.

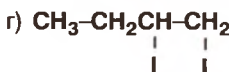
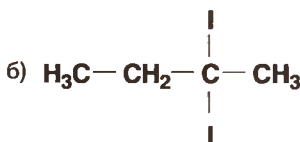
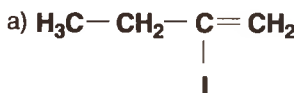
9. Кой е продуктът на взаимодействие на 2-бутен с бром?



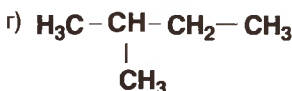
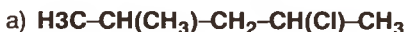
10. За кое от посочените вещества се отнася правилото на Марковников?



11. Кой е крайният продукт на присъединяване на HI към $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$



12. Кое от изброените съединения ще обезцветява бромна вода?



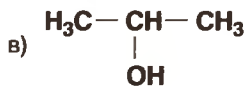
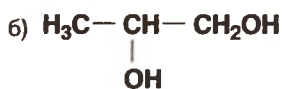
13. Коя от посочените реакции е невъзможно да протече?



14. Крайният продукт на нитриране на толуен с излишък от нитрирна смес е:



15. При окисление на пропен с разреден воден разтвор на KMnO_4 се получава:

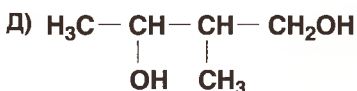
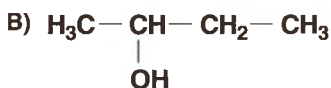
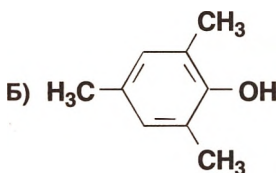


16. Кой въглеводород ще се получи при взаимодействие на 2-хлоропропан с натрий?



Тест 4. Алкохоли и феноли

1. Определете вида на следните органични съединения:



- а) алкохоли – А, Б, В феноли – Г, Д;
- б) алкохоли – А, В, Д феноли – Б, Г;
- в) алкохоли – А, В, Г феноли – Б, Д;
- г) алкохоли – А, В феноли – Б, Г, Д.

2. Кое название на посочените хидроксилни производни е грешно?

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – етанол;
- б) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ – бензендиол;
- в) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ – 2-пропанол;
- г) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – глицерол.

3. Колко са структурните изомери на пропандиола?

- а) един;
- б) два;
- в) три;
- г) четири.

4. Кои от посочените двойки вещества са хомолози и кои – изомери?

- А) 1-пентанол; 2-метил-2-пропанол;

- Б) о-крезол; 3-метилфенол;

- В) 2,2-диметил-1-бутанол; 3-хексанол.

- а) А – хомолози, Б – хомолози, В – изомери;
- б) А – изомери, Б – хомолози, В – хомолози;
- в) А – хомолози, Б – изомери, В – изомери;
- г) А – изомери, Б – изомери, В – хомолози.

5. Съединението 2-метил-1-пропанол може да се получи при:

- а) окисление на 2-метилпропан;
- б) взаимодействие на 1,2-дибромпропан с алкохолен разтвор на КОН;
- в) хидратация на 2-метилпропен;
- г) взаимодействие на 2-метил-1-бромпропан с воден разтвор на КОН.

6. Полярността на връзката О–Н на съединенията: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ намалява в реда:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
- б) $\text{H}_2\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- в) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- г) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$

7. Разтворимостта на дадените съединения във вода при обикновени условия се увеличава в реда:

- а) хексанол < фенол < пропандиол < пропанол < глицерол;
- б) глицерол < пропандиол < пропанол < хексанол < фенол;
- в) пропанол < пропандиол < хексанол < глицерол < фенол;
- г) фенол < хексанол < пропанол < пропандиол < глицерол.

8. Коя от реакциите не е възможно да протече?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{25^\circ\text{C}}$
 б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu}, 300^\circ\text{C}}$
 в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow{1/2\text{O}_2, \text{Cu } 300^\circ\text{C}}$
 г) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{Na} \rightarrow$

9. При окисление на 2-бутанол се получава:

- а) CO_2 и H_2O ;
 б) 1-бутен;
 в) бутанон;
 г) бутанал.

10. Кое химично свойство е общо за етанола, глицерола и фенола?

- а) взаимодействие с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 б) електролитна дисоциация;
 в) взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 г) взаимодействие с Na .

11. Кое от следните органични съединения е твърдо вещество?

- а) гликол;
 б) пентанол;
 в) фенол;
 г) бензол.

12. Кое от следните вещества оцветява лакмуса в червен цвят?

- а) натриева основа;
 б) фенол;
 в) етанол;
 г) гликол;

13. Натриев фенолат се получава при реакцията:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Na} \rightarrow$
 б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na} \rightarrow$
 в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$
 г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow$

14. Коя е качествената реакция за откриване на фенол?

- а) взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 б) взаимодействие с разтвор на NaOH ;
 в) взаимодействие с Br_2 ;
 г) взаимодействие с разтвор на FeCl_3 .

15. Крайният продукт при бромиране на фенола е:

- а) 2-бромофенол;
 б) 3,5-дибромофенол;
 в) 2,4,6-трибромофенол;
 г) 3-бромофенол.

16. С кое от изброените вещества не взаимодейства фенола?

- а) с натриева основа;
 б) с кислород;
 в) с формалдеhid;
 г) със солна киселина.

17. Кой от дадените процеси е възможен?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$
 б) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 в) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NaOH} \rightarrow$
 г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow$

Тест 5.

Алдеhide и кетони

1. Верижна изомерия е възможно при:

- а) 2-пентанон; в) бензалдеhid;
б) пропанал; г) бутанон.

2. Кои от посочените двойки са хомолози и кои – изомери:

- А) 2-метилпропанал В) 2-етилбутанал
пентанал; 4-метилпентанал.

Б) 2-пентанон

3-метил-2-бутанон;

- а) А-изомери Б-хомолози В-изомери;
б) А-хомолози Б-хомолози В-изомери;
в) А-хомолози Б-изомери В-хомолози;
г) А-хомолози Б-изомери В-изомери.

3. Разтворимостта на дадените съединения във вода (при обикновени условия) се увеличава в реда:

- а) етанал, хептанал, метанал;
б) ацетон, пентанон, хексанон;
в) хептанон, бутанон, ацетон;
г) формалдеhid, хексанал, бензалдеhid.

4. Ацетон се получава при окисление на:

- а) етанал; в) 1-пропанол;
б) 2-пропанол; г) пропанал.

5. При умерено окисление на 1-бутанол се получава:

- а) CO_2 и H_2O ; в) бутанал;
б) 2-бутен; г) бутанон.

6. Опитно бутанал се различава от бутанон чрез:

- а) разтвор на FeCl_3 ; в) фелингов разтвор;
б) лакмус; г) NaOH .

7. Коя от реакциите не е възможно да протече:

- а) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^\circ}$
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$
в) $\text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow$
г) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HCN} \rightarrow$

8. Кой от преходите не е възможен:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;
б) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$;
в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$;
г) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

9. Ацеталдеhid може да се получи от:

- а) оцетна киселина и окислител;
б) етен в присъствие на катализатор;
в) фенол и H_2SO_4 ;
г) етен и бром.

10. 1-бромоетанон има:

- а) тонизиращо действие;
б) слабо наркотично действие;
в) сълзотворно действие;
г) киселинен характер.

11. Кое твърдение не е вярно – ацетонът може да реагира с:

- а) HCN ;
б) Br_2 ;
в) кислород;
г) фенол.

12. Кое е вярното наименование на съединението: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COCH}_3$

- а) 2-етил-3-метил-4-пентанон;
б) 3,4-диметил-2-хексанон;
в) 4-етил-3-метил-2-пентанон;
г) 2-етил-3,4-диметил-кетон.

Тест 6. Карбоксилни киселини

1. Карбоксилните киселини са:

А – $C_6H_4(CH_3)COOH$

Б – $CH_3CH_2CH_2COOH$

В – $C_6H_4(COOH)_2$

Г – $H_2C=CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)COOH$

а) А, Б – мастни; В, Г – ароматни;

б) А, Б – монокарбоксилни;

В, Г – дикарбоксилни;

в) А, В – ненаситени; Б, Г – наситени;

г) А, В – ароматни; Б, Г – мастни;

2. Кое от посочените наименования на органичните съединения е грешно?

а) $CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ – бутилацетат

б) $C_6H_5-CH_2-COOH$

– фенилоцетна киселина

в) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{| \\ COOH}}{CH}-CH_3$

– 3-метил-2-бутанова киселина

г) $C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3$ – тристеарин

3. При бутеновата киселина не е възможна:

а) позиционна изомерия;

б) цис-транс изомерия;

в) верижна изомерия;

г) оптична изомерия;

4. В кой от дадените редове намалява разтворимостта на съединенията:

а) $HCOOH > C_3H_7COOH > C_5H_{11}COOH$

б) $C_4H_9COOH > CH_3COOH > HCOOH$

в) $CH_3COOH > C_{15}H_{31}COOH > C_5H_{11}COOH$

г) $C_{17}H_{35}COOH > C_{15}H_{31}COOH > C_6H_{13}COOH$

5. Коя от посочените хидроксикарбоксилни киселини няма оптични изомери?

а) $CH_3CH(OH)CH_2COOH$

б) $C_6H_4(OH)COOH$

в) $HOOCCH(OH)CH_3$

г) $HOOCCH_2CH(OH)CH(OH)COOH$

6. Кои от посочените двойки органични съединения са хомолози и кои изомери?

А) $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$ и $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$

Б) $H_3C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ и $C_6H_4(OH)COOH$

В) C_6H_5COOH и $C_6H_4(CH_3)COOH$

а) А – изомери Б – хомолози В – изомери

б) А – хомолози Б – хомолози В – изомери

в) А – хомолози Б – изомери В – хомолози

г) А – изомери Б – хомолози В – хомолози

7. В кой ред се увеличава силата на органичните карбоксилни киселини?

а) $HCOOH < CH_3COOH < CHCl_2COOH$

б) $C_6H_5COOH < C_2H_5COOH < CH_3COOH$

в) $C_6H_{13}COOH < CH_3COOH < CH_2ClCOOH$

г) $CH_2ClCOOH < CH_3COOH < HCOOH$

8. Органичното съединение

$CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ е продукт, получен при взаимодействието на:

а) етанова киселина и етанол;

б) пропанова киселина и пропанол;

в) етанова киселина и пропанол;

г) пропанова киселина и етанол;

9. Кое от съединенията А, Б, В и Г взаимодейства с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване?

- А) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; В) HCOOH ;
Б) CH_3COOH ; Г) CH_3COCH_3 ;

- а) само А;
б) А и Б;
в) А и В;
г) Б и В;

12. Коя верига от химични реакции не е възможна?

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{H}_3\text{COOCC}_6\text{H}_5$
в) $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH}$

10. Кой процес е невъзможно да протече?

- а) $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$
б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CaO} \rightarrow$
в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
г) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO-NO}_2 \rightarrow$

11. Кой от процесите на естерификация е грешно изразен?

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
в) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Тест 7. Въглехидрати

1. Фруктозата е:

- а) пентахидроксиалдехид;
- б) пентахидроксикентон;
- в) хексахидроксиалдехид;
- г) хексахидроксипентон.

2. Молекулата на захарозата е изградена от два монозахаридни остатъка на:

- а) α -глюкоза и α -фруктоза;
- б) α -глюкоза и β -фруктоза;
- в) β -глюкоза и β -фруктоза;
- г) само на α -глюкоза.

3. Кои от изброените въглехидрати не се хидролизират?

- а) захароза; в) фруктоза;
- б) целулоза; г) нишесте.

4. Кой е крайният продукт на хидролиза на нишесте?

- а) α -глюкоза;
- б) въглероден диоксид и вода;
- в) глюкоза и фруктоза;
- г) нишестето не се хидролизират.

5. Инвертната захар е смес от равни количества от:

- а) α -глюкоза и β -фруктоза;
- б) α -глюкоза и α -фруктоза;
- в) β -глюкоза и α -фруктоза;
- г) α -глюкоза и β -рибоза.

6. При ферментация на глюкоза се получава:

- а) CO_2 и H_2O в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O
- б) CH_3COOH и H_2O г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CO_2

7. Как може да се получи $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$?

- а) от глюкоза – при взаимодействие с амониачен разтвор на Ag_2O ;
- б) от фруктоза – чрез окисление;
- в) от глюкоза – чрез алкохолна ферментация;
- г) от глюкоза или фруктоза – чрез редукция с водород.

8. Фруктозата редуцира пряно утаен меден дихидроксид при загряване, защото:

- а) е пентахидроксиалдехид;
- б) е кетопентоза;
- в) съдържа голям брой хидроксилни групи;
- г) в основна среда се изомеризира в глюкоза.

9. Коя реакция не протича между:

- а) глюкоза и H_2 ;
- б) фруктоза и Ag_2O (амониачен разтвор);
- в) фруктоза и бромна вода;
- г) глюкоза и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагряване.

10. Кои от изброените въглехидрати редуцират амониачен разтвор на Ag_2O : глюкоза, фруктоза, захароза, нишесте, целулоза?

- а) само фруктоза;
- б) нишесте и целулоза;
- в) глюкоза и фруктоза;
- г) фруктоза и захароза.

11. Посочете грешното в долните твърдения:

- а) целулозата е природен полимер;
- б) целулозата има сладък вкус;
- в) целулозата се хидролизират;
- г) целулозата е изградена от голям брой β -глюкозни остатъци.

12. С кой от посочените реактиви може да се различи глюкоза от захароза?

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- б) FeCl_3 ;
- в) CH_3COOH ;
- г) амонячен разтвор на Ag_2O .

13. При пълна естерификация на целулоза с нитрирна смес се получава:

- а) моноацетилцелулоза;
- б) мононитроцелулоза;
- в) тринитроцелулоза;
- г) динитроцелулоза.

14. Нишесте се доказва с:

- а) бромна вода;
- б) спиртен разтвор на йод;

- в) етилов алкохол;
- г) лакмус.

15. Целулозата се разтваря в:

- а) етанол;
- б) Швайцеров реактив (амонячен разтвор на меден дихидроксид);
- в) вода;
- г) ацетон.

16. При взаимодействие на целулоза с оцетен анхидрид се получават:

- а) киселини;
- б) анхидриди;
- в) естери;
- г) алдехиди.

Тест 8. Азотсъдържащи съединения

1. Кой от посочените амини е мастен?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;
- б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$;
- в) $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$;
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

2. Кой от посочените амини е ароматен и първичен?

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_5$;
- б) CH_3NH_2 ;
- в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$;
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

3. Аминокиселините са производни на:

- а) алдехидите;
- б) въглеродородите;
- в) карбоксилните киселини;
- г) алкохоли.

4. Названието на киселината

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ е:

- а) пентанова киселина;
- б) 4-аминопентанова киселина;
- в) 2-аминопентанова киселина;
- г) няма верен отговор.

5. Кой от дадените съединения са изомерни помежду си?

- а) 2-амино-3-метил-бутанова киселина;
- б) 2-амино-пентанова киселина;
- в) 2-амино-бутанова киселина и пентанова киселина
- г) всички са изомери

6. В кой от посочените амини има стереогенен С-атом? Напишете формулите на съединенията.

- а) 1-аминопропан;
- б) 2-аминобутан;
- в) етилметиламин;
- г) диметиланилин.

7. Защо аминокгрупата притежава основни свойства?

- а) защото N-атом има голяма електроотрицателност;
- б) защото – NH_2 група реагира с основи;
- в) защото N-атом има свободна електронна двойка;

г) защото аминокгрупата привлича електрони към себе си.

8. По коя от посочените реакции се получава съединението аминобензен?

- а) взаимодействие на метанол с амонак;
- б) от етиламин и амонак;
- в) от нитробензен и H_2 ;
- г) от анилин и бром.

9. Кое от посочените вещества служи за качествено откриване на анилин?

- а) калиев перманганат;
- б) амоначен разтвор на Ag_2O ;
- в) прясно утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- г) хлорна вар.

10. Кое определя първичната структура на белтъчните вещества?

- а) наличието само на α -аминокиселинни остатъци;
- б) обемното нагъване на белтъчните молекули;
- в) видът и последователността на свързване на α -аминокиселинните остатъци;
- г) пространствената структура на белтъчните молекули.

11. Как се нарича промяната на белтъчните вещества под действие на високи температури, или фенол, при което те губят физиологичната си активност

- а) коагулация;
- б) хидролиза;
- в) неутрализация;
- г) денатурация.

12. С биуретовата цветна реакция се доказват в протеини съдържанието на:

- а) карбоксилна група;
- б) аминокгрупа;
- в) пептидна (амидна) група;
- г) естерна връзка.

13. С ксантопротеинова цветна реакция се доказва в протеини съдържанието на:

- а) естерна връзка;
- б) пептидна (амидна) група;
- в) ароматни ядра;
- г) аминокгрупа.

ОТГОВОРИ НА ТЕСТОВЕТЕ

ТЕСТ 1. Строеж на веществото: 1(в), 2(в), 3(б), 4(г), 5(а), 6(г), 7(б), 8(г), 9(б), 10(б), 11(а), 12(б), 13(в), 14(а), 15(в), 16(в), 17(г), 18(г), 19(а), 20(б)

ТЕСТ 2. Химични елементи от IVA и VA групи на периодичната система и техните съединения: 1(в), 2(г), 3(в), 4(в), 5(а), 6(б), 7(в), 8(в), 9(а), 10(г), 11(г), 12(б)

ТЕСТ 3. Въглеводороди: 1(в), 2(в), 3(г), 4(в), 5(г), 6(а), 7(б), 8(г), 9(в), 10(в), 11(б), 12(в), 13(в), 14(а), 15(б), 16(в)

ТЕСТ 4. Алкохоли и феноли: 1(б), 2(г), 3(г), 4(в), 5(г), 6(а), 7(г), 8(а), 9(в), 10(г), 11(в), 12(б), 13(г), 14(г), 15(в), 16(г), 17(г)

ТЕСТ 5. Алдехиди и кетони: 1(а), 2(г), 3(в), 4(б), 5(в), 6(в), 7(а), 8(б), 9(б), 10(в), 11(г), 12(б)

ТЕСТ 6. Карбоксилни киселини: 1(г), 2(в), 3(г), 4(а), 5(б), 6(г), 7(в), 8(г), 9(в), 10(г), 11(г), 12(а)

ТЕСТ 7. Въглехидрати: 1(б), 2(б), 3(в), 4(а), 5(а), 6(г), 7(г), 8(г), 9(в), 10(в), 11(б), 12(г), 13(в), 14(б), 15(б), 16(в)

ТЕСТ 8. Азотсъдържащи съединения: 1(б), 2(г), 3(в), 4(б), 5(а и б), 6(б), 7(в), 8(в), 9(г), 10(в), 11(г), 12(в), 13(в)

Учебникът е одобрен от МОН.

Рецензенти

доц. д-р Виктория Лачкова, Любомира Станоева

проф. Владислав Паскалев

Учебникът е написан под научното ръководство на проф. д-р х.н. Марко Кирилов. Научен редактор на разделите „Органична химия“ и „Химия и опазване на околната среда“ е проф. д-р х.н. М. Кирилов, а на разделите „Строеж на веществото“ и „Химични елементи от IV и V главни групи на периодичната система“ – проф. д-р Г. Нейков.

Отделните части на учебника са написани както следва:

проф. д-р х. н. Марко Кирилов – Възникване, предмет и развитие на органичната химия. Алкохоли и феноли.

проф. д-р Георги Нейков – Строеж на веществото.

доц. д-р Стефан Караиванов – Синтетични миешци вещества. Химия и опазване на околната среда.

Здравка Коларова – Въглеродороди. Въглехидрати. Азотсъдържащи органични съединения.

Лилия Овчарова – Алдехиди и кетони. Карбоксилни киселини.

Мargarита Йотова – Химични елементи от четвърта и пета главни групи на периодичната система.

Химия и опазване на околната среда
учебник за 9. клас
профилирана подготовка

Издателство

© Булвест 2000, 2004

Автори

© Марко Кирилов Георгиев, 2004

© Георги Димитров Нейков, 2004

© Стефан Йорданов Караиванов, 2004

© Свобода Танева Бенева, 2004

© Здравка Стоянова Коларова, 2004

© Лилия Динчова Овчарова, 2004

© Margarита Георгиева Йотова, 2004

Графичен дизайн

© Ивац Иванов Христов, 2004

ISBN 954-18-0334-2

БУЛВЕСТ 2000

Издава

за ученици от 1. до 12. клас

УЧЕБНИЦИ, ТЕТРАДКИ
И УЧЕБНО-ПОМОЩНА ЛИТЕРАТУРА

за кандидат-гимназисти

ТЕСТОВЕ ЗА ПОДГОТОВКА
ЗА НАЦИОНАЛЕН ИЗПИТ СЛЕД 7. КЛАС

за кандидат-студенти

СБОРНИЦИ, СПРАВОЧНИЦИ, ТЕСТОВЕ,
ПОМАГАЛА, РАЗРАБОТКИ ПО:
БЪЛГАРСКИ ЕЗИК, ЛИТЕРАТУРА, ИСТОРИЯ,
МАТЕМАТИКА, ХИМИЯ, ФИЗИКА, ГЕОГРАФИЯ

за учители

РЪКОВОДСТВА И УЧЕБНИ ПОСОБИЯ

за всички

НАУЧНА И ХУДОЖЕСТВЕНА ЛИТЕРАТУРА

СПЕЦИАЛНА ТЪРГОВСКА ОТСТЪПКА ЗА УЧИЛИЩА



За конмакму

Офис: ул. Сердика 13, тел./факс (02) 983 32 86, 983 31 69

e-mail: bulvest@internet-bg.net

Търговски отгел: бул. Проф. Цв. Лазаров 18

(бивш Момина чешма), ет. 4

тел./факс 978 34 69

www.bulvest.com

ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

учебник за 9. клас

профилирана подготовка

Автори

проф. д-р х. н. Марко Кирилов, проф. д-р Георги Нейков, доц. д-р Стефан Караиванов,
доц. д-р Свобода Бенева, Здравка Коларова, Лилия Овчарова, инж. Маргарита Йотова

Редактор

Виктория Лачкова

Графичен дизайн

Ивац Христов

Предпечатна подготовка

Булвест 2000

Българска. Първо издание 2002.

Второ преработено издание 2004.

Формат 70x100/16

Печатни коли 12

Издателство *Булвест 2000*

София 1000, ул. Сердика № 13, тел.: 983 32 86

Печат *Багра ЕООД*, Пловдив

