

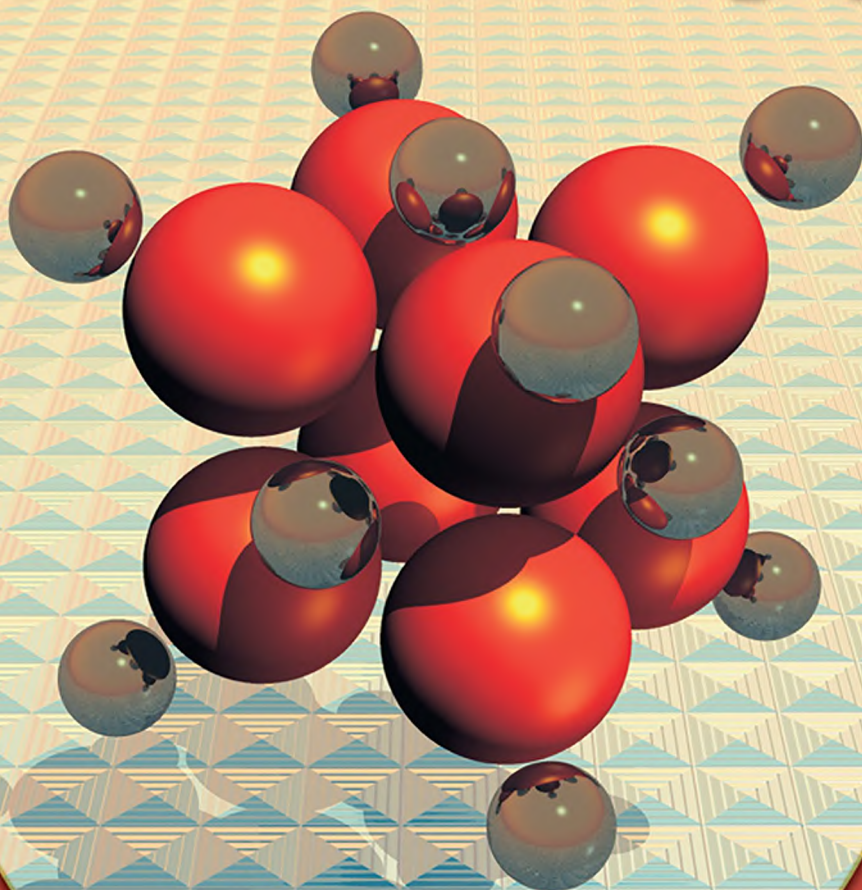
ХИМИЯ

и опазване на околната среда

профилирана подготовка

11

клас



БУЛВЕСТ 2000

Георги Димитров Нейков Огнян Михайлов Пешев Стоян Александров Неделчев
Свобода Танева Бенева Любомира Николаева Станоева

ХИМИЯ

и опазване на околната среда

Учебник за 11. клас
профилирана подготовка

Внимание!

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

МОЛЯ НЕ ИЗПОЛЗВАЙТЕ ТОВА КОПИЕ С КОМЕРСИАЛНА ЦЕЛ!

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

Булвест 2000
София, 2008

Учебникът е одобрен със заповед № РД 09-689 от 15.08.2002 г. на министъра на образованието и науката.

Учебникът е написан под научното ръководство на проф. д-р Георги Нейков.

Отделните части на учебника са описани както следва:

Природа на химичната връзка; Пространствена структура на многоатомни частици – молекули и йони; Метод на молекулните орбитали; Комплексни съединения; Практикум върху строежа на атомите, молекулите, йоните и веществата – проф. д-р Георги Нейков

Строеж на атома; Свойства на атома и периодичната система; Междумолекулни взаимодействия; Строеж на веществото – проф. д-р х.н. Огнян Пешев

Количествени връзки в химията; Основи на качествения и количествения анализ; Практикум по качествен и количествен анализ – проф. д-р х.н. Стоян Александров

Свойства на химичните елементи и химичните съединения; Практикум върху химични елементи и основни класове неорганични съединения – доц. д-р Свобода Бенева

Химични производства и опазване на околната среда – Любомира Станоева

Химия и опазване на околната среда

учебник за 11. клас
профилирана подготовка

Издателство

© Булвест 2000, 2002

Автори

© Георги Димитров Нейков, 2002

© Огнян Михайлов Пешев, 2002

© Стоян Александров Неделчев, 2002

© Свобода Танева Бенева, 2002

© Любомира Николаева Станоева, 2002

Графичен дизайн

© Ивац Иванов Христов, 2002

ISBN 978-954-18-0264-9

УВАЖАЕМИ УЧЕНИЦИ,

В ръцете ви е новият учебник по химия и опазване на околната среда за профилирана подготовка в 11 клас. Той е съобразен с вашите познавателни възможности за по-задълбочено изучаване на предвиденото учебно съдържание според изискванията на МОН. Това съдържание обхваща учебния материал по обща, неорганична и аналитична химия, разпределен в три големи раздела: „Строеж на атома и периодична система“, „Природа на химичната връзка“ и „Химични елементи и техните съединения“. Разгледаните в тях теми са директно или индиректно свързани с химическите аспекти на съвременните производства и проблема за опазване на околната среда.

Разлиствайки страниците на този учебник, вие ще разширите и задълбочите познанията си за строежа на веществото, а това ще ви позволи да използвате съвременните представи за двойствената природа на електрона и строежа на електронната обвивка, да сравнявате атомните, хибридни и молекулни орбитали, да характеризирате и прогнозируете различните типове химични връзки и кристални решетки. Получените по-широки и задълбочени познания ще ви помогнат да разкривате и прилагате по-пълно връзката между строежа и свойствата на веществата (на макро- и микроравнище) при техните междумолекулни и химични взаимодействия, както и при образуването на комплексни съединения. Тази връзка е конкретизирана и доразкрита в следващите теми за химични елементи и техните съединения, разгледани обобщено въз основа на периодичната система, теориите за строежа на атома и химичната връзка, с подчертана химическа и здравно-екологична насоченост. Тя е проявена и в темите, посветени на качествения и количествен анализ на неорганични съединения, както и в предвидените лабораторни, семинарни и други занятия, обединени в три практикума.

Този учебник е нов не само по съдържание, но и по структурно и полиграфично оформление. Наред с основното учебно съдържание, в него са включени множество интересни допълнения, въпроси, задачи и опити за улеснение на вашата практическа работа. В тази насока ще бъде много полезен и богатият илюстративен материал, таблично и графично представените обобщени данни и други сведения, както и предложените резюмета и ключови думи.

За системно и целенасочено осъществяване на самоконтрол във вашата учебно-познавателна дейност са предвидени четири обобщаващи теста.

Новият учебник по химия и опазване на околната среда интегрира две относително млади науки, обединили се за добруването и оцеляването на човечеството.

Надяваме се, че той ще допринесе за разширяване на вашата химическа и здравно-екологична култура, ще укрепи интересите ви към химичната наука и практика, към химическите професии и специалности, свързани не само с промишлеността, но и с медицината, генното инженерство, селското стопанство, електрониката и други области на науката и техниката.

От авторите

Използвани знаци



пример в текста



въпрос към ученика



допълнителна информация



качествена реакция

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 АТОМА И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА

ТЕМА 1. СТРОЕЖ НА АТОМА

1.1. Класически представи за строежа на атома и периодичната система	10
1.2. Възникване на съвременните представи за строежа на атома	12
1.3. Водородният атом в теорията на Бор	14
1.4. Двойствеността „частица-вълна“. Принципът на неопределеността	16
1.5. Уравнение на Шрьодингер. Водородният атом	17
1.6. Строеж на многоелектронните атоми	20

ТЕМА 2. СВОЙСТВА НА АТОМИТЕ И ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

2.1. Изменение на електронната конфигурация на атомите в периодичната система	24
2.2. Йонизационна енергия. Електронно сродство. Електроотрицателност	25
2.3. Изменение на свойствата на химичните елементи в периодичната система	27

ПРИРОДА НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА

ТЕМА 3. ЙОННА ВРЪЗКА

3.1. Образуване на йонна връзка	34
3.2. Сили и потенциална енергия между йоните	37
3.3. Строеж на веществата с йонна връзка	39

ТЕМА 4. КОВАЛЕНТНА ВРЪЗКА

4.1. Теория на валентните връзки	43
4.2. Валентни състояния на атомите	47
4.3. Видове ковалентни връзки според припокриването на атомните орбитали	50
4.4. Донорно-акцепторен механизъм за образуване на ковалентна връзка	54

ТЕМА 5. ПРОСТРАНСТВЕНА СТРУКТУРА НА МНОГОАТОМНИ ЧАСТИЦИ – МОЛЕКУЛИ И ЙОНИ

5.1. Пространствена насоченост на химичните връзки. Хибридизация на атомните орбитали	59
5.2. Локализирани и делокализирани ковалентни връзки	69
5.3. Геометричен строеж на молекулите с ковалентна връзка	72

ТЕМА 6. МЕТОД НА МОЛЕКУЛНИТЕ ОРБИТАЛИ

6.1. Основни положения на метода на молекулните орбитали	80
6.2. Молекулни орбитали на молекули от вида A_2 за елементите от литий до неон	84

ТЕМА 7. КОМПЛЕКСНИ СЪЕДИНЕНИЯ

7.1. Състав и строеж на комплексните съединения	89
7.2. Пространствена структура и природа на химичната връзка в комплексните съединения	92
7.3. Свойства на комплексните съединения	98
7.4. Значение и приложение на комплексните съединения	100

ТЕМА 8. МЕЖДУМОЛЕКУЛНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

8.1. Вандерваалсови сили	104
8.2. Водородна връзка	107

ТЕМА 9. СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВОТО

9.1. Агрегатни състояния	111
9.2. Електронен строеж на кристалните твърди тела	113
9.3. Химични връзки в твърдите тела	115
9.4. Химията и науката за материалите	117

ПРАКТИКУМ ВЪРХУ СТРОЕЖ НА АТОМИТЕ, МОЛЕКУЛИТЕ, ЙОНИТЕ И ВЕЩЕСТВАТА

Строеж на атома	121
Строеж на атома и изменение на свойствата на химичните елементи по периодичната система	122
Природа на химичната връзка	123
Пространствена структура на многоатомни молекули и йони	125
Комплексни съединения	126
Строеж на веществата	129

ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ТЕХНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

ТЕМА 10. КОЛИЧЕСТВЕНИ ВРЪЗКИ В ХИМИЯТА

10.1. Стехиометрични изчисления. Основни положения	132
10.2. Изчислителни задачи върху количество вещество, маса, обем, състав на химичните съединения и смеси	134
10.3. Задачи върху определяне на формули на химичните съединения въз основа на известен количествен състав	137
10.4. Задачи върху съставяне и изравняване на химични уравнения	139
10.5. Изчислителни задачи въз основа на химичните уравнения	144
10.6. Изчислителни задачи върху концентрация на разтворите	147

ТЕМА 11. СВОЙСТВА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ И ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

11.1. Химични елементи	154
11.2. Прости вещества на химичните елементи от главните и вторичните групи	170
11.3. Основни класове неорганични химични съединения	196
11.4. Химични производства и опазване на околната среда	227

ПРАКТИКУМ ВЪРХУ ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ОСНОВНИ КЛАСОВЕ НЕОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Химични елементи и техните свойства	233
Основни класове неорганични химични съединения	241

ТЕМА 12. ОСНОВИ НА КАЧЕСТВЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕНИЯ АНАЛИЗ

12.1. Цели, задачи и методи на качествен и количествен анализ	248
12.2. Химични методи за качествен анализ	249
12.3. Аналитична класификация на някои по-често срещани катиони	252
12.4. Аналитична класификация на някои по-често срещани аниони	254
12.5. Химични методи за количествен анализ	258
12.6. Основни методи на титриметричния (обмен) анализ	259
12.7. Инструментални методи за качествен и количествен анализ	264

ПРАКТИКУМ ПО КАЧЕСТВЕН И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

Вземане на проба за анализ	271
Аналитични реакции на някои катиони и аниони	274
Титриметричен (обмен) анализ	282
Лабораторни упражнения свързани с екологични проблеми	285
Лабораторно упражнение с повишена трудност.	
Откриване на различни катиони в общ разтвор	288

ТЕСТОВЕ

291

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Основни правила за безопасна работа на учениците в кабинета по химия и химическата лаборатория	300
Приложение 2. Основни правила за оказване на първа помощ на пострадали в кабинета по химия	301
Приложение 3. Важни таблични данни	302
Приложение 4. Лабораторни прибори	306

**СТРОЕЖ
НА АТОМА
И ПЕРИОДИЧНА
СИСТЕМА**

Тема 1. СТРОЕЖ НА АТОМА

1.1. КЛАСИЧЕСКИ ПРЕДСТАВИ ЗА СТРОЕЖА НА АТОМА И ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Преди повече от 2000 години в древна Гърция е изказана мисълта, че съществуват малки, невидими и нераздробими частици – атоми, които непрекъснато се движат. От тяхното обединяване и разединяване се получава цялото видимо разнообразие на заобикалящия ни свят.

След векове на забравата, атомната идея отново става част от науката чрез трудовете на учените, работещи през 18. и 19. в. Особено плодотворен за нейното развитие е 19. в.

Естествено е било да се допусне, че има различни видове атоми. Като следствие възниква понятието за съвкупността на всички атоми от даден вид, наречена *химичен елемент*. Веществата, състоящи се само от един вид атоми, са прости, всички останали – сложни. Към края на 19. в. са открити около 90 елемента – от водорода до урана.

Най-малката, неделима по-нататък част от всеки химичен елемент е един негов атом.

В голямото разнообразие от сложни вещества се откроява групата на химичните съединения. Всяко от тях има свой собствен състав. Той винаги е един и същ и е непроменлив. Масите на различните химични елементи, влизащи в състава на дадено съединение, се отнасят помежду си като неголеми цели числа, гласи законът за простите кратни отношения, открит от Далтон (1803 г.). Тази особеност на химичните съединения ги разграничава от разтворите, сплавите и обикновените механични смеси.

Порожда се представата, че съществува една най-малка, неделима по-нататък част от всяко съединение, запазваща свойствата, които то има, взето в по-големи количества – молекула (Авогадро, 1811 г.). Молекулите са схващани като миниатюрни телца, в които два или повече, еднакви или различни атоми са свързани един с друг. Щом при химичните реакции едни съединения изчезват, а други – възникват, излиза, че молекулите на първите се разпадат, а на вторите – се образуват.

Молекулата е онова най-малко количество от дадено просто вещество или химично съединение, което все още носи неговата индивидуалност. Когато се разруши и последната му молекула, химичното съединение престава да съществува.

Около 1860 г. учените започват да разбират, че свойствата на едно съединение не се определят единствено от неговия химичен състав. Влияние оказва и това кой атом на кого е съсед вътре в молекулата. Този допълнителен фактор – пространственото разположение на атомите и тяхната свързаност един с друг – е наречен химична структура (строеж). Особено ясно схваща и аргументира неговото значение Бутлеров, който формулира основните положения на **структурната теория**. Той обяснява явлениято изомерия при бутана като разлика в строежа на изомерите.

През 1869 г. Менделеев открива **периодичния закон**. Подреждайки известните до тогава химични елементи по атомната им маса във възходящ ред, той установява, че физичните и химичните свойства на елементите и съединенията им периодично се променят с нарастването на атомната маса, проявявайки при това ясно изразена повторяемост през определен брой елементи (период).

Графичен израз на закона е периодичната система на химичните елементи. Често я наричат Менделеевата таблица. В нея елементите са подредени в периоди и групи. Поредният номер на всеки елемент в системата е негова целочислена характеристика – атомен номер.

Първият елемент на всеки период след първия е алкален метал, последният – благороден газ. Малките периоди съдържат по два или осем елемента – те са първи (**H-He**), втори (**Li-Ne**) и трети (**Na-Ar**). Големи периоди са четвъртият (**K-Kr**), петият (**Rb-Xe**) и шестият (**Cs-Rn**), защото имат по 18 или 32 елемента. Седмият период е незавършен.

Четиринадесет елемента (**Ce-Lu**) са поместени в една и съща клетка с **La**, тъй като свойствата им са много близки до неговите. Наричат ги **лантаноиди**. Аналогично, в клетката на **Ac** са поставени други 14 елемента (**Th-Lr**), наречени **актиноиди**. За прегледност лантаноидите и актиноидите са изнесени в отделни редове извън периодичната система.

Периодичната повторяемост на свойствата води до формирането на колони от елементи с подобни химични свойства – групи.

В класическия вариант на периодичната система групите са осем. Всяка от тях се състои от две подгрупи: главна (А) група, и вторична (Б) група. Елементите от VIIIБ-група са подредени в триади – хоризонтални редове от по три елемента. По препоръка на IUPAC в съвременния, разгърнат вариант на Менделеевата таблица главните и вторичните групи са равнопоставени, така че броят на групите е 18 и няма триади.

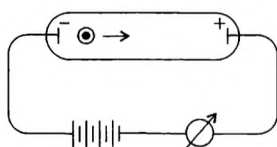
Каква е причината за периодичната повторяемост е въпрос, който 19. в. остави без отговор. Науката го даде през първите десетилетия на 20. в. като изясни строежа на атома, а по-късно откри неговото делене.

1.2.

ВЪЗНИКВАНЕ НА СЪВРЕМЕННИТЕ ПРЕДСТАВИ ЗА СТРОЕЖА НА АТОМА

Съвременните представи за строежа на атомите са се формирали при изучаването на явления като протичане на електричен ток през газове, радиоактивност и взаимодействие на метали с поток от частици или електромагнитни вълни с висока честота.

Ако в стъклена тръба се запоят метални електроди и тя се напълни с газ, който е силно разреден, при подаване на достатъчно високо напрежение катодът излъчва т. нар. катодни лъчи – поток от отрицателно заредени частици, наречени електрони (фиг. 1.1).

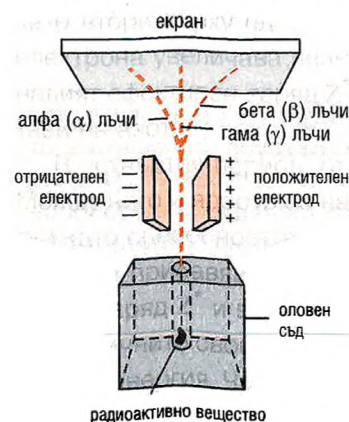


Фиг. 1.1. Схема, показваща преминаването на електричен ток през разреждени газове

По-късно са измерени масата ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) и зарядът ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) на електрона. При други експериментални условия частици излъчва анодът. Това са положително заредени метални йони, откъснали се от електрода. Зарядът им винаги е цяло кратно на величината e . Поради това тя се нарича **елементарен заряд** и се използва като единица мярка за големина на заряда (при изучаване на атомите и молекулите).

Излъчването на електрони или йони от металния електрод подсказва, че те са съставни части на атомите на метала.

През 1896 г. Бекерел случайно открива, че солите на урана и тория изпускат невидими лъчи, които предизвикват почерняване на фотоплаките. Радиоактивните излъчвания са потоци от два вида частици – алфа (α) и бета (β) и от електромагнитни вълни (γ лъчи) с честоти по-високи от тези на рентгеновите лъчи. Оказало се, че α -частиците са двукратно йонизирани хелиеви атоми (He^{2+}), а β -частиците – електрони.



Фиг. 1.2. 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

Пиер и Мария Кюри изолират от уранова руда два нови химични елемента – полоний и радий, много по-силно радиоактивни от урана и тория. Те установяват, включително и с химични методи, че радиоактивността е процес, в който атомите на най-

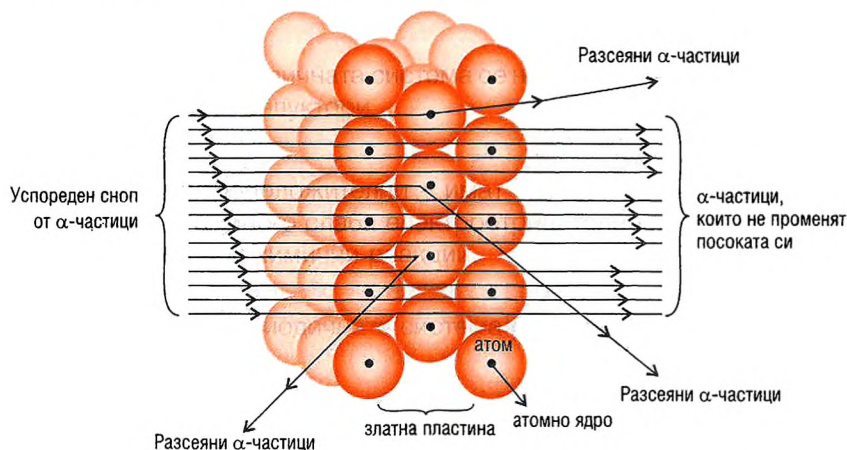
тежките елементи от периодичната система самоволно (спонтанно) се превръщат в атоми на други химични елементи. Повече не е било възможно атомът да се схваща като неделим.

Соди и Фаянс (1913 г.) дават основните **закономерности при радиоактивните превръщания**: 1) след изпускане на една α -частица се получава химичен елемент, чийто атомен номер е с две единици по-малък от този на изходния – атомът премива две клетки вляво в Менделеевата таблица; атомната маса намалява с толкова, колкото е атомната маса на хелия; 2) след изпускане на една β -частица, преместването е една клетка вдясно, атомната маса остава практически същата.

След поредица от превръщания може да се получи така, че изходният и крайният атом да имат еднакъв атомен номер, но различна маса. Те ще заемат едно и също място (клетка) в Менделеевата таблица, поради което се наричат **изотопи**. Изотопите имат еднакви химични свойства. Възможни са и случаи, когато масите на двата атома са еднакви, но атомните им номера не съвпадат – **изобари**. Химичните свойства на изобарите са различни.

Законът на Соди и Фаянс навежда на мисълта, че атомният номер на елемента представлява броя на положителните заряди в атома. За физически смисъл на този параметър говори и законът на Мозли (1913 г.): честотите на рентгеновото излъчване на химичните елементи са пропорционални на квадрата на техния атомен номер.

Самото разпределение на двата вида заряд вътре в атома е разкрито в опитите на Ръдърфорд (1911–1913 г.), при които сноп от α -частици пада перпендикулярно върху много тънко метално фолио (фиг. 1.3).



Фиг. 1.3. При преминаване на α -частици през тънка метална пластинка само малка част от тях се отклоняват

Ако α -частиците си взаимодействат с атомите на метала, част от тях ще се отклонят от праволинейната си траектория. Върху флуоресциращия екран зад фолиото те ще очертаят сноп с по-голямо напречно сечение от изходното. От разпределението на попаденията върху екрана се получава законът, по който става взаимодействието. Оказало се, че това е кулоново отблъскване на α -частиците от положителни заряди с големина, равна на атомния номер на метала.

Но една малка част от α -частиците (1:20 000) отскачали право назад – те рикоширали. Единственото разумно обяснение на броя на рикошетите е било да се допусне, че целият положителен заряд и практически цялата маса на атома са съсредото-

чени в област с размери от порядъка на 10^{-15} m. Това е сто хиляди пъти по-малко от размера на самия атом (10^{-10} m).

Така от опитите на Ръдърфорд става ясно, че атомът се състои от **ядро** (сърцевина) с положителен заряд, равен на атомния номер, и огромно пространство около ядрото – електронна обвивка, където пребивават електроните, компенсиращи този заряд. Масата на атома е събрана в ядрото му. Това е т. нар. **планетарен модел на атома** – електроните обикалят около ядрото, както планетите около Слънцето.

От планетарния модел следва, че химичните свойства на атомите ще се определят от електронните обвивки, тъй като от тях зависи сближаването на атомите. Става ясно и защо изотопите са неразличими по химичните си свойства – електронната обвивка около ядрата им е една и съща. При изобарите, поради различния заряд на ядрата, електронните обвивки, а оттам и химичните свойства, са различни.

Ако масата на водородния атом (или на неговото ядро – протона) се приеме за единица, масите на всички ядра стават целочислени. Но те са поне два пъти по-големи от съответния атомен номер. За обяснение на този факт Ръдърфорд предполага, че съществува частица с маса единица и заряд нула – неутрон, която също влиза в състава на ядрото. Броят на неутроните представлява точно разликата между целочислената маса на ядрото и неговия целочислен заряд (атомен номер). През 1932 г. Чедуик успява да докаже, че неутронът наистина съществува – берилий, облъчен с α -частици, отделя неутрони.

Неутронът може да се разпадне на протон, оставащ в ядрото, и електрон, който излита. На този процес се дължи радиоактивността от β -тип.

1.3. ВОДОРОДНИЯТ АТОМ В ТЕОРИЯТА НА БОР

Планетарният модел на Ръдърфорд не може да обясни стабилността на атома. Това прави Бор, който през 1913 г. създава първата квантова теория на водородния атом. Той се опира на идеите за прекъснатия (дискретен) начин, по който се изменя енергията, изказани не много преди това от Планк (1900 г.) и Айнщайн (1905 г.).

Планк предполага, че когато един атом излъчва или поглъща електромагнитни вълни с честота ν , неговата енергия E се изменя на порции: $E = \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$, където $\epsilon = h\nu$. Коефициентът на пропорционалност (h) е известен като константа на Планк (или: Планкова константа), $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s. Най-малката, неделима порция ϵ е наречена квант на енергията (или още: един квант енергия). С помощта на своята квантова хипотеза Планк извежда теоретично връзката между интензитета и честотата на електромагнитните вълни, излъчвани от всяко нагрятото тяло.

Предположението на Айнщайн е, че светлинният лъч с честота ν представлява поток от еднакви частици, наречени фотони. Фотонът има енергия $\epsilon = h\nu$, а енергията на лъча (E) е произведение от ϵ и броя на фотоните (n): $E = n\epsilon$, $n = 1, 2, 3, \dots$ Използвайки фотонната хипотеза, Айнщайн обяснява явленията, които се наблюдават при облъчване на метали със светлина (фотоефект).

Идеята, че съществуват физически величини, чието изменение има прекъснат

(дискретен) характер, е била радикално нова за времето си. Такава величина в даден атом приема само някои избрани стойности – те са единствените, които са позволени. Всички останали междинни стойности са невъзможни – те просто не съществуват и бихме могли да кажем, че са забранени.

Когато дадена величина има само определени, прекъснати стойности, между които има интервали от забранени стойности, казваме, че тя се квантува (или че е квантувана). Според Планк квантува се енергията на електрона в атома, а според Айнщайн и енергията на електромагнитното лъчение.

Бор приема, че електронът във водородния атом се движи с постоянна скорост по стационарни кръгови орбити около ядрото (протона). При това големината (**M**) на орбиталния момент на електрона се квантува: $M = (h/2\pi)n$, $n = 1, 2, 3, \dots$, а **h** е Планковата константа. Това е първото предположение в теорията на Бор. То определя кои са стационарните орбити. Кулоновото привличане на електрона към ядрото се уравнивява от центробежната сила, възникваща при кръговото му движение.

Да си припомним, че по дефиниция величината **M** е произведение от масата на електрона (**m_e**), скоростта му (**v**) и разстоянието му до ядрото (**r**), $M = m_e v r$.

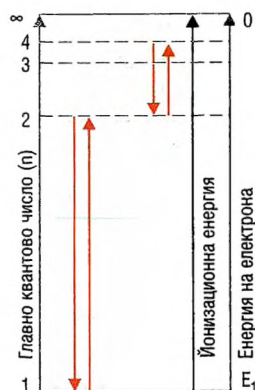


На колко е равен квантът на орбиталния момент на електрона?

Второто предположение, направено от Бор, гласи: когато се движи по стационарните орбити, електронът не излъчва електромагнитни вълни. Това осигурява стабилността на атома – в противен случай, губейки енергия и скорост, електронът би трябвало да падне върху ядрото. Използвайки тези две предположения, Бор получава, че енергията на електрона също се квантува. Нейните позволени стойности съответстват на стационарните орбити, които могат да бъдат номерирани с индекса $n = 1, 2, 3, \dots$. Орбита номер **n** има енергия $E_n = E_1/n^2$ и радиус $r_n = r_1 \cdot n^2$. Величината $E_1 < 0$ е отрицателна ($E_1 = -13,6 \text{ eV}$). Това означава, че орбита номер едно, която е най-близо до ядрото, има и най-ниска енергия.



Как се подредят енергиите и радиусите на следващите орбити ($n = 2, 3, \dots$)? Колко е най-голямата стойност на енергията и на какво разстояние между електрона и ядрото отговаря тя? Какво количество енергия трябва да се изразходва, за да се откъсне електронът от атома на водорода?



Фиг. 1.4. Енергетични нива на водородния атом според теорията на Бор

Зарядът на ядрото би могъл да бъде и по-голям от единица. В такъв случай се получава т. нар. водородоподобен атом, при който около ядро със заряд Z обикаля един единствен електрон. В този случай $E_n = Z^2 \cdot E_1 / n^2$.

Когато електронът прескочи от орбита номер i на орбита номер j , той ще излъчи (ако $E_i > E_j$) или погълне (ако $E_i < E_j$) фотон, чиято енергия (ϵ) е равна на разликата между двете енергии E_i и E_j . Това изисква законът за запазване на енергията. Според Айнщайн този фотон е и електромагнитна вълна, чиято честота (ν) е определена от енергията на фотона: $\epsilon = h \cdot \nu$. По този начин се обяснява с много голяма точност поглъщането и излъчването на електромагнитни вълни от водородния атом – неговият спектър.

$$E_i - E_j = \Delta E = h \cdot \nu$$



Как зависи разликата в енергията на две дадени орбити от заряда на ядрото?

1.4. ДВОЙСТВЕНОСТТА „ЧАСТИЦА – ВЪЛНА“. ПРИНЦИПЪТ НА НЕОПРЕДЕЛНОСТТА

В края на 19. в. физиката е могла да сведе известните тогава механични и електромагнитни явления до два основни процеса – движение на частици и разпространение на вълни. Двата модела – частица и вълна, са съвсем различни един от друг. Поради това във всеки конкретен случай е ясно кой от тях е правилният.

През целия 19. век светлината е разглеждана като разпространение на електромагнитни вълни. Явлението интерференция, при което два светлинни лъча могат взаимно да се погасят или усилят, е типична проява на вълнов процес. Но едно друго явление – фотоефект (отделяне на електрони от метали, облъчени със светлина), може да бъде обяснено само ако се приеме фотонната хипотеза (Айнщайн, 1905 г.). Излиза, че светлината е двойствена – при едни условия се държи като електромагнитна вълна, а при други – като поток от частици (фотони).

С електрона се случва същото, но в обратен ред. Когато е открит от Дж. Дж. Томсън (1897 г.) в катодните лъчи, електронът несъмнено се е проявява като частица.

През 1924 г. **Де Бройл** изказва хипотезата, че двойствеността е присъща не само на светлината, но и на всички частици на веществото (електрони, протони, ядра, атоми и др.). С други думи, тя е всеобхватна – има универсален характер. Три години по-късно Девисън и Джермер откриват, че електронните потоци, отразени от метални повърхности, дават интерференционна картина. Значи електронът също е „двойствен“.

Де Бройл дава и правилата за преминаване от частичковото към вълновото описание на дадено явление или обратно: ако частица с маса m_* има скорост v и енергия E , вълновият процес, който ѝ съответства, ще има дължина на вълната $\lambda = h / m_* \cdot v$ и честота $\nu = E / h$, където h е Планковата константа.

Хипотезата на де Бройл е потвърдена от последвалото развитие на атомната физика. Въпреки това, трудно е било да се схване защо, например, електронът проявява двойственост – веднъж като безспорна частица, друг път като също безспорна вълна. Причината е разкрита от **Хайзенберг** (1927 г.) с неговия **принцип на неопределеността**. Според този принцип траекторията на електрона никога не може да бъде определена точно. В света на електроните и фотоните принципно е невъзможно да бъдат измерени абсолютно точно в един и същ момент координатата и скоростта на частицата – в техните стойности винаги остава известна неопределеност. Хайзенберг формулира този природен закон така: ако в даден момент t неопределеността на координатата x е Δx , а тази на скоростта по оста x е Δv_x , най-малката възможна стойност на произведението от двете неопределености е $h/4\pi m_*$:

$$\Delta x \Delta v_x \geq h/4\pi m_*,$$

където m_* е масата на частицата, h – константата на Планк.

Би могло да се каже, че всяко намаление на едната неопределеност увеличава другата. Ако ни е известно абсолютно точно къде се намира частицата ($\Delta x \rightarrow 0$), нищо няма да знаем за скоростта ѝ в същия момент ($\Delta v_x \rightarrow \infty$). Значи няма как да разберем къде ще се намира тя в следващия момент. Ако пък знаем скоростта ($\Delta v_x \rightarrow 0$), нищо определено не можем да кажем за местоположението ($\Delta x \rightarrow \infty$). При тези обстоятелства е безсмислено да се говори за траектория на движението – тя просто не съществува. Не съществуват и кръговите орбити на Бор.

Принципът на Хайзенберг показва основната разлика между движението на едно тяло с голяма маса (снаряд, самолет, планета) по траекторията му и това на една частица с нищожно малка маса като електрона. При електрона знаем само, че той се намира в някоя от точките на една област с размити граници. Казваме, че е локализиран в тази област. Възможно най-пълното описание на движението му се състои в това да намерим за всяка пространствена точка (x, y, z) във всеки един момент t каква е вероятността $P(x, y, z, t)$ той да се намира в нея.

1.5. УРАВНЕНИЕ НА ШРЪДИНГЕР. ВОДОРОДНИЯТ АТОМ

През 1926 г. Шрьодингер въвежда уравнението, което описва движението на електрона. Всяко от решенията му представлява една функция ψ , чиято стойност е определена за всяка точка от пространството (x, y, z) и за всеки момент от време t :

$$\psi = \psi(x, y, z, t)$$

Нарича се вълнова функция.

Нейният физически смисъл е разкрит от Борн (1926 г.): квадратът на вълновата функция (ψ^2) е равен на вероятността $P(x, y, z, t)$ електронът да се намира в точката (x, y, z) в момента t .

При сложни системи – атом с два или повече електрона, молекула и т. н., уравнението на Шрьодингер не може да бъде решено точно. Разработени са методи за намиране на приближени решения, включително с използване на компютри. Получените с тяхна помощ резултати са в основата на съвременните възгледи за валентността и химичната връзка, за строежа на атомите, молекулите и твърдите тела.

Уравнението на Шрьодингер за водородния атом се решава точно. То има безкрайно много решения, които могат да бъдат систематизирани с помощта на три целочислени индекса (n, ℓ, m) , наречени квантови числа: $\psi = \psi_{n,\ell,m}(x, y, z, t)$. Зависимостта от времето t е съществена само ако атомът се намира в променливо външно поле; ако липсва външно поле, вълновата функция е $\psi_{n,\ell,m}(x, y, z)$.

Индексът n е главното квантово число. То може да бъде всяко цяло положително число: $n = 1, 2, 3, \dots$ Вторият индекс, ℓ , се нарича орбитално квантово число и зависи от n . Стойностите му са $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Те са всичко n на брой. Третият индекс, m , зависи от ℓ . Той взема стойностите от $-\ell$ до $+\ell$ през единица, т. е. $-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$, които са всичко $2\ell+1$ на брой. Нарича се магнитно квантово число. Вълновата функция $\psi_{n,\ell,m}(x, y, z)$ или, за по-кратко, $\psi_{n,\ell,m}$ носи името атомна орбитала.

Когато електронът заема орбиталата $\psi_{n,\ell,m}$, неговата енергия е $E_{n,\ell,m}$. При водородния атом енергията не зависи от ℓ и m . Величините $E_{n,\ell,m}$ точно съвпадат с изчислените по теорията на Бор: $E_{n,\ell,m} = E_1/n^2$, $n = 1, 2, 3, \dots$ за водородния атом. Константата E_1 е отрицателна: $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.

Това, че енергията $E_{n,\ell,m}$ на орбиталата $\psi_{n,\ell,m}$ зависи само от n , но не и от индексите ℓ и m , означава, че няколко различни орбитали ще имат еднаква енергия. При $n = 2$, например, четирите орбитали $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,-1}$, $\psi_{2,1,0}$ и $\psi_{2,1,1}$ имат енергия, равна на $E_1/4$. Такива орбитали се наричат изродени, а самото явление – изграждане.

Енергетичният спектър на всяка система (атом, молекула, йон) представлява съвкупността от позволените стойности на нейната енергия.

Подредени във възходящ ред, отрицателните по стойност енергии $E_1, E_1/4, E_1/9, \dots, 0$ дават енергетичния спектър на електрона във водородния атом. Определяме ги като по-малки и по-големи, а понякога, за избягване на повторения, казваме, че са по-ниски и по-високи.

Орбиталното квантово число (ℓ) определя квадрата на орбиталния момент, т. е. неговата големина:

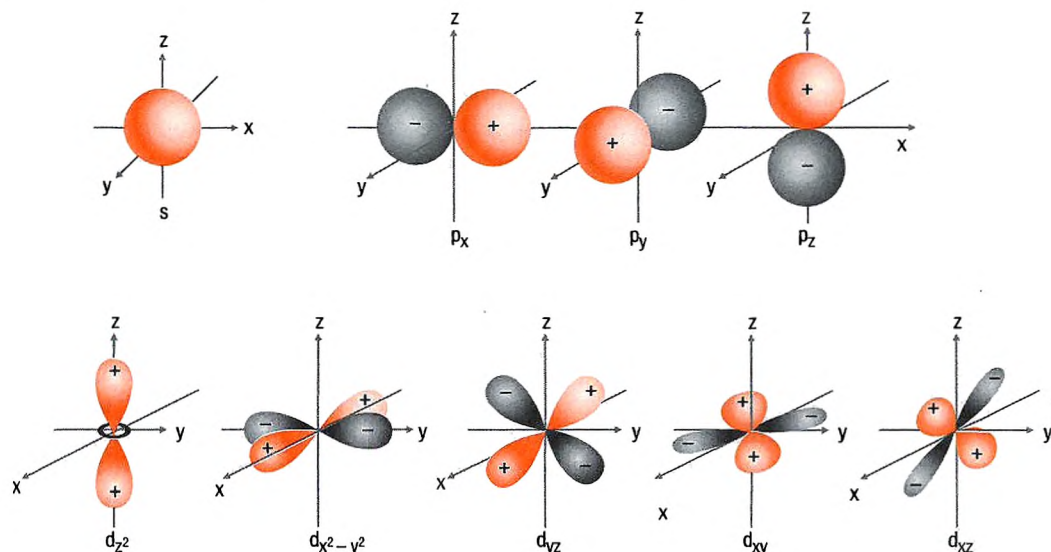
$$\vec{M}^2 = (h/2\pi)^2 \cdot \ell \cdot (\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

Орбиталният момент е вектор, който показва големината на орбиталното движение на електрона около ядрото. Тъй като електронът носи електричен заряд, завъртането му около ядрото представлява кръгов ток, а той, както знаем, поражда магнитно поле. Магнитното квантово число (m) определя проекцията M_z на вектора $\vec{M}$ върху една от координатните оси, обикновено това е оста z :

$$M_z = (h/2\pi) \cdot m, \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

Различните стойности на m означават различна пространствена ориентация на орбиталния момент като вектор. При липса на външно магнитно поле тя не може да влияе върху енергията на електрона – енергията на атомните орбитали не зависи от m .

Прието е тройният индекс n, ℓ, m да се пише по следния начин: n – с цифра (1, 2, 3, ...), ℓ – с буква (s, p, d, f, g) вместо съответното число 0, 1, 2, 3, 4, а m – като долен индекс, който не се отбелязва, ако $\ell = 0$. За m обикновено се използва буквено означение. То отразява пространствената ориентация на орбиталите. Приетите означения са $1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ и др.



Фиг. 1.5. Графично представяне на атомните s-, p- и d- орбитали

При графичното онагледяване на атомните орбитали е полезна представата за т. нар. **електронен облак**. Електронният облак представлява тримерна фигура, която се характеризира с определена големина, форма и ориентация в пространството. Той е графичният образ на орбиталата (фиг. 5). По направленията, в които облакът е издължен (както е при p- и d-орбиталите), вероятността за намиране на електрона е по-голяма. Това са онези направления, за които разстоянието от ядрото до граничната повърхност на електронния облак е по-голямо. За да определим големината на облака, пресмятаме радиуса на сферата, за която вероятността да намерим електрона в нея е 90%. Размерите на електронния облак трябва да бъдат такива, че да се вписва в тази сфера.

Вълновата функция (ψ) и нейният квадрат (ψ^2) имат определена стойност във всяка точка на електронния облак. В отделните му части знакът на ψ може да е положителен или отрицателен. Вероятността (ψ^2), естествено, е положителна навсякъде.

За да онагледим разпределението на вероятността, бихме могли да оцветим облака и на местата, където стойността на ψ^2 е по-голяма, интензивността на оцветяването също да бъде по-голяма.

1.6. СТРОЕЖ НА МНОГОЕЛЕКТРОННИТЕ АТОМИ

По аналогия с атома на водорода, при многоелектронните атоми се използва системата от орбитали на съответния водородоподобен атом. За водородоподобните атоми вече стана дума в теорията на Бор.

Състоянието с най-ниската възможна енергия на атома се нарича основно. Възбудени са състоянията с по-високи енергии. В основното състояние на атома електронната му обвивка се изгражда чрез последователно запълване на водородоподобните орбитали по възходящия ред на техните енергии. Това е принципът на построяването (Бор, 1921 г.).

Действителната енергия на електрона не съвпада напълно с енергията на водородоподобната орбитала, заемана от него. Първо, електроните от орбиталите с по-ниски енергии го отблъскват. Второ, разполагайки се между него и ядрото, те „засенчват“ (екранират) заряда на ядрото. В резултат енергията на електрона ще зависи както от главното (n), така и от орбиталното квантово число (ℓ). Енергията на орбиталите се увеличава с нарастването на сумата $n + \ell$; при равни стойности на $n + \ell$, орбиталата с по-голямо n има и по-голяма енергия (**правило на Клечковски**).

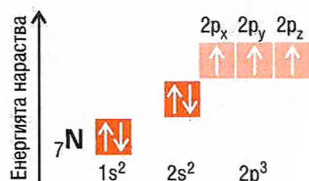
След анализ на спектрите на голям брой елементи, Паули (1925 г.) стига до извода, че **върху една орбитала могат да бъдат поместени най-много два електрона**. На тази основа той формулира и един общ принцип, който днес носи неговото име: не може да има два електрона в едно и също състояние. **Принципът на Паули** изисква двата електрона, заемащи една орбитала, да бъдат в различни състояния. И тъй като трите им квантови числа (n , ℓ , m) съвпадат, излиза, че тази тройка не е достатъчна, за да бъде състоянието на електрона напълно определено.

Четвъртото квантово число на електрона характеризира неговото вътрешно движение. Уленбек и Гудсмит (1925 г.) предполагат, че освен орбиталния момент, породен от движението около ядрото, електронът притежава и **свой собствен момент, наречен спин**. Идеята е, че електронът е нещо като малък пумпал, въртящ се около оста си, с което създава и магнитен момент, понеже носи електричен заряд. Големината на спина (s) е константа, каквито са масата (m_e) и зарядът (e) на електрона. Любопитно е, че в планетарния модел на атома има място и за спина, който е аналог на въртенето на Земята около оста ѝ при нейното орбитално движение около Слънцето.

Спинът има две възможни ориентации в пространството. Това означава, че квантовото число (m_s), което дава ориентацията му върху произволно избрана ос, може да има две стойности: $-1/2$ и $+1/2$ (т. е. $-1/2 + 1$). Казваме, че двете ориентации отговарят на противоположно насочени спинове и ги означаваме с противоположно насочени стрелки $\uparrow$ и $\downarrow$. Така всяка атомна орбитала $\psi_{n,\ell,m}$ отговаря на две различни състояния на електрона $n,\ell,m\uparrow$ и $n,\ell,m\downarrow$.

Редът за запълване на орбиталите, които се различават само по своето магнитно квантово число, е следният (**правило на Хунд**): **първо на всяка от тях се разпола-**

га по един електрон с една и съща ориентация на спина и едва след това започва поместването на вторите електрони, ако има такива (фиг. 6). Например електронната конфигурация на азотния атом в основно състояние е:

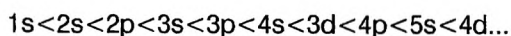


Два електрона, намиращи се на една и съща орбитала, ще се отблъскват по-силно, отколкото ако могат да се раздалечат, заемайки различни орбитали. Правилото на Хунд осигурява по-малко отблъскване между електроните, а значи и по-ниска енергия на атома като цяло.

Атомните орбитали с еднаква стойност на n не се различават много по размера на своите електронни облаци. Следователно, те са групирани в слоеве според стойността на n . Слоевете се означават с букви по реда на растящата им отдалеченост от ядрото: **K, L, M, N, ...** съответно при $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ В рамките на всеки слой (освен **K**) има подслоеве – групи от орбитали с еднаква стойност на ℓ . Подслоевите **s-, p-, d-, f-** съдържат съответно **1, 3, 5, 7** орбитали. В слоя с главно квантово число n има n^2 орбитали, така че в него могат да се поместват най-много $2n^2$ електрона: **K – 2, L – 8, M – 18, N – 32, ...**

Разпределението на електроните по орбитали се нарича електронна конфигурация на атома.

Опитно по спектрален път е определен редът на атомните орбитали по енергия. Този ред е:



→
Енергията нараства



Например електронната конфигурация на основното състояние на атома на желязото е:



НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

В центъра на атома се намира ядро, състоящо се от протони и неутрони. Практически цялата маса на атома е събрана в ядрото. Около ядрото е разположена електронната обвивка на атома. Тя е изградена послойно. Дебелината ѝ е 100 хиляди пъти по-голяма от радиуса на ядрото.

Електронът е частица, за която понятието траектория няма смисъл. Негово състояние в атома е известно, когато можем да кажем колко голяма е вероятността той да се намира в една или друга точка на електронната обвивка. За тази цел се използва т. нар. вълнова функция на електрона, чиито квадрат е равен на търсената вероятност. Възможните състояния на електрона в атома са безкрайно много. Техните вълнови функции се наричат атомни орбитали. Атомните орбитали са подредени с помощта на три индекса, наречени квантови числа. На всяка орбитала може да има най-много по два електрона. Разпределението на електроните по орбитали дава електронната конфигурация на атома.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

атомно ядро, електронна обвивка, двойственост „частица - вълна“, принцип на неопределеността, вълнова функция, квантови числа, квантуване, атомна орбитала, електронен облак, енергетичен спектър, принцип на построяването, спин на електрона, принцип на Паули, електронна конфигурация

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Изчислете обема, който се пада на един атом злато в твърдия метал. Представете този обем като куб, в който е вписан сферичният атом, и пресметнете радиуса на атома.

Упътване: Трябват Ви плътността на златото ($1,93 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$), атомната му маса (197,2) и числото на Авогадро ($6 \cdot 10^{23} \text{ мол}^{-1}$).

2. При разпадането на **U**, **Ac** и **Th** се получават радиоактивни изотопи на **Pb**, които претърпяват по-нататък серия от радиоактивни превръщания от α - и β -тип. На кой химичен елемент ще принадлежи крайното ядро и с колко единици ще се различава неговата маса от тази на изходното оловно ядро за следните серии:

а) β , α , β ; б) β , β , α ; в) β , β ?

Упътване: Използвайте закона на Содди и Фаянс и Менделеевата таблица.

3. Квантувана величина ли е масата на едно химично съединение? Ако е – на колко е равен нейният квант?

4. Пресметнете стойностите на енергията на електрона по теорията на Бор; m_e , v и e са съответно масата, скоростта и заряда на електрона, r - радиуса на орбитата му.

Упътване: Центробежната сила ($m_e \cdot v^2/r$) и Кулоновото привличане ($e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$) са равни – първо уравнение. Орбиталният момент е цяло кратно на своя квант $\hbar/2\pi$, т. е. $m_e \cdot v \cdot r = n\hbar/2\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$ – второ уравнение. Енергията на електрона E е сума от неговата кинетична енергия ($m_e v^2/2$) и потенциалната му енергия в електростатичното поле на ядрото ($-e^2/4\pi\epsilon_0 r$).

Отговор: $E_n = -(2\pi^2 m_e / h^2) \cdot (e^2 / 4\pi\epsilon_0) \cdot (1/n^2)$

5. За коя частица минималната стойност на произведението $\Delta x \cdot \Delta v_x$ е по-голяма – за електрона или за протона? Колко пъти?

6. Вълновата природа на едно движение изпъква най-силно, когато то среща препятствия, чиито размери са съизмерими с дължината на вълната, или е ограничено в област с такива размери. Следва ли да очакваме, че един куршум с маса 0,001 kg и скорост 100 m/s ще проявява вълнови свойства? Защо?

- В общия случай стойностите на вълновата функция ψ са комплексни числа. Вероятността $P(x,y,z,t)$ е равна на сумата $|\psi(x,y,z,t)|^2$ от квадратите на реалната и имагинерната част на вълновата функция: $P = |\psi|^2$.

- За положителен или отрицателен знак на ψ може да се говори тогава, когато стойностите на ψ са реални (а не комплексни) числа.

- He^{2+} и ${}^4_2\text{He}$ са две различни означения за един и същи обект: α -частицата е двукратно йонизиран хелиев атом (He^{2+}), т.е. ядрото на хелиевия атом (${}^4_2\text{He}$), в което има два протона и два неутрона.

- IUPAC е съкращение за International Union of Pure and Applied Chemistry (Международен съюз по чиста и приложна химия, съкратено ИЮПАК).

Тема 2. СВОЙСТВА НА АТОМИТЕ И ПЕРИОДИЧНА СИСТЕМА

2.1. ИЗМЕНЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОННАТА КОНФИГУРАЦИЯ НА АТОМИТЕ В ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

С нарастването на атомния номер на елемента (Z) електронната конфигурация на атомите се променя. Този процес най-ясно се вижда в разгърнатия вариант на Менделеевата таблица.

Електронната конфигурация се формира слой по слой, но не винаги изграждането на даден слой започва след пълното завършване на предходния. В съответствие с принципа на построяването, правилото на Клечковски и номера на периода орбиталите се запълват в следния ред: (**1s**) – 1; (**2s, 2p**) – 2; (**3s, 3p**) – 3; (**4s, 3d, 4p**) – 4; (**5s, 4d, 5p**) – 5; (**6s, 4f, 5d, 6p**) – 6; (**7s, 6d, 5g, ...**) – 7. Със скоби са заградени орбиталите, всъщност подслоеве, чието запълване става в рамките на един и същи период, посочен с цифра след скобите – от първи до седми.

Както се вижда, изграждането на нов период започва тогава, когато орбиталата **ns** приеме първия си електрон. Това става при водорода и алкалните метали от **Li** до **Fr**.

Електронните конфигурации на елементите от третия период (**Na–Ar**) се формират аналогично на тези във втория период (**Li–Ne**). След неона, обаче, построяването на слой **M** ($n = 3$) се прекъсва. При калия следващият електрон вместо в подслой **3d** постъпва в подлой **4s** и започва изграждането на четвъртия период.

Орбиталата **4s** се запълва преди орбиталата **3d**, защото енергията ѝ е по-ниска. По същата логика след подслоя **4s** се изгражда подслоя **3d** от **Sc** до **Zn**, с което завършва построяването на слой **M** ($n = 3$), и едва тогава идва редът на подслой **4p** (**Ga–Kr**).

Електронните конфигурации на елементите от петия период (**Rb–Xe**) се запълват както в четвъртия (**5s²4d¹⁰5p⁶**). При всички елементи от петия период слой **N** ($n = 4$) си остава незавършен, тъй като орбиталите **4f** имат по-висока енергия от **6s**. Незавършен остава и слой **O** ($n = 5$), понеже енергията на орбиталите **5d** също е по-голяма от тази на **6s**.

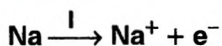
Шестият период започва с **Cs** и завършва с **Rn**. В него приключва изграждането на слой **N** ($n = 4$) с последователното запълване на подслоя **4f**, което става при лантаноидите (**Ce – Ln**). След това, чрез запълването на подслоя **5d** при елементите от **Hf** до **Hg** продължава дострояването на слой **O** ($n = 5$), но той остава незавършен. Последен се запълва подслой **6p**, който се изгражда от **Tl** до **Rn**. Образоването на електронните конфигурации при елементите от шестия период си прилича с това в предходните два периода, но аналогията не е пълна – без аналог е запълването на подслой **4f**.

При монотонното нарастване на атомния номер (**Z**), електронната конфигурация на елементите в периодичната система се формира чрез повторението на едни и същи етапи – запълване на подслоевите **s**-, **p**-, **d**-, **f**-, в приблизително един и същи ред. Това поражда повторимост в свойствата на елементите и техните съединения, която лежи в основата на периодичния закон. Неговата дълбока причина е в правилата, по които е построена електронната обвивка на атомите.

2.2. ЙОНИЗАЦИОННА ЕНЕРГИЯ. ЕЛЕКТРОННО СРОДСТВО. ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТ

Електроните, които най-лесно могат да бъдат откъснати от атома, ще вземат най-голямо участие в образуването на химични връзки.

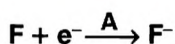
Затова енергията, необходима за откъсването на един електрон от атома в основно състояние, е важна характеристика на химичните елементи. Тя се нарича йонизационна енергия.



Атомният остатък представлява йон със заряд **+1**. От него също може да бъде откъснат един електрон. Това, обаче, ще е по-трудно от първия път, защото зарядът на ядрото вече се компенсира от по-малък брой електрони. Съответно различаваме първа, втора, трета и т. н. йонизационна енергия. Всяка следваща е по-голяма от предходната. Първата йонизационна енергия означаваме с **I**.

За откъсването на електрона трябва да се изразходва енергия, равна на I . Естествено, ако йонът го присъедини обратно, ще се отдели енергия точно равна на I . Установено е експериментално, че има случаи, в които електрон се присъединява не към положителен йон, а към неутралния атом и пак се отделя енергия. Типичен пример е запълването на последното незаето електронно състояние в подслой **2p** при флуора. Образува се анионът F^- , чиято енергия се оказва по-малка от тази на атома F (и безкрайно отдалечения от него електрон).

Атомът на флуора има известно сродство (афинитет) към електрона, мярка за което е енергията, която се отделя при присъединяване на електрон към флуорния атом в основно състояние.



Електронното сродство на атома означаваме с **A**. В случаите, когато атомът отблъсква предлагания му електрон, казваме, че електронното му сродство е отрицателно, т. е. **A < 0**.

Електронното сродство на атомите **H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, P, As, C, Si, Ge и др.**, е положително (**A > 0**). С други думи, приближаването на допълнителен електрон към тях понижава енергията на системата. Това означава, че ще се създаде химична връзка с атома, който предоставя електрона, стига неговата йонизационна енергия да не е прекалено голяма.

Полезни приложения намира и величината **електроотрицателност** на атома (X_E). Тя е въведена от Маликен:

$$X_E = (I + A)/2$$

Силно електроотрицателен ще бъде атом, който трудно отдава един от електроните си (**голямо I**) или здраво задържа един допълнително приет електрон (**голямо положително A**).

Възприето е да се говори и за електроположителност, но това е просто друг начин на изразяване – колкото по-малка е електроотрицателността, толкова по-голяма се счита електроположителността и обратно.

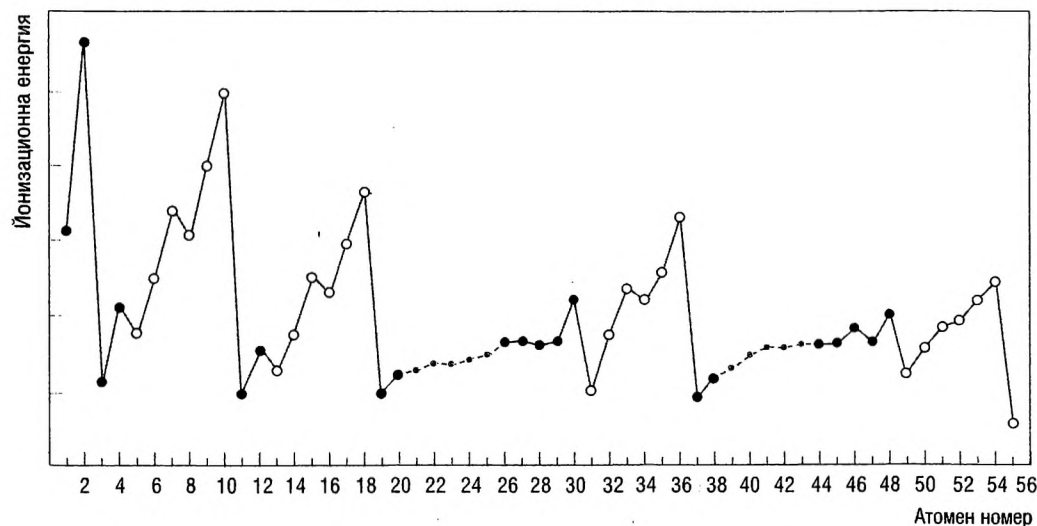
Разликата в електроотрицателностите на два свързани атома може да ни ориентира в каква посока и колко силно ще се премести електронният заряд, който се намира между тях. Влияние оказва, обаче, и това с какви други атоми са свързани те в молекулата и по какъв начин.

2.3.

ИЗМЕНЕНИЕ НА СВОЙСТВАТА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ В ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Зависимостта на първата йонизационна енергия (I) от атомния номер (Z) е типична илюстрация на периодичния закон (фиг. 1). За да разберем нейния ход, не е достатъчна само електронната конфигурация на атома, трябва да знаем и енергията на орбиталата (E_i), от която се отнема електронът ($E_i < 0$). Колкото тази енергия е по-ниска, толкова по-голяма ще бъде величината I : $I = -E_i$.

Преминаването към следващия химичен елемент ($Z \rightarrow Z + 1$) означава, че зарядът на ядрото се е увеличил с единица, а в електронната обвивка е постъпил още един електрон. Върху орбиталата, която заема, той изпитва привличане към ядро със заряд $Z + 1$ и отблъскването на останалите Z електрона. Може да се използва уравнението на Шрьодингер, за да се пресметне величината E_i . Получената стойност е такава, каквато би била, ако останалите електрони са изчезнали, но зарядът на самото ядро е намален до една междинна стойност Z^* . Тя се нарича **ефективен заряд**. Следователно, може да се използват величините за водородоподобен атом с ефективен заряд Z^* .



Фиг. 2.1. Зависимост на първата йонизационна енергия от атомния номер

В границите на даден период йонизационната енергия (I), като правило, расте заедно с атомния номер (Z).

Има единични изключения (аномалии), които ще разгледаме отделно. С нарастването на Z се увеличава и ефективният заряд на ядрото Z^* . Поради това енергията на орбиталата ($E_i < 0$) се понижава, а йонизационната енергия $I = -E_i$ расте.

Стойността на I рязко намалява при първия елемент от всеки период след първия.

При първия елемент от всеки период главното квантово число на орбиталата е нарастнало от $n - 1$ на n . Въпреки увеличението на Z^* , нейната енергия силно намалява по абсолютна стойност, тъй като е обратно пропорционална на n^2 . В резултат силно намалява и величината I .

При бора се появява първата аномалия. Неговият пети електрон заема една от трите орбитали $2p$. Въпреки нарастването на Z^* , те имат по-голяма енергия от орбиталата $2s$ на берилия. Поради това йонизационната енергия на бора ($Z = 5$) се оказва по-малка от тази на берилия ($Z = 4$).

Значителната разлика в енергията на орбиталите $2s$ и $2p$ става ясна от формата на техните електронни облаци. За разлика от сферичната s -орбитала, пространствената осморка на p -орбиталите не позволява на електрона да се движи близко до ядрото, където привличането му към него е най-силно. Така да се каже, s -електроните успяват да проникнат до ядрото през отблъскващите ги електрони от по-вътрешните слоеве, докато при p -електроните това става в по-малка степен (и в още по-малка при d -електроните). Съответно енергията на орбиталите нараства по реда ns, np, nd . Енергията на орбиталите nd е по-висока дори от тази на орбиталата $(n + 1)s$.

Втората аномалия е при кислорода. Тук следващият електрон трябва да отиде като втори върху една от вече заетите орбитали $2p$. Отблъскването между двата електрона увеличава нейната енергия малко повече, отколкото я понижава нарастаният ефективен заряд Z^* . Като резултат величината I на кислорода е по-малка от тази на азота.

В четвъртия период, от Sc до Zn , новопостъпилият електрон заема d -орбитала. Между него и ядрото се намират практически всички останали електрони на атома, тъй като способността на d -електрона да прониква до ядрото е слаба. Поради това всеки от прибавящите се електрони взаимодейства с приблизително еднакъв ефективен заряд Z^* и величината I се изменя сравнително малко от Sc до Zn .

Химичните свойства на елементите се определят от електроните в подслоя с най-висока енергия. Често в образуването на химични връзки участват и електроните от следващия подслой с по-ниска енергия. Това са т. нар. **валентни електрони**. При сярата, например, това са подслоевите $3p$ и $3s$ в слоя M ($n = 3$).

Аналогията в свойствата на елементите в дадена група на периодичната система се засилва, когато съвпадат електронните конфигурации не само в най-външния слой, но и в този под него. Предпоследният слой е от два електрона ($1s^2$) само при елементите от втория период (**Li – Ne**) По тази причина свойствата им често се отличават от тези, които са общи за останалите елементи от групата.

Елементите с най-голяма електроотрицателност се намират в десния горен ъгъл на периодичната система, а тези с най-малка електроотрицателност – в нейния долен ляв ъгъл. Първите са неметали с голяма реактивоспособност, докато вторите са силно реактивоспособни метали.

Електроотрицателността намалява при преместване в главните групи отгоре надолу, а по дължината на периодите – отдясно наляво.

Групата на благородните газове остава извън тези правила поради изключителната стабилност на електронните им конфигурации.

Окислително-редукционните свойства на елементите също показват периодичност.

В левия край на периодичната система се намират **s-елементите** от **I и II главна група**, които са силни редуктори.

Те са силно електроположителни – имат малка йонизационна енергия и електронно сродство, т. е. много слаба електроотрицателност. Отдават с лекота своите валентни електрони при химични реакции.

В десния край на периодичната система **p-елементите** от **VII главна група** са силни окислители.

Високите стойности на тяхната йонизационна енергия и електронно сродство ги правят силно електроотрицателни – енергично изтеглят валентни електрони от атомите на другите елементи при химични реакции.

Елементите от главните групи с междинно положение се проявяват като слаби окислители, слаби редуктори или и двете. Слаби редуктори са d-металите от вторичните групи, разположени в средата на големите периоди.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

При монотонното нарастване на атомния номер електронната конфигурация се формира чрез повторение на едни и същи етапи – запълване на подслоеве **s**-, **p**-, **d**-, **f**- в приблизително един и същи ред. Това поражда повторемост в свойствата на елементите и техните съединения, която лежи в основата на периодичния закон.

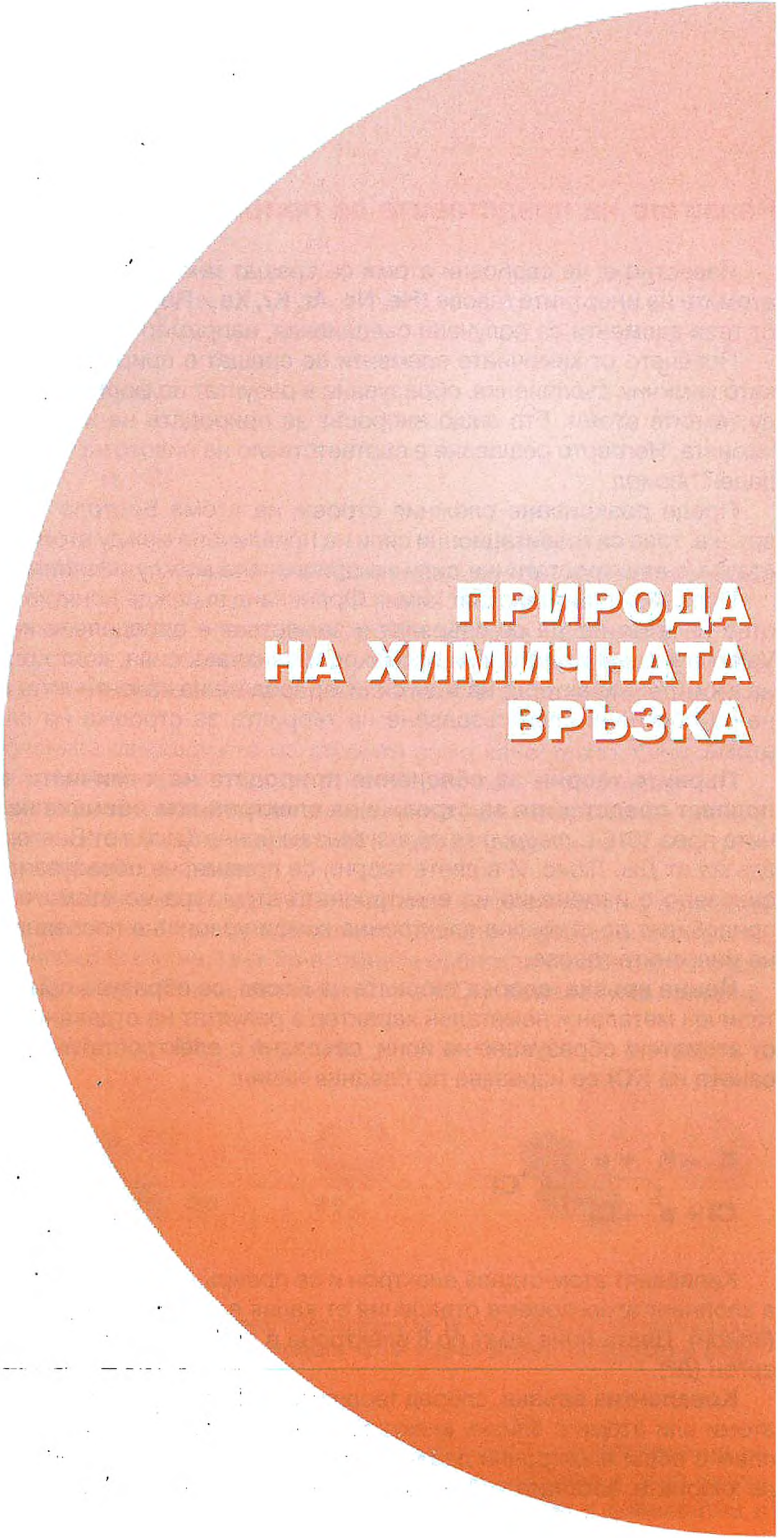
Всеки атом се характеризира със своята йонизационна енергия, сродство към електрона и електроотрицателност. Те закономерно се изменят по периодите и групите на периодичната система. На тази основа може да бъде систематизирано изменението и на останалите свойства на елементите.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

електронна конфигурация, електроотрицателност, йонизационна енергия, електроположителност, електронно сродство, ефективен заряд на ядрото

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Сравнете класическия и разгърнатия вариант на Менделеевата таблица. Посочете съответствието между номерацията на групите в тях.
 2. Как се изграждат електронните конфигурации на елементите от **He** до **Ne**?
 3. За въглеродния атом йонизационната енергия е $18,0 \cdot 10^{-19}$ J, а електронното сродство е $2,0 \cdot 10^{-19}$ J. Колко е електроотрицателността на въглерода?
 4. Как бихте обяснили аномалиите в хода на йонизационната енергия при **Al** и **S** в третия период?
 5. Сравнете химичните свойства на берилия с тези на останалите алкалоземни метали – посочете някои различия.
- Електронното сродство на атома **F** е равно на йонизационната енергия на йона **F⁻**.



ПРИРОДА НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА

Развитие на представите за природата на химичната връзка

Известно е, че свободни атоми се срещат много рядко в природата. Изключение са атомите на инертните газове (**He, Ne, Ar, Kr, Xe** и **Rn**). При лабораторни условия за някои от тези елементи са получени съединения, например **XeF₆**, **XeO₃** и др.

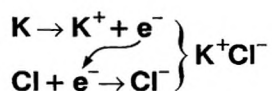
Повечето от химичните елементи се срещат в природата като прости вещества или като химични съединения, образувани в резултат на формиране на химични връзки между техните атоми. Ето защо въпросът за природата на химичната връзка е основен в химията. Неговото решаване е съответствало на нивото на познанията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

Преди разкриване сложния строеж на атома Бертоле предполага, че химичната връзка, това са гравитационни сили на привличане между атомите, а Берцелиус я отъждествява с електростатични сили на привличане между разноименно заредени атоми.

През 1852 г. английският химик Франкланд въвежда понятието **валентност** като свойство на атомите да се свързват и заместват в определени количествени отношения. *Valentia* е дума от латински произход и означава сила, която осъществява свързването на атомите. Характерът на тези сили, природата на валентността и на химичното свързване са обяснени след създаване на теорията за строежа на електронната обвивка на атома.

Първите теории за обяснение природата на химичната връзка, в които се използват представите за строежа на електронната обвивка на атомите, са предложени през 1916 г. *теории за образуване на йонна връзка* от Валтер Косел и на *ковалентна връзка* от Дж. Люис. И в двете теории се приема, че образуването на химична връзка е свързано с изменение на електронната структура на атомите, в резултат на което те придобиват по-стабилна електронна конфигурация на последния слой, подобна на тази на инертните газове.

Йонна връзка, според теорията на Косел, се образува при свързване на елементи с типичен метален и неметален характер в резултат на отдаване и приемане на електрони от атомите и образуване на йони, свързани с електростатични сили. Например образуването на **KCl** се изразява по следния начин:



Калиевият атом отдава електрон и се превръща в положително зареден йон (катион), а хлорният атом приема отдадения от калия електрон и се превръща в отрицателен йон (анион). Двата йона имат по 8 електрона в последния слой подобно на благородния газ аргон (**Ar**).

Ковалентна връзка, според теорията на Люис, се образува при свързване на еднакви атоми или атоми с близка електроотрицателност в резултат на образуване на една или повече общи електронни двойки между свързващите се атоми. Например образуването на хлорната, азотната и хлороводородната молекула се изразява по следния начин:



Формулите, в които са означени общите електронни двойки, се наричат **люисови формули**.

В резултат на образуване на общи електронни двойки атомите придобиват по-стабилна електронна конфигурация на последния слой, подобна на благородните газове (октетно правило), енергията на системата намалява и атомите се свързват с химични връзки.

Теорията на Люис обяснява свързването на атомите само качествено. Освен това съществуват голям брой молекули, при които „октетното правило“ не се спазва.

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

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

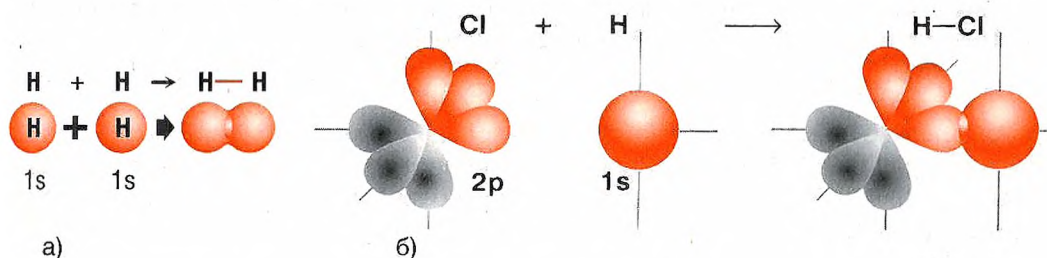


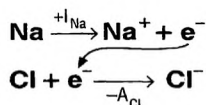
Схема на образуване на: а) водородна молекула при частично припокриване на $1s$ - и $1s$ -атомните орбитали на двата водородни атома; б) молекулата на хлороводорода при припокриване на $1s$ - и $2p$ -орбиталите на водорода и хлора

В зависимост от преразпределението на електронната плътност при формиране на химичните връзки са възможни два гранични случая: образуване на **йонна** и образуване на **ковалентна** връзка. Това деление на химичните връзки на йонни и ковалентни в известен смисъл е условно и зависи от степента на полярност на връзките.

Тема 3. ЙОННА ВРЪЗКА

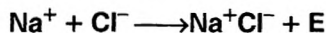
3.1. ОБРАЗУВАНЕ НА ЙОННА ВРЪЗКА

Йонна връзка се образува при свързване на атоми на химични елементи с голяма разлика в електроотрицателността им (ΔX). Това условие е изпълнено при образуване на химична връзка между типични метали (**Li, Na, K, Rb, Ca** и др.), които имат ниска йонизационна енергия (**I**), и типични неметали (**F, O, N, S** и др.), имащи голямо електронно сродство (**A**). Образуването на йонна връзка се разглежда като процес на отдаване и приемане на електрони от атомите и формиране на положителни и отрицателни йони. Например образуването на **NaCl** се изразява по следния начин:



В първото уравнение I_{Na} е йонизационната енергия на натрия. Тя е необходима за откъсване на електрон от натриевия атом и превръщането му в натриев положителен йон (катион). A_{Cl} е електронното сродство на хлора и определя енергията, която се отделя при приемане на електрон от хлорния атом за образуване на хлориден анион.

Образуваните натриеви катиони (Na^+) и хлоридни аниони (Cl^-) се привличат електростатично и формират **NaCl**, като се отделя енергия (**E**):



За отделяне на електрон от натрия и превръщането му в Na^+ е необходима енергия, равна на $I_{\text{Na}} = 495 \text{ kJ/mol}$. Спонтанното приемане на електрон от хлора и образуване на Cl^- е свързано с отделяне на енергия, равна на електронното му сродство $A_{\text{Cl}} = 348,7 \text{ kJ/mol}$. Разликата между I_{Na} и A_{Cl} е равна на:

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

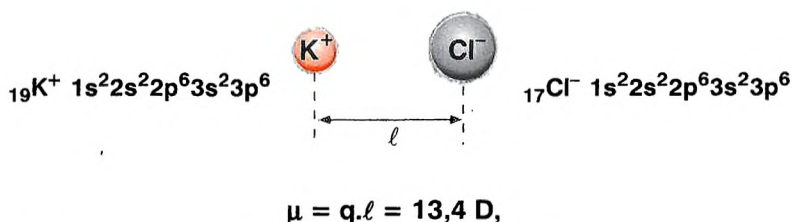
При електростатичното взаимодействие на натриевите катиони и хлоридните аниони се отделя енергия, равна на **E = 499 kJ/mol**. Тази енергия на електростатично взаимодействие между йоните е по-голяма от недостигащата енергия от **146,3 kJ/mol** и затова процесът на образуване на **NaCl** е свързан с отделяне на енергия (екзотермичен процес).

Електростатичното взаимодействие между йоните, което влияе върху енергетичния баланс при образуване на йонна връзка, се нарича **кулонова стабилизация**.

При образуване на йонна връзка валентните електрони на атома с по-малка електроотрицателност са преминали „почти изцяло“ при атома, имащ по-голяма електроотрицателност. Защо „почти изцяло“, а не „напълно“? Причината да се използва изразът „почти изцяло“ е, че всяка йонна връзка има известна част ковалентен характер, т. е. вероятността за намиране на валентните електрони в областта на ядрото на атома с по-малката електроотрицателност е малка, но не е равна на нула.



Например известно е, че връзката в **KCl** е йонна. Ако електронът от **4s**-орбиталата на калиевия атом (${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$) е преминал „изцяло“ при хлорния атом (${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), то изчисленият диполен момент (μ) на системата от калиев (K^+) и хлориден (Cl^-) йон е равен на:



където q е абсолютният заряд на йоните, а ℓ – разстоянието между атомните ядра, в случая равно на 0,279 nm. Единицата за измерване на диполен момент е дебай, означава се с **D** и в абсолютни единици е равна на: $1 \text{ D} = 3,334 \cdot 10^{-30}$ кулон.метър.

Опитно определената стойност на диполния момент на системата от калиев катион и хлориден анион, намиращи се на разстояние 0,279 nm, е **10,5 D**. Тази стойност е по-малка от теоретично изчислената:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{теор.}} - \mu_{\text{опит}} = 13,4 - 10,5 = 2,9 \text{ D}$$

Тази разлика показва, че дори и при **KCl** връзката има известна част ковалентен характер.

Тогава, кога една връзка се определя като йонна? Една връзка се приема за йонна, когато нейната **степен на йонен характер** е над 50%. Степента на йонност (δ) може да се определи като отношение между опитно определената стойност на диполния момент ($\mu_{\text{опит}}$) и теоретично изчислената ($\mu_{\text{теор}}$) при предположение, че връзката е 100% йонна.

$$\delta = \frac{\mu_{\text{опит}}}{\mu_{\text{теор.}}}$$



Например степента на йонност на **KCl** е равна на:

$$\delta = \frac{10,5 \text{ D}}{13,4 \text{ D}} = 0,78 \text{ (или 78\%)}$$

По-често за характеризиране на химичните връзки като ковалентни (неполярни или полярни) или йонни се използва разликата в 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 (A-B)**.

В табл. 3.1 са дадени разликите в електроотрицателността (ΔX), процентът на йонния и на ковалентния характер на връзките при различни стойности на ΔX :

Табл. 3.1. ХАРАКТЕР НА ВРЪЗКИТЕ

$\Delta X = X_A - X_B $	0,00	0,65	0,94	1,19	1,43	1,67	1,19	2,19	2,54	3,03
% йонен характер	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
% ковалентен характер	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%

Счита се, че ако $\Delta X > 1,67$, химичната връзка има предимно йонен характер, а под тази стойност – ковалентно полярен при $\Delta X \neq 0$ или неполярен при $\Delta X = 0$ (вж. табл. 3.1). Това правило в много случаи се спазва, но се срещат и изключения.



Например $\Delta X_{H-F} = X_H - X_F = 4,0 - 2,1 = 1,9$ и съгласно това правило връзката между водорода и флуора в **HF** би следвало да е йонна. Връзката между водорода и флуора в молекулите на флуороводорода обаче е ковалентна полярна.

Видът на химичните връзки (ковалентни или йонни) зависи и от броя на валентните електрони, с които даден атом участва при образуване на връзките.



Например химичният елемент хром (**Cr**) образува с кислорода три оксида – хромен оксид (**CrO**), дихромен триоксид (**Cr₂O₃**) и хромен триоксид (**CrO₃**). Химичните връзки между хрома и кислорода в тези три оксида имат различен характер. В **CrO** химичните връзки са йонни, в **Cr₂O₃** имат междинен характер, а в **CrO₃** те са ковалентно полярни. При увеличаване на броя на валентните електрони, с които хромът участва, йонният характер на химичните връзки намалява, тъй като отдаването на повече електрони (4 или повече) и образуване на високочарядни положителни йони е енергетично неизгодно. Припомнете си как се променя йонизационната енергия при последователно отдаване на електрони от атома!

3.2.

СИЛИ И ПОТЕНЦИАЛНА ЕНЕРГИЯ МЕЖДУ ЙОНИТЕ

Между два разноименно заредени йона действат **сили на привличане**, които се определят от техните заряди. Големината на тези сили, съгласно закона на Кулон, е равна на:

$$F_{\text{привл.}} = \frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{r^2} = \frac{Z_1 Z_2 \cdot e^2}{r^2},$$

където Z_1 и Z_2 са относителните заряди на йоните, e – елементарният електричен заряд, равен на $1,6 \cdot 10^{-19}$ кулона (или $4,8 \cdot 10^{-10}$ електростатични единици), а r е разстоянието между йоните.

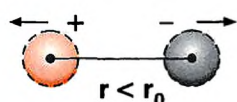
Ако за простота се приеме, че йоните са еднорядни $Z_1 = Z_2 = 1$, какъвто е случаят при NaCl , KF , LiI и др., големината на кулоновата сила на привличане е равна на:

$$F_{\text{привл.}} = \frac{e^2}{r^2}$$

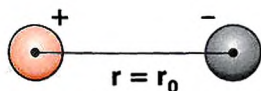
Освен сили на привличане между йоните действат и **сили на отблъскване** ($F_{\text{отбл.}}$). Те се дължат на взаимодействието между електронните обвивки на йоните. Големината на тези сили се определя по формулата:

$$F_{\text{отбл.}} = \frac{nB}{r^{n+1}},$$

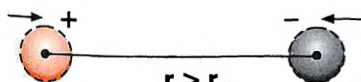
където B е константа, а n е число, стойността на което зависи от природата на



$$F_{\text{пр.}} < F_{\text{от.}}$$



$$F_{\text{пр.}} = F_{\text{от.}}$$



$$F_{\text{пр.}} > F_{\text{от.}}$$

йоните, например за Li^+ $n = 5$, за Na^+ , Mg^{2+} и Al^{3+} $n = 7$, за K^+ , Ca^{2+} $n = 9$ и т. н. Тъй като силите на отблъскване зависят обратно пропорционално от r^{n+1} ($n = 5, 7, 9 \dots$), то тези сили много бързо намаляват при увеличаване на разстоянието (r) между йоните.

Когато големините на силите на привличане и отблъскване между йоните са равни, разстоянието r се нарича **равновесно разстояние** и се означава с r_0 . Йоните трептят около равновесното състояние, като при $r > r_0$ преобладават силите на привличане, а при $r < r_0$ преобладават силите на отблъскване (фиг. 3.1).

Фиг. 3.1. Трепеливо движение на йони около равновесното разстояние. При $r < r_0$ $F_{\text{пр.}} < F_{\text{отбл.}}$ и йоните се раздалечават, обратно при $r > r_0$ $F_{\text{пр.}} > F_{\text{отбл.}}$ и йоните се сближават. С (+) и (-) са означени зарядите на йоните.

Потенциалната енергия на привличане ($U_{\text{пр.}}$) между два еднорядни йона е равна на:

$$U_{\text{пр.}} = -\frac{e^2}{r},$$

енергията на отблъскване е равна на:

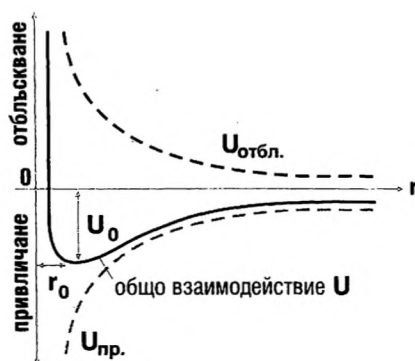
$$U_{\text{от.}} = \frac{B}{r^n},$$

където n има съответните стойности както във формулата за силите на отблъскване.

Общата потенциална енергия за два еднорядни йона с противоположен заряд е равна на:

$$U = U_{\text{пр.}} + U_{\text{от.}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

На фиг. 3.2 е показана графиката на изменението на $U_{\text{пр.}}$, $U_{\text{отбл.}}$ и U в зависимост от разстоянието между йоните (r).



Фиг. 3.2. Графика на изменението на $U_{\text{пр.}}$, $U_{\text{отбл.}}$ и U в зависимост от разстоянието r . При $r = r_0$ системата от йони с разноименен заряд има минимум енергия (U_0).

От фиг. 3.2 следва, че енергията на отблъскване, която е пропорционална на $(1/r^n)$ ($n > 2$) много по-бързо намалява при увеличаване на разстоянието между йоните, в сравнение с енергията на привличане, която зависи от $(1/r)$. **Резултатната потенциална енергия (U)** има ясно изразен минимум (U_0) при $r = r_0$, съответстващ на равновесното разстояние между йоните. Това състояние с енергия, равна на U_0 , е най-стабилното състояние на системата от йони с различни заряди.

3.3. СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВАТА С ЙОННА ВРЪЗКА

Веществата с йонна връзка при обикновени условия са твърди и образуват йонна кристална решетка. На фиг. 3.3 е представена йонната кристална решетка на **NaCl**. Формирането на йонна кристална решетка е типично за веществата с йонна връзка. Йонната връзка, за разлика от ковалентните връзки, има две характерни особености:

1. **Тя не е пространствено насочена**, тъй като около всеки йон се създава симетрично електростатично поле, еднакво във всички посоки. От фиг. 3.3 се вижда, че всеки йон взаимодейства с всички свои съседи, в резултат на което се формира йонна кристална решетка.

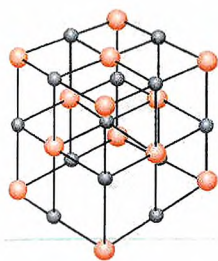
2. **Йонната връзка няма свойството да се насища.**



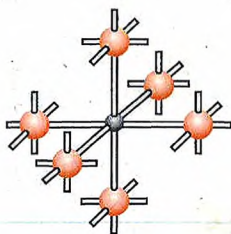
Например кристалите от **NaCl** имат кубична кристална решетка, в която всеки натриев катион (Na^+) е обкръжен от шест съседни хлоридни аниони (Cl^-) и обратно – около всеки хлориден йон са разположени 6 натриеви катиони (фиг. 3.3).

Броят на йоните с противоположен заряд, които обкръжават даден йон, се нарича *координационно число*. Координационното число на натриевите и хлоридните йони в кристал от **NaCl** е шест. В кристала на **CsCl** координационното число на цезиевите (Cs^+) и хлоридните йони е осем (фиг. 3.4).

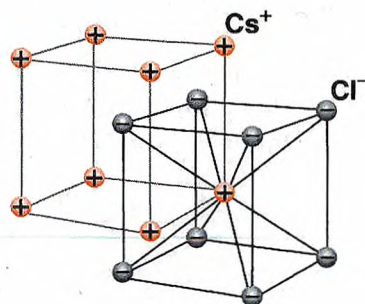
Координационното число на йоните в даден кристал зависи от заряда и размера на йоните. Оптимално е това разположение на йоните в кристалната решетка, при което възможно по-голям брой йони с противоположни заряди са съседи на даден йон, като едновременно с това йоните с еднакъв заряд са на възможно по-



● натриев катион (Na^+)



● хлориден анион (Cl^-)



Фиг. 3.4. Елементарна кристална клетка на **CsCl** с координационно число 8.

Фиг. 3.3. Йонна кристална решетка на **NaCl**. Всеки от натриевите йони се намира в обкръжение на шест хлоридни аниона и всеки Cl^- е обкръжен от шест Na^+ , т. е. координационното число на йоните е 6.

голямо разстояние един от друг. Това е причината около цезиевия катион, който има по-голям йонен радиус от натриевия катион, в кристала на **CsCl** да се разположат 8 хлоридни аниони, а в **NaCl** координационното число на натриевия катион да е шест.

Координационното число на йоните в даден йонен кристал се определя от отношението между йонните радиуси на катиона и аниона ($r_{\text{кат.}}/r_{\text{ан.}}$).

Когато това отношение е в интервала от 0,15 до 0,22, координационното число е 3, ако то е в интервала 0,22–0,41, координационното число е 4, при интервал 0,41–0,73 координационното число е 6, при интервал 0,73–1 е 8 и при отношение между йонните радиуси 1 е 12.

Отношението ($r_{\text{кат.}}/r_{\text{ан.}}$), съответно координационното число на катиона и аниона в даден йонен кристал може да се изчисли от данните за йонните радиуси, дадени в табл. 3.2.

Табл. 3.2. ЙОННИ РАДИУСИ НА НЯКОИ ЙОНИ В nm

йон	r (nm)	йон	r (nm)	йон	r (nm)	йон	r (nm)
Li ⁺	0,068	Be ²⁺	0,031	Al ³⁺	0,050	F ⁻	0,136
Na ⁺	0,095	Mg ²⁺	0,065	Fe ³⁺	0,064	Cl ⁻	0,181
K ⁺	0,133	Ca ²⁺	0,099	Co ²⁺	0,074	Br ⁻	0,196
Rb ⁺	0,148	Sr ²⁺	0,113	Zn ²⁺	0,074	I ⁻	0,216
Cs ⁺	0,169	Ba ²⁺	0,135	Cd ²⁺	0,097	O ²⁻	0,140
Ag ⁺	0,126	Ra ²⁺	0,140	Hg ²⁺	0,110	S ²⁻	0,184

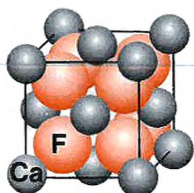


Например координационното число на **Na⁺** и **Cl⁻** в **NaCl** е 6, тъй като стойността на $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,095 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,525$ е в интервала 0,41–0,73. Координационното число на **Cs⁺**

и **Cl⁻** в **CsCl** е 8, защото $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,169 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,934$ е в интервала 0,73–1. За **CaF₂** отно-

шението $\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{0,099 \text{ nm}}{0,136 \text{ nm}} = 0,73$ съответства на координационно число 8. Следова-

телно в кристал от **CaF₂** всеки калциев катион се намира в обкръжение на осем **F⁻**, а всеки флуориден анион – в обкръжение на четири калциеви катиона, тъй като зарядът на калциевия катион е +2 (фиг. 3.5).



Фиг. 3.5. Схема на калциев флуорид (**CaF₂**)

В йонните кристали понятието молекула като структурно обособена единица няма смисъл. Химичните формули на йонните вещества показват най-простото отношение между йоните в кристала. Формулата **CaF₂** показва, че в йонния кристал отношението между калциевите и флуоридните йони е **n:2n** или **1:2**.

6. Какво показва координационното число на катиона и аниона в йонната кристална решетка?

7. Равновесното разстояние между Na^+ и Br^- в NaBr е 0,264 nm. Изразете с неравенства връзката между силите на привличане и отблъскване, когато разстоянието между йоните е:

- а) 0,295 nm; б) 0,242 nm; в) 0,264 nm; г) 0,271 nm.

8. Координационното число на катиона и аниона в ZnS е 4. Определете колко най-близки съседни аниони има Zn^{2+} в кристалната решетка на ZnS .

● Константата B във формулата за $F_{\text{отбл.}}$ се определя лесно от условието за равенство на силите $F_{\text{пр.}} = F_{\text{отбл.}}$ при $r = r_0$.

$$F_{\text{привл.}} = \frac{e^2}{r_0^2}, \quad F_{\text{отбл.}} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}, \quad \text{откъдето} \quad \frac{e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}.$$

От последното уравнение за B се получава:

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

Като се замести с получения израз за B във формулата за $U_{\text{отбл.}}$ при $r = r_0$ се получава:

$$U_{\text{отбл.}} = \frac{B}{r_0^n} = \frac{e^2}{r_0} \cdot \frac{1}{n}$$

За общата потенциална енергия U_0 при $r = r_0$ се получава:

$$U_0 = U_{\text{привл.}} + U_{\text{отбл.}} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{r_0} \cdot \frac{1}{n} \quad \text{или} \quad U_0 = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Енергия на кристалната решетка на йонен кристал. Изразът за U_0 се отнася за два еднозарядни йона с различен заряд.

Енергията на един мол йонен кристал при разстояние между йоните $r = r_0$ се нарича *енергия на кристалната решетка*.

За да се изчисли тази енергия, е необходимо изразът за U_0 да се умножи с:

- а) числото на Авогадро ($N = 6,662 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
б) относителните заряди на йоните Z_1 и Z_2 ;
в) една константа A , наречена *константа на Маделуг*.

$$U = -N \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot A \cdot \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константата на Маделуг зависи от типа на кристалната решетка. Например за: CsCl – $A = 1,76267$; NaCl – $A = 1,74756$, CaF_2 – $A = 5,03878$ и т. н.

Тема 4. КОВАЛЕНТНА ВРЪЗКА

4.1. ТЕОРИЯ НА ВАЛЕНТНИТЕ ВРЪЗКИ

Първата теория за ковалентната връзка е предложена от Люис (1916). Тази теория вече сте изучавали в VIII и IX клас и знаете, че ковалентна връзка се образува при свързването на:

а) *Еднакви атоми* (A_n), за които разликата в електроотрицателността е равна на нула ($\Delta X = 0$). В този случай връзката е **ковалентна неполярна**.



Например връзките между атомите в молекулите на H_2 , F_2 , Cl_2 , N_2 , P_4 , S_8 и др. са ковалентни неполярни.

б) *Различни атоми* (A_mB_n), които имат малка разлика в електроотрицателността си. Съгласно правилото, разгледано в темата „Ионна връзка“, тази разлика трябва да е по-малка от $\Delta X = |X_A - X_B| < 1,67$.

Ковалентните връзки, образувани между различни атоми, но с неголяма разлика в електроотрицателността си, са **ковалентни полярни връзки**.



Например с ковалентни връзки са свързани атомите в молекулите на повечето органични вещества (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3OH , $HCHO$, CH_3-NH_2 , глюкозата ($C_6H_{12}O_6$), захарозата ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и др.), както и в молекулите на голям брой неорганични съединения H_2O , NH_3 , SO_2 , PCl_3 и др.

Съгласно квантовохимичните представи ковалентна връзка се образува в резултат на частично припокриване на атомните орбитали на свързващите се атоми (вж. схемата на стр. 33.).

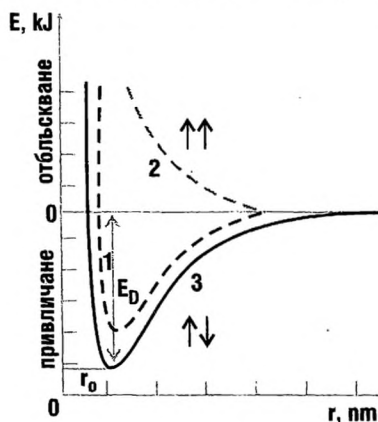
Първата количествена теория за ковалентната връзка, разработена въз основа на квантовохимичните представи, е предложена от Хайтлер и Лондон през 1927 г. Те по същество формулират основните принципи на **теорията на валентните връзки**, въз основа на която е развит количествен метод за теоретично изследване на ковалентната връзка, известен като **метод на валентните връзки**.

Основните положения на теорията (метода) на валентните връзки са дадени от Хайтлер и Лондон върху примера с най-простата молекула – водородната (H_2), която се състои от две атомни ядра и два електрона.

На разстояние, при което двата водородни атома не си взаимодействат, всеки атом има по един електрон в $1s$ -орбитала. При *сближаване на водородните атоми в резултат на припокриване на $1s$ - и $1s$ -атомните им орбитали между тях възниква взаимодействие, което зависи от спиновете на двата електрона*. Електроните в двата водородни атома могат да имат еднакви (паралелни) или различни (антипаралелни) спинове.

Резултатите за енергията, която се получава за системата от два водородни атома, са коренно различни в зависимост от това какви са спиновете (антипаралелни или паралелни) на двата електрона.

На фиг. 4.1 е показано изчисленото изменение на енергията на системата от два водородни атома в зависимост от разстоянието между тях, когато двата електрона са с антипаралелни спинове (крива 1) или с паралелни спинове (крива 2). С пълтна линия (крива 3) е показана опитно определената зависимост между енергията и разстоянието за водородната молекула.



Фиг. 4.1. Зависимост между енергията и разстоянието между два водородни атома. Изчислена зависимост с антипаралелни (1) и паралелни (2) спинове на двата електрона. Опитно определена зависимост (3).

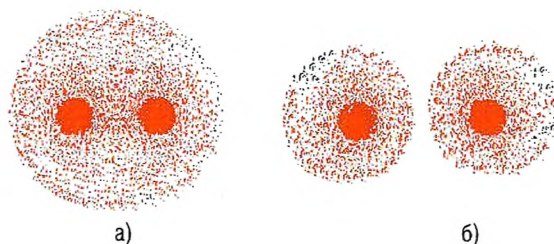
От фиг. 4.1 се вижда, че при паралелни спинове между двата водородни атома действат сили на отблъскване (крива 2), които нарастват при намаляване на разстоянието (r) между двете атомни ядра. При антипаралелни спинове (крива 1) енергията на системата достига минимум, на което съответства най-стабилното състояние на молекулата. Изчисленото разстояние r_0 е 0,087 nm и е доста близко до опитната стойност 0,074 nm. Разстоянието между атомните ядра, на което съответства минимум енергия на водородната молекула (E_0), се нарича равновесно разстояние (r_0).

Изчислената енергия за образуване на връзката, респ. за дисоциация на водородната молекула E_0 , която съответства на минимума на енергията (крива 1), е 398,5 kJ/mol, а опитно определената е 432 kJ/mol.

От приведените резултати за изчисленияте и опитно определените величини се вижда, че методът на валентните връзки е количествен. Той позволява да се изчисляват енергетични и структурни параметри на молекулите.

От условието, че за да се образува ковалентна връзка е необходимо двата електрона да са с антипаралелни спинове, не трябва да се асоциира само с енергията на магнитното взаимодействие между електроните, която е значително по-ниска от енергията на химичната връзка.

Припокриването на атомните орбитали, довеждащо до образуване на ковалентна връзка между атомите, е свързано с изменение на електронната плътност. Разпределението на електронната плътност в молекулите е различно от тази на несвързаните атоми. На фиг. 4.2 е показано разпределението на електронната плътност във водородната молекула при антипаралелни (а) и паралелни (б) спинове на двата електрона.



Фиг. 4.2. Разпределение на електронната плътност в пространството около атомните ядра на два водородни атома при антипаралелни спинове (а) и при паралелни спинове (б).

От фиг. 4.2. се вижда, че при антипаралелни спинове електронната плътност в пространството между двете атомни ядра е значителна. Повишената електронна плътност между ядрата е причина за появата на *ефективен отрицателен заряд* между положително заредените ядра, до сближаването им на разстояние 0,074 nm и до формиране на химична връзка, свързваща водородните атоми в молекула. При паралелни спинове на електроните (фиг. 4.2б) електронната плътност е най-малка в пространството между двете ядра, привличане между атомите и образуване на молекула не е възможно.

Методът на валентните връзки обяснява две съществени особености на ковалентната връзка – **свойството ѝ да се насища** и възможността за образуване на ковалентна връзка само чрез електрони с антипаралелни спинове. Тъй като ковалентната връзка се формира чрез обща електронна двойка, следва че, броят на връзките, които даден атом образува, е ограничен и се определя от броя на несдвоените му електрони.

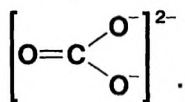


Сравнете свойствата на йонната и ковалентната връзка и обяснете защо втората има свойството да се насища, а първата не притежава това свойство.

Друга характерна особеност на ковалентната връзка, която също я отличава от йонната, е нейната **насоченост**. Тази особеност на ковалентните връзки ще разгледаме по-късно.

Развитието на метода на валентните връзки е свързано с въвеждането на представите за *резонансни* структури и за формиране на химична връзка чрез по-малък или по-голям брой валентни електрони (едноелектронна и триелектронна връзка).

В рамките на теорията на Люис, както и в първоначалните варианти на метода на валентните връзки, химична връзка се формира в резултат на образуване на обща електронна двойка, локализирана в пространството между атомните ядра на свързаните атоми. Прилагането на това допускане към карбонатния анион (CO_3^{2-}) довежда до представата, че трите кислородни атома в него не са равностойни:



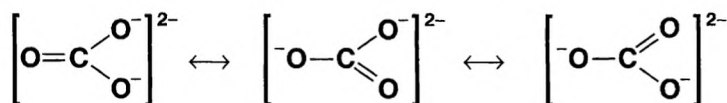
От тази структура на CO_3^{2-} следва, че дължината на една от въглерод-кислородните връзки е различна от останалите две и кислородните атоми не са равностойни.

Опитът показва, че трите кислородни атоми в CO_3^{2-} са равностойни и дължините на всички въглерод-кислородни връзки са еднакви.

С развитието на теорията на валентните връзки това противоречие между теория и опит се преодолява чрез въвеждането на понятието **резонансни структури**.

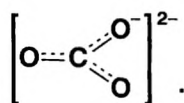


Например карбонатният анион се представя с три резонансни структури:



Резонансните структури на дадена молекула или йон трябва да са структурно подобни и да са близки по енергия.

От тези три резонансни структури може да се допусне още една структура с **делокализация на електронната двойка**, осъществяваща π -връзката от двойната връзка. Това означава, че тази електронна двойка се движи около четири ядра и вероятността за нейното откриване е различна от нула в областта на тези ядра:



Делокализацията на валентните електрони във формулите се означава с прекъснатата линия. Тази структура не следва от основните положения на метода на валентните връзки, който разглежда структури с локализирани валентни електрони и връзки.



Напишете възможните резонансни структури на нитратния (NO_3^-) и на фосфатния (PO_4^{3-}) анион.

Теорията на валентните връзки има някои недостатъци. За да обясни съществуването на частицата H_2^+ и парамагнетизма на O_2 , прибегва се до някои допускания, които не са в съответствие с основните ѝ положения.

Опитното доказване на молекулния йон на водорода H_2^+ води до въвеждането на понятието **едноелектронна връзка**. В този йон връзката се осъществява само от един електрон, който се движи в областта и на двете атомни ядра.

От теорията на Люис и метода на валентните връзки следва, че в кислородната молекула (O_2) връзката между кислородните атоми се осъществява от две общи електронни двойки ($:\text{O}::\text{O}:$). От тази структура става ясно, че O_2 трябва да е **диамагнитен**, тъй като в молекулата му няма несдвоени (единични) електрони. Опитът показва, че O_2 е **парамагнитен**, т. е. в неговата молекула има несдвоени (единични) електрони. Методът на валентните връзки обяснява парамагнетизма на кислородната молекула с формиране на **триелектронна връзка** между кислородните атоми ($:\text{O}:::\text{O}:$). От физиката знаете какви свойства имат диамагнитните и парамагнитните вещества.

Началният етап на развитие на теорията на валентните връзки съвпада с представите на Люис за локализирани валентни електрони при формиране на химична връзка. С развитие на теорията на валентните връзки все повече стават различията между двете теории. Валентните връзки могат да са локализирани или делокализирани и да се осъществяват от един, два или три електрона и т. н.

Много от допусканията в рамките на метода на валентните връзки са естествено следствие от основните положения на **метода на молекулните орбитали**, с който ще се запознаете по-късно.

4.2. ВАЛЕНТНИ СЪСТОЯНИЯ НА АТОМИТЕ

Методът на валентните връзки позволява да се определя валентността на химичните елементи въз основа на строежа на електронната обвивка на атомите. Валентността се свързва с броя на химичните връзки, които даден атом на химичен елемент може да образува с другите атоми. *В рамките на теорията на валентните връзки всяка химична връзка се разглежда като образувана от обща електронна двойка*, ето защо валентността на даден химичен елемент се определя от броя на електроните в електронната обвивка на атома, които участват в образуване на общи електронни двойки. Тези електрони се наричат *валентни* и орбиталите, които те заемат – *валентни орбитали*. При **s**- и **p**-елементите това се електроните от **s**- и **p**-орбиталите на последния (**n**) слой, а при **d**- или **f**-елементите и електрони от **d**- или **f**-орбиталите на предпоследен (**n-1**) или предпредпоследен слой (**n-2**), съответно електрони, заемащи (**n-1**)**d**- или (**n-2**)**f**-орбитали.

Тъй като обща електронна двойка между два атома в повечето случаи се формира от единичните им електрони, то броят на химичните връзки, които даден атом образува, респ. неговата валентност, зависят от броя на единичните му валентни електрони.

Ако се съпостави броят на единичните електрони в основното състояние на атомите от втория период на периодичната система, дадени в табл. 4.1, с тяхната валентност, се вижда, че при елементите литий, азот, кислород и флуор има съответствие между броя на единичните електрони и валентността, но при елементите берилий, бор и въглерод не се наблюдава такова съответствие. *Атомите на тези елементи образуват химична връзка не с основното, а с възбуденото си състояние, което се явява тяхно валентно състояние.*

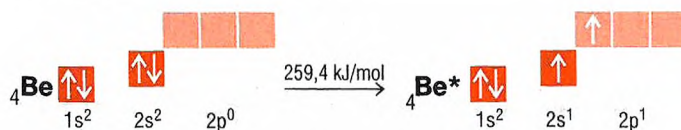
Табл. 4.1.

Елемент	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
Конфигурация на последния слой	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2p^1$	$2s^22p^2$	$2s^22p^3$	$2s^22p^4$	$2s^22p^5$	$2s^22p^6$
Брой на единичните електрони	1	0	1	2	3	2	1	0
Валентност	I	II	III	IV	III	II	I	–



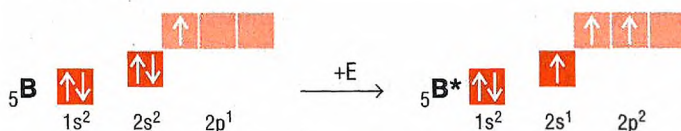
Например основното състояние на берилиевия атом е $1s^22s^2$. В това състояние атомът на берилия няма единични електрони и би следвало да е в нулево валентно състояние и химически неактивен. Опитът показва, че берилият образува две валентни връзки, например в BeCl_2 , BeBr_2 , BeI_2 и т. н. Това противоречие между теорията и опита се преодолява като се приеме, че атомите на някои елементи образуват химична връзка не с основното си състояние, а с *възбудено състояние*.

За преминаване на берилиевия атом от основно във възбудено състояние е необходима енергия, равна на 259,4 kJ.



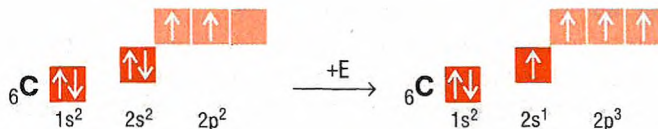
Възбудените състояния се означат със звездичка (*). Необходимата енергия за преминаване на берилиевите атоми от основно във възбудено състояние се получава в хода на взаимодействието при формиране на валентните връзки.

Електронната конфигурация на бора (вж. табл. 4.1) показва, че този елемент трябва да е едновалентен. При борните атоми също се реализира възбудено състояние, при което в съответствие с правилото на Хунд възбуденият електрон заема една от свободните 2p-орбитали.



Възбуденото състояние на атома на бора има три единични електрона. С него борът образува три химични връзки и е от трета валентност, която е типичната валентност за този химичен елемент.

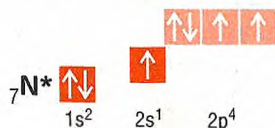
Въглеродът е от втора валентност в не възбудено състояние и от четвърта във възбудено:



Електронната конфигурация на азотния атом в основно състояние е:



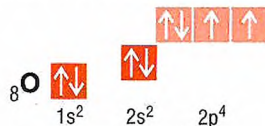
Възбуждането на азотните атоми с преход на електрон от състояние с главно квантово число $n = 2$ на ниво с $n = 3$ е енергетично неизгодно при химичните процеси, тъй като този преход изисква значително количество енергия. Затова трета валентност е характерна за този елемент, например при NH_3 , CH_3NH_2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



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

При амоняка (NH_3) и аминоканите ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ и т. н.) валентното състояние на азотния атом е ${}^7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$, а в молекулите на ароматните амини, напр. в аминобензена, той е във възбудено състояние – ${}^7\text{N } 1s^2 2s^1 2p^4$.

Електронната конфигурация на кислородния атом в основно състояние е:

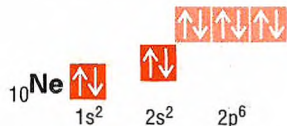


В своите съединения кислородът образува две химични връзки с единичните си електрони. Енергетично е неизгодно преход на електрон от ниво с $n = 2$ на ниво с $n = 3$, тъй като енергията, която се отделя при образуване на две химични връзки, е недостатъчна, за да се реализира такъв преход.

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



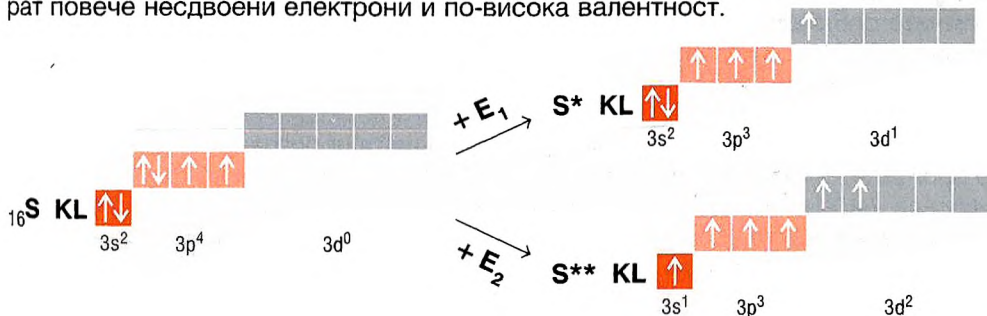
При неона всички орбитали на втория (**L**) слой са заети:



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

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

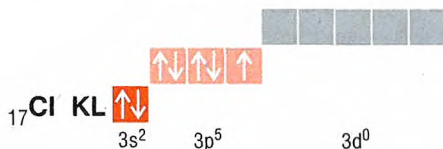
 Например известно е, че сярата проявява двувалентно състояние, както кислорода, в H_2S , Na_2S , $\text{CH}_3\text{-SH}$ и др., но освен това тя проявява и четвърто (в SO_2 , H_2SO_3 , SO_3 , H_2SO_4 и др.). Това се обяснява с възможността за преход на електрон от **3p**- или **3s**-орбитала на **3d**, при което се реализират повече несдвоени електрони и по-висока валентност.



Напълно заетите състояния на първия и втория слой са означени с **K** и **L**.



Като имате предвид електронната конфигурация на основното състояние на хлорния атом:



покажете какви възбудени валентни състояния са възможни, колко несдвоени електрона има всяко от тях и в каква валентност са хлорните атоми във всяко от тези състояния. Дайте примери за съединения на хлора, в които атомите му са в съответното валентно състояние.

За да се определи броят на валентните електрони и броят на валентните връзки, е необходимо да се познава много добре строежа на електронната обвивка на атомите. При определяне броя на валентните електрони и валентността на даден химичен елемент трябва да се познава електронната конфигурация не само на основното състояние на атома, но и възможността за разкъсване на готови електронни двойки в процеса на химичното взаимодействие и допълнително образуване на единични електрони в резултат на възбуждане на атомите.

4.3. ВИДОВЕ КОВАЛЕНТНИ ВРЪЗКИ СПОРЕД ПРИПОКРИВАНЕТО НА АТОМНИТЕ ОРБИТАЛИ

В темата „Строеж на атома“ се запознахте със строежа на електронната обвивка на атома и с понятията слой, подслой, орбитала, електронен облак, състояние и спин на електрона. В зависимост от своя вид атомните орбитали имат различна насоченост в пространството (фиг. 1.5). **s**-орбиталите имат сферична форма и са без пространствена насоченост, **p**-орбиталите представляват пространствени осморки, насочени са по трите оси на координатната система и се означават с **p_x**, **p_y** и **p_z**. По-сложна форма имат **d**-орбиталите. Орбиталата, означена с **d_{z²}**, има форма на ротационна осморка с пръстен в центъра и е насочена по оста **z**. Останалите **d**-атомни орбитали представляват две пространствени осморки, три от тях са насочени между осите на координатната система и се означават с **d_{xy}**, **d_{xz}**, **d_{yz}**, а четвъртата **d_{x²-y²}** е разположена по осите **x** и **y** (фиг. 1.5).

Атомните орбитали $\psi_{n, \ell, m}(x, y, z)$ са математични функции от координатите на електрона (**x**, **y**, **z**), които зависят параметрично от трите квантови числа **n**, **ℓ** и **m**. В различните части от пространството тези функции имат положителен или отрицателен знак (вж. фиг. 1.5).

Електронните облаци $|\psi_{n, \ell, m}(x, y, z)|^2$ имат същата пространствена насоченост както орбиталите, и форма, еднаква или приблизително еднаква на тази на атомната орбитала, на която съответстват. Атомните електронни облаци се означават със същите символи, както атомните орбитали. Електронните облаци във всички свои части имат положителен знак, тъй като разпределението на електронната плътност се отределя от ψ^2 .

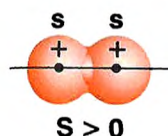
Необходими условия за образуване на химична връзка

Едно от условията за образуване на обща електронна двойка и формиране на химична връзка е свързано с припокриване на двете атомни орбитали, в които се намират валентните електрони с антипаралелни спинове.

Друго условие, за да се формира химична връзка, е да се осъществи *симетрично припокриване на атомните орбитали*, което означава, че двете орбитали се припокриват със своите едноименни по знак части.



Например **s**-орбиталите имат еднакъв знак във всички части на пространството и припокриването на **s**- и **s**-орбитала е винаги резултатно и довежда до формиране на химична връзка без определена насоченост (фиг. 4.3).

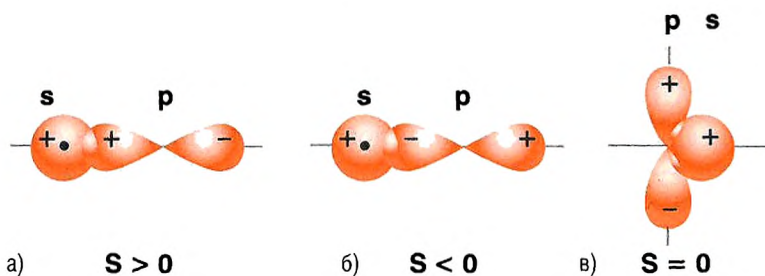


Фиг. 4.3. При припокриване на **s**- и **s**-орбитала винаги се формира химична връзка без пространствена насоченост.

Като количествена мярка за степента на частичното припокриване на орбиталите е въведена величина, която за простота се нарича **степен на припокриване на атомните орбитали** и се означава с **S** (по-точно интеграл на припокриване).

Химична връзка се образува само при **S > 0**, тъй като в този случай атомните орбитали се припокриват с части, които имат еднакъв знак, и електронната плътност между ядрата нараства (фиг. 4.3 и фиг. 4.4).

Ако атомните орбитали се припокриват с различни по знак части т. е. **S < 0**, електронната плътност между ядрата намалява и химична връзка не се формира (фиг. 4б). При припокриване на **s**- и **p**-орбитала, както е показано на фиг. 4в, също не се образува химична връзка, тъй като в този случай **S = 0**.



Образува се химична връзка

Не се образува химична връзка

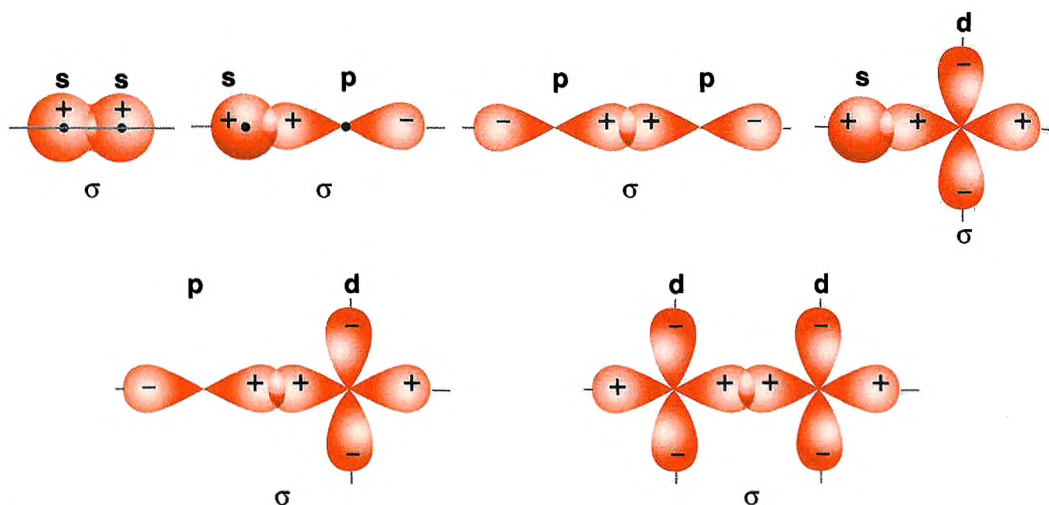
Фиг. 4.4. Припокриване на **s**- и **p**-орбитала, при които: а) **S > 0**; б) **S < 0** и в) **S = 0**

Химична връзка между два атома се формира, само ако са изпълнени двете основни условия – симетрично припокриване на атомните орбитали с единични електрони и образуване на обща електронна двойка.

Видове ковалентни връзки – σ -, π - и δ -връзки

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 са въведени по аналогия с означенията на атомните орбитали **s**, **p** и **d**.

Химична връзка, която се образува чрез припокриване на атомни орбитали по мислената линия, свързваща атомните ядра, се нарича σ -връзка. Нарастването на електронната плътност е между ядрата на атомите. На фиг. 4.5 е показано образуване на σ -връзка при припокриване между различен вид атомни орбитали.



Фиг. 4.5. Образуване на σ -връзка при припокриване на различен вид атомни орбитали

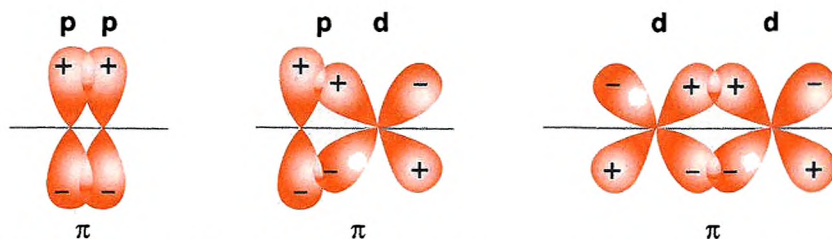
От фиг. 4.5 се вижда, че σ -връзка може да се образува при участие на **s**-, **p**-, **d**-орбитали, като оста на припокриването съвпада с оста, свързваща двете атомни ядра, и повишената електронна плътност е разположена между ядрата на атомите.

Най-често срещаните случаи са тези, при които σ -връзките са формирани при припокриване на **s**- и **s**-орбитала, **s**- и **p**-орбитала, **p**- и **p**-орбитала, както и при участие на **хибридни орбитали**, който случай ще разгледаме по-късно.



Например в молекулите на водорода (H_2), хлороводорода (HCl) и флуора (F_2) атомите са свързани със σ -връзка, образувана при припокриване съответно на **s**- и **s**-, **s**- и **p**- и **p**- и **p**-орбитала.

Пи (π) връзка се образува, когато припокриването на атомните орбитали е от двете страни на мислената линия, свързваща атомните ядра. Нарастването на електронната плътност е от двете страни на тази линия (фиг. 4.6).



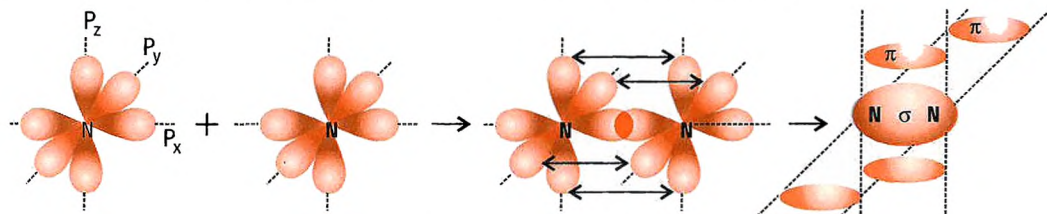
Фиг. 4.6. Образуване на пи (π) връзка при припокриване на p - и p -, p - и d - и d - и d -орбитала

Най-често срещаният случай е формиране на **π -връзка** при припокриването на p - и p -орбитала.

Когато между два атома има само една ковалентна връзка, тя винаги е сигма (σ). Ако между атомите се формират две или три химични връзки, едната е сигма (σ), а останалите – пи (π).

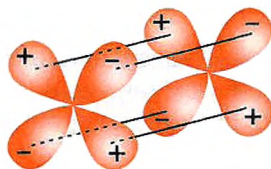


Например в азотната молекула (N_2) двата атома са свързани с тройна връзка, образувана в резултат на припокриване на трите $2p$ -орбитали ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) на двата атома, в които има по един единичен (несдвоен) електрон. Ако се разгледа пространственото припокриване на орбиталите при образуване на азотната молекула (фиг. 4.7), се вижда, 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 ос и образуваните връзки са π .



Фиг. 4.7. Схема, показваща образуването на азотната молекула

Делта (δ) връзка се образува при странично припокриване на четирите сектора на d - и d -орбитала. Осите на двете d -орбитали са разположени в две паралелни плоскости (фиг. 4.8).

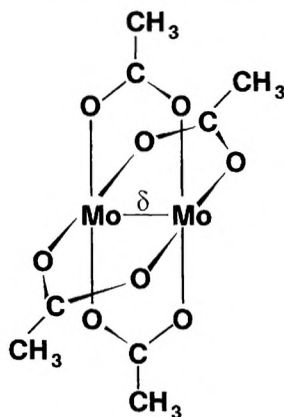


Фиг. 4.8. Образуване на делта (δ) връзка при странично припокриване на четирите сектора на d - и d -орбитала

Делта връзка е характерна за някои комплексни съединения, при които се образува връзка метал-метал ($M-M$ или $M^{n+}-M^{n+}$).



Например в комплексните съединения $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ и $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ двата метални йона са свързани с делта връзка (фиг. 4.9).



Фиг. 4.9. Структура на комплексното съединение $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. Двата молибденови йона са свързани с делта (δ) връзка.

С участие на s-орбитали се образуват само σ -връзки, p-орбиталите образуват σ - и π -връзки, а при участие на d-орбитали е възможно формиране на σ -, π - или δ -връзки.

4.4. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРЕН МЕХАНИЗЪМ ЗА ОБРАЗУВАНЕ НА КОВАЛЕНТНА ВРЪЗКА

Ковалентната връзка се образува, както вече знаете, чрез частично припокриване на полузаети (заети с един електрон) атомни орбитали на два атома.

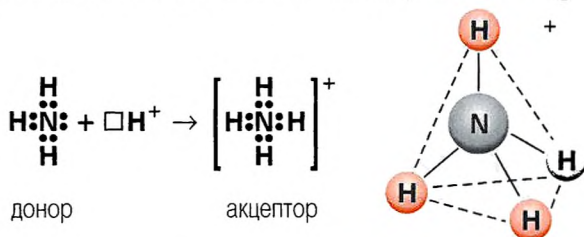
При донорно-акцепторния механизъм ковалентна връзка се образува чрез припокриване на заета орбитала от един атом (или йон), в която има неподелена валентна електронна двойка, със свободна атомна орбитала на друг атом (или йон).



Например при взаимодействие на амоняк със солна киселина се получава амониев хлорид:



Връзката между амоняка и водородния катион (H^+) се образува по донорно-акцепторния механизъм. Азотният атом в основно състояние има конфигурация $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. В молекулата на NH_3 той образува три ковалентни връзки с водородните атоми чрез припокриване на трите си $2p$ -орбитали с $1s$ -атомната орбитала на всеки водороден атом. Електронната двойка в $2s$ -атомната орбитала на азота е двукратно заета и е валентно неангажирана (не участва в образуване на ковалентна връзка в молекулата на NH_3). Водородният катион (H^+) има свободна $1s$ -атомна орбитала. Ковалентната връзка между NH_3 и H^+ се образува в резултат на свободната $1s$ -орбитала на H^+ с двукратно заетата и валентно неангажирана $2s$ -атомна орбитала на азотния атом от молекулата на NH_3 .



След образуване на новата N-H връзка всички връзки между азота и водорода в амониевия катион (NH_4^+) са неразличими. Те имат еднаква дължина и стабилност. Това се дължи на преразпределението на електронната плътност в NH_4^+ .

Образуваната по този механизъм ковалентна връзка обикновено се нарича *донорно-акцепторна*. По-правилно е да се говори за ковалентна връзка, образувана по донорно-акцепторния механизъм.

Атомът (или йонът), който участва с неподелена електронна двойка при формиране на ковалентна връзка, се нарича **донор**, а атомът (или йонът), който участва със свободна валентна орбитала – **акцептор**.

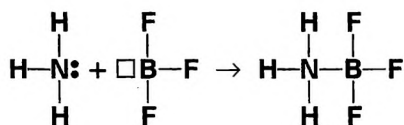
Донори са азотните и кислородните атоми от молекулите на амоняка ($:\text{NH}_3$) и водата (H_2O), както и някои отрицателни йони: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др.

Акцептори са най-често положителни йони: H^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} и др.

 Като имате предвид, че във воден разтвор киселините се дисоциират като отделят водороден (H^+) катион, който се свързва с водни молекули, образувайки H_3O^+ , обяснете как се образува хидроксониевият катион. Определете донора и акцептора.

Ковалентна връзка по донорно-акцепторния механизъм се образува и между неутрални молекули, когато едната молекула съдържа атом със свободна неподелена валентна електронна двойка, а другата – атом със свободна валентна орбитала.

 Например борният трифлуорид (BF_3) и амонякът се свързват в резултат на образуване на ковалентна връзка между борния атом от BF_3 , при който има свободна орбитала, и азота от молекулата на NH_3 , при който електронната двойка от $2s$ -атомната орбитала е валентно неангажирана:



Връзката между азота и бора (**N-B**) не е еднаква с останалите връзки (**N-H** и **B-F**) не поради това, че е образувана по донорно-акцепторния механизъм, а поради това, че тя е връзка между различни атоми.

С образуване на ковалентни връзки по донорно-акцепторния механизъм може да се обясни и свързването на комплексообразователя и лигандите при комплексните (координационните) съединения. Този случай ще разгледаме подробно при темата „Комплексни съединения“.



Припомнете си какъв е строежът и как се образува връзката в комплексния йон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, изразете с електронна формула неговия строеж и определете донора и акцептора.

Донорно-акцепторният механизъм увеличава възможността на атомите да образуват допълнителни ковалентни връзки. Това е възможно, само ако атомните орбитали са близки по енергия. Това условие позволява да се разшири определението за *валентни орбитали*.

Валентните орбитали са всички външни заети, частично заети или свободни орбитали с близка енергия. Електроните, които заемат валентните орбитали, се наричат *валентни електрони*.

Следователно за азотния атом валентни са не само единичните електрони в **2p**-орбиталите, но и електронната двойка от **2s**-орбиталата.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

Методът на валентните връзки е количествен теоретичен метод за изследване геометричния и електронния строеж на многоатомните частици (молекули, йони, радикали).

При взаимодействие между атомите техните заети с един електрон орбитали частично се припокриват. Между атомите възниква взаимодействие, което зависи от ориентацията на единичните им електрони. При различни спинове на електроните електронната плътност между атомните ядра нараства, потенциалната енергия има минимум и между атомите се образува химична връзка. При паралелни (еднакви) спинове електронната плътност между ядрата е нула и химична връзка не се образува.

Атомите образуват химични връзки с основното или с някое от възбудените си състояния. В хода на образуване на химичните връзки отделената енергия при някои атоми е достатъчна за преход на електрон от орбитала с по-ниска енергия към свободна орбитала с по-висока енергия. В резултат на този електронен преход се образуват допълнителни единични електрони и се повишава възможността на атома за образуване на повече химични връзки (нараства неговата валентност).

Според припокриването на атомните орбитали, когато степента на припокриване е по-голяма от нула $S > 0$, химичните връзки са сигма (σ), пи (π) и делта (δ).

Освен чрез единични електрони химични връзки се образуват и по донорно-акцепторния механизъм между атом (или йон), имащ свободна валентна електронна двойка (донор), и атом (или йон) със свободна валентна орбитала (акцептор).

КЛЮЧОВИ ДУМИ

метод на валентните връзки (ВВ), единични електрони, валентни орбитали, валентни електрони, формиране на ковалентни връзки според метода на ВВ, резонансни структури, валентни състояния на атомите, σ -връзка, π -връзка, δ -връзка, донорно-акцепторен механизъм, донор, акцептор

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Дефинирайте основните положения на метода на валентните връзки.
2. Опишете образуването на Li_2 , която съществува в парите на лития, чрез метода на валентните връзки. Използвайте аналогията с водородната молекула.
3. Напишете възможните резонансни структури на нитратния анион (NO_3^-).
4. Защо чрез основните положения на метода на валентните връзки не може да се обяснят парамагнитните свойства на кислородната молекула (O_2)?

5. Изразете електронната конфигурация на фосфора и анализирайте възможностите на атома му да премине във възбудено състояние. Определете броя на единичните електрони във възбуденото състояние на фосфорния атом. Обяснете разликата му с атома на азота!

6. Защо флуорът е едновалентен? Възможно ли е неговият атом да има валентни състояния, подобни на тези при хлора? Обосновайте отговора си!

7. Определете вида на връзките (σ , π , δ) в молекулите на PH_3 , SO_2 , PCl_3 , SiH_4 .

8. В молекулите на кои съединения връзките са полярни или неполярни – SO_2 , Br_2 , CCl_4 , NO , P_4 , BeCl_2 , S_8 . Обяснете защо!

● Важна характеристика на молекулите е величината **диполен момент** ($\vec{\mu}$).

Диполният момент е векторна величина с големина $\mu = q \cdot \ell$, където ℓ е разстоянието между „центровете“ на положителните и отрицателните заряди, а q е големината на заряда. Приблизително диполният момент е векторна сума от диполните моменти на отделните химични връзки в молекулата.

Молекулите, на които всички връзки са неполярни, са **неполярни молекули** ($\vec{\mu} = 0$). Например H_2 , N_2 , O_2 , F_2 и др. Двухатомните молекули с полярни връзки са **полярни молекули** (диполи). Например такива са HCl , HBr , HF , CO и др. Полиатомните молекули с ковалентно-полярни връзки са полярни (диполни) или неполярни в зависимост от геометрията си. В молекулите на H_2O и CO_2 връзките са полярни, но водната молекула е дипол, а тази на CO_2 е неполярна. Молекулата на водата е нелинейна и векторната сума на двете $\text{H}-\text{O}$ -връзки не е равна на нула ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \neq 0$). Молекулата на CO_2 е линейна и векторната сума от диполните моменти на двете $\text{C}=\text{O}$ връзки е равна на нула ($\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0$), затова неговите молекули са неполярни.

Първоначално за посока на диполния момент е избрана посоката от плюс към минус ($q^+ \rightarrow q^-$). Това съвпада с посоката на изтегляне на електронната плътност към по-електроотрицателния атом в молекулите от типа **AB**. За съответствие с някои основни приемания в електродинамиката **IUPAC** препоръчва обратна посока на диполния момент – от минус към плюс ($q^+ \leftarrow q^-$). Съществено е, че по абсолютна стойност диполният момент на дадена молекула е един и същ, независимо от избраната посока на вектора $\vec{\mu}$.

Тема 5. ПРОСТРАНСТВЕНА СТРУКТУРА НА МНОГОАТОМНИ ЧАСТИЦИ – МОЛЕКУЛИ И ЙОНИ

Пространствената структура на многоатомните частици (молекули и йони) зависи от редица фактори: от състава (брой и видове атоми, които ги изграждат), от вида на химичните връзки, които се образуват, от последователността на свързване и подреждане на атомите в многоатомните частици, от взаимното влияние между атомите и атомните групи и др.

Строежът на молекулите и йоните се определя чрез различни физични (инструментални) методи или теоретично, като се използват основните теоретични представи за формиране на химичните връзки и за строежа на молекулите и йоните. Само вторият подход за определяне на пространствената структура на многоатомни частици ще бъде разгледан.

5.1.

ПРОСТРАНСТВЕНА НАСОЧЕНОСТ НА ХИМИЧНИТЕ ВРЪЗКИ. ХИБРИДИЗАЦИЯ НА АТОМНИТЕ ОРБИТАЛИ

Един от факторите, от които зависи пространствената структура на многоатомните частици, е видът на химичните връзки, йонна или ковалентна, които се образуват в резултат на взаимодействието между атомите.

Пространствената насоченост е важна характеристика, по която се различават йонната и ковалентната връзка.

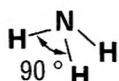
Йонните връзки нямат пространствена насоченост, тъй като всеки йон създава симетрично поле с еднакъв интензитет във всички посоки.

Ковалентните връзки се характеризират с пространствена насоченост, която се определя от посоката на максималното припокриване на атомните орбитали на свързващите се атоми.

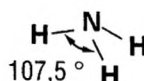
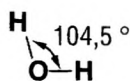
За да се определи пространствената насоченост на ковалентните връзки, е необходимо да се познава състоянието, в което се намират валентните електрони и на двата атома, които участват при образуване на химичната връзка, т. е. вида на атомните орбитали (**s**, **p**, **d**, **f**), в които се намират тези електрони. В много случаи тази информация не е достатъчна, за да се определи пространственият строеж на многоатомните молекули или йони.



Например, ако се изхожда само от вида на атомните орбитали, водната молекула (H_2O), в която ковалентните връзки са образувани при припокриване на $1s$ -орбиталата на всеки от двата водородни атома с две $2p$ -орбитали на кислорода, трябва да има триъгълна структура с валентен ъгъл HOH , равен на 90° . Опитът показва, че водната молекула е триъгълна, но валентният ъгъл е $104,5^\circ$ и значително се различава от теоретично предсказания. Подобен е случаят и при молекулата на амоняка (NH_3), която е образувана при припокриването на $1s$ -орбитала на всеки от трите водородни атома с трите $2p$ -орбитали на азота. Тъй като осите на $2p$ -орбиталите са взаимно перпендикулярни, то следва, че амонячната молекула е пирамидална с ъгъл между валентните връзки HNN , равен също на 90° . Опитните данни показват, че амонячната молекула е пирамидална, но ъглите между ковалентните връзки са по $107,3^\circ$.

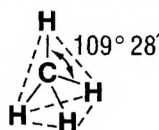


Теоретична геометрия, определена от насочеността на атомните орбитали



Опитна геометрия

Противоречието между теорията и опита е още по-голямо при метана. От електронната конфигурация на възбуденото състояние на въглеродния атом $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ следва, че химичните връзки в молекулата на метана (CH_4) са образувани при припокриване на $1s$ -орбиталата на всеки от четирите водородни атоми с $2s$ - и $2p$ -орбиталите на въглеродния атом. Това означава, че в метановата молекула три от връзките са еднакви, които са образувани с участието на $2p$ -орбиталите, и една е различна от тях, тъй като е образувана с $2s$ -орбитала. Опитът показва, че молекулата на метана е тетраедрична. В центъра на тетраедъра се намира въглеродният атом, а по върховете му са разположени водородните атоми, всички връзки имат еднаква дължина и всички HCH ъгли са равни на $109^\circ 28'$.



Тези примери показват, че **в хода на химичното взаимодействие, при което се формират ковалентните връзки, изходните атомни орбитали претърпяват промени, които засягат енергията и разпределението на електронната плътност.** В метода на валентните връзки, за да се обясни пространствената насоченост на валентните връзки и геометрията на молекулите, се използват представите за **хибридизация на атомните орбитали**.

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

Хибридизацията е взаимодействие между близки по енергия атомни орбитали на един и същи атом, което довежда до образуване на хибридни орбитали с еднаква енергия и равностойни по възможност за образуване на химични връзки.

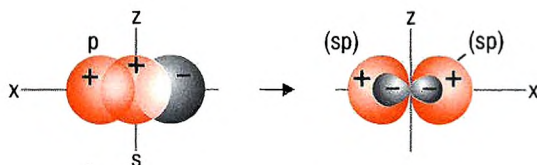
Хибридизацията на атомните орбитали се извършва в момента на формиране на химичните връзки. Хибридни орбитали и хибридни състояния в изходни (несвързани) атоми не съществуват. Следователно понятията хибридизация и хибридни орбитали са молекулни понятия.

При хибридизация на атомните орбитали не се променя общата енергия на атома. Извършва се преразпределение на енергията и електронната плътност, в резултат на което се образуват хибридни орбитали с еднаква енергия и равностойни по възможност за образуване на химични връзки.

Хибридните орбитали и съответните им хибридни електронни облаци имат различна форма, размери и пространствена насоченост от тези на атомните орбитали, от които са формирани.



Например при хибридизация на една **s**- и една **p**-орбитала се образуват две хибридни **sp**-орбитали, имащи форма на ротационна пространствена осморка с малка и голяма част (фиг. 5.1).

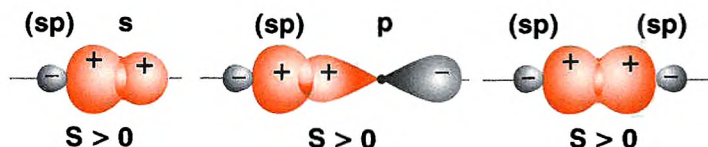


Фиг. 5.1. Образуване на **sp**-хибридни орбитали при хибридизация на **s**- и **p**-орбитала. С плюс и минус са означени знаците на математичната функция в различните части на пространството на хибридните орбитали. Хибридните орбитали са означени в скоби.

Хибридните орбитали и съответстващите им хибридни електронни облаци се разполагат в пространството така, че между електроните, които ги заемат, електростатичното отблъскване да е минимално. Затова осите на двете **sp**-хибридни орбитали, както е посочено в горния пример, сключват ъгъл 180° .

Броят на хибридните орбитали, които се формират, е равен на броя на хибридиращите се атомни орбитали. При хибридизация на една **s**- и една **p**-орбитала се образуват две **sp**-хибридни орбитали.

При формиране на химични връзки с участието на хибридни орбитали степента на припокриване (**S**) е по-голяма и образуваните връзки са по-стабилни. С хибридните орбитали се образуват само сигма (σ) връзки. Те се припокриват с обемистата си част с **s**, **p** или друга **хибридна орбитала** (фиг. 5.2).



Фиг. 5.2. Образуване на σ -връзки при припокриване на **sp**-хибридна орбитала с: а) **s**-орбитала; б) **p**-орбитала и в) друга хибридна **sp**-орбитала.

В зависимост от вида на атомните орбитали, които се хибридизират, хибридизацията е главно **sp** и **spd (dsp)**.

Хибридизация на s- и p-орбитали

При този вид хибридизация се хибридизират **s**-орбитала и различен брой (една, две или три) **p**-орбитали. В зависимост от броя на **p**-орбиталите, които участват, този вид хибридизация е **sp**, **sp²** и **sp³**.

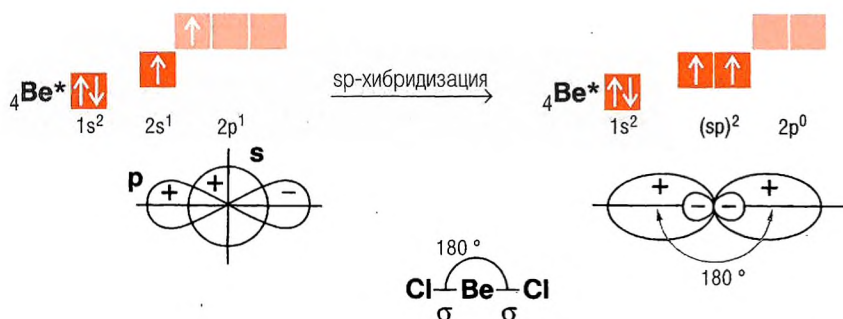
sp-хибридизация (диагонална хибридизация)

Този вид хибридизация е характерна за берилия в съединенията **BeCl₂**, **BeBr₂**, **BeI₂** и др., при магнезия, въглерода, когато образува тройна връзка (**H—C≡C—H**, **H—C≡N** и др.) и при други елементи.

При хибридизация на една **s**- и една **p**-орбитала се образуват две **sp**-хибридни орбитали, разположени линейно, осите на които сключват ъгъл 180°. Оста на хибридната орбитала се дефинира чрез посоката на максималната електронна плътност в електронния облак.



Например диагоналната хибридизация при **BeCl₂** се изразява по следния начин:



Фиг. 5.3. Хибридизация на s- и p-орбитала на берилиевия атом при образуване на молекулата на **BeCl₂**.

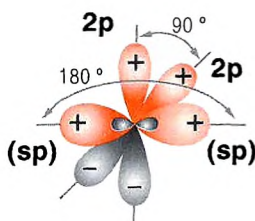
Атомните орбитали, които се хибридизират, се записват в скоби, а броят електрони, заемащи хибридните орбитали, след скобите, като горен десен индекс.

Двете **sp**-хибридни орбитали имат еднаква енергия и съгласно правилото на Хунд двата електрона заемат различни орбитали и имат паралелни спинове.

В това хибридно състояние атомът на берилия образува две сигма (σ) връзки с хибридните (**sp**)-орбитали, валентният ъгъл е 180° и молекулите имат линеен строеж (фиг. 5.3).

По подобен начин може да се изрази формирането на **sp**-хибридни орбитали и при други химични елементи, за които е характерна диагоналния тип хибридизация.

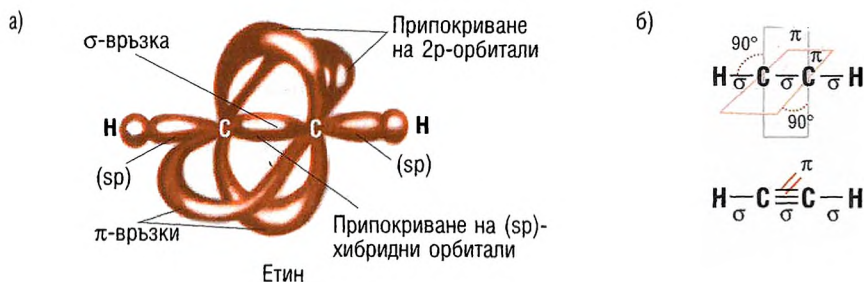
При въглерода **sp**-хибридизацията довежда до образуване също на две (**sp**)-хибридни орбитали. Освен това остават две „чисти“ нехибридизирани **2p**-орбитали, които са заети с по един електрон. Осите на тези **2p**-орбитали са перпендикулярни помежду си и на осите на хибридните орбитали (фиг. 5.4).



Фиг. 5.4. Пространствено разположение на хибридните (sp)-орбитали и на 2p-орбиталите на атома на въглерода в sp-хибридизация



Например в молекулата на ацетилена (етина) въглеродните атоми образуват по две σ -връзки с (sp)-хибридните орбитали и по две π -връзки с нехибридизираните 2p-орбитали (фиг. 5.5).



Фиг. 5.5. Схема, показваща образуване на химични връзки в молекулите на етин (ацетилен)

Двете σ -връзки (H-C и C-C) в молекулата на етина сключват ъгъл 180° и тя има линеен строеж. Равнините на двете π -връзки сключват помежду си ъгъл 90° и са взаимно перпендикулярни.

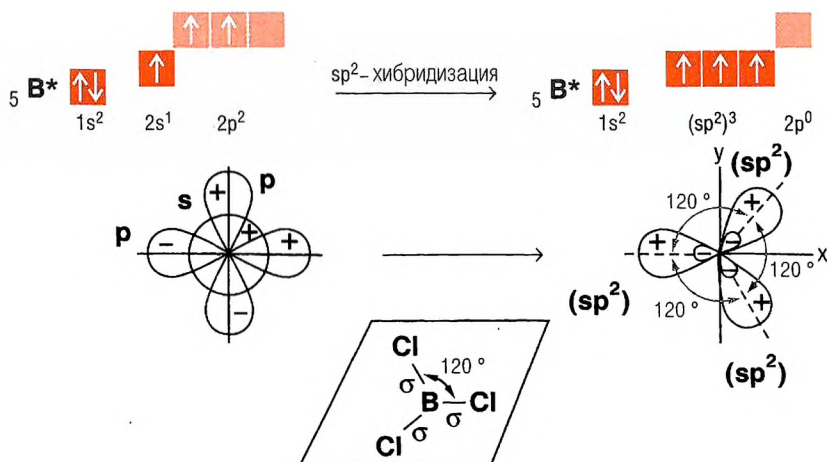
sp²-хибридизация (тригонална хибридизация)

Характерна е при бор (BCl₃, BBr₃), алуминий (AlCl₃, AlBr₃), галий (GaCl₃, GaBr₃) и въглерода, когато образува двойна връзка или участва в образуване на делокализирана връзка (бензен C₆H₆, нафтаден C₁₀H₈ и др.).

При хибридизация на една s- и две p-орбитали се образуват три sp²-хибридни орбитали, разположени тригонално, и осите им лежат в една равнина. Образованите три σ -връзки с хибридните орбитали също лежат в една равнина и молекулите на BCl₃, AlI₃ и др. са планарни (атомите се намират в една равнина, ако не се отчита трептенето им).

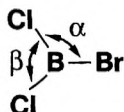


Например тригоналната хибридизация при атома на бора в молекулата на BCl₃ се изразява по следния начин:

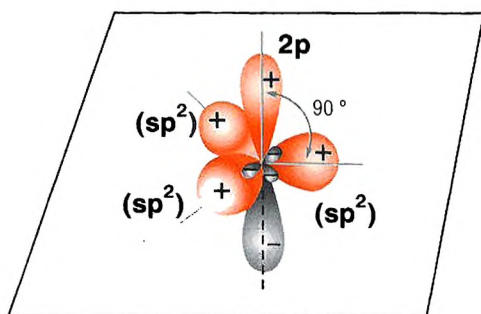


Фиг. 5.6. Хибридизация на $2s$ - и две $2p$ -орбитали на атома на бора при образуване на BCl_3

С хибридните sp^2 -орбитали атомът на бора образува три σ -връзки, лежащи в една равнина, и ако атомите, с които е свързан борният атом, са еднакви, валентният ъгъл е 120° . Ако атомите, с които е свързан бора, не са еднакви, σ -връзките също са в една равнина, но ъглите между тях са различни – ъгълът α не е равен на ъгъла β в BCl_2Br .



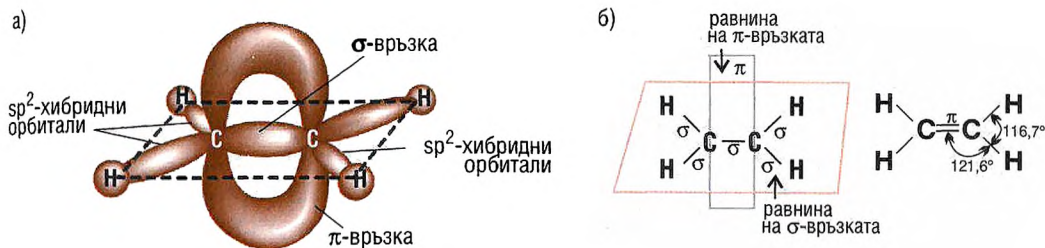
При атома на въглерода sp^2 -хибридизацията довежда също до три хибридни sp^2 -орбитали, осите на които лежат в една равнина, но оста на оставащата нехибридизирана $2p$ -орбитала, която е заета с един електрон, е перпендикулярна на тази равнина:



Фиг. 5.7. Пространствено разположение на хибридните sp^2 -орбитали и на $2p$ -орбиталата при въглерода

Условно разпределението на електроните от последния слой на въглеродния атом има вида $(sp^2)^3 2p^1$. Както вече знаете, в скоби се записват орбиталите, които се хибридизират, а след скобите – броят на електроните, заемащи хибридните орбитали.

С трите хибридни орбитали атомът на въглерода образува три σ -връзки, които лежат в една равнина и една π -връзка с $2p$ -орбиталата. Равнината на π -връзката е перпендикулярна на равнината на σ -връзките (фиг. 5.8).

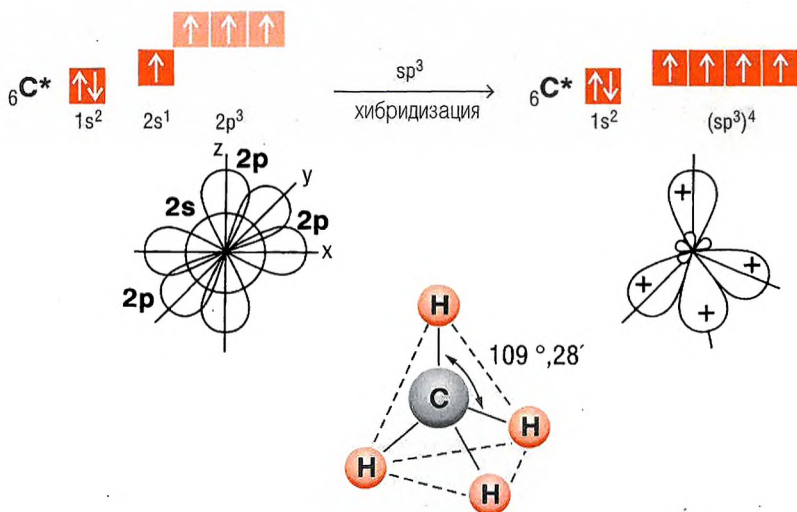


sp³-хибридизация (тетраедрична хибридизация)

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

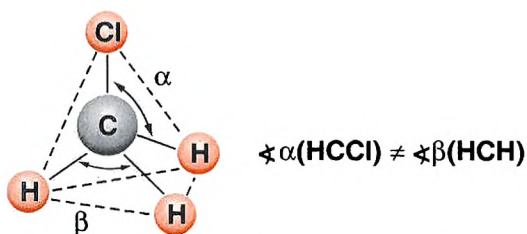
При хибридизацията на една **s**- с три **p**-орбитали се формират четири еднакви **sp³**-хибридни орбитали, разположени тетраедрично, осите на които са насочени към върховете на тетраедър, в центъра на който се намира атомът на елемента.

Например тетраедричната хибридизация на атомните орбитали на въглеродния атом в молекулата на метана се изразява по следния начин:



Фиг. 5.9. В молекулата на метана въглеродният атом е в **sp³**-хибридизация

Ако атомите и атомните групи, с които е свързан въглеродният атом, са еднакви (CH_4 , CCl_4 и др.), молекулите имат правилна тетраедрична форма и валентният ъгъл **HCH** или **CClCl** е $109^\circ 28'$. Когато атомите или атомните групи са различни, молекулите имат също тетраедричен строеж, но ъглите не са равни и тетраедърът е неправилен, например в молекулите на CH_3Cl , CHCl_3 , CH_3OH и др.



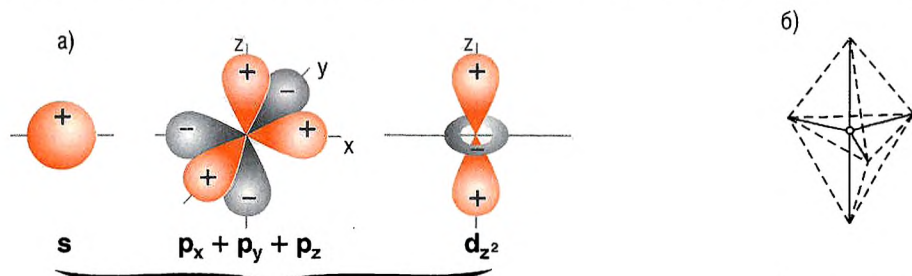
Фиг. 5.10. Молекулата на хлорометана е тетраедрична, но ъглите α и β не са равни и тетраедърът е неправилен

Хибридизация на s-, p- и d-орбитали

При хибридизация с участието и на d-орбитали са възможни различни случаи в зависимост от броя на p- и d-орбиталите, които участват. Най-често срещани са случаите на sp^3d -, sp^2d -, sp^3d^2 - и sp^3d^3 -хибридизация.

sp^3d -хибридизация

В този случай се хибридизира една s-, три p- и една d-орбитала. Образуват се пет хибридни (sp^3d)-орбитали, които не са напълно еквивалентни. Три от тях, осите на които лежат в една равнина и сключват помежду си ъгъл 120° , са еквивалентни. Другите две хибридни (sp^3d)-орбитали са еднакви и осите им са перпендикулярни на равнината, в която лежат осите на първите три хибридни орбитали (фиг. 5.11).



Атомни орбитали на един атом. За нагледност са изобразени отделно

Пространствено разположение на осите на sp^3d -хибридни орбитали

Фиг. 5.11. Схема на sp^3d -хибридизация

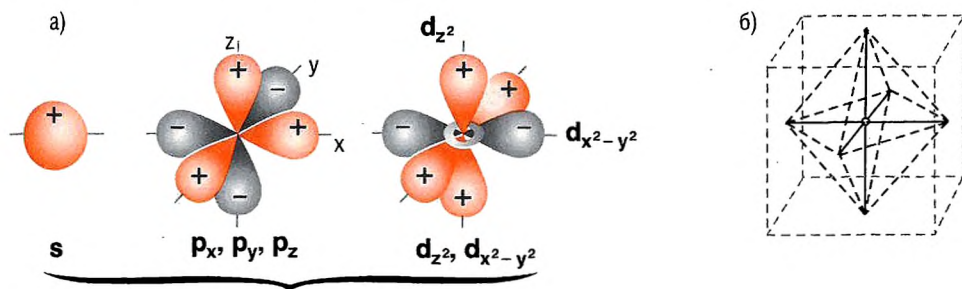
Както се вижда от фиг. 5.11, осите на петте хибридни орбитали са насочени към върховете на *триъгълна бипирамида*. Такъв тип хибридизация е възможна при молекулите на PCl_5 , $MoCl_5$, $Fe(CO)_5$ и др. Молекулите на тези съединения имат формата на триъгълна бипирамида, в центъра на която се намира петвалентният атом, а по върховете са разположени атомите или атомните групи, свързани с него.



Напишете електронната конфигурация на основното и на валентното възбудено състояние на фосфорния атом и определете кои атомни орбитали участват при хибридизацията на атома на фосфора в PCl_5 , и изразете пространствения строеж на тази молекула.

sp³d²-хибридизация

При този случай на хибридизация участват две **d**-орбитали (**d_{z²}** и **d_{x²-y²}**), които могат да са от предпоследния (**n-1**) или от последния (**n**) слой, т.е. възможна е (**n-1**)**d²nsnp³**– или **nsnp³nd³**– хибридизация. В първия случай тя се означава като **d²sp³**, а във втория – като **sp³d²**-хибридизация. Независимо от това от кой подслой са **d**-орбиталите при този вид хибридизация се образуват шест еквивалентни хибридни орбитали, осите на които са насочени перпендикулярно към центровете на шесте стени на един куб (фиг. 5.12).

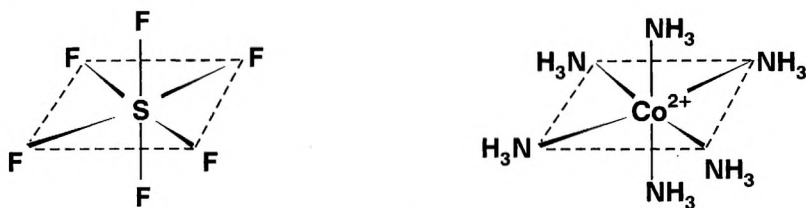


Атомни орбитали на един атом. За нагледност те са изобразени отделно

Пространствено разположение на осите на sp³d²-хибридните орбитали

Фиг. 5.12. Схематично представяне на sp³d²-хибридизация

Осите на всички (**sp³d²**)-орбитали сключват ъгъл по 90° и при свързването им с мислени линии се получава октаедър. Октаедърът е четириъгълна бипирамида с осем триъгълни стени. Октаедрично разположение имат молекулите на **SF₆**, **SCl₆**, както и някои комплексни йони **[Co(NH₃)₆]²⁺**, **[Fe(CN)₆]³⁻** и др. В центъра на октаедъра се намира сярата, а по върховете флуорните, съответно хлорните атоми при **SF₆** и **SCl₆**. А при комплексните йони в центъра е комплексообразувателят, а по върховете са свързаните с него молекули или йони, наречени лиганди.



Фиг. 5.13. Октаедрична структура на **SF₆** и на комплексния йон **[Co(NH₃)₆]²⁺**. В молекулите на сярата хибридизацията е от **d²sp³**, а при кобалта – **sp³d²**

Възможна е хибридизация с участието на повече атомни орбитали, например **sp³d³** и **sp³d⁴**, както и хибридизация с участието на по-малък брой p-орбитали, например **dsp²**. При последния случай се хибридизират четири орбитали, но за разлика от тетраедричната **sp³**-хибридизация, осите на четирите (**dsp²**)-хибридни орбитали лежат в една равнина, насочени са към върховете на квадрат и сключват ъгъл помежду си, равен на 90°. Такъв вид хибридизация се реализира при комплексния йон **[PtCl₄]²⁻**.

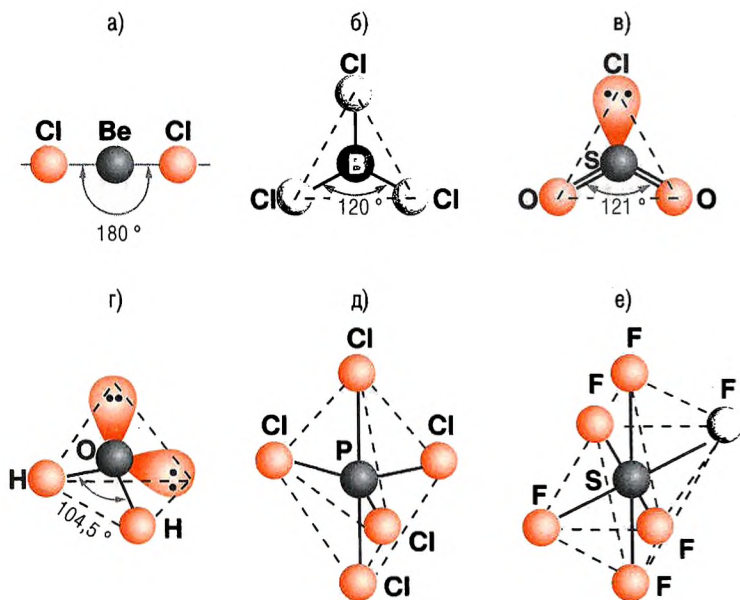
Хибридизацията на атомните орбитали, която се извършва при свързване на атомите с химични връзки, е модел, чрез който могат да се предвидят пространствените структури на многоатомни молекули и йони.



Хибридизацията не е единственият подход за определяне на пространствената насоченост на ковалентните връзки и строежа на многоатомните молекули и йони.

Друг подход е предложеният от Гилепси *модел за отблъскване на електронните двойки на валентните орбитали*. Съгласно този модел всеки електронен облак заема част от пространството и отблъсква останалите, заети с електрони валентни електронни облаци на такова разстояние, при което взаимодействието между електроните да е минимално. Взаимодействието отчита както електронните двойки, които осъществяват химичните връзки, така и валентните електрони, неучастващи в образуване на химични връзки.

На фиг. 5.14. е показана схематично геометрията на някои молекули според модела на Гилепси.



Фиг. 5.14. Схема на молекулите на: а) BeCl_2 , б) BCl_3 , в) SO_2 , г) H_2O , д) PCl_5 и е) SF_6 според модела за отблъскване на валентните електронни двойки

И двата модела за хибридизация на атомните орбитали и за отблъскване на валентните електронни двойки предсказват една и съща геометрия на молекулите, но подходът е различен.

При **теорията на молекулните орбитали**, която ще изучите по-късно, пространственият строеж на многоатомните молекули и йони следва от основните положения на теорията.

5.2.

ЛОКАЛИЗИРАНИ И ДЕЛОКАЛИЗИРАНИ
КОВАЛЕНТНИ ВРЪЗКИ

Валентните електронни двойки, чрез които са образувани прости връзки, в голяма степен са локализирани в пространството около двете атомни ядра и молекулярният електронен облак обхваща само двете ядра.

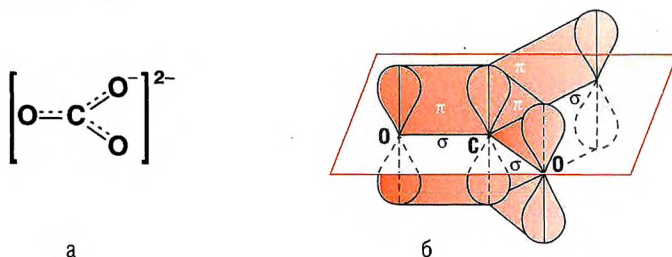
Локализирани са валентните електрони, чрез които са образувани σ - и π -връзките в молекулата на етена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и на етина $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Изолираните двойни или тройни връзки също са локализирани. Например двете двойни връзки в молекулата на 1,5-хексадиена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ са локализирани, тъй като те са разположени през повече от една проста връзка. π -Електроните са локализирани в пространството около атомните ядра, между които е образувана π -връзката и тези електрони не взаимодействат помежду си.

Ковалентни връзки, образувани чрез електронни двойки, локализирани в голяма степен само между два атома, се наричат **локализирани връзки**.

Локализирани са σ -връзките в молекулите на H_2O , NH_3 , H_2S , CH_4 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, CH_3-NH_2 и други.

В молекулите на някои съединения или йони, които съдържат подходящо разположени две или повече сложни връзки, електронните двойки на π -връзките се намират със значителна вероятност около ядрата на три или повече атома. Такива ковалентни връзки се наричат **делокализирани**, а съответните електрони – **делокализирани електрони**.

За карбонатния анион (CO_3^{2-}), съгласно теорията на валентните връзки, са възможни три резонансни структури (вж. с. 46). Опитът показва, че всички връзки между кислорода и въглерода в CO_3^{2-} са еднакви, което може да се обясни само ако се приеме структура с делокализирани π -електрони, движещи се около четирите атомни ядра (фиг. 5.15-а).

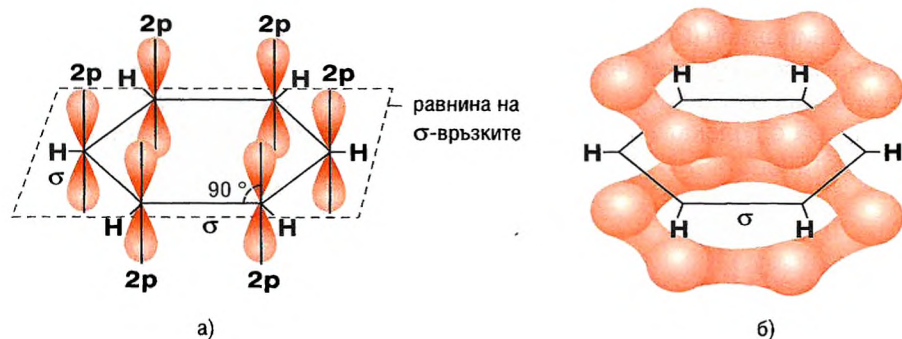


Фиг. 5.15. Структура на CO_3^{2-} с делокализирани π -електрони (а) и схема на нейното образуване (б). Делокализираните електрони са означени с пунктир

В карбонатния анион въглеродният атом е в състояние на тригонална sp^2 -хибридизация. С трите си хибридни орбитали той образува три σ -връзки с кислородните атоми. Тези σ -връзки лежат в една равнина и сключват ъгъл помежду си 120° . Нехибридизираната еднократно заета $2p$ -орбитала на въглерода се припокрива с $2p$ -орбиталите на трите кислородни атома от двете страни на правата, свързваща ядрата в равнини, перпендикулярни на равнината на σ -връзките (фиг. 5.15б). В резултат на взаимното припокриване на $2p$ -орбиталите на въглеродия и кислородните атоми се образува делокализирана π -електронна система, електронният облак на която обхваща всички атомни ядра в йона. По този начин електронната плътност между ядрото на въглерода и ядрата на трите кислородни атома се изравнява и трите връзки **C–O** стават еквивалентни (неразличими). В резултата на делокализацията на π -електроните отрицателният електричен заряд се делокализира в целия карбонатен анион, като основната му част е поравно разпределена между трите кислородни атома, тъй като те са еквивалентни и имат по-голяма електроотрицателност.

Делокализацията на π -електроните и образуването на делокализирани връзки се среща не само при неорганичните молекули и йони, но и при голям брой органични съединения – въглеводороди със спрегнати връзки (напр. 1,3-бутадиен $H_2C=CH-CH=CH_2$), арени (напр. бензен C_6H_6 , нафтаген $C_{10}H_8$ и други).

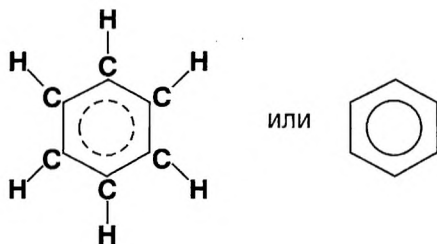
Висока степен на делокализация на π -електрони се реализира в молекулата на бензена. В неговата молекула въглеродните атоми са в тригонална sp^2 -хибридизация. Всеки от шестте въглеродни атома в цикличната верига е образувал по три σ -връзки – две със съседните си въглеродни атоми и една с водороден атом. Всички σ -връзки лежат в една равнина (равнина на σ -връзките) и молекулата има планарен строеж. При всеки въглероден атом в тригонална sp^2 -хибридизация остава една полузаета $2p$ -орбитала, оста на която е перпендикулярна на равнината на σ -връзките, т.е. осите на тези шест $2p$ -орбитали са успоредни помежду си (фиг. 5.16а).



Фиг. 5.16. Образуване на делокализирани π -връзки в молекулата на бензена (C_6H_6). Разположение на $2p$ -орбиталите на въглерода спрямо равнината на σ -връзките (а) и схематично изобразяване на делокализацията на шестте π -електрона в бензеновата молекула (б).

Това разположение позволява всяка от **2p**-орбиталите да се припокрива над и под равнината на σ -връзките със съседните си **2p**-орбитали. В резултат на което се формира *обща делокализирана π -електронна система* от шест π -електрона (фиг. 5.166).

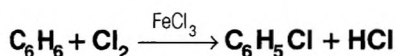
За да се покаже наличието на делокализирани π -електрони, структурната формула на бензена се изобразява по следния начин:



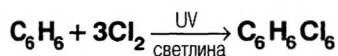
Този електронен строеж на бензена и на другите арени е причина за по-особените им химични свойства.



Например бензенът и другите арени по състав са силно ненаситени, но за тях са по-характерни заместителните реакции, протичащи със заместване на водороден атом от ароматното ядро с друг атом или атомна група.



Присъединителните реакции при тях са възможни, но те протичат по-трудно и при специални условия – облъчване с ултравиолетова светлина, загряване и т.н.



При заместителните реакции делокализираната π -електронна система не се нарушава, а присъединителните реакции протичат с разкъсване на делокализираните π -връзки.

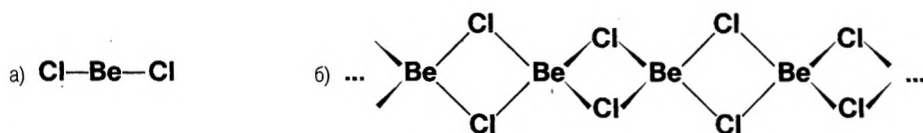
5.3. ГЕОМЕТРИЧЕН СТРОЕЖ НА МОЛЕКУЛИТЕ С КОВАЛЕНТНА ВРЪЗКА

Геометрични характеристики на молекулите

Строежът на една молекула зависи от редица фактори: от атомите, които я изграждат, от редът за свързване, от връзките, които се образуват, от пространственото разположение на атомите, от взаимното влияние между атомите и атомните групи в молекулата и др. Ако веществото е в твърдо състояние, то може да има различна структура от тази на изолираната (невзаимодействащата) молекула, намираща се в газообразно състояние.



Например молекулата на берилиевия дихлорид в газова фаза е линейна, а в кристала в резултат на взаимодействието между молекулите се образува пространствена полимерна верига (фиг.5.17).



Фиг. 5.17. Строеж на берилиевия дихлорид. В газообразно състояние молекулите му са линейни (а), а в кристално състояние се образуват пространствени полимерни вериги (б)

Разглеждането, което следва, се отнася за геометрия на молекулите в газообразно състояние, при което взаимодействието между тях може да се пренебрегне. При някои вещества строежът на молекулите им в газообразно, течно или твърдо състояние не се различава съществено.

Геометричната структура на една молекула се определя от дължината на валентните връзки, валентните ъгли, (ъглите, които сключват валентните връзки), а ако молекулата е непланарна и от двустенните ъгли, дефинирани между две мислени пресичащи се равнини, съдържащи четири атома, два от които са общи и за двете равнини (фиг. 5.18).

Дължината на химичната връзка (R) се определя от разстоянието между атомните ядра на свързаните атоми. Тя се измерва в **nm** ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$), пикометра – **pm** ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$) или в **ангстрьома** ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$).

В таблица 5.1 са дадени дължините на химичните връзки за някои молекули.

Табл. 5.1. ОПИТНО ОПРЕДЕЛЕНИ ДЪЛЖИНИ 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	0,229	H-Br	0,141
I-I	0,267	H-I	0,161
N≡N	0,110		0,098

Дължината на връзката между два атома (R_{AB}), които не се различават значително по електроотрицателността си, може да се изчисли с достатъчна точност чрез формулата:

$$R_{A-B} = (R_{A-A} + R_{B-B})/2,$$

където R_{A-A} и R_{B-B} са дължините на връзките в двуатомните молекули A_2 , респ. B_2 . При по-голяма разлика в електроотрицателността на двата елемента формулата дава за дължините на връзките $A-B$ по-големи разлики от опитно определените.



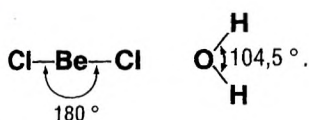
Проверете с каква точност се изчисляват дължините на връзките между два атома, като използвате опитните, дадени в табл. 5.1.

Дължината на химичната връзка зависи и от нейната **кратност**, т. е. от това с каква връзка са свързани двата атома – проста, двойна или тройна. Дължината на простата C-C връзка, например в етана H_3C-CH_3 , е 0,154 nm, двойната връзка в молекулата на етена $H_2C=CH_2$ има дължина 0,134 nm, а на тройната в $HC \equiv CH$ е 0,120 nm.

Валентните ъгли са друга структурна характеристика на молекулите. Валентният ъгъл е ъгълът между две химични връзки при даден атом. Посоката на максималната електронна плътност на дадена връзка нагледно се представя с една права. Между две такива прави се дефинира валентният ъгъл.



Например в триатомните молекули на $BeCl_2$ и на H_2O валентните ъгли са съответно:

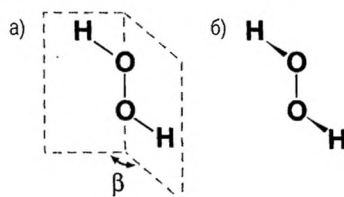


Тази разлика във валентните ъгли между химичните връзки в молекулите на $BeCl_2$ и H_2O се дължи на различните орбитали, с които атомът на берилия и кислорода са образували химични връзки, съответно (sp)- и (sp^3)-хибридни орбитали.

Двустенните ъгли се използват за характеризиране на пространственото разположение на атомите в непланарни молекули.



Например молекулата на H_2O_2 е непланарна и двустенният ъгъл се дефинира като ъгъл между две пресичащи се равнини (фиг. 5.18).



Фиг. 5.18. Дефиниране на двустенен ъгъл (а) и означаване на непланарна структура (б). Двата водородни атома се намират в две равнини.

Пресечната права на двете равнини съвпада с връзката между двата кислородни атома, а водородните атоми се намират в две различни равнини. Ъгълът β е двустенният ъгъл. Без да се чертаят двете равнини, разположението на атомите се означава както е показано на фиг. 18б. Знакът --- показва разположение на атома пред или зад равнината, в която се намират останалите атоми.

Пространствена структура на някои молекули и йони

Въз основа на основните положения на теорията за природата на химичната връзка и на представите за хибридизация на атомните орбитали е възможно да се предвиди пространственият строеж на някои молекули.

Молекули от вида A_2 . Това са двуатомни молекули на простите вещества (H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 и др.). Молекулите от този вид са линейни, а връзките между двата атома са ковалентни неполярни единични (H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 и др.), двойни или тройни. При кратните (двойни или тройни) връзки едната от връзките е сигма (σ), а останалите – (π).



Например в молекулата на азота двата азотни атома са свързани с тройна връзка. Едната от тях е σ и е формирана между две от валентните $2p$ -орбитали, а останалите $2p$ -орбитали на азотните атоми са формирали π -връзки в плоскости, разположени перпендикулярно една на друга (фиг. 4.7).

Молекули от вида AB . Молекулите от този вид са също линейни. Химичните връзки са образувани между различни атоми и имат различна степен на полярност в зависимост от разликата в електроотрицателността на двата елемента. Връзката е образувана при частично припокриване на еднакви или различни по вид орбитали.



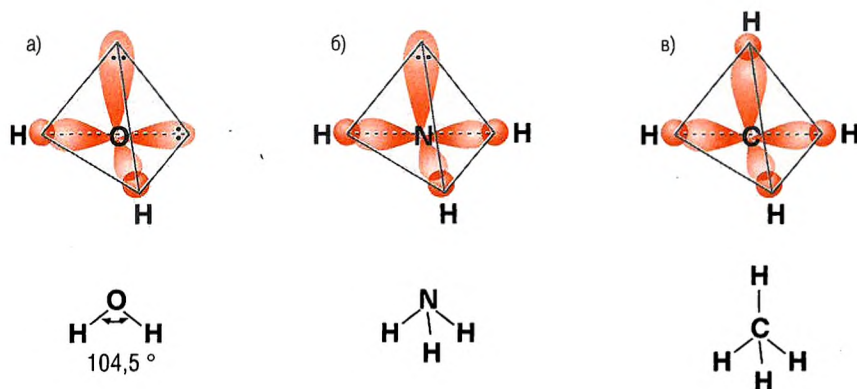
Например в молекулите на ClF , BrF и IF връзката е образувана при припокриване на p - и p -орбитала на двата атома, а в молекулите на HF , HCl , HBr , HI те са образувани при припокриване на различни орбитали – s -орбитала на водорода с p -орбитала на халогенния атом.

Молекули от вида AB_2 . При този вид молекули разположението на атомите се определя от вида на хибридизацията на атома **A**. При **sp**-хибридизация молекулите от този вид са линейни. Такъв строеж имат молекулите на **BeCl₂**, **BeBr₂**, **BeI₂** (фиг. 5.3). В този случай връзките между атома **A** и двата атома **B** са равностойни.

Две равностойни връзки се получават при молекули от типа **AB₂** и при **sp³**-хибридизация на атома **A**, но в този случай в химичното свързване участват само две от хибридниите орбитали, които са еднократно заети, а другите две **sp³**-хибридни орбитали са двукратно заети и не участват в образуване на химични връзки.



Например в молекулата на водата (**H₂O**) кислородният атом е в **sp³**-хибридизация. Четирите хибридни орбитали са насочени към върховете на тетраедър, в центъра на който е кислородният атом. С две от полузаетите (с един електрон) хибридни орбитали се образуват две химични връзки с водородните атоми, а останалите две, неучастващи във връзките хибридни орбитали, са двукратно заети, т. е. в тях се намират готови *валентно неангажирани електронни двойки* (фиг. 19а).



Фиг. 5.19. Схема на: а) молекулата на водата (**H₂O**); б) молекулата на амоняка (**NH₃**); в) молекулата на метана (**CH₄**)

Ако се има предвид само разположението на атомите в молекулата на водата, тя има *ъглова структура* с ъгъл между валентните връзки **104,5°**. При отчитане и на двукратно заетите **sp³**-хибридни орбитали молекулата на водата е *тетраедрична* (фиг.5.19а). Тетраедърът е неправилен поради нееднаквото участие на хибридниите орбитали при формиране на химичните връзки. Затова вместо типичната стойност за валентните ъгли при правилния тетраедър **109,5°**, ъгълът между валентните връзки при водата е **104,5°**.

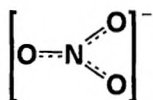


Когато при определяне структурата на молекулите се отчитат валентно неангажираните електронни двойки, те се означават с **Е**. Следователно типът молекули, към който спада водната молекула, се означава с **AB₂E₂**, където **A** и **B** са химически свързаните атоми, а **E** са неангажираните валентни електронни двойки при атома **A**.

Молекули от вида AB_3 . При този тип молекули има също възможност за реализиране на различен тип хибридизация. За образуване на три връзки от атома **A** с трите атома **B** са необходими поне три равностойни хибридни орбитали. Най-често срещаният случай е тригоналната sp^2 -хибридизация. Молекулите в този случай имат планарна структура, т. е. всички атоми в равновесното си състояние се намират в една равнина. Такъв строеж имат молекулите на BCl_3 , BBr_3 , BI_3 и др. (фиг. 5.6).

Тригонална структура има карбонатният анион (CO_3^{2-}), строежът на който вече бе разгледан, както и анионите SiO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , и други.

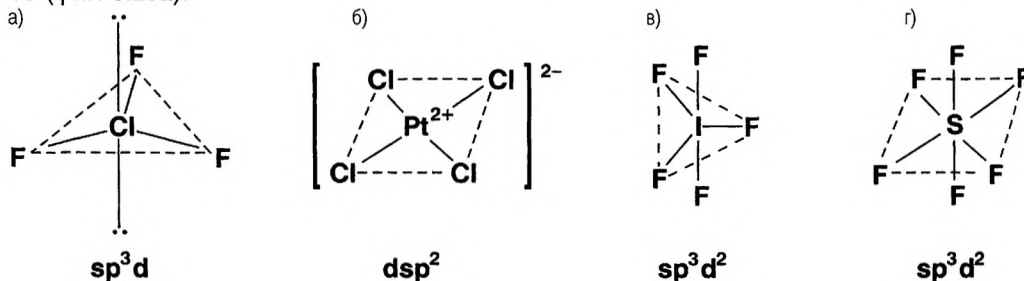
В нитратния анион азотът е в sp^2 -хибридизация и заемащите тези хибридни орбитали електрони образуват трите σ -връзки с кислородните атоми.



Нехибридизираната $2p$ -орбитала на азота с $2p$ -орбиталите при всеки от трите кислородни атома образува делокализирана система от π -електрони, както при CO_3^{2-} .

Друг случай е когато химични връзки се образуват с три от четирите sp^3 -хибридни орбитали при тетраедрична хибридизация, а на четвъртата се намира валентно неангажирана електронна двойка. Такъв е случаят при амонячната молекула NH_3 (фиг. 5.19б), при която три от хибридните sp^3 -орбитали участват при образуването на химични връзки с водородните атоми, а четвъртата е заета с готова свободна електронна двойка. При отчитане само на атомите амонячната молекула е пирамидална, а при отчитане и на свободната електронна двойка – тетраедрична (фиг. 5.19б). Следователно амонячната молекула е от типа AB_3E . Ъгълът между валентните връзки (HNH) е $107,03^\circ$ и тетраедърът е деформиран, но по-малко от този при водата. Сравнете валентния ъгъл при H_2O и NH_3 .

Молекули или йони от вида AB_3 се образуват и при участие на sp^3d -орбитали. Например при ClF_3 хлорният атом е в (sp^3d)-хибридизация, като връзките с флуорните атоми се образуват с три от петте хибридни орбитали, осите на които са разположени в една равнина. Затова молекулата на ClF_3 е планарна при отчитане само на атомите в нея, а при отчитане и на двете свободни електронни двойки, заемащи останалите две (sp^3d)-хибридни орбитали, тя е тригонална бипирмида, тъй като тези орбитали са разположени перпендикулярно на равнината, в която лежат σ -връзките (фиг. 5.20а).



Фиг. 5.20. Схема на молекулата на ClF_3 (а), на $[PtCl_4]^{2-}$ (б), IF_5 (в) и SF_6 (г)

Молекули от типа AB_4 . Тук спадат молекули или йони с тетраедрична структура. Химичните връзки се образуват с sp^3 -хибридни орбитали. Тетраедрична структура имат молекулите на метана (CH_4), тетрахлорметана (CCl_4), амониевия катион (NH_4^+) и други. На фиг. 5.19 в е показана схема на молекулата на метана. В центъра на тетраедъра се намира въглеродният атом, а по върховете му са разположени водородните атоми. Тетраедърът е правилен и ъгълът между валентните връзки е $109,5^\circ$. Правилен тетраедричен строеж имат молекулите и йоните, при които централният атом (А) е свързан с четири еднакви атома или атомни групи, както при CH_4 , CCl_4 , NH_4^+ и др. Ако атомите или атомните групи, с които е свързан централният атом, са различни, молекулите имат също тетраедрична структура, но тетраедърът е неправилен и валентните ъгли са различни. Например в хлорметана (CH_3Cl) ъгълът HCH не е равен на ъгъла $ClCH$.

Тетраедрична структура има и сулфатният анион (SO_4^{2-}). Серният атом е в sp^3 -хибридизация и се намира в центъра на тетраедъра, а по върховете му са разположени кислородните атоми. Тетраедърът е неправилен, тъй като кислородните атоми не са еквивалентни.

Когато атомът (или йонът) е в dsp^2 -хибридизация четирите хибридни орбитали са разположени към върховете на квадрат и молекулите или йоните имат планарна структура. Такъв строеж имат някои комплексни йони, напр. $[PtCl_4]^{2-}$ – фиг. 5.20б.

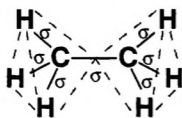
Молекули от типа AB_5 и AB_6 . При образуването на този тип молекули атомът А е в състояние на октаедрична sp^3d^2 -хибридизация. Към първия тип молекули спадат съединенията между халогенните елементи (интерхалогениди), например IF_5 . С петте хибридни sp^3d^2 -орбитали йодът образува пет σ -връзки с флуора (фиг. 5.20в)

Типът AB_6 е често срещан при комплексните съединения с октаедрична структура на комплексните йони. С тези случаи ще се запознаете при изучаване на комплексните съединения. Октаедрична структура има и SCl_6 . Сярата е в sp^3d^2 -хибридизация (фиг. 5.20г).

Въз основа на разгледаните случаи може да се предположи вероятният строеж и на по-сложни молекули и йони.



Например строежът на етановата молекула (C_2H_6) може да се определи като се има предвид, че въглеродните атоми в молекулата му са в sp^3 -хибридизация.



Очевидно е, че всеки въглероден атом е образувал четири σ -връзки с sp^3 -хибридните си орбитали – по три с водородните атоми и една с другия въглероден атом.

Разположението на химичните връзки при всеки въглероден атом е тетраедрично, като двата тетраедъра имат общ връх.

Геометричната структура на по-сложните молекули и йони опитно се определя чрез физични (инструментални) методи и е дълъг и сложен процес. Например, разгадаването на строежа на някои белтъчни молекули е отнело десетки години упорит труд на учените.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

Пространственият строеж на многоатомните частици (молекули и йони) зависи от редица фактори. По-важни са: а) съставът на частицата – брой и вид на атомите, от които е изградена частицата; б) видът на химичните връзки, които се образуват; в) последователността на свързване на атомите; г) пространственото им разположение; д) взаимното влияние между атомите и атомните групи.

Йонните връзки нямат пространствена насоченост. Тя е характерна за ковалентните връзки и се определя от припокриването на атомните орбитали. Не винаги в рамките на метода на валентните връзки пространствената насоченост на ковалентната връзка може да се определи от вида на припокриващите се атомни (**s**, **p**, **d**, **f**) орбитали. В рамките на този метод се използва представата за хибридизация на атомните орбитали. Тя се извършва в момента на формиране на химичните връзки и е свързана с преразпределение на енергията и електронната плътност, в резултат на което се образуват хибридни орбитали с еднаква енергия и равностойни по възможност за образуване на химични връзки. В зависимост от броя и вида на орбиталите, които се хибридизират, хибридизацията е различен вид: **sp**, **sp²**, **sp³**, **sp³d**, **sp³d²** и т. н.

Образуването на локализираните и делокализирани ковалентни връзки също е фактор, който влияе върху геометрията на молекулите. Еднаквостта на някои връзки, например в молекулите на бензена или в карбонатните и нитратните аниони, се дължи на делокализирани π -електрони и π -връзки.

Пространственият строеж на молекулите и йоните зависи още и от агрегатното състояние на веществата. В кристално състояние възникват в някои случаи допълнителни взаимодействия, довеждащи до значително изменение в строежа на молекулите и йоните.

Двуатомните молекули (или йони) от вида **A₂** или **AB** винаги са линейни. Атомите са свързани с проста двойна или тройна връзка. Триатомните молекули (или йони) от типа **AB₂** в зависимост от хибридизацията на **A** са линейни или ъглови. При отчитане на свободните електронни двойки във валентно неангажираните хибридни орбитали, когато атомът **A** е в **sp³**-хибридизация, молекулите са тетраедрични. При молекули (или йони) от типа **AB₃** геометрията зависи също от вида на хибридизацията на атома **A**. При **sp²**-хибридизация те имат тригонален строеж, а при **sp²d**-хибридизация – тригонален бипирамиден. Молекули (или йони) от типа **AB₄** имат тетраедричен строеж при **sp³**-хибридизация на атома **A**, а при **dsp²** – планарно-квадратен строеж.

При молекули (или йони) от типа **AB₅** или **AB₆** атомът **A** е в **sp³d²**- или **d²sp³**-хибридизация. Молекулите (или йоните) от типа **AB₆** се срещат често при комплексните съединения и имат октаедричен строеж.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

многоатомни частици (молекули и йони), пространствена насоченост на химичната връзка, хибридизация, хибридни орбитали, хибриден електронен облак, видове хибридизация (**sp**, **sp²**, **sp³**, **dsp³**, **d²sp³**, **sp³d²**), образуване на ковалентни връзки с хибридни орбитали, локализираните връзки, делокализирани връзки, геометрия на молекулите и йоните, дължина на химичната връзка, валентен ъгъл, двустенен ъгъл, пространствени структури на молекулите и йоните от типа **AB**, **AB₂**, **AB₃**, **AB₄**, **AB₅**, **AB₆**

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Дефинирайте основните фактори, от които зависи геометрията на молекулите и йоните.
2. Защо йонната връзка няма пространствена насоченост? Дайте пример и обосновайте отговора си!
3. От какво се определя пространствената насоченост на ковалентните връзки?
4. Защо в рамките на метода на валентните връзки е необходимо въвеждането на представа за хибридизация на атомните орбитали?
5. Формулирайте основните положения на хибридизацията. Каква енергия трябва да имат атомните орбитали, за да се хибридизират?
6. Определете вида на хибридизацията на атомите в:
 - а) SiH_4 ;
 - б) PCl_3 ;
 - в) PCl_5 ;
 - г) H_2S ;
 - д) PO_4^{3-} ;
 - е) SO_3^{2-} ;
 - ж) BeBr_2 ;
 - з) C_2H_4 .
7. Определете геометричната структура на следните молекули и йони, като използвате представата за хибридизация:
 - а) PH_3 ;
 - б) AlH_3 ;
 - в) H_2S ;
 - г) PO_3^{3-} ;
 - д) SO_4^{2-} ;
 - е) SiO_3^{2-} ;
 - ж) PCl_3 ;
 - з) PCl_5 .
8. Определете хибридно състояние на въглеродните атоми в пропена $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$. Обяснете какви са връзките между въглерода и водорода и между въглеродните атоми. Изразете схематично строежа на тази молекула.
9. Определете хибридизацията на въглеродните атоми в 2-бутина ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$). Обяснете вида на връзките между водородните и въглеродните атоми и между въглеродните атоми. Изразете със структурна формула строежа на тази молекула.
10. Изразете с пространствена формула строежа на 2-хидрокси пропановата киселина (млечната киселина) – $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ и обяснете защо при тази киселина е възможна оптична изомерия. Напишете оптичните ѝ изомери.

Тема 6. МЕТОД НА МОЛЕКУЛНИТЕ ОРБИТАЛИ

Недостатъците в метода на валентните връзки, свързани с трудностите да се обясни съществуването и природата на химичната връзка в катиона на водородната молекула H_2^+ , строежът и свойствата на молекулите с нечетен брой валентни електрони (NO , NO_2 , ClO_2 и др.), парамагнитните свойства на кислородната молекула (O_2) и др., довеждат до създаване на **метода на молекулните орбитали**.

6.1. ОСНОВНИ ПОЛОЖЕНИЯ НА МЕТОДА НА МОЛЕКУЛНИТЕ ОРБИТАЛИ

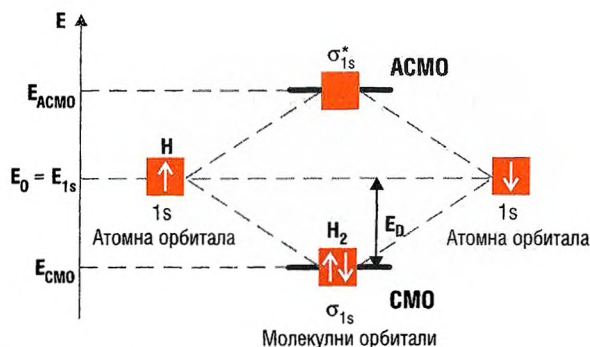
Основните положения на метода на молекулните орбитали са разработени от Пенард-Джоунс, Хунд, Маликен и др.

Както в атома, така и в молекулата съществуват квантови състояния с определена енергия. При атомите те се наричат **атомни орбитали**, а при молекулите – **молекулни орбитали**. Както атомните, така и молекулните орбитали са едноелектронни математични функции от координатите на електрона (x, y, z) и се означават с $\psi(x, y, z)$ или само с ψ .

Молекулните орбитали възникват в резултат на частично припокриване на атомните орбитали при свързване на атомите. Броят на молекулните орбитали, които се образуват, е равен на броя на атомните орбитали, които се припокриват.



Например при образуване на водородната молекула (H_2) $1s$ - и $1s$ -атомните орбитали частично се припокриват, в резултат на което настъпва изменение (разцепване) на енергията на тези орбитали и възникване на две нови състояния – две молекулни орбитали, които характеризират свързаните в молекула (H_2) водородни атоми (фиг. 6.1). На фиг. 6.1 молекулните орбитали са означени с σ_{1s} и σ^*_{1s} . Долният индекс показва атомните орбитали, от които са възникнали молекулните орбитали.

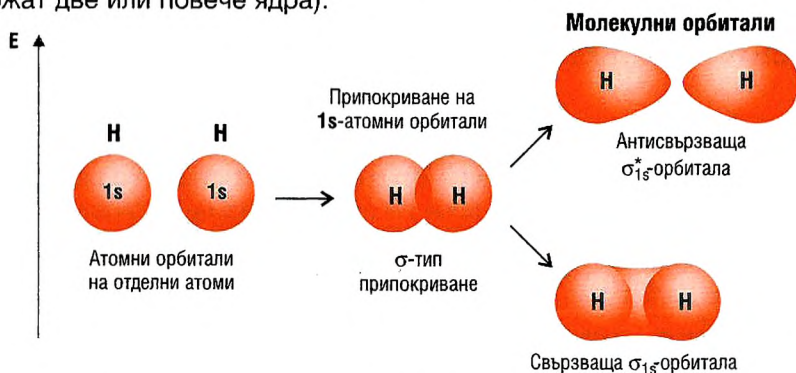


Фиг. 6.1. Схема на образуване на водородната молекула според метода на молекулните орбитали. Подобни схеми се наричат молекулни диаграми. Двата електрона заемат СМО във водородната молекула.

Молекулни орбитали, чиято енергия е по-ниска от енергията на атомните орбитали, се наричат **свързващи молекулни орбитали (СМО)**, а молекулни орбитали, енергията на които е по-висока от енергията на атомните орбитали, са **антисвързващи (АСМО)**. Във водородната молекула свързваща молекулна орбитала е σ_{1s} , а антисвързваща – σ^*_{1s} . Антисвързващите орбитали се означават със звездичка (*).

В някои молекули има орбитали, чиято енергия е равна на енергията на атомна орбитала (E_0). Те се наричат **несвързващи молекулни орбитали (НСМО)**.

Молекулните орбитали и техните електронни облаци $|\psi(x, y, z)|^2$ имат форма, размери и пространствена насоченост, различни от формата, размерите и насочеността на атомните орбитали, от които са възникнали. На фиг. 6.2 е показано припокриването на $1s$ - и $1s$ -орбитала и разпределението на електронната плътност на σ_{1s} и σ^*_{1s} -орбиталите. За разлика от атомните орбитали, които са едноцентърни (има само едно ядро), **молекулните орбитали са дву- или полицентърни** (молекулите съдържат две или повече ядра).



Фиг. 6.2. Схематично представяне на молекулни орбитали – свързваща (σ_{1s}) и антисвързваща (σ^*_{1s}) във водородната молекула

При запълване на молекулните орбитали с електрони се спазват принципът на Паули, принципът за минимум енергия и правилото на Хунд, както при атомите.

Съгласно принципа на Паули в една молекулна орбитала могат да се намират най-много два електрона, но с антипаралелни спинове ($\downarrow\uparrow$).

При изграждане на електронната обвивка на молекулите електроните заемат последователно тези свободни молекулни орбитали, които имат възможно най-ниска енергия. В този случай молекулата има минимум енергия и това състояние се нарича *основно състояние на молекулата*.

Двата електрона в молекулата на водорода заемат свързващата молекулна орбитала $(\sigma_{1s})^2$, която е с по-ниска енергия и съгласно принципа на Паули тези електрони са с антипаралелни спинове. В този случай, както се вижда от фиг. 6.2, електронната плътност между двете атомни ядра нараства и води до формиране на химична връзка. Когато двата електрона заемат свързващата молекулна орбитала, енергията на водородната молекула е по-малка от сумата на енергията на два изолирани водородни атома $2E(\sigma_{1s}) < 2E_0$ (фиг. 6.1).

Електронната конфигурация на основното състояние на водородната молекула се изразява по следния начин: $H_2(\sigma_{1s})^2$, където със σ_{1s} е означена молекулната орбитала, а числото горе показва броя на електроните, които заемат тази орбитала.

Ако спиновете на двата електрона са еднакви ($\uparrow\uparrow$), те заемат различни молекулни орбитали. При два водородни атома това са $(\sigma_{1s})^1$ и $(\sigma^*_{1s})^1$. В този случай електронната плътност между двете атомни ядра е нула (фиг. 6.2) и химична връзка не се образува. Енергията на системата в този случай е по-голяма от сумата на енергията на два изолирани атома $E(\sigma_{1s}) + E(\sigma^*_{1s}) > 2E_0$.

Енергетично по-изгодно в този случай е състоянието на два изолирани (несвързани) водородни атома.

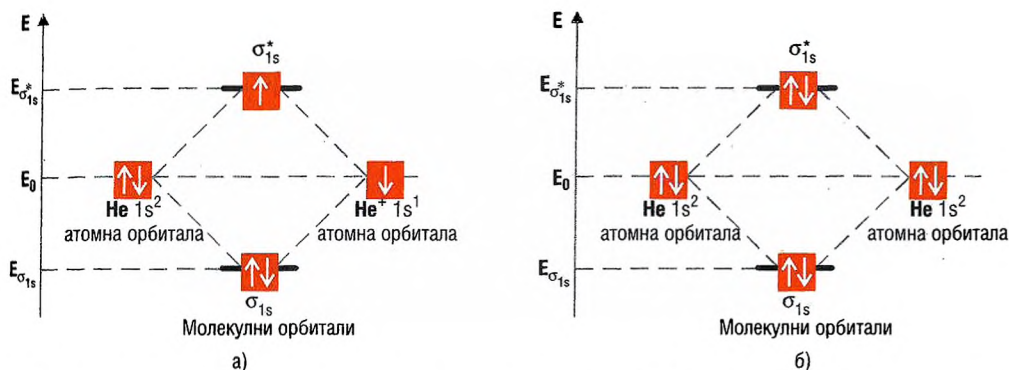
Енергията, която се отделя при образуване на една химична връзка, е равна по големина, но различна по знак, на енергията за нейното разкъсване (E_D). За водородната молекула тази енергия е 432,1 kJ/mol.



Необходимо условие, съгласно метода на молекулните орбитали, за възникване на химично свързване между атоми е броят на електроните на свързващите молекулни орбитали да е по-голям от броя на електроните на антисвързващите.

Горното условие е изпълнено при катиона на водородната молекула H_2^+ , който се образува при отделяне на електрон от σ_{2s} -орбиталата на водородната молекула. Неговата конфигурация е: $H_2^+(\sigma_{1s})^1$. Този катион очевидно е значително по-нестабилен от водородната молекула. Образува се при специални условия и е значително по-реактивоспособен от молекулния водород.

Горното условие е изпълнено и при катиона на хелиевата молекула He_2^+ , тъй като два електрона заемат свързващата σ_{1s} -орбитала, а един – антисвързващата σ_{1s}^* -орбитала (фиг. 6.3a). Частичката He_2^+ съществува и е наблюдавана експериментално. Хелият не образува двуатомна молекула (фиг. 6.3б) и съществува в едноатомно състояние като просто вещество.



Фиг. 6.3. Молекулни диаграми на: а) катиона на хелиевата молекула He_2^+ и б) на несъществуващата хелиева молекула

От разгледаните основни положения на метода на молекулните орбитали следва, че изискването за обща електронна двойка не е необходимо условие за формиране на химична връзка. Свързване между атомите се осъществява и при нечетен брой електрони, ако е изпълнено условието броят на електроните на свързващите молекулни (СМО) орбитали да е по-голям от броя на електроните на антисвързващите орбитали (АСМО).

При метода на молекулните орбитали е въведена величината *порядък* (кратност) на връзката – p . *Порядъкът на връзката* при двуатомните молекули е равен на разликата между броя на електроните, заемащи свързващите орбитали ($N_{\text{СМО}}$), и броя на електроните, заемащи антисвързващите орбитали ($N_{\text{АСМО}}$) върху две.

$$p = (N_{\text{СМО}} - N_{\text{АСМО}})/2$$

В таблица 1 са дадени електронните конфигурации на H_2 , H_2^+ , He_2^+ и He_2 , порядъка на връзката, нейната дължина в pm и енергия в kJ/mol.

Табл. 6.1.

Частича	Конфигурация	Порядък на връзката	Междоатомни разстояния	Енергия на връзката (kJ/mol)
H_2	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^0$	1	0,074	432,1
H_2^+	$(\sigma_{1s})^1(\sigma_{1s}^*)^0$	0,5	0,106	270,0
He_2^+	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$	0,5	0,108	250,0
He_2	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$	0	не се образува	—

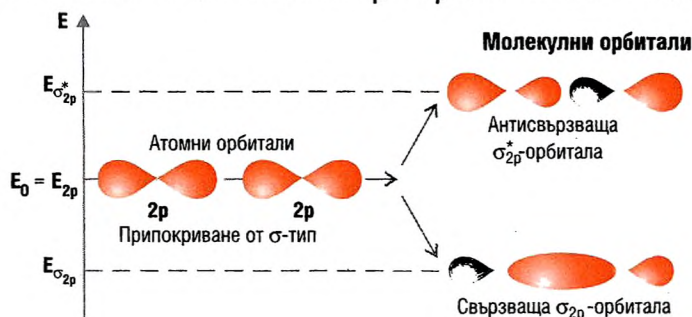
От табл. 6.1 се вижда, че порядъкът на връзката може да е и дробно число. От порядъка на връзката зависят енергията и дължината на връзката. При нарастване на порядъка дължината на връзката намалява, а енергията нараства. При He_2 порядъкът е нула, което потвърждава извода, че такава молекула не може да съществува. Общият енергетичен баланс е нула, тъй като два електрона са на свързваща (σ_{1s}), а другите два – на антисвързваща (σ_{1s}^*) молекулна орбитала (фиг. 6.3 б).

6.2. МОЛЕКУЛНИ ОРБИТАЛИ НА МОЛЕКУЛИ ОТ ВИДА A_2 ЗА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ ЛИТИЙ ДО НЕОН



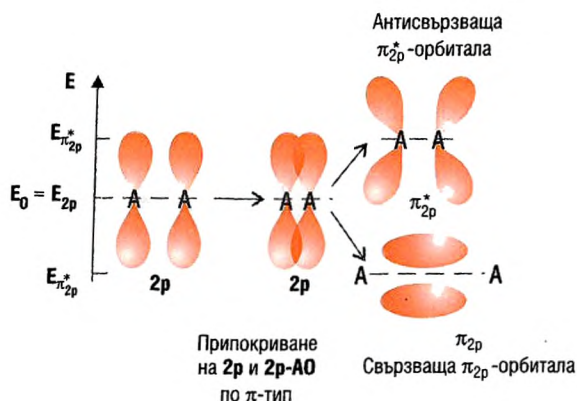
За елементите от литий (Li) до неон (Ne) също може да се построи типова молекулна диаграма. В този случай валентните орбитали са $2s$ - и $2p$ -орбиталите на втория (L) слой, т.е. общо 4 валентни орбитали – една $2s$ и три $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Орбиталите $2s$ и $2p$ са близки по енергия, като енергетичната разлика между тях зависи от степента на запълване на подслоеве с електрони. Това затруднява съставянето на една молекулна диаграма за всички възможни двуатомни молекули от вида A_2 . Независимо от това могат да се съставят две молекулни диаграми, които се различават главно по енергетичното разположение на някои молекулни орбитали.

При припокриване на $2s$ - и $2s$ -орбитала на два атома се образува една сигма свързваща (σ_{2s}) и една сигма антисвързваща (σ_{2s}^*), а при припокриване на $2p$ -орбитали на двата атома се образуват общо шест молекулни орбитали: две сигма-свързваща (σ_{2p}) и антисвързваща (σ_{2p}^*), две пи-свързващи (π_{2p_y} , π_{2p_z}) и две антисвързващи ($\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$). Означенията на молекулните орбитали σ - или π - се определят от разпределението на електронната плътност на свързващите и антисвързващите орбитали спрямо мислената ос, свързваща атомните ядра. За σ_s -молекулните орбитали това е показано на фиг. 6.2, а за σ_p и σ_p^* -орбиталите – на фиг. 6.4.



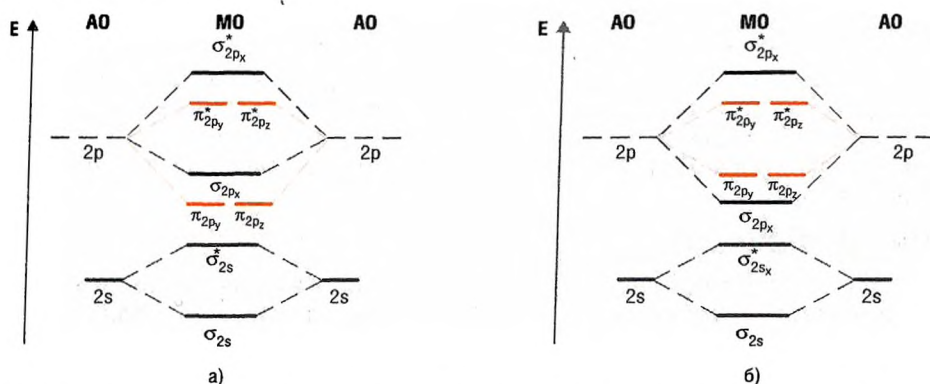
Фиг. 6.4. Две сигма молекулни орбитали (свързваща σ_{2p} и антисвързваща σ_{2p}^*) се образуват при припокриване на $2p$ - и $2p$ -атомни орбитали от σ -тип

Пи (π) молекулните орбитали (свързващи и антисвързващи) се образуват при припокриване от π -тип на p - и p -атомни орбитали (фиг. 6.5).



Фиг. 6.5. Две π -молекулни орбитали – свързваща (π_{2p}) и антисвързваща (π_{2p}^*), се образуват при припокриване на $2p$ - и $2p$ -атомни орбитали от π -тип (над и под правата, свързваща ядрата)

Диаграми на молекулните орбитали за двуатомните молекули (A_2) на елементите от литий (${}^3\text{Li}$) до неон (${}^{10}\text{Ne}$) в случаите, когато енергетичната разлика между $2s$ - и $2p$ -атомните орбитали е малка, са представени на фиг. 6.6а, а при по-голяма енергетична разлика – на фиг. 6.6б.



Фиг. 6.6. Молекулно-орбитална диаграма за двуатомни молекули (A_2): а) за случаите от литий до азот, когато енергетичната разлика между $2s$ - и $2p$ -орбиталите е малка и б) за случаите от кислород до неон при по-голяма енергетична разлика между $2s$ - и $2p$ -атомните орбитали

Както се вижда от фиг. 6а и 6б, редът на молекулните орбитали по енергия е почти един и същ с изключение при орбиталите σ_{2p_x} и π_{2p_y} , респ. π_{2p_z} . В първия случай (от литий до азот) молекулната орбитала σ_{2p_x} има по-висока енергия от орбиталите π_{2p_y} и π_{2p_z} . От кислорода до неона редът е обратен – молекулните орбитали π_{2p_y} и π_{2p_z} са по-високо енергетични от σ_{2p_x} .

Следователно редът на молекулните орбитали по енергия за молекулите от типа A_2 от литий до азот е:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

а от кислорода до неона е:

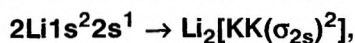
$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

От двата реда на молекулните орбитали по енергия (фиг. 6а и 6б) следва, че молекулните орбитали π_{2p_y} и π_{2p_z} имат еднаква енергия и са *изродени молекулни орбитали*. Изродени са също и антисвързващите $\pi_{2p_y}^*$ и $\pi_{2p_z}^*$ молекулни орбитали.

Съгласно правилото на Хунд молекулните орбитали, които имат еднаква енергия (изродени орбитали), първо се заемат от по един електрон, като тези единични електрони имат еднакви спинове.

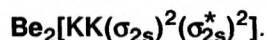
Електронната конфигурация на двуатомните молекули (**A₂**) на елементите от Li до Ne може да се определи, прилагайки основните положения на метода на молекулните орбитали и реда на молекулните орбитали по енергия (фиг. 6).

Образуването на молекулата на Li₂, която опитно се наблюдава в литиеви пари, може да се изрази по следния начин:



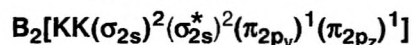
където с **K** са означени **1s**-електроните от **K**-слоя на двата атома, които не участват при образуване на химичната връзка. В **Li₂** двата валентни електрона заемат свързващата σ_{2s} -молекулна орбитала и порядъкът на връзката е 1. В точно и твърдо състояние литият няма молекулни структура. В тези агрегатни състояния се формират енергетични зони и връзката се осъществява от делокализирани валентни електрони, които са общи за целия кристал. Този вид връзка ще изучите по-късно.

Молекулата на берилия би следвало да има следната електронна конфигурация:



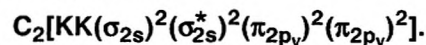
Два от електроните са на свързващата σ_{2s} -молекулна орбитала и два на антисвързващата σ_{2s}^* . Затова порядъкът на връзките е нула и такава молекула е неустойчива, и не е наблюдавана опитно.

В молекулата на бора **B₂** шестте валентни електрона заемат молекулните орбитали по следния начин:



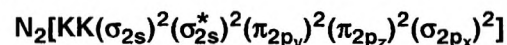
Тук се спазва правилото на Хунд и затова електроните първо заемат изродените (с еднаква енергия) свързващи π_{2p_y} и π_{2p_z} орбитали по единично. Тези електрони имат паралелни (еднакви) спинове и молекулата е парамагнитна. Опитно са доказани парамагнитни свойства на **B₂** и наличието на два единични електрона в нея.

В молекулата на въглерода **C₂** осемте валентни електрона заемат следните молекулни орбитали:



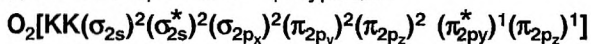
Порядъкът на връзката в тази молекула е 2, затова може да се приеме, че връзката между двата въглеродни атома е двойна. Такива молекули съществуват само като пари. Алотропните форми на въглерода – диамант, графит и др. – имат друг строеж.

Азотната молекула N₂ има следната електронна конфигурация на основното състояние:



В молекулата на азота 8 електрона заемат свързващи молекулни орбитали, а два – антисвързваща молекулна орбитала (σ_{2s}^*). Затова порядъкът е 3, което съответства на тройна връзка между азотните атоми в **N₂**. Молекулата няма единични електрони и е диамагнитна.

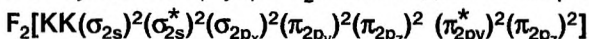
В молекулата на кислорода O_2 молекулните орбитали са заети с 12 електрона и тя има следната електронна конфигурация:



От електронната конфигурация на O_2 се вижда, че два от електроните, които заемат еднаквите по енергия (изродени) антисвързващи $\pi_{2p_y}^*$ - и $\pi_{2p_z}^*$ - молекулни орбитали, са с еднакви спинове и *кислородната молекула е парамагнитна*.

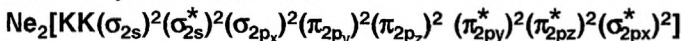
По този начин методът на молекулните орбитали по естествен път обяснява наличието на единични (несдвоени) електрони в молекулата на кислорода и нейните парамагнитни свойства.

Молекулата на флуора F_2 има следния електронен строеж:



Броят на електроните на свързващите молекулни орбитали е 8, а на антисвързващите е 6, затова порядъкът на връзката е 1, което отговаря на една проста σ -връзка между флуорните атоми във F_2 .

В „молекулата“ на неона



броят на електроните, заемащи свързващите орбитали, е равен на броя на електроните на антисвързващите орбитали, затова молекула Ne_2 (както He_2) не може да се образува и не съществува.

Между стабилността на връзката, определена чрез енергията за нейното разкъсване, и порядъка съществува зависимост, която е показана в табл. 6.2.

Табл. 6.2. ПОРЯДЪК (ρ) И ЕНЕРГИЯ (E) НА ВРЪЗКАТА И МЕЖДУАТОМНО РАЗСТОЯНИЕ (R) ЗА НЯКОИ МОЛЕКУЛИ ОТ ТИПА A_2

Молекула	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Величина								
Порядък на връзката	1	0	1	2	3	2	1	0
Енергия на връзката kJ/mol	104,6	—	288,7	602,5	941,4	493,7	154,8	—
Междуатомно разстояние в pm	0,267	—	0,159	0,129	0,110	0,121	0,142	—

От табл. 6.2 се вижда, че от Li_2 до N_2 нарастването на порядъка (кратността) на връзката довежда до увеличаване енергията на връзката и стабилността ѝ. Междоатомното разстояние (R) намалява от Li_2 до N_2 , тъй като в този ред намаляват ковалентните радиуси на атомите и нараства енергията на свързване. От N_2 до F_2 дължината на връзката (R) нараства поради намаляване на порядъка (кратността), намалява и енергията на връзката.

Разгледаните основни положения на метода на молекулните орбитали и неговото приложение при някои най-прости молекули и йони показват предимствата му пред метода на валентните връзки. Математичният апарат на метода на молекулните орбитали позволява да се определят теоретично геометрията (дължина на връзките, валентни и двустенни ъгли) и електронната структура (енергии на молекулните орбитали и разпределеност на електронната плътност) практически на всички многоатомни частици (молекули, йони, радикали) без ограничение. Освен това чрез този метод се изчисляват различни величини, характеризиращи молекулната структура – диполен момент на молекулите, поляризуемост, топлина на образуване и др.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

Методът на молекулните орбитали е съвременен метод за теоретично изследване на геометричната и електронната структура на многоатомни частици (молекули, йони, радикали).

В резултат на припокриване на атомните орбитали възникват молекулни орбитали, които характеризират електронната структура на молекулите. Броят на молекулните орбитали, които се образуват, е равен на броя на атомните орбитали, които се припокриват. В зависимост от енергията си, молекулните орбитали са свързващи (СМО), антисвързващи (АСМО) и несвързващи (НСМО). Според симетрията и разпределението на електронната плътност молекулните орбитали са сигма (σ), пи (π), делта (δ).

Необходимо условие за образуване на молекулна частица (частица, съдържаща две или повече атомни ядра и електрони) е броят на електроните на свързващите молекулни орбитали да е по-голям от броя на електроните на антисвързващите орбитали. Електроните заемат молекулните орбитали последователно в зависимост от тяхната енергия и в съответствие с принципа на Паули и правилото на Хунд. Състоянието на молекулите с минимум енергия е тяхното основно състояние. Ако молекулата погълне енергия, тя преминава във възбудено състояние.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

молекулни орбитали, свързващи молекулни орбитали (СМО), антисвързващи молекулни орбитали (АСМО), несвързващи молекулни орбитали (НСМО), σ -молекулни орбитали, π -молекулни орбитали, изродени молекулни орбитали, електронна конфигурация на молекулите, порядък на връзката при двуатомни молекули, молекулни диаграми на молекули от вида (A_2).

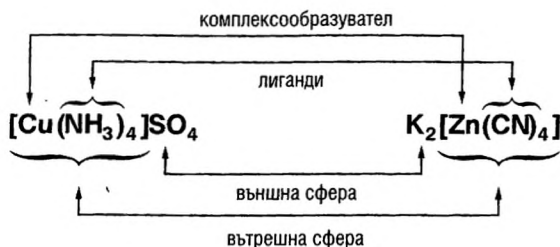
ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Посочете някои недостатъци на метода на валентните връзки, които са довели до създаване на метода на молекулните орбитали.
2. Какви са разликите между атомните и молекулните орбитали?
3. Опишете основните положения на метода на молекулните орбитали, като за пример послужат H_2 , H_2^+ , He_2^+ .
4. Кои молекулни орбитали са свързващи, антисвързващи и несвързващи?
5. Изобразете молекулната диаграма на O_2 , като използвате фиг. 6б, и обяснете защо кислородът е парамагнитен.
6. Обяснете защо дължината на връзката в N_2 е по-малка в сравнение с дължината на връзката в O_2 и F_2 .
7. Сравнете енергията на връзката в N_2 с тази при O_2 и F_2 (вж. табл. 6.2) и сравнете реактивоспособността на тези вещества при обикновени условия. Изразете взаимодействието им с водорода и обяснете разликата в скоростта на взаимодействие.
8. Обяснете защо порядъкът на връзката в Be_2 е 0, в B_2 и F_2 е 1, а в N_2 — три.

Тема 7. КОМПЛЕКСНИ СЪЕДИНЕНИЯ

7.1. СЪСТАВ И СТРОЕЖ НА КОМПЛЕКСНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Понятието комплексно съединение е въведено от Вернер през 1893 г. Съгласно теорията на Вернер комплексните съединения се състоят от: вътрешна или координационна сфера и външна сфера.

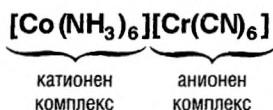
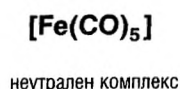


Важна съставна част на комплексните съединения е вътрешната сфера, която се състои от *комплексообразувател* и свързаните с него йони или неутрални молекули, наречени *лиганди*. В горните примери Cu^{2+} и Zn^{2+} са комплексообразуватели, а свързаните с тях амониачни молекули (NH_3) и цианидни аниони (CN^-) са лиганди. Във външната сфера при първото съединение са сулфатните аниони (SO_4^{2-}), а при второто – калиевите катиони (K^+).

Комплексните съединения съдържат катионен, анионен или неутрален комплекс, състоящ се от централен йон или атом (комплексообразувател) и свързаните с него йони или неутрални молекули, наречени лиганди.



Например:



Сложната групировка от йони и молекули, която е характерна за комплексното съединение, се загражда в химичните формули със средни скоби.

Комплексните съединения се наричат още **координационни съединения**.

Комплексообразуватели са най-често йоните на **d**- и **f**-елементите. Това са: **Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Au⁺, Au³⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Ti²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺** и др. Електронната конфигурация на валентните слоеве на атомите на тези елементи е **ns²(n-1)d^x**, където **x** е от 1 до 10. Тези елементи образуват комплекси най-често когато са във втора и трета степен на окисление (**M²⁺, M³⁺**). Възможно е образуване на комплекси и с по-високи степени на окисление на елементите. Платината много често образува комплекси, когато е в четвърта степен на окисление – **Pt⁴⁺**.

Трябва да се има предвид, че координационни съединения образуват не само **d**- и **f**-елементите. Това свойство притежават повечето елементи в периодичната система. Комплексообразуватели могат да са и **s**- и **p**-елементи от главните групи.



Например **[Na(NH₃)₄]⁺**, **[Al(OH)₆]³⁻** и дори амониевият катион **[NH₄]⁺** може да се счита за комплексен.

Лиганди могат да са аниони (**F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, CN⁻, NO₂⁻**, и др.), молекули (**H₂O, NH₃, CO, CH₃OH** и др.).

Броят на лигандите, които са разположени около комплексообразувателя, се нарича **координационно число**.



Припомнете си какво означава координационно число на йоните в йонната кристална решетка и направете сравнение с координационното число при комплексните съединения.

Най-често координационното число на комплексообразувателите е 4 и 6. Много по-рядко се срещат комплекси с координационни числа 2, 3, 5 или повече от 6. Координационното число е характерно за всеки комплексообразувател (табл. 7.1).

Табл. 7.1. КООРДИНАЦИОННИ ЧИСЛА НА НЯКОИ КОМПЛЕКСООБРАЗУВАТЕЛИ

Координационно число	Комплексообразуватели
2	Ag⁺, Cu⁺, Au⁺
4	Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Li⁺, Na⁺, Pt²⁺
6	Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Pt⁴⁺

Комплексните съединения са електролити и неелектролити. Когато комплексното съединение е електролит (сол, киселина или основа), зарядът на комплексния йон е равен на сумата от зарядите на комплексообразувателя и лигандите. Неутралните молекули, когато са лиганди, не оказват влияние върху заряда на комплексния йон.



Например: зарядът на комплексния йон $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ е -2 , защото цинковият катион има два положителни заряда (Zn^{2+}), а цианидните аниони – един отрицателен заряд (CN^-) $1 \cdot (+2) + 4(-1) = -2$.

Зарядът на $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ е плюс две, защото $1(+2) + 4 \cdot 0 = +2$, на йонът $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ зарядът е -2 , тъй като $1(+4) + 6(-1) = -2$, а на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ е плюс две, защото амонячните молекули общо са електронеутрални $1(+4) + 4 \cdot 0 + 2(-1) = +2$.

Номенклатура на комплексните съединения

Наименованията на комплексните съединения се образуват по общите правила на IUPAC за наименоуване на химичните съединения. Наименованието на координационната сфера, която е основна за комплексните съединения, се образува по следния начин. Първо се означава броят на лигандите с гръцките имена на числата, ди (2), три (3), тетра (4), пента (5), хекса (6) и т. н., следва наименованието на лигандите (F^- – флуоро, Cl^- – хлоро, Br^- – бромно, I^- – йодо, CN^- – циано, NH_3 – амино, H_2O – акво, CO – карбонил, NO – нитрозил, $-\text{CH}_3$ – метил, $-\text{C}_6\text{H}_5$ – фенил и т. н.) и наименованието на комплексообразувателя.

Когато комплексният йон е катион, първо се записва броят на лигандите, след това тяхното име, наименованието на комплексообразувателя, неговата степен на окисление в скоби, ако е необходимо, и последно – наименованието на йоните от външната сфера, например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ тетрааминомеден (II) сулфат

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ хексааквохромен (III) хлорид

Когато лигандите са повече от един вид, първо се започва с анионите и след това следват неутралните молекули, например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ дихлортетрааминоплатинов (IV) хлорид.

Когато комплексният йон е анион, първо се започва с катионите от външната сфера, следва наименованието на комплексния йон, което се образува както при комплексните катиони, но окончанието на комплексообразувателя е **ам**:

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ калиев тетрацианоцинк**ам**

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ натриев хексафлуороалумин**ам**

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калиев хексацианофер**ам** (III)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калиев хексацианофер**ам** (II)

Числото в скобите означава степента на окисление на комплексообразувателя.

Когато комплексът е неутрална молекула, наименованието се образува като първо се означат броят и видът на лигандите и след това – наименованието на комплексообразувателя без наставка:

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонил желязо

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тетракарбонил никел.

Срещат се и наименованията железен пентакарбонил, както и никелов тетракарбонил, но те не са номенклатурни.

ПРОСТРАНСТВЕНА СТРУКТУРА И ПРИРОДА НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА В КОМПЛЕКСНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Пространственото разположение на лигандите около комплексообразувателя се определя главно от координационното число.

В някои случаи комплекси, които се характеризират с едно и също координационно число, се различават по пространственото разположение на лигандите. В рамките на метода на валентните връзки това се обяснява с различния вид хибридизация на атомните орбитали на комплексообразувателя.

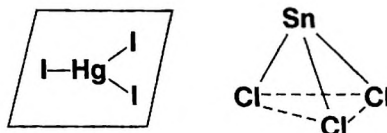
Комплекси с координационно число 2. Срещат се рядко, главно при комплексите на едновалентните йони Cu^+ , Ag^+ , Au^+ .

Комплексите са линейни и ъгълът между валентните връзки е 180° . Ако с **M** означим комплексообразувателя, а с **L** – лигандите, геометрията на този вид комплекси може да бъде изразен най-общо така:

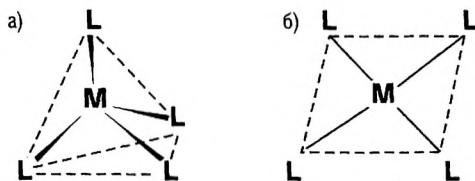


Такава геометрия имат следните комплексни йони: $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$, $[\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}]^-$, $[\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl}]^-$ и др.

Комплекси с координационно число 3. Срещат се още по-рядко. Възможни са две структури – плоска, например при $[\text{HgI}_3]^-$, или пирамидална при $[\text{SnCl}_3]^-$.



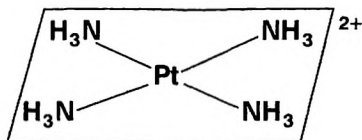
Комплекси с координационно число 4. Важно и често срещано координационно число. Характерни са два типа разположение на лигандите – тетраедрично и квадратно. Пространственият строеж на тези комплекси може да се представи най-общо по следния начин:



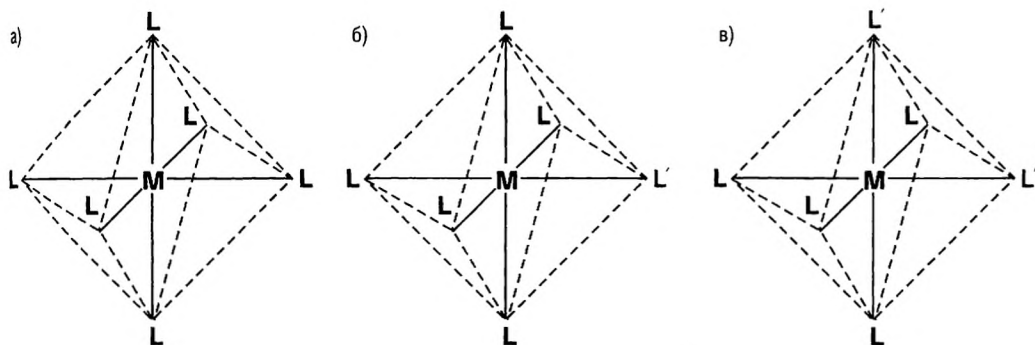
Фиг. 7.1. Тетраедрично (а) и квадратно (б) разположение на лигандите при координационно число 4

Тетраедрично разположение на лигандите имат главно комплексите на катионите на **s**- и **p**-елементите, както и комплексите на йоните на елементите с почти запълнени $(n-1)d$ -орбитали. Такива комплекси са: $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoBr}_4]^-$ и др.

Квадратно разположение на лигандите имат комплексите на Au^{3+} , Pt^{2+} и Pd^{2+} . За тези йони е характерна dsp^2 -хибридизация, при която се хибридизират орбиталите $(n-1)d_{x^2-y^2}$, ns , np_x и np_y . Четирите dsp^2 -хибридни орбитали са насочени към върховете на квадрат и с тях комплексообразувателят образува четири химични връзки, насочени към върховете на квадрат.



Комплекси с координационно число 6. Едно от най-важните координационни числа, тъй като голям брой комплексообразуватели образуват комплекси с координационно число 6. Практически всички комплекси с това координационно число имат *октаедрична геометрия*. (Октаедърът е четириъгълна бипирамида с осем триъгълни стени.) В комплексите със състав ML_6 всички шест лиганди са еднакви и всички шест M-L -връзки са еквивалентни и октаедърът е правилен (фиг. 7.2а).

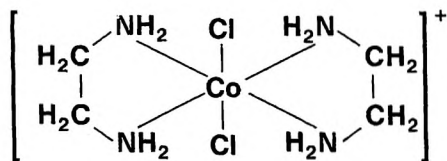


Фиг. 7.2. Схема на октаедрична структура на комплекси от вида ML_6 (а), $\text{ML}_5\text{L}'$ (б) и $\text{ML}_4\text{L}'_2$ (в)

Ако лигандите са различни, L и L' , комплексите със състав $\text{ML}_5\text{L}'$, $\text{ML}_4\text{L}'_2$ и т. н. имат също октаедрична геометрия, но октаедрите са неправилни (фиг. 7.2б и 7.2в).

Дотук разглеждахме геометрията на комплекси, при които лигандите имат само един донорен център (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , H_2O , NH_3 и др.). Такива лиганди се наричат **моногенатни**. Съединението 1,2-диаминоетан ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) като лиганд има два донорни центъра. Това са двете аминогрупи. Такива лиганди, които имат два донорни центъра, се наричат **бигенатни**.

На фиг. 7.3. е даден комплексът на Co^{3+} с два вида лиганди – монодентатните хлоридни аниони (Cl^-) и бидентатните молекули на 1,2-диаминоетан, аминогрупите на който се свързват с комплексообразувателя.



Фиг. 7.3. Комплекс от вида ML_2L_2'' , където $L \equiv Cl^-$, а L'' съвпада с бидентатния лиганд $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$. Координационното число на Co^{3+} е шест

Съществуват **полидентатни лиганди**, които съдържат три, четири и т. н. донорни центрове.

В рамките на метода на валентните връзки представите за природата на химичната връзка в комплексните съединения са дадени от Полинг. Той използва представата за общата електронна двойка, чрез която се образува една химична връзка, и възможностите за хибридизация на атомните орбитали в хода на формиране на химичните връзки. Образуването на комплексите се разглежда като взаимодействие между *комплексообразувателя*, който има свободни валентни орбитали и е *акцептор*, и *лигандите*, които притежават готова електронна двойка и са *донори*.

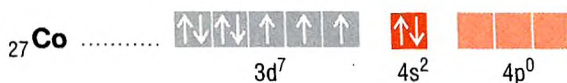
Връзките между комплексообразувателя и лигандите се образуват по донорно-акцепторния механизъм.

Образуването на някои комплекси според метода на валентните връзки ще бъдат разгледани като примери.

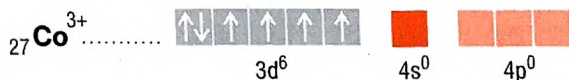


Например образуването на комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ може да се обясни по следния начин:

Валентните електрони на кобалта ($_{27}Co$) са разположени в подслоеве $3d^7 4s^2$

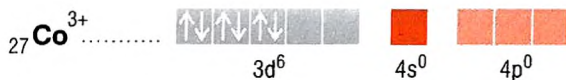


Тривалентният му положителен йон (Co^{3+}) има три електрона по-малко и електронната конфигурация на **3d** и **4s**-подслоеве е:

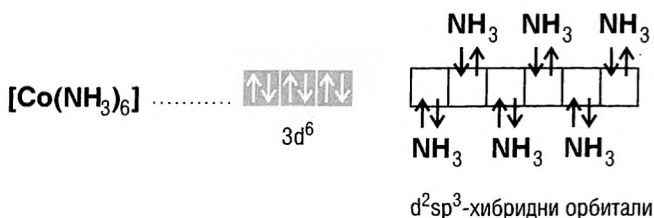


Както при кобалтовия атом, така и при неговия йон електроните в **3d**-подслоя разпределени съгласно правилото на Хунд.

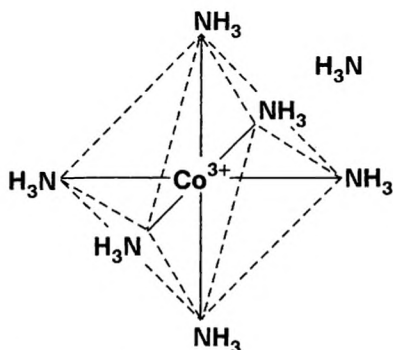
При образуване на комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ електроните в **3d**-орбиталите се свиват и кобалтовият йон придобива конфигурацията:



Двете незаети **3d**-орбитали се хибридизират с **4s**, **4p_x**, **4p_y** и **4p_z**-орбиталите, като се образуват шест **d²sp³**-хибридни орбитали, насочени към върховете на правилен октаедър. Тези орбитали имат еднаква енергия и възможност за образуване на химични връзки с шест амонячни молекули, при азотния атом на които има свободна електронна двойка (**:NH₃**).



По този начин методът на валентните връзки обяснява образуването на комплексния йон **[Co(NH₃)₆]³⁺**. Пространствено шестте амонячни молекули са разположени по върховете на октаедър, в центъра на който се намира кобалтовият катион (фиг. 7.4).

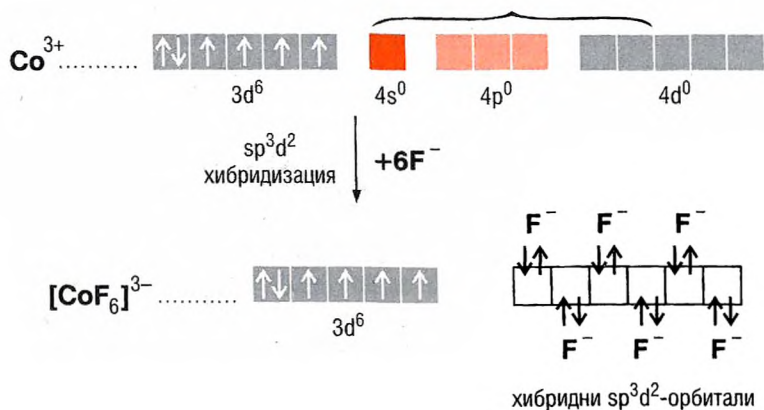


Фиг. 7.4. Октаедрично разположение на лигандите в комплексния йон **[Co(NH₃)₆]³⁺**. Комплексообразователят (**Co³⁺**) е в центъра на октаедъра

Този йон проявява свойства, които могат да се обяснят чрез теоретично предвидената геометрична и електронна структура. Опитно е установено, че йонът **[Co(NH₃)₆]³⁺** има октаедричен строеж и проявява диамагнитни свойства, т. е. няма единични (несдвоени) електрони.

Кобалтовите катиони **Co³⁺** образуват и *парамагнитни комплекси*. Такъв е например комплексният йон **[CoF₆]³⁻**. За да е парамагнитен този йон, е необходимо наличието на единични (несдвоени) електрони. Използването на валентната схема, както при **[Co(NH₃)₆]³⁺**, не може да обясни парамагнитните свойства на този йон. За обяснението на свойствата на **[CoF₆]³⁻** се приема, че при този комплекс флуоридните аниони (донорите) образуват донорно-акцепторни връзки с хибридните **sp³d²**-орбитали, които се образуват при хибридизацията на **4s**-орбиталата с трите **4p** и две **4d**-орбитали. Шесте хибридни **sp³d²**-орбитали са разположени също октаед-

рично, но в **3d**-орбиталите остават четири единични електрона, които обуславят парамагнитните свойства на **[CoF₆]³⁻**. Схематично образуването на този йон може да се представи по следния начин:

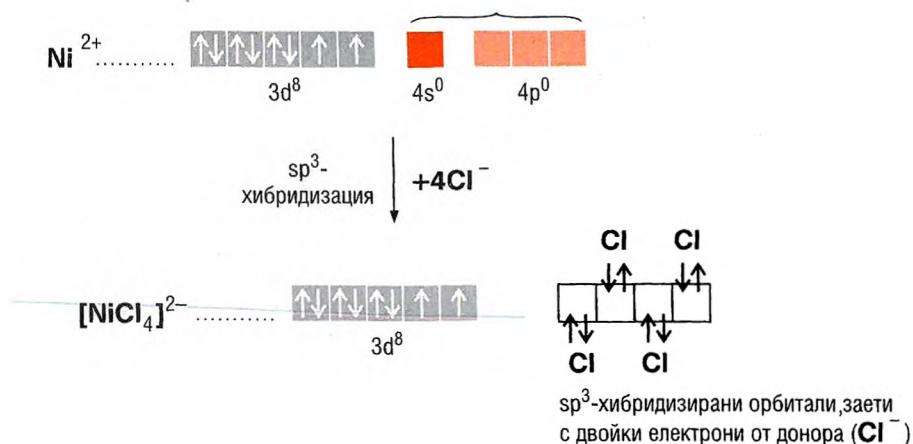


От двата примера следва, че при координационно число 6 хибридикацията на комплексобразователя е от **d²sp³** или **sp³d** тип. В първия случай участват (n-1)d орбитали, а във втория – nd-орбитали. Типът на хибридикацията определя някои от свойствата на комплексите, например техните магнитни свойства.

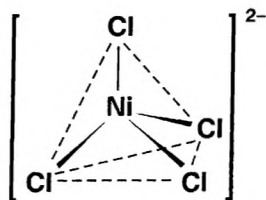
При координационно число 4 са възможни различни случаи за пространствено разположение на лигандите и строеж на комплексите – *тетраедричен* или *планарно-квадратен*.



Например комплексът **[NiCl₄]²⁻** има тетраедричен строеж. Неговото образуване може да се изрази по следния начин:



Пространствената структура на комплекса е показана на фиг. 7.5.

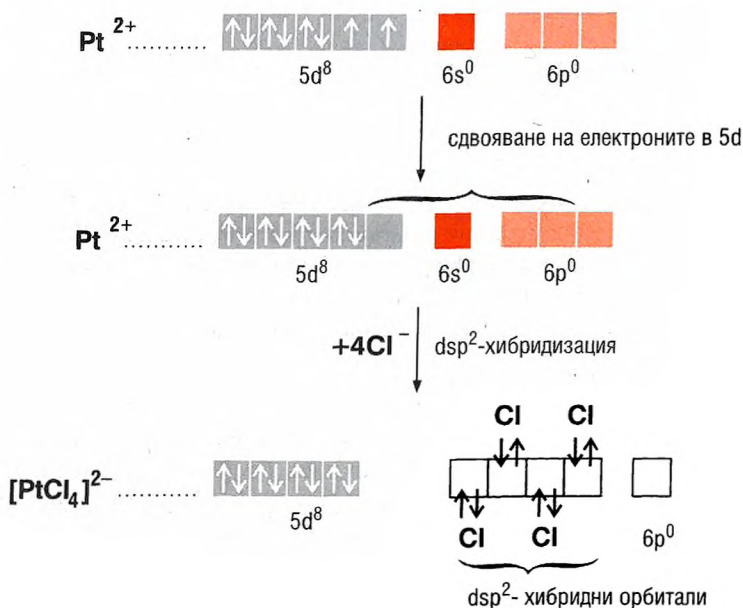


Фиг. 7.5. Строеж на комплексния анион $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. В центъра на тетраедъра е разположен комплексообразувателят Ni^{2+}

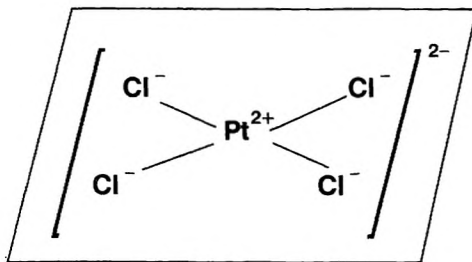
В центъра на тетраедъра се намира комплексообразувателят, а по върховете му – четирите лиганди (хлоридните аниони).

От електронния строеж на комплекса $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ се вижда, че в $3d$ -орбиталите има единични електрони, което е причина за парамагнитните свойства на този комплексен йон. Опитно е установена неговата тетраедрична структура и парамагнитните му свойства.

При тетрахлороплатинатния (II) комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ хибридизацията е от типа dsp^2 и той има плоско-квадратен строеж. Образуването на този йон схематично може да се представи по следния начин:



Този комплексен йон има планарно-квадратна структура (фиг. 7.6). Няма единични електрони и е диамагнитен.



Фиг. 7.6. Планарно-квадратен строеж на комплексния йон $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Комплексообразувателят Pt^{2+} е в центъра на квадрата, а по върховете му са разположени лигандите – четирите хлоридни аниона (Cl^-).

Методът на валентните връзки дава добри модели за комплексите с различни координационни числа въз основа на механизма за образуване на донорно-акцепторна връзка и представите за хибридизация на атомните орбитали. Чрез този метод не могат да се обяснят някои спектрални и магнитни свойства на комплексните съединения. Тези свойства не само се обясняват в рамките на метода на молекулните орбитали, но е възможно и тяхното теоретично предсказване. Приложението на метода на молекулните орбитали при комплексните съединения представлява изключително трудна математическа задача и освен това се загубва нагледността, която е предимство на метода на валентните връзки.

7.3. СВОЙСТВА НА КОМПЛЕКСНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Повечето от комплексните съединения при обикновени условия са твърди вещества. Течни са само някои неутрални комплекси като $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и други. Комплексните съединения с йонна структура имат йонна кристална решетка и повечето от тях са добре разтворими във вода.

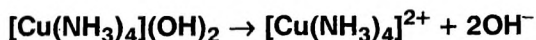
Цветът на комплексните съединения зависи от вида на комплексообразувателя и от лигандите.



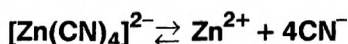
Например съединенията, съдържащи тетрааминомеден (II) комплексен катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имат тъмносин цвят, комплексите $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ са също с тъмносин цвят, комплексното съединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ е жълто, а съединението $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ е розово оцветено.

Интересни са, както видяхме, магнитните свойства на комплексите. В зависимост от това дали комплексите съдържат или не единични (несдвоени) електрони те са парамагнитни или диамагнитни.

В химично отношение комплексните съединения проявяват разнообразни свойства. Тези от тях, които са електролити (киселини, основи или соли), при разтваряне във вода се дисоциират на йони, като отделят комплексен катион или комплексен анион.



Комплексните йони също се дисоциират на съставлящите ги йони или йони и цели молекули, но тяхната степен на дисоциация е незначителна. Например комплексният йон $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ се дисоциира по уравнението:



Комплексните йони се дисоциират незначително в разтвора и се отнасят като слаби електролити. Затова тяхната дисоциация се характеризира количествено чрез дисоциационна константа K_D , която за горния йон се изразява така:

$$K_D = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,1 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Равновесните концентрации на йоните са означени със средни скоби []. Дисоциационната константа на комплексните йони (K_D) се нарича още *константа на нестабилност*. Реципрочната стойност на дисоциационната константа на комплексния йон се нарича **стабилитетна константа** и се означава с K_S

$$K_S = \frac{1}{K_D} = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 0,9 \cdot 10^{16} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Стабилността на комплексните йони, респ. стойността на стабилитетната константа (K_S) зависи от вида на комплексообразувателя и лигандите и от външните условия.

По-стабилен е този йон, който има по-голяма стабилитетна константа (K_S), съответно по-малка K_D .

Ако в разтвор на даден комплексообразувател има няколко лиганди, с които той може да образува комплекс, първо се образува този, който има по-голяма стойност на K_S .



Например, ако в разтвор се съдържат Ag^+ и към него се прибави разтвор на NH_3 и NaCN , първо се образува комплексът $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, тъй като стабилитетната константа на този йон е $1,2 \cdot 10^{21}$, а на комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ тя е по-малка – $1,69 \cdot 10^7$.

Познаването на стойността на стабилитетната константа позволява да се определи кои комплекси се образуват или разрушават при дадени условия.



Например, ако в разтвор на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ се внесе NaCN , комплексът $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ се разрушава.



тъй като $K_S([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) < K_S([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)$.

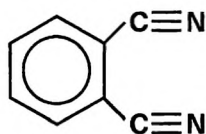
7.4. ЗНАЧЕНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА КОМПЛЕКСНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Комплексните съединения се използват в различни области на човешката дейност.

Пречиштането на природната вода от съдържащите се в нея Ca^{2+} и Mg^{2+} се извършва с помощта на вещества, които образуват с тези йони комплексни съединения.

В металургията някои редки и разсеяни метали като сребро, злато, паладий и др. се извличат като разтворими цианидни комплекси. Пречиштането на Ni се извършва като първо се получава неговият комплекс $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, който лесно се пречиства, и след разлагането му се получава никел с особено голяма чистота.

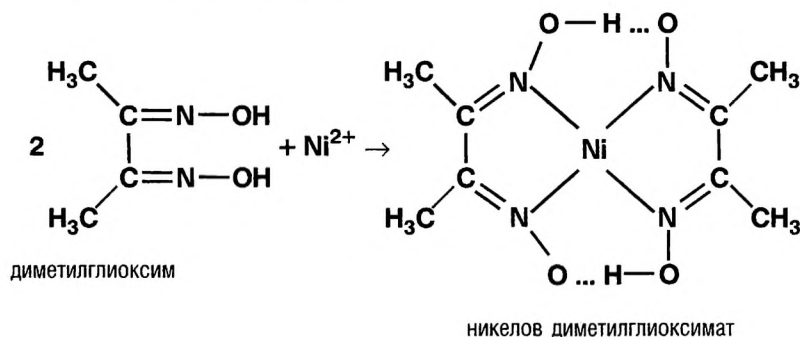
Голям брой цветни комплексни съединения се използват като **багрила**, например комплексите на фталоцианините с различни комплексообразуватели са основа на висококачествени багрила. Например при загряване фталоцианин



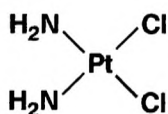
с меден (I) хлорид (CuCl) се получава тъмносиньо багрило, използ-

вано за различни цели – за багрене на текстилни материали, хартия и за производство на мастила и пълнители за писалки.

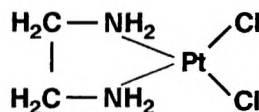
В аналитичната химия голямо приложение намира реактивът, известен като EDTA, който лесно образува комплекси с различни катиони. С тези реакции ще се запознаете в раздел, посветен на аналитичната химия. Типичен реактив за откриване на Ni^{2+} е съединението диметилглиоксим. С Ni^{2+} това съединение образува неразтворим комплекс с характерен червен цвят.



В медицината редица комплексни съединения намират приложение като лекарствени средства. Комплексите на Pt^{2+} са едни от най-успешните лекарства за лечение на някои видове рак при човека. Например такива са комплексите дихлородиамино платина и дихлороетилендиамин платина.



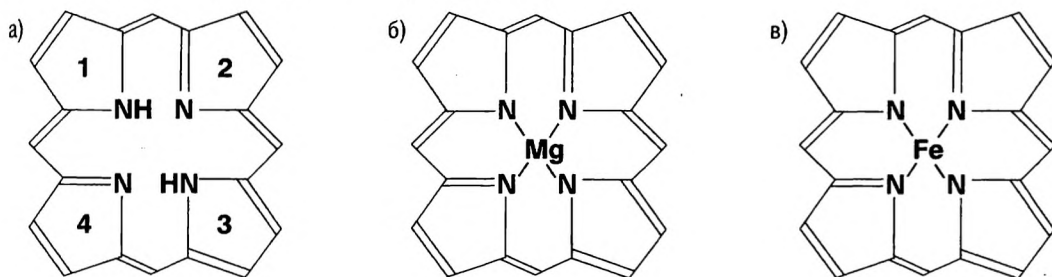
дихлородиамино платина



дихлороетилендиамин платина

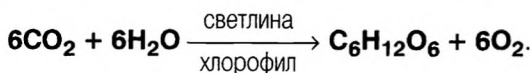
В *гальванотехниката* комплексните съединения намират приложение при нанасяне на защитни метални покрития – помедняване, никелиране, хромиране, посребряване, позлатяване и др. Тези покрития защитават металите и сплавите от корозия.

За *живите организми* от огромно значение са хлорофилът в растенията и хемоглобинът в кръвта на човека и животните. Хлорофилът съдържа комплексно свързан Mg^{2+} , а хемоглобинът – Fe^{2+} . Основната част и на двете вещества е порфинът, който съдържа четири пиролови ядра (фиг. 7.7).

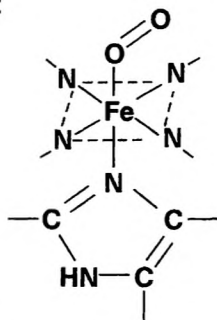


Фиг. 7.7. Основна структура на: а) порфин, б) хлорофил, в) хемоглобин

В зелените растения под действие на слънчевата светлина и в присъствие на хлорофил се осъществява процесът **фотосинтеза**

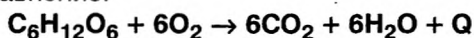


Свързването на кислорода с хемоглобина може да се изрази схематично по следния начин:



Фиг. 7.8. Фрагмент на комплексно свързан Fe^{2+} с порфириново ядро

При човека и животните хемоглобинът транспортира кислорода до всички клетки на организмите, в които се осъществява процесът **дишане**. При този процес се разграждат органичните съединения и се отделя енергия. Най-просто процесът на окисление на глюкозата в организма може да се изрази със следното химично уравнение:



НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

Комплексните (координационните) съединения съдържат катионен, анионен или неутрален комплекс, състоящ се от централен йон или атом, наречен комплексобразувател, и свързаните с него йони или неутрални молекули (лиганди). Комплексните съединения се разглеждат като състоящи се от две сфери – външна и вътрешна (координационна), които са характерна съставна част на тези съединения. Комплексобразувателят е метален йон (или атом) със свободни валентни орбитали, а лигандите са анионни или неутрални молекули, при които има свободна валентна електронна двойка. Броят на лигандите, които са свързани с комплексобразувателя, се нарича координационно число. То най-често е 2, 4 или 6, но са възможни комплекси и с други координационни числа (3, 5, 7).

Геометрията на комплексите зависи главно от координационното число. Ако то е 2, комплексите имат линеен строеж. При координационно число 4 са възможни две геометрични структури – тетраедрични и плоско-квадратни. Октаедричен строеж имат комплексите с координационно число 6.

Химичната връзка между комплексобразувателя и лигандите се образува по донорно-акцепторния механизъм. Донори са лигандите, а акцептор – комплексобразувателят.

В хода на образуване на химичните връзки атомните орбитали на комплексобразувателя хибридизират. При октаедричните комплекси се реализира d^2sp^3 -хибридизация при участие на d -орбитали от предпоследния електронен слой или sp^3d^2 – с участие на d -орбитали от последния слой. Комплексобразувателят при тетраедричните комплекси е в sp^3 -хибридизация, а при плоско-квадратните хибридизацията е dsp^3 .

КЛЮЧОВИ ДУМИ

комплексни (координационни) съединения, външна сфера, вътрешна (координационна) сфера, комплексобразувател, лиганд, координационно число, заряд на комплексните йони, геометрична структура на комплексите – линейна, тетраедрична, плоско-квадратна, октаедрична, химична връзка в комплексите, акцептор, донор, хибридизация (d^2sp^3 , sp^3d^2 , sp^3 , dsp^3)

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Опишете строежа на комплексните съединения върху избран пример.
2. Определете комплексообразувателя и лигандите в комплексните съединения: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.
3. Напишете наименованията на комплексните съединения от задача 2.
4. Определете заряда на комплексните йони, ако знаете, че комплексообразувателите са: Pt^{4+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} и Fe^{3+} : $[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, $[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Изразете с химични уравнения взаимодействието между:
а) AgCl и NaCN ; в) CuSO_4 и NH_3 ;
б) NaCN и $\text{Fe}(\text{CN})_3$; г) KI и HgI_2 .
6. Определете вида на хибридизацията на тетраедричния комплекс $[\text{NiF}_4]^{2-}$ и изразете неговия електронен строеж чрез метода на валентните връзки. Какви магнитни свойства има този комплекс?
7. Според метода на валентните връзки комплексният йон $[\text{CoF}_6]^{3-}$ е:
а) диамагнитен; б) парамагнитен.
Изразете схематично образуването на този йон.
8. Опитно е известно, че йонът $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ е диамагнитен. Определете вида на хибридизацията на комплексообразувателя Pt^{2+} и електронния строеж на комплексния йон.
9. Изразете електронната дисоциация на комплексното съединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Изразете дисоциационната (K_D) и стабилитетната (K_s) константа на комплексния йон.
10. Обяснете каква е разликата между координационното число на даден йон в йонна кристална решетка и координационното число на един комплексообразувател в негово комплексно съединение. Дайте примери за двата вида координационни числа.
11. Спомнете си изученото по физика за диамагнитни и парамагнитни свойства на веществата. Обяснете какви отнасяния имат комплексните йони $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ в магнитно поле.

Тема 8. МЕЖДУМОЛЕКУЛНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

8.1. ВАНДЕРВААЛСОВИ СИЛИ

При понижение на температурата газовете се втечняват. При по-нататъшно охлаждане течностите на свой ред замръзват. Когато едно вещество минава от газо-во в течно, а после в твърдо състояние, неговата плътност нараства, т. е. броят на молекулите му в единица обем се увеличава. Очевидно, между молекулите действат някакви сили на привличане, които осъществяват сближаването им. Наричат ги **междумолекулни сили**.

Природен закон е, че молекулите са в непрекъснато движение. Например в газа те постоянно се удрят една в друга, променяйки при това посоката и големината на скоростта си – тяхното движение е хаотично. Интензивността на движението на молекулите може да бъде различна, т. е. средната големина на скоростта им може да бъде по-голяма или по-малка.

Средната кинетична енергия на молекулите е пропорционална на абсолютната температура T . Непрекъснатото, хаотично движение на частиците, от които са изградени телата, се нарича топлинно движение.



Как зависи кинетичната енергия на молекулата от масата и скоростта ѝ? Каква е връзката между абсолютната температура T и температурата t° , измерена по скалата на Целзий? Как се казва мерната единица за абсолютната температура?

Междумолекулните сили сближават и подреждат молекулите на веществото. Топлинното движение има точно обратното действие.

Колкото е по-голяма кинетичната енергия на една молекула, толкова по-малко ще може да я отклони от пътя ѝ привличането от страна на останалите.

Трите агрегатни състояния са израз на съотношението между тези два фактора – енергията на привличане, дължаща се на междумолекулните сили, и енергията на топлинното движение. Когато надделее топлинното движение, веществото се превръща в газ, ако превес имат междумолекулните взаимодействия – то е в твърдото си агрегатно състояние. Когато двата фактора са приблизително еднакви, веществото е течност.

Сравнени с т. нар. валентни (химични) сили, които свързват атомите в молекули, силите, които действат между самите молекули, са значително по-слаби – около 100

пъти. Големината им се определя от диполния момент и поляризуемостта на молекулите.

Диполът представлява два точкови електрични заряда с еднаква големина, но с различен знак, намиращи се на известно разстояние един от друг. Диполният момент ($\vec{\mu}$) на тази система е вектор, чиято големина е равна на произведението от заряда (q) и разстоянието (ℓ): $\mu = q\ell$. Насочен е от отрицателния към положителния заряд.

Молекулата има диполен момент, когато пространствените разпределения на положителните и отрицателните заряди в нея са отместени едно спрямо друго, т. е. центровете им не съвпадат. Разстоянието ℓ между двата центъра (полюси) и сумарният заряд q на ядрата в молекулата определят нейния диполен момент $\mu = q\ell$.

Поляризуемостта на молекулата (α) е мярка за това, доколко лесно може да се промени разстоянието (ℓ) между двата полюса в нея чрез външно въздействие, например електрично поле.

Молекулата има постоянен диполен момент, ако при липса на външно поле това разстояние (ℓ) не е нула. При включване на полето, то отмества двата центъра – на положителните и отрицателните заряди, в противоположни посоки, създавайки допълнителен диполен момент, който се нарича индуциран. Поляризуемостта (α) е равна на индуцирания диполен момент, създаден от електрично поле, чиято сила е равна на единица.

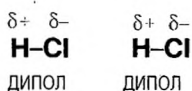
Ако молекулата има постоянен диполен момент, казваме, че е полярна, ако няма – е неполярна.



Можете ли да дадете примери за полярни и неполярни молекули?

Силите, които действат между две молекули, възникват по различен начин и се наричат различно според това каква е двойката молекули: полярна/полярна – **ориентационни сили**, полярна/неполярна – **индукционни**, неполярна/неполярна – **дисперсионни**.

Ориентационните сили представляват електростатично взаимодействие между двата постоянни дипола. Тяхната големина зависи от ориентацията на диполите и при определена ориентация достига своя максимум.



При такова подреждане енергията е най-ниска. И макар че топлинното движение непрекъснато го разбърква, все пак състоянията с по-ниска енергия се срещат по-често и съществуват по-дълго. Така молекулите успяват да синхронизират взаимната си ориентация (посоката на своите диполни моменти). Самата тази посока, оставайки съгласувана, безразборно се мени – не съществува предпочетено направление.

Индукционните сили също представляват електростатично взаимодействие между два диполни момента. Постоянният дипол на полярната молекула създава поле, което размества зарядите в неполярната молекула. Така в нея възниква (индуцира се) диполен момент със същата ориентация. Той е временен – изчезва заедно с породилата го причина. Взаимодействието между постоянния и индуцирания дипол не се различава от това между два постоянни дипола.

Дисперсионните сили изпъкват на преден план, когато и двете молекули са неполярни. Тук също си взаимодействат диполни моменти, но те и двата са индуцирани. Единият възниква поради това, че двата центъра – на положителните и отрицателните заряди в молекулата, леко се отклоняват от равновесните си положения, които съвпадат. Отклоненията на всеки център са малки, чести и безразборни, така че средната стойност на диполния момент е нула – молекулата си остава неполярна. Но в кратките мигове на несъвпадение, когато нейният диполен момент съществува, той успява да индуцира диполен момент в другата молекула. Като резултат, двете молекули взаимно си създават диполните моменти, които ги привличат една към друга.

Трите типа сили много бързо намаляват при раздалечаване на молекулите. Те са сили на привличане. Енергията на привличането е обратно пропорционална на шестата степен на междумолекулното разстояние.

Когато това разстояние силно намалее, започват да се припокриват запълнените електронни обвивки на атомите от съседни молекули. На една и съща атомна орбитала попадат повече от нейните два електрона, което нарушава принципа на Паули.

Възникват междумолекулни сили на отблъскване, защото част от електроните трябва да преминат върху по-високо разположени незаети орбитали, повишавайки по този начин енергията на системата. Енергията на отблъскването расте обратно пропорционално на дванайсетата степен на междумолекулното разстояние.



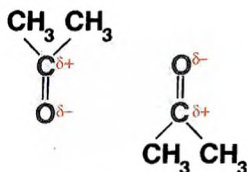
Ако междумолекулното разстояние стане два пъти по-малко, колко пъти ще нарастне енергията на отблъскване? А енергията на привличане? При достатъчно малки разстояния кои сили ще надделеят – на привличане или на отблъскване?

Силите на привличане и на отблъскване не са специфични – те действат независимо от химичната природа на молекулите. Това ги прави универсални. Наричат ги още вандерваалсови сили в чест на ван дер Ваалс, който е обяснил чрез тях свойствата на газовете при ниски температури и повишено налягане (1873 г.).

Вандерваалсовите сили се проявяват в голям брой физични и физикохимични процеси. Определяща е ролята им в такива явления като повърхностно напрежение на течности, физическа адсорбция върху твърди тела, разтваряне в полярни и неполярни разтворители и др.

Много от случаите на асоциация на молекулите в течна и газова среда също се дължат на тях. При полярни молекули може да се образуват димери, типичен пример за което е процесът при ацетона: $2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$.

При взаимодействието си двете молекули на ацетона се ориентират така:



Молекулите на **LiI** (литиев йодид) образуват димери в газова фаза. Асоциацията на неполярни молекули се дължи на дисперсионните сили, какъвто е случаят с димера на йодната молекула: $2\text{I}_2 \rightarrow (\text{I}_2)_2$.

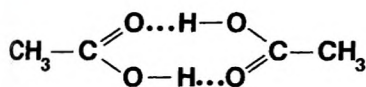
Стеричните затруднения при различните органични реакции са проява на отблъсквателните сили.

8.2. ВОДОРОДНА ВРЪЗКА

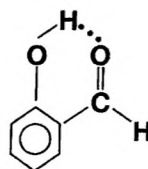
Водородната връзка се нарича така, защото се осъществява от един водороден атом (**H**). Той е разположен между два електроотрицателни атома **A** и **B**, принадлежащи на две отделни молекули или на една и съща молекула. С единия от тях той е свързан с ковалентна връзка (**A-H**), а другият има свободна електронна двойка (**B:**).

Водородната връзка се означава с пунтир: **A-H...B**.

 Например:



водородни връзки в димера на оцетната киселина



вътрешномолекулярна водородна връзка при салициловия алдехид

Енергията, необходима за разкъсването на водородната връзка, е мярка за нейната здравина. По този показател тя значително отстъпва на обикновените химични връзки (ковалентна, йонна, метална), от които е по-слаба около 10 пъти. На свой ред тя е около 10 пъти по-силна от междумолекулните връзки, създавани от вандерваалсовите сили.

Водородната връзка не е универсална – тя е специфична за атомите с най-голяма електроотрицателност (**F**, **O**, **N**). Водородните връзки с участието на атомите **S** или **Cl** са доста по-слаби.

Привилегированата роля на водородния атом се дължи на това, че само при него между валентния електрон и ядрото няма друг електронен слой. Самият валентен електрон е изтеглен към атома **A** още при образуването на полярната връзка **A-H**, така че „оголеният“ протон привлича атома **B**: посредством свободната му електронна двойка. Атомът **B** се доближава до атома **A** повече, отколкото ако го нямаше притеглящият ги протон помежду им. Това понижава енергията на системата, т. е. възниква връзката, която наричаме водородна.

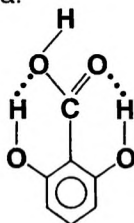
Един водороден атом не може да създаде повече от една водородна връзка.

Водородните връзки са много важни за функционирането на живата и за неживата природа.

Вътрешномолекулните водородни връзки променят някои от свойствата на съединенията.

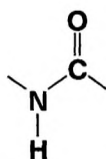


Например в 2,6-дихидроксibenзоената киселина се образуват две такива връзки, което силно повишава дисоциационната ѝ константа. Тя е по-силна киселина от сярната.



вътрешномолекулни водородни връзки в молекулата на 2,6-дихидроксibenзоената киселина

Макромолекулите на белтъчните вещества представляват вериги от иминокиселинни остатъци, свързани чрез пептидни връзки (групи):



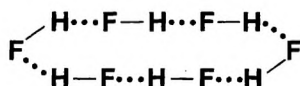
пептидна група

Наборът от тези остатъци и редът, в който са навързани, дават т. нар. първична структура на белтъчната молекула. Четирите атома на пептидната група лежат в една равнина, поради което образуването на вътрешногрупова водородна връзка е невъзможно. Водородните връзки в белтъчната макромолекула са между иминогрупата ($\text{HN} \curvearrowright$) и карбонилната група ($\text{O}=\text{C} \curvearrowright$) от две различни пептидни групи. Ако макромолекулата се навие като спирала около една мислена ос, възникват благоприятни възможности за водородни връзки между нейните съседни извивки. Извивките са много, многобройни ще бъдат и създадените водородни връзки. Те значително стабилизират спиралната форма, която представлява т. нар. вторична структура на белтъчната молекула.

Водородните връзки определят и протичането на много от биохимичните процеси в организма. Това че са слаби връзки е благоприятно – стайни температури са достатъчни за разкъсването им. Водородните връзки водят до образуване на асоциати, най-често димери.



Например флуороводородът в газова форма е цикличен хексамер:



Асоциирането повишава температурата на кипене, изпарителната топлина и диелектричната проникваемост.

Образуването на водородните връзки с молекулите на разтворителя повишава разтворимостта на дадено вещество. Голямата разтворимост на някои вещества във вода (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ и др) се дължи на образуването на водородни връзки между молекулите на водата и на веществата.

Кристалната структура на леда се определя от наличието на водородни връзки. При стапянето му голяма част от тях не се късат, а се запазват и в течната фаза. Било е пресметнато, че без водородните връзки в структурата си, ледът би се стапял при 173K (-100°C), а водата би кипяла при 193K (-80°C). Можем да си представим какво би останало от живота на Земята тогава.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

Между молекулите съществуват сили на привличане и на отблъскване, наречени междумолекулни (вандерваалсови) сили. Те бързо намаляват при увеличаване на разстоянието между молекулите. Силите на привличане се дължат на взаимодействие между молекулните диполи. Силите на отблъскване възникват, когато настъпи припокриване на запълнените електронни обвивки на атоми от съседни молекули.

Водородната връзка се осъществява от водороден атом, разположен между два електроотрицателни атома, с единия от които той е свързан ковалентно.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

междумолекулни (вандерваалсови) сили, топлинно движение на молекулите, ориентационни сили, индукционни сили, дисперсионни сили, сили на отблъскване, водородна връзка

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Възможни ли са индукционни сили между две полярни молекули?
2. Възможни ли са дисперсионни сили между две полярни молекули? Между една полярна и една неполярна молекула?
3. Опитайте да разтворите полярно вещество, например **NaCl**, в полярен (вода) и неполярен (бензен) разтворител. Обяснете защо разтворимостта в единия случай е много по-голяма, отколкото в другия. (Помислете кога взаимодействието с молекулите на разтворителя е по-силно и защо).
4. Количеството енергия, необходимо за разкъсване на различните връзки, е от следния порядък: химични връзки в молекулата, 100 kJ/mol; междумолекулни връзки, създавани от вандерваалсовите сили, 0,1–1 kJ/mol; водородни връзки, 10–50 kJ/mol.

Тема 9. СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВОТО

9.1. АГРЕГАТНИ СЪСТОЯНИЯ

Трите агрегатни състояния на веществото са: газообразно, течно, твърдо.

Величините, които определят дали дадено количество вещество ще бъде газ, течност или твърдо са неговата температура и налягане. При специални условия една част от него може да се намира в едно, а останалата част – в друго агрегатно състояние (например, вода и лед при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и налягане 1 атм.)

Газът няма собствен обем, нито собствена форма и запълва всяко пространство, което му е предоставено. Но той е и лесно свиваем. При газообразното състояние кинетичната енергия на молекулите е голяма в сравнение с енергията на междумолекулните взаимодействия, а разстоянията между молекулите са големи в сравнение със собствените им размери.

Молекулите на газа се удрят в стените на съда, в който са затворени. Така те упражняват сила, която – отнесена за единица площ – представлява налягането на газа. Молекулите се сблъскват и помежду си. Ударът им е толкова по-силен, колкото по-висока е температурата.

При достатъчно високи температури това води до разрушаването им, а след това и до йонизацията на молекулните фрагменти. В такъв газ едновременно се движат цели молекули, фрагменти от тях, положителни йони и електрони. Състоянието му се нарича **плазма** и се счита за четвъртото агрегатно състояние на веществото.

Течностите имат напълно определен собствен обем, но нямат собствена форма – те заемат формата на съда, в който се намират. Характерно за тях е, че е необходимо съвсем малко усилие отвън, за да започнат да променят формата си, т. е. да текат. Свиваемостта им, обаче, е извънредно малка. По това си приличат с твърдите тела, както и по наличието на повърхност – рязка граница между течността и нейната околност.

Молекулите на повърхността се намират в условия, различни от тези във вътрешността – половината от обкръжаващите ги молекули липсват или са заменени с друг вид молекули.

Това тяхно особено състояние играе определяща роля за свойствата на тънките течни филми, малките капки, проникването на течностите в порьозните тела и др.

При своето топлинно движение молекулите в течността трептят известно време около определени равновесни положения, след което се откъсват от обкръжаващите ги молекули и прескачат в други равновесни положения. Равновесните положения показват известна подреденост в пространството, но тя съществува само на малки (близки) разстояния.

Тази подреденост на молекулите в области, чиито размери не са много по-големи от междумолекулните разстояния, се нарича **близък порядък**.

Той е характерен за течностите и липсва при газовете. При понижаване на температурата областите на близък порядък увеличават размера си.

Колкото молекулите са по-големи и колкото по-ниска е температурата, толкова по-рядко прескачат те от едно равновесно положение в друго. При бързо охлаждане на течността те просто замръзват на местата, които са заемали при започването му. Получава се твърдо тяло, в което подреждането на молекулите е както в течността. Това е т. н. **аморфно състояние на веществата**.

Твърдите тела имат не само собствен обем, но и собствена стабилна форма. Техните градивни частици – атоми, йони, молекули – трептят (осцилират) около определени равновесни положения. Разстоянията между тях са от порядъка на размера на самите частици. По тази причина трептенията са съгласувани в целия обем на твърдото тяло.

В зависимост от подредеността на равновесните положения, твърдите тела се делят на аморфни и кристални. При аморфните твърди тела тя е както при течности – налице е близък порядък.

При кристалите правилното подреждане се простира в целия обем на твърдото тяло – казваме, че те се характеризират с **далечен порядък**.

Далечният порядък се изразява в следното. Тръгваме от произволна точка вътре в кристала в произволно избрана посока. До известно разстояние картината, която виждаме, се променя, след това всичко започва да се повтаря отначало. Значи сме стигнали до точка, която е напълно равностойна на изходната. Разстоянието между тези две точки представлява периодът на повторението, който се нарича елементарна клетка. Размерите на елементарната клетка са от порядъка на атомо-молекулните размери. Самото повторение продължава неограничено или, по-точно, до края на кристала.

Тази подредба на частиците, изграждащи кристала, която е геометрично правилна и еднаква в целия му обем, представлява далечният порядък. Той е отличителна черта на кристалните твърди тела и лежи в основата на техните свойства – от външния вид на кристала до електропроводимостта му.

Периодичното повторение на някакъв елемент – атом, молекула или друг обект, при преместване (транслация) по дадена права се нарича транслационна симетрия. Далечният порядък е породен от транслационната симетрия. Повтарящият се елемент и всички негови повторения (копия) представляват възлите на кристалната решетка.

В атома електронът взаимодейства с едно ядро, в молекулата – с няколко. В кристала той е под въздействието на огромен брой ядра, подредени периодично в пространството. Вълновите функции, които описват движението му, се наричат орбитали на Блох. По аналогия с атомните и молекулните орбитали, логично би било да ги наречем кристални орбитали. Те се простират в целия обем на кристала, имат трансляционна симетрия и в близост до ядрата приличат на атомните орбитали. Техните енергии дават енергетичния спектър на електрона в твърдото тяло.

Електроните от вътрешните слоеве на атомите в кристала са здраво свързани със своето ядро, поради което си остават локализирани около него. Енергията им взема дискретни (прекъснати) стойности, близки до тази на съответната атомна орбитала. По-слабо свързаните валентни електрони се движат из целия обем на кристала, проникват от атом към атом по възлите на кристалната решетка. Позволените стойности за енергията на такъв електрон са извънредно много и са групирани в енергетични зони. В зоната броят на енергетичните нива се определя от броят на възлите в кристалната решетка (а той е от порядъка на числото на Авогадро). Ясно е, че разликата в енергията на две съседни нива ще бъде извънредно малка – зоната е запълнена с енергетични нива практически непрекъснато по цялата си ширина. По-широките зони отговарят на електрони, които са по-слабо свързани с ядрата.

Енергетичните зони са отделени една от друга с интервали, в които енергията на електрона не може да попадне, тъй като орбитали с такива енергии не съществуват. Тези интервали се наричат забранени зони.

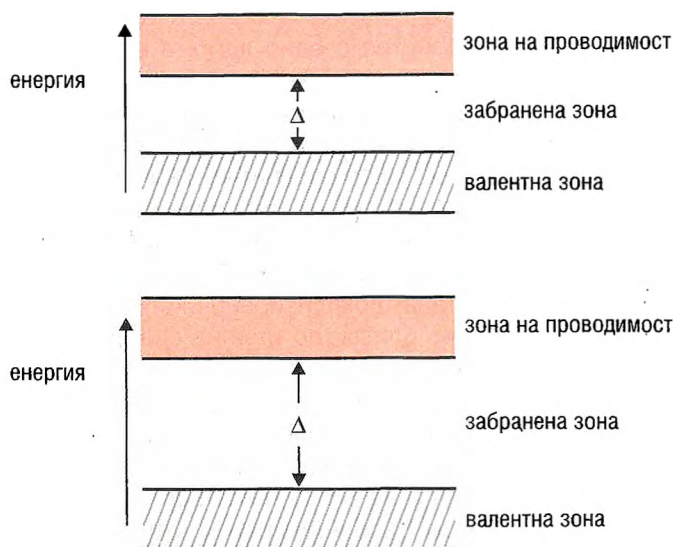
Най-характерната черта в електронния строеж на кристалите е редуването на зони от позволени и забранени стойности за енергията на електрона. Ширината на зоните не е еднаква. Запълването им с електрони става по възходящ ред на енергията, като се спазва принципът на Паули.

Най-високата по енергия зона, в която всички нива са запълнени с електрони, се нарича валентна зона. Енергетичните зони под нея също са изцяло запълнени. Следващата по енергия зона, разположена над валентната, се нарича зона на проводимост (проводяща зона). Обикновено, част от нивата в нея са запълнени, например, при алкалните метали – от електроните на най-външния **s**-подслой. Но проводящата зона може да бъде и напълно свободна – така е например при **NaCl**, където **3s**-електроните на натриевите атоми са преминали в зоната, получена от **3p**-нивата на хлорните атоми, запълвайки я по този начин изцяло. Забранената зона представлява интервала, който отделя проводящата от валентната зона. Трите зони – валентна, забранена и проводяща, определят свойствата на кристала (фиг. 9.1).

Зонният характер на спектъра обяснява съществуването на метали, диелектрици (изолатори) и полупроводници.

Приложеното отвън електрично поле ускорява електрона. При ударите си в кристалната решетка той губи част от придобитата кинетична енергия, но в крайна сметка скоростта му е нараснала, т. е. електронът е преминал на по-високо енергетично

ниво. Колкото повече електрони са направили това, толкова по-силен ще бъде електричният ток, предизвикан от полето, и толкова по-голяма – електропроводимостта на кристала.



Фиг.9.1. Зонен характер на енергетичния спектър с различна ширина (Δ) на забранената зона

Електропроводимостта ще бъде значителна, ако над последното заето ниво в зоната на проводимостта има достатъчен брой свободни нива. На тях ще могат да преминат електроните, чиято скорост е увеличена от електричното поле. С други думи, необходимо е проводящата зона да е полупразна. Така е при металите.

Ако зоната на проводимост е напълно свободна, полето просто не може да предизвика ток. Поради липса на незаети нива, на които да преминат, електроните от валентната зона са невъзприемчиви към електричното поле. В този случай твърдото тяло не може да бъде метал. Дали ще се окаже изолатор или полупроводник, това зависи от ширината (Δ) на забранената зона.

Тя може да бъде „прескочена“ от електроните на валентната зона, ако те получат отнякъде енергия, равна на Δ . Например при облъчване със светлина, чиито кванти имат енергия $h\nu \geq \Delta$. Или при удар в трептящите атоми от кристалната решетка.

Електроните, преминали в проводящата зона (която без тях е празна), вече могат да реагират на електричното поле и да осигурят електропроводимост. Тя ще бъде пропорционална на техния брой. При липса на облъчване той рязко пада с нарастването на Δ . Ето защо при широка забранена зона ($\Delta \geq 3\text{eV} = 4,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) проводящата зона си остава празна и веществото е изолатор (диелектрик). При $\Delta \leq 1\text{ eV}$ в нея са успели да преминат известен брой електрони. Те придават електропроводимост на кристала, но тя е малка в сравнение с тази на металите. Веществото ще бъде полупроводник. Неговата електропроводимост рязко нараства с температурата, тъй като расте броят на преминалите електрони.

9.3. ХИМИЧНИ ВРЪЗКИ В ТВЪРДИТЕ ТЕЛА

Според характера на химичната връзка в тях, кристалите се делят на молекулни, йонни, ковалентни и метални.

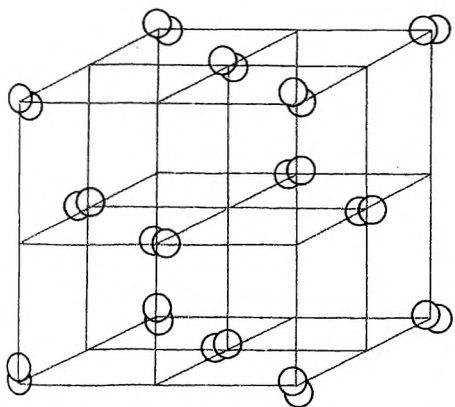
При **молекулните кристали** във възлите на кристалната решетка се намират молекули – атомни групировки, способни да съществуват и самостоятелно извън кристала. Помежду им действат вандерваалсови сили. Отличават се с ниски температури на топене и малка електропроводимост. При стапяне молекулите минават в течната фаза непроменени.

Молекулни кристали най-често образуват органичните съединения. Молекулите в кристалите на благородните газове са изградени от техните атоми. Голям брой полимери, включително белтъчни вещества и нуклеиновите киселини, някои прости вещества (H_2 , N_2 , O_2 сяра, халогените), комплексни съединения, CO_2 също дават молекулни кристали. (фиг. 9.2)

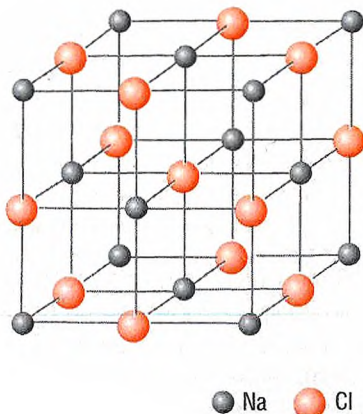
В йонните, ковалентните и металните кристали няма обособени молекули. При тях възлите на решетката или образуват мрежа от ковалентни връзки, която изпълва целия кристал без прекъсване (ковалентни кристали), или всеки възел взаимодейства с всички останали (йонни и метални кристали).

В **йонните кристали** възлите на решетката са заети от йони, които могат да бъдат едноатомни (например при халогенидите на алкалните и алкалоземните метали) или многоатомни (нитрати, фосфати, сулфати и др. соли на металите) (фиг. 9.3). Йоните се разглеждат като твърди сфери с определен радиус, наречен йонен радиус. Разстоянието между два съседни йона в решетката е равно на сумата от техните йонни радиуси. По-голямо сближаване е невъзможно – нарушава се принципът на Паули.

 Как се обясняват силите на отблъскване между молекулите? Важи ли същото обяснение и за два йона с разноименен заряд?



Фиг. 9.2. Част от кристалната решетка на йода I_2 (молекулярен кристал)



Фиг. 9.3. Част от кристалната решетка на NaCl (йонен кристал)

Стабилността на йонния кристал се дължи на електростатичното привличане между неговите катиони и аниони. Това е т. нар. кулонова стабилизация. Без нея не биха могли да се образуват и самите йони.

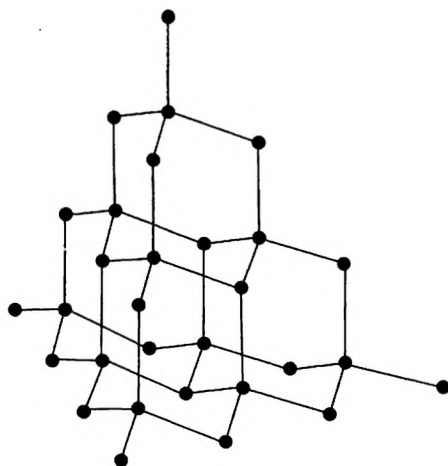
Например йонизационната енергия на натриевия атом (I_{Na}) е с около 50% по-голяма от електронното сродство на хлорния атом (A_{Cl}). Превръщането на силно раздалечените атоми **Na** и **Cl** в йоните Na^+ и Cl^- (прескачане на електрон от **3s**-орбиталата на **Na** върху **3p**-орбиталата на **Cl**) е невъзможно, защото е енергетично неизгодно. Но при определено разстояние между двата атома, енергията на привличане между образуваните от тях йони точно компенсира неблагоприятната разлика $I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}}$. Прескачането на електрона вече не е невъзможно. И ако сближаването продължи, образуването на йоните дори ще стане енергетично изгодно.



Кога ще спре сближаването на противоположно заредените йони?

Йонните кристали обикновено имат широка забранена зона.

Типичен пример за **ковалентен кристал** е диамантът. Решетката му е изградена само от въглеродни атоми в sp^3 -хибридизация. Всеки от тях се намира в центъра на тетраедър, във върховете на който са разположени четирите най-близки атома. С тях той е свързан с ковалентна връзка, подобна на връзката **C–C** в етана. Кристалът на диаманта представлява безкрайна пространствена мрежа от хомеополярни връзки – той е една огромна въглеродна молекула с изключителна твърдост (фиг. 9.4).



Фиг. 9.4. Част от кристалната решетка на диаманта (ковалентен кристал)

Валентната зона произлиза от свързващите, а проводящата – от антисвързващите молекулни орбитали на връзките **C–C**. Тъй като всеки атом **C** има четири съседа, падат му се 2 свързващи и 2 антисвързващи молекулни орбитали. Броят на енергетичните нива във валентната зона ще бъде $2N$, където N е броят на въглеродните атоми в кристала. Върху тях трябва да се разположат $4N$ валентни електрона, които запълват изцяло валентната зона. Забранената зона на диаманта е много широка – той е изолатор (диелектрик).

Металите се отличават с голяма електропроводимост, топлопроводимост и пластичност. Във възлите на кристалната решетка се намират йони, които се получават след като валентните електрони на съответния атом се откъснат от него. Тези електрони се движат из целия кристал във всички посоки и с най-различни скорости, образувайки т. нар. електронен газ. Привличането между електронния газ и йонната решетка осигурява стабилността на **металния кристал**. То компенсира с излишък и енергията за откъсването на валентните електрони (йонизационната енергия на металните атоми).

При металите най-високо разположените енергетични зони често се припокриват, така че помежду им не съществува забранена зона. Така се формира една широка сумарна зона, която едновременно съдържа голям брой електрони и много незаети нива.

При берилия, например, се припокриват зоните, произлезли от атомите нива $2s$ и $2p$. Ако не беше така, той би трябвало да бъде изолатор (диелектрик).



Защо?

Аналогично, припокриват се зоните, произлезли от близките по енергия атомни орбитали $(n-1)d$, ns , $(n-2)f$ или nd .

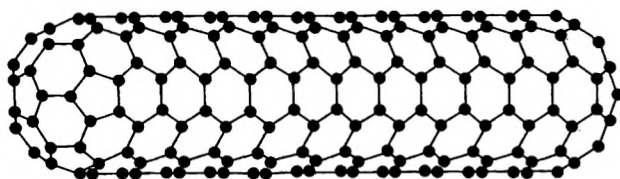
9.4. ХИМИЯТА И НАУКАТА ЗА МАТЕРИАЛИТЕ

Химията като наука ни дава знания за състава, строежа и свойствата на веществата и възможността те да бъдат приложени за целенасочено изменение на тези свойства. Днес тя е в състояние не само да синтезира нови съединения. Тя намира и нови начини да конструира от тях и от вече известните вещества материали, които задоволяват нуждите на съвременното общество, почти безкрайни по своето разнообразие. Химиците вършат това съвместно със своите колеги физици и инженери в рамките на науката за материалите и нейното практическо приложение.

В технологиите за предаване на информация на далечни разстояния (телекомуникации) се използват т. нар. оптични вълноводи – многожилни кабели от стъклени нишки, по които се разпространяват светлинни импулси, носещи информацията. Затихването на светлинните вълни по дължината на кабела влошава качеството на сигнала и ограничава разстоянието, на което може да се предава информация. То зависи от материала, от който е изготвена сърцевината на стъклените нишки. Обикновено това е кварцово стъкло. Наблюдавано е, че при стъкла, които не са на основата на SiO_2 , а на метални флуориди, затихването е от 10 до 1000 пъти по-малко. Най-добри показатели има трикомпонентното стъкло от ZrF_4 , LaF_3 и BaF_2 . По него оптичният сигнал може да прекоси Тихия океан без да има нужда от междинни предавателни станции.

Растящите нужди на човечеството от енергия и грижата да се запази обитаема околната среда насочват вниманието към водорода като богат и екологично чист енергоносител. Проблемите са особено остри при транспорта в градски условия. Електромобилът, който получава енергия от електрохимичното изгаряне на водород в т. нар. горивни елементи, е ограничен в развитието си от това, че трябва да носи определено количество водород, за да бъде достатъчно независим между две зареждания на своите батерии. Решението се търси чрез използването на твърди вещества, които поглъщат водород и сравнително лесно го освобождават, напр. метални хидриди. Проблемът е, че те трябва да поглъщат достатъчно големи количества.

През 1991 г. бяха получени макромолекули, състоящи се само от въглеродни атоми. Името си „въглеродни тръбички“ те получиха заради своя геометричен строеж. Нека си представим огромна плоска молекула от споени един с друг бензенови пръстени, плътно покриващи една равнина – нещо като паркет от правилни шестоъгълници. Нанотръбичката се получава, когато равнината се навие и образува цилиндър около някаква ос (фиг. 9.5). Всичко това става при електричен разряд между два въгленови електрода в присъствие на катализатор никел-итрий. Диаметърът на тръбичките е от 1 до 2 nm, а дължината им е повече от 1000 пъти по-голяма. Те имат възможно най-добрата структура за задържане (адсорбция) на газове – и в частност на водород, тъй като при тях всички въглеродни атоми са повърхностни. Адсорбираното количество водород стига до 10% от теглото на тръбичките.

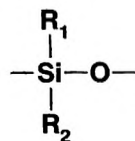


Фиг. 9.5. Въглеродна нанотръбичка

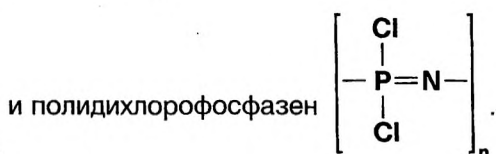
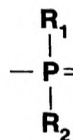
В науката за материалите границата между органични и неорганични вещества често пъти е условна.

Пример за това са неорганичните полимери от класа на силоксаните и фосфазените.

В силоксановите полимери (силикони) се повтаря многократно звеното



, а във фосфазеновите – звеното

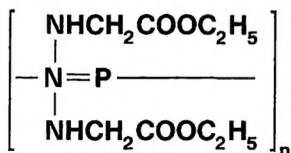


Многобройни са приложенията на силоксаните в медицината. От тях се изготвя протези, сърдечни клапи, контактни лещи, катетри. Еластични силиконови капсули

съдържащи лекарство, се имплантират на подходящо място в тялото, където го освобождават с необходимата скорост.

Като междинен слой в ламинирани стъкла силиконите осигуряват безопасното им използване при температури, вариращи в широки граници (самолети, автомобили). Снемането на реплики (отпечатьци) от повърхности със сложен релеф става с помощта на силиконова паста, която има свойството да покрива повърхността без да се стича. След като се втвърди, тя лесно се отделя от повърхността, възпроизвеждайки я в най-малки подробности.

Едно от най-важните свойства на полифосфазените е способността им да се разграждат в човешкото тяло до по-малки, разтворими във вода молекули, които то изхвърля направо или след трансформация при обмяната на веществата. Това може да се използва за получаването на материал за хирургически конци, които няма нужда да бъдат махани, защото с течение на времето организмът сам си ги отстранява. Например в реакцията на поли(дихлорофосфазен) с етиловия естер на α -аминокиселини се получава полимерът



При телесна температура и $\text{pH} = 7,5$ той бавно се хидролизира до етанол, аминокиселина и фосфорна киселина, които организмът включва в своя метаболизъм и след това изхвърля, и амоняк, който се изхвърля непроменен.

Изглежда, че няма такава област от дейността на човека, където успехът да не зависи от употребата на по-съвършени материали. Науката за материалите ги открива и химията е един от нейните стълбове.

НАЙ-ВАЖНОТО ОТ ТЕМАТА

В зависимост от условията (температура и налягане), при които е поставено, всяко вещество се намира в едно от трите си агрегатни състояния: газообразно, течно, твърдо. Плазмата представлява особено състояние на газа, при което част от молекулите му или техните фрагменти са йонизирани. Според подредеността на градивните си частици твърдите тела биват аморфни и кристални. В първия случай подредеността е в малки области, във втория – в целия обем на кристала.

Позволените стойности на енергията на електрона в един кристал са групирани в енергетични зони. Броят на нивата в зоната е от порядъка на броя на атомите в кристала. Енергетичните зони са отделени една от друга с несъдържащи нива интервали.

Характерът на химичната връзка в кристалите определя дали те ще бъдат молекулни, йонни, ковалентни или метални. В последните три случая целият кристал представлява една гигантска молекула.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

агрегатно състояние, плазма, близък порядък, далечен порядък, транслационна симетрия, енергетични зони, валентна зона, забранена зона, зона на проводимост, молекулни кристали, йонни кристали, ковалентни кристали, метални кристали, наука за материалите.

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Какви са особеностите на топлинното движение на молекулите в газа, течността и твърдото тяло?

2. Пресметнете на какво разстояние (**d**) трябва да се доближат двата атома **Na** и **Cl**, за да стане възможно прескачането на електрон от **3s**-орбиталата на **Na** върху **3p**-орбиталата на **Cl** (процесът $\text{Na} + \text{Cl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).

Упътване: На разстояние **d** енергията на кулоновото привличане между йоните **Na⁺** и **Cl⁻** е достатъчна да компенсира неблагоприятната разлика в йонизационната енергия на натрия (**I_{Na}**) и електронното сродство на хлора (**A_{Cl}**).

Отговор: $d = (e^2 / 4\pi\epsilon_0) / (I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}})$

$$I_{\text{Na}} = 8,22 \cdot 10^{-19} \text{ J}, A_{\text{Cl}} = 5,78 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

диелектрична проникваемост на вакуума $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{J} \cdot \text{m})$.



Препоръчаната от Международния съюз по чиста и приложна химия (**IUPAC**) форма на Менделеевата таблица е:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															
		*Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		**Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

ПРАКТИКУМ ПО СТРОЕЖ НА АТОМИТЕ, МОЛЕКУЛИТЕ, ЙОНИТЕ И ВЕЩЕСТВАТА

СТРОЕЖ НА АТОМА

Съвременните представи за строежа на атома се базират на свойствата на микрочастиците и на основните принципи и закони на квантовата механика. Електроните в атома заемат състояния, имащи определени (дискретни) стойности на енергията – квантови състояния. *Атомната орбитала* е едноелектронна математична функция от координатите на електрона, зависеща параметрично от три числа n , ℓ и m , наречени квантови числа. *Главното квантово число* (n) има стойности на всички цели положителни числа $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \infty$. То е свързано с енергията на електроните, заемащи съответните орбитали, и с размерите на електронния облак. *Орбиталното квантово число* зависи от n и има стойности $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$. При водорода енергията на състоянията не зависи от това число, но при многоелектронните атоми тя зависи и от ℓ . Това квантово число е свързано и с вида на подслоеве-те, вида на орбиталите (s, p, d, f) и с тяхната форма.

Магнитното квантово число има стойности $m = -\ell \dots 0 \dots +\ell$. От него зависи броят на орбиталите в даден подслой, който е равен на $(2\ell + 1)$, пространствената насоченост на електронните облаци, а при d - и f -орбиталите и тяхната форма.

На всеки набор на трите квантови числа съответства една атомна орбитала $\psi_{n,\ell,m}(x, y, z)$. Квадратът на тази функция $|\psi_{n,\ell,m}(x, y, z)|^2$ дава разпределението на електронната плътност около ядрото, респективно големината, формата и пространствената насоченост на електронните облаци.

Спиновото квантово число има две стойности $m_s = \pm 1/2$.

Електроните в атома заемат атомните орбитали в съответствие с принципа на Паули, енергията на орбиталите и правилото на Хунд. Състоянието на атома с минимална енергия се нарича *основно състояние*.

Практическо занятие

Свойства на микрочастиците и електронна конфигурация на атомите и едноатомните йони

Задача 1. Да се определи дължината на вълната (λ) на електрон, който се движи със скорост 10^6 m/s. Масата на електрона е $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, а $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s ($1J = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$). Използвайте уравнението на Дьо Бройл.

Задача 2. Определете дължината на вълната, която съответства на водородната молекула ($m_{H_2} = 3,35 \cdot 10^{-27}$ kg), движеща се със скорост 1600 m/s.

Задача 3. Определете вида на атомната орбитала, ако тя се характеризира с:

- а) $n = 1, \ell = 0, m = 0$;
- б) $n = 2, \ell = 1, m = 0$;
- в) $n = 3, \ell = 0, m = 0$;
- г) $n = 3, \ell = 2, m = 0$;
- д) $n = 4, \ell = 1, m = 0$.

Задача 4. Изразете електронната конфигурация на основното състояние на атомите:

- а) O; в) S; г) Fe; д) Mn;
- б) P; е) Cu; ж) Ca.

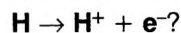
Определете броя на валентните електрони и броя на несдвоените електрони на тези атоми.

Задача 5. Определете електронната конфигурация на следните йони:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| а) Na^+ ; | е) S^{2-} ; |
| б) Li^+ ; | ж) Fe^{2+} ; |
| в) Ca^{2+} ; | з) Cu^+ ; |
| г) O^{2-} ; | и) Cu^{2+} ; |
| д) F^- ; | й) Fe^{3+} . |

Задача 6. Каква енергия в електронволта (eV) е необходима за преход на електрон от енергетично ниво с $n = 1$ на ниво с $n = 2$ за водородния атом?

Задача 7. Каква енергия в eV е необходима, за да се извърши процесът



Задача 8. Неутралният атом в основно състояние на един елемент има конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Да се определи:

- а) броят на протоните в ядрото му (Z);

б) атомната маса (A);

в) броят на електроните във валентния слой;

г) броят на несдвоените (единични) електрони;

д) периодът и групата, в която се намира този елемент в периодичната система.

Задача 9. Изразете електронната конфигурация на елементите с поредни номера 7, 10, 29, 33, 48, 24. Определете кои са елементите и мястото им в периодичната система (период и група).

Задача 10. Определете вида (s , p , d , f) на елементите с пореден номер (Z), равен на 19, 29, 23, 32, 25, 15, 33, 58. Първо изразете електронната конфигурация на тези атоми и определете техния вид (s , p , d , f), без да използвате периодичната система. След това използвайте периодичната система, за да определите кои са тези елементи.

СТРОЕЖ НА АТОМА И ИЗМЕНЕНИЕ НА СВОЙСТВАТА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ПО ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

Химичните елементи са подредени в периодичната система според периодичния закон и броя на протоните в атомните ядра. Тя се състои от седем периода и осем групи. Всяка група се разделя на две подгрупи – главна (**A**) и вторична (**B**). Периодите се образуват от елементи, които имат еднакъв брой електронни слоеве, заети с електрони в основните състояния на атомите. В главните групи елементите имат равен брой валентни електрони в еднакви по вид орбитали. Те са **s**- и **p**-елементи. Във вторичните групи са **d**- и **f**-елементите. При тях се запълват с електрони **d**-орбиталите на предпоследния слой или **f**-орбиталите на предпредпоследния слой.

При нарастване на Z в даден период атомният радиус, йонизационната енергия, електронното сродство, електроотрицателността и др. се променят плавно. При преход от един период към следващ тези величини се променят рязко. Атомният радиус нараства значително, а йонизационната енергия, електронното сродство и електроотрицателността намаляват.

В групите при нарастване на Z като правило атомният радиус нараства, а йонизационната енергия, електронният афинитет и електроотрицателността намаляват.

Информацията за химичните елементи, която се съдържа в периодичната система, позволява да се определят редица свойства на химичните елементи (например: техният електронен строеж, валентните орбитали, броят на електроните в тях и броят на единичните електрони в основното състояние на атома).

Строеж на атома и изменение на свойствата на химичните елементи по периодичната система

Задача 1. Определете основните характеристики на калциевия атом с помощта на периодичната система.

Задача 2. Определете електронната конфигурация на основното състояние на атома на сярата и възможните ѝ валентни състояния.

Задача 3. Определете мястото на арсена в периодичната система, неговата електронна конфигурация на основното състояние и на възможните му валентни състояния.

Задача 4. Определете мястото на желязото в периодичната система и електронната конфигурация на основното състояние на атома му.

Задача 5. С помощта на периодичната система определете основните характеристики и свойства на химичния елемент ванадий.

Задача 6. Поредният номер на желязото в периодичната система е $Z = 26$. Изразете електронната конфигурация на желязната атом в основно състояние. Определете степента на окисление на желязото в съединенията: Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FeO , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Задача 7. Изразете електронната конфигурация на основното състояние на следните двойки елементи: а) хром (**Cr**) и селен (**Se**); б) манган (**Mn**) и бром (**Br**); в) титан (**Ti**) и силиций (**Si**). Обяснете защо първият елемент от всяка двойка е от вторичната (**B**) група, а вторият – от главна (**A**) група.

Задача 8. Изразете електронната конфигурация на основното състояние на атомите на следните двойки елементи: а) берилий (**Be**) и магнезий (**Mg**); б) бор (**B**) и алуминий (**Al**); в) кислород (**O**) и сяра (**S**); г) литий (**Li**) и натрий (**Na**). Обяснете защо, въпреки че елементите от всяка двойка са от една и съща главна група, те не са пълни електронни аналози.

Задача 9. Като имате предвид електронната конфигурация на основното и на възбуденото валентно състояние на фосфорния атом, обяснете защо той в съединенията си е три- или петвалентен.

Задача 10. Определете как се променя атомният радиус **I**, **A** и **X** за елементите от: а) третия период на периодичната система; б) IIA-група; в) VA-група.

ПРИРОДА НА ХИМИЧНАТА ВРЪЗКА

Първите електронни теории за образуване на химични връзки са теорията на Косел за йонната връзка и теорията на Люис за ковалентната връзка. Основното в тези теории е, че атомите отдават и приемат електрони при образуване на йонна връзка, а при ковалентна връзка между тях се образуват общи електронни двойки. По този начин атомите достигат по-стабилна електронна конфигурация на последния слой, сходна с тази на съответния инертен газ.

Методът на валентните връзки се базира на квантовомеханичните представи и разглежда образуването на ковалентната връзка като резултат от припокриване на валентните атомни орбитали с единични електрони, в резултат на което се образуват общи електронни двойки, електроните на които са с антипаралелни спинове. Химична връзка се образува и по донорно-акцепторния механизъм, когато единият от атомите (или йоните) участва с готова валентна неангажирана електронна двойка (донор), а другият атом (или йон) – със свободна валентна орбитала (акцептор).

Атомите образуват валентни връзки освен с основното си състояние и с възбудено състояние, което също е валентно състояние на атомите. Енергията, необходима за възбуждане на атомите до съответното валентно състояние, се получава при образуване на допълнителните химични връзки.

За обяснение на еднаквостта и пространствената насоченост на химичните връзки и геометричната структура на молекулите в рамките на метода на валентните връзки се използва представата за *хибридизация на атомните орбитали*. Хибридизацията е различен вид в зависимост от вида и броя на хибридиращите се атомни орбитали (sp , sp^2 , sp^3 , dsp^3 , sp^3d , sp^3d^2 и т. н.).

Йонната връзка няма пространствена насоченост. В йонния кристал всеки йон е заобиколен от определен брой йони с противоположен заряд. Този брой определя *координационното число* на йона и зависи от заряда на йоните и от отношението на техните йонни радиуси.

Методът на молекулните орбитали разглежда молекулите и сложните йони като съвкупност от атомни ядра и електрони. В молекулите и сложните йони, както при атомите, съществуват дискретни енергетични нива с определена енергия. Електроните могат да заемат само тези нива. Молекулните орбитали са *свързващи*, *антисвързващи* и *несвързващи*. При запълване на молекулните орбитали с електрони се спазва принципът на Паули (в една молекулна орбитала може да има най-много два електрона с антипаралелни спинове). Молекулните орбитали се запълват последователно с електрони според енергията на орбиталите и при спазване правилото на Хунд.

Практическо занятие

Метод на валентните връзки. Валентни състояния на атомите. Хибридизация на атомните орбитали. Метод на молекулните орбитали

Задача 1. Изразете чрез метода на валентните връзки образуването на флуорната молекула (F_2). Изразете първо електронната конфигурация на флуорния атом и определете в коя орбитала е единичния му електрон. Коментирайте възможността за взаимодействие между два флуорни атома, когато единичните им електрони са с антипаралелни и с паралелни спинове. В кой от случаите се образува химична връзка?

Задача 2. В парообразно състояние литият съществува като двуатомна молекула (Li_2)_{пари}. Изразете образуването на тази молекула според метода на валентните връзки.

Задача 3. Изразете възможните резонансни структури на:

- а) нитратния анион (NO_3^-);
- б) фосфатния анион (PO_4^{3-});
- в) сулфитния анион (SO_3^{2-}).

Задача 4. Като използвате представата за хибридизация на атомните орбитали и за делокализираните връзки, изразете структурата на йоните от задача 3.

Задача 5. Какви връзки (σ , π , δ) се образуват при припокриване на:

- а) s - с p - или d -орбитала;
- б) на p - с p - или d -орбитала (съобразете възможностите за припокриване);
- в) на d - с s -, p - или d -орбитала.

Задача 6. Определете валентните състояния на хлора в молекулите на $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ и $HClO_4$. Изразете първо електронната конфигурация на основното състояние на атома на хлора и след това определете възможностите за образуване на допълнителни единични електрони в резултат на възбуждане на хлорните атоми.

Задача 7. Обяснете защо флуорът (F) е винаги едновалентен за разлика от хлора.

Задача 8. Определете вида на хибридизация на атомите на:

- а) **Mg** в **MgI₂**; в) **P** в **PCl₅**;
б) **S** в **SO₃**; г) **Ge** в **GeCl₄**.

Задача 9. Изразете графично разположението на хибридни орбитали (респ. на техните електронни облаци) при:

- а) **sp²**-хибридизация;
б) **sp³**-хибридизация;
в) **sp³d**-хибридизация;
г) **sp³d²**-хибридизация.

Задача 10. Обяснете как е образувана връзката между **AlF₃** и **NH₃** в съединението **Al(NH₃)F₃**. Изразете първо формирането на връзки между атомите на изходните съединения чрез формули на Люис.

Задача 11. Дефинирайте основните положения за метода на молекулните орбитали. Определете същественият разлики между този метод и метода на валентните връзки.

Задача 12. Като използвате метода на молекулните орбитали, обяснете защо в парообразно състояние молекулата на бора **B₂** има парамагнитни свойства. Използвайте фиг. 6.6а.

Задача 13. Като използвате фиг. 6.6б изразете електронната конфигурация на

молекулните йони:

- а) пероксиден (**O₂²⁻**);
б) супероксиден (**O₂¹⁻**).

Какви магнитни свойства (парамагнитни или диамагнитни) имат тези йони?

Задача 14. Като използвате табл. 5 от приложение 3 определете координационните числа на йоните в съединенията:

- а) **CsF**; в) **NaI**;
б) **CaCl₂**; г) **AlCl₃**.

Задача 15. Определете според разликата в електроотрицателността процентния характер на йонност и ковалентност на връзките в следните съединения:

- а) **AlBr₃**; в) **CH₄**; д) **NaOH**;
б) **NaF**; г) **CCl₄**; е) **CaF₂**.

Използвайте таблицата за електроотрицателност на елементите, дадена в приложението и табл. 5 от приложение 3.

Задача 16. Определете вида на връзките (йонна или ковалентна) в съединенията на кислорода с калия:

- а) калиев оксид (**K₂O**);
б) калиев пероксид (**K₂O₂**);
в) калиев супероксид (**KO₂**).

Обяснете техния строеж.

ПРОСТРАНСТВЕНА СТРУКТУРА НА МНОГОАТОМНИ МОЛЕКУЛИ И ЙОНИ

В рамките на метода на валентните връзки пространствената структура на многоатомните частици (молекули или йони) се определя въз основа на представите за хибридизация на атомните орбитали, типа на химичните връзки, които се образуват, от взаимодействието между атомите и атомните групи в молекулите или йоните. В това взаимодействие трябва да се отчитат и двукратно заетите валентно неангажирани орбитали. Геометричните характеристики на молекулите и сложните йони са определени, ако се познават дължините на всички валентни връзки и големината на всички валентни и двустенни ъгли.

Чрез метода на молекулните орбитали тези величини се определят посредством процедурите за минимизиране на енергията на молекулата или йона при вариране стойностите на дължините на връзките, на валентните и двустенните ъгли. Тази процедура включва сложни математически изчисления. Ето защо практическото упращение обхваща задачи, които се разрешават качествено в рамките на представите за хибридизация на атомните орбитали при формиране на химичните връзки.

Определяне пространствената структура на многоатомни молекули и йони

Задача 1. Каква геометрия имат молекулите от вида **A₂** и **AB**? Колко величини са необходими, за да се определи тяхната геометрична структура.

Задача 2. Определете геометрията на молекулите на:

а) **CO**; б) **N₂**; в) **F₂**; г) **HI**.

Определете вида на връзките – прости или кратни, сигма, пи или делта.

Задача 3. Колко величини са необходими, за да се характеризират молекулите от типа **AB₂** при **sp**-хипридизация на атома **A** или при **sp³**-хипридизация на този атом? Дайте примери на молекули от двата типа **AB₂** и **AB₂E₂** (**E** са неангажирани валентни електронни двойки).

Задача 4. Обяснете защо валентният ъгъл **HSN** в молекулата на **H₂S** е по-малък от ъгъла **HOH** в молекулата на водата. Отчетете ковалентните радиуси на **S^{-II}** и **O^{-II}** и големината на частичните заряди при водородните атоми в **H₂S** и **H₂O**.

Задача 5. Каква геометрия имат молекулите от вида **AB₃**? Опишете вида на хипридизация на атома **A** и коментирайте случая, когато тя е **sp²**- или **sp³**-хипридизация. При втория случай какво трябва да се има предвид при определяне геометрията на молекулите? Разгледайте случая при **NH₃**, **PH₃** и **AsH₃**.

Задача 6. Като отчетете делокализацията на **p**-електроните и хипридното състояние на централния атом, определете големината на валентните ъгли в йоните на:

а) **NO₃⁻**; б) **SO₃²⁻**; в) **SiO₃²⁻**.

Задача 7. Определете пространствено-то разположение на атомите в **IF₃**, като имате предвид, че йодът е в **sp³d**-хипридизация. Изразете валентното състояние на йода и определете кои атомни орбитали се хипридизират. Имайте предвид, че две хипридни орбитали са двукратно заети и не участват при образуване на химичните връзки.

Задача 8. Определете геометричната структура на съединенията от типа **AB₄**, когато атомът **A** е в **sp³**-хипридизация. Колко геометрични параметри са необходими за характеризиране на геометрията на този тип молекули в случая, когато **A** е свързан с еднакви атоми и атомни групи и в случая, когато те не са еднакви? Дайте примери.

Задача 9. Обяснете защо молекулата на млечната киселина **CH₃C^{*}H(OH)COOH** е оптично активна. Изобразете възможните пространствени структури, като за централен атом приемете въглеродния атом, означен със звездичка.

Задача 10. Обяснете електронния строеж на бензена. В какво хипридно състояние са атомите на въглерода и какви връзки са образували?

Задача 11. Изобразете графически (със структурна формула) строежа на пропановата молекула. На колко приблизително е равен ъгълът, образуван между **C-C** връзките? Защо той не е 180°?

КОМПЛЕКСНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Комплексните съединения съдържат катионен, анионен или неутрален комплекс, състоящ се от централен йон или атом (комплексообразувател) и свързаните с него йони или неутрални молекули (лиганди). Броят на лигандите, свързани с комплексообразувателя, се нарича *координационно число*. То обикновено е 2, 4 или 6. **Комплексообразуватели** са най-често катионите на **d**- и **f**-елементите **Ag⁺**, **Cu⁺**, **Cu²⁺**,

Au^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др., но комплексообразуватели могат да са и йони на s- или p-елементите.

Лиганди са отрицателни йони (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др.) и неутрални молекули, при които има свободни валентни електронни двойки – H_2O , NH_3 , CO , NO и др.

Връзките между комплексообразувателя и лигандите са донорно-акцепторни. *Донори са лигандите, а акцептор е комплексообразувателят.* В рамките на метода на валентните връзки структурата на комплексите се обяснява чрез представата за хибридизация на атомните орбитали на комплексообразувателя при образуване на химични връзки. В зависимост от вида на хибридизацията комплексите са линейни при координационно число 2. При координационно число 3 са възможни две структури – плоска тригонална и пирамидална. Комплексите с координационно число 4 са тетраедрични или плоскоквадратни. За координационно число 6 е възможна само октаедрична структура.

Комплексните (координационните) съединения са електролити и неелектролити. Електролитите се дисоциират на две степени – при първата степен, при която се отделят йоните от външната сфера и комплексен йон, дисоциацията е почти 100%, а при втората степен, при която се дисоциира комплексният йон, тя е незначителна.

Комплексните йони се характеризират чрез дисоциационната константа (константа на нестабилност) или чрез **стабилитетната константа**, която е реципрочната стойност на K_D ($K_S = 1/K_D$).

Практическо занятие

Определяне геометрията на комплексите чрез метода на валентните връзки

Задача 1. Определете типа на хибридизация на Ag^+ в комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и неговата геометрична структура. Напишете електронната конфигурация на Ag^+ , като използвате периодичната система.

Задача 2. Изразете геометрията на комплекса $[\text{HgCl}_3]^-$, като имате предвид, че Hg^{2+} е в sp^2 -хибридизация.

Задача 3. Каква е геометрията на $[\text{SnBr}_3]^-$. Калаеният катион (Sn^{2+}) е в sp^3 -хибридизация. Изобразете схематично строежа на този комплекс.

Задача 4. Обяснете защо комплексите:
а) $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; б) $[\text{BeF}_4]^{2-}$ имат тетраедрична структура. Покажете как са образувани връзките между комплексообразувателя и лигандите според метода на валентните връзки.

Задача 5. Изразете образуването на комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ според теорията на

валентните връзки, като имате предвид, че комплексът е диамагнитен.

Задача 6. Изразете образуването на комплекса $[\text{NiF}_6]^{3-}$ чрез метода на валентните връзки, като имате предвид, че комплексният йон е парамагнитен.

Задача 7. Определете заряда на комплексните йони в следните комплексни съединения: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В последните две съединения желязото от външната сфера е съответно двувалентно при първото съединение и тривалентно при второто.

Задача 8. Определете какъв процес се извършва при смесване на разтвор на комплексното съединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ с разтвор на KCN . Обосновайте отговора си и изразете с химично уравнение химичната реакция, ако такава се извършва.

Получаване и свойства на комплексни съединения

Необходими пособия, материали и химикали: етажерка с епруветки, пипети, 0,1N разтвори на AgNO_3 , NaCl , NH_3 , CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, KI , NaOH , KSCN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Задача 1. Получаване на диаминосребърен хлорид.

Опит. В епруветка налейте 3–4 ml 0,1 N разтвор на AgNO_3 и към него прибавете 3–4 ml разтвор на NaCl . Веднага се образува утайка от AgCl .

Изразете с химично уравнение химичната реакция между AgNO_3 и NaCl .

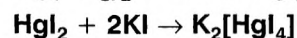
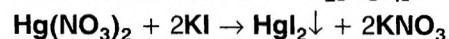
Към получената утайка от AgCl прибавете няколко капки разтвор на амоняк. Наблюдава се разтваряне на утайката, защото Ag^+ образува с амонячните молекули комплексен йон. Изразете образуването на комплексния йон и комплексното съединение с химично уравнение.

Задача 2. Получаване на тетрааминомеден (II) катион.

Опит. Към 3–4 ml разтвор на CuSO_4 прибавете разтвор на NH_3 . Образува се съединение с тъмносин цвят. Изразете с химично уравнение образуването на комплексното съединение. Изразете неговата електролитна дисоциация и стабилитетната константа на комплексния йон!

Задача 3. Получаване на $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Опит. В епруветка налейте 3–4 ml разтвор на $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Внимателно на капки прибавете разтвор на KI . Първо се образува утайка от HgI_2 , която се разтваря при прибавяне на по-голямо количество калиев йодид, защото се образува комплексното съединение $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:



Полученото съединение се нарича Неслеров реактив, който се използва за доказване на NH_4^+ и NH_3 .

Задача 4. Установяване свойства на комплексните съединения

Опит 1. В три епруветки с помощта на пипети налейте по 3 ml 0,1 N разтвор на FeCl_3 . Към първата епруветка прибавете 0,1 N разтвор на NaOH , към втората – 0,1 N разтвор на $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и към третата – 0,1 N разтвор на KSCN .

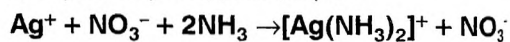
В трите епруветки се наблюдават промени, защото Fe^{3+} образуват с OH^- утайка от $\text{Fe}(\text{OH})_3$, със S^{2-} – утайка от Fe_2S_3 и със SCN^- – съединение с червен цвят $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Изразете с химични уравнения химичните реакции, протичащи в трите епруветки.

Опит 2. В три епруветки поставете с пипета по 3 ml 0,1 N разтвор на $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В първата епруветка прибавете разтвор на NaOH , към втората – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и към третата – KSCN .

И в трите епруветки не се наблюдават промени, въпреки че в състава на $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексообразувателят е Fe^{3+} . Обяснете защо в този случай не се образуват $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 и $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, както при първия опит.

Задача 5. Дисоциация и разрушаване на диаминосребърния катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

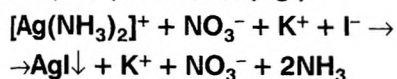
Опит. В епруветка налейте 6 ml разтвор на AgNO_3 . След това прибавете разтвор на амоняк. Образува се комплексното съединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, което във воден разтвор се дисоциира:



Получения разтвор разделете по равно в две епруветки. Към първата епруветка прибавете разтвор на натриева основа (NaOH).

Не се наблюдава промяна, което показва, че OH^- не могат да разрушат комплексния катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Към втората епруветка прибавете разтвор на KI . Веднага се образува утайка от сребърен йодид (AgI).



Обяснете защо при прибавяне на разтвор от калиев йодид (KI) се образува утайка от AgI , като имате предвид дисоциацията на диаминосребърния катион и разтворимостта на сребърния йодид. Изразете със съкратено йонно уравнение взаимодействието между $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и йодидния анион I^- .

СТРОЕЖ НА ВЕЩЕСТВАТА

Веществата съществуват в три агрегатни състояния – твърдо, течено и газообразно. Особено състояние на веществото е неговото плазмено състояние.

Между молекулите на веществата действат сили на привличане, които са пропорционални на $1/r^6$, и сили на отблъскване, които много бързо намаляват с разстоянието (с $1/r^{12}$).

В зависимост от вида на молекулите *междумолекулните сили са ориентационни, индукционни и дисперсионни*. Особен вид връзка е *водородната*, която може да е междумолекулна или вътрешномолекулна. При първия случай тя се образува между различни молекули, а при втория – между функционални групи на една молекула.

Агрегатното състояние на веществата зависи от температурата и налягането.

Газовете нямат собствен обем и форма. Те заемат целия предоставен им обем. Кинетичната енергия на молекулите е много по-голяма от енергията на междумолекулното взаимодействие. Разстоянията между молекулите на газа са значително по-големи от собствените им размери.

Течностите имат определен собствен обем, но нямат собствена форма. Свиваемостта им е изключително малка. Течностите се характеризират с величината *повърхностно напрежение*.

Твърдите вещества се характеризират със собствена форма и обем. Те са аморфни и кристални.

Кристалното състояние на веществата е по-стабилно от аморфното. Между частиците на кристалите има далечен порядък. Свойствата на кристалите зависят от геометрията на кристалната решетка и от вида на частиците, от които е изграден кристала, и от силите между тях. Според геометричната структура кристалите са групирани в 7 групи (сингонии), а според вида на частиците и силите между тях те са четири вида: вещества с молекулна, йонна, атомна и метална кристална решетка.

Веществата с атомна и метална кристална решетка имат зонна структура.

Практическо занятие

Междумолекулни сили и строеж на веществата

Задача 1. Подредете по стабилност междумолекулните взаимодействия – $E_{\text{ориент.}}$, $E_{\text{инд.}}$ и $E_{\text{дисп.}}$. Обяснете защо е в сила този ред, ако сте го написали правилно.

Задача 2. Какви са необходимите усло-

вия за образуване на водородна връзка?

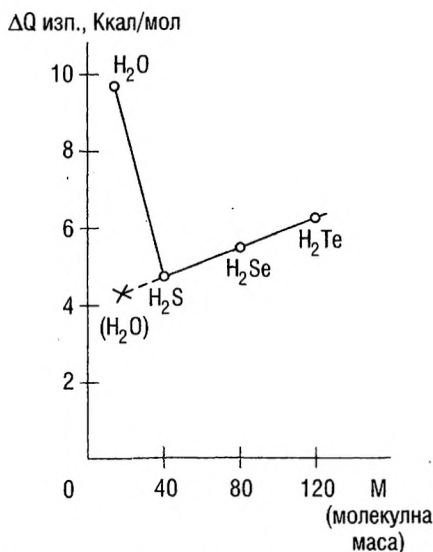
Задача 3. Коя водородна връзка е междумолекулна и коя – вътрешномолекулна? Дайте примери за двата вида водородни връзки.

Задача 4. Посочете между молекулите на кои вещества се образуват водородни връзки:

- а) CH_4 ; д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
 б) CH_3OH ; е) HF ;
 в) HI ; ж) HCHO .
 г) HCOOH ;

Обосновете отговора си и изразете образуването на водородни връзки между молекулите, при които е възможно.

Задача 5. Разгледайте долната графика и обяснете защо водата показва аномални свойства в сравнение с водородните съединения на елементите от VIA група.



Зависимост на топлината на изпарение на хидридите H_2X (X е O, S, Se и Te) на елементите от VIA група.

Задача 6. Характеризирайте общите свойства на течностите.

Задача 7. Определете видовете кристални решетки според вида на частиците и силите между тях. Дайте примери за вещества с различна кристална решетка.

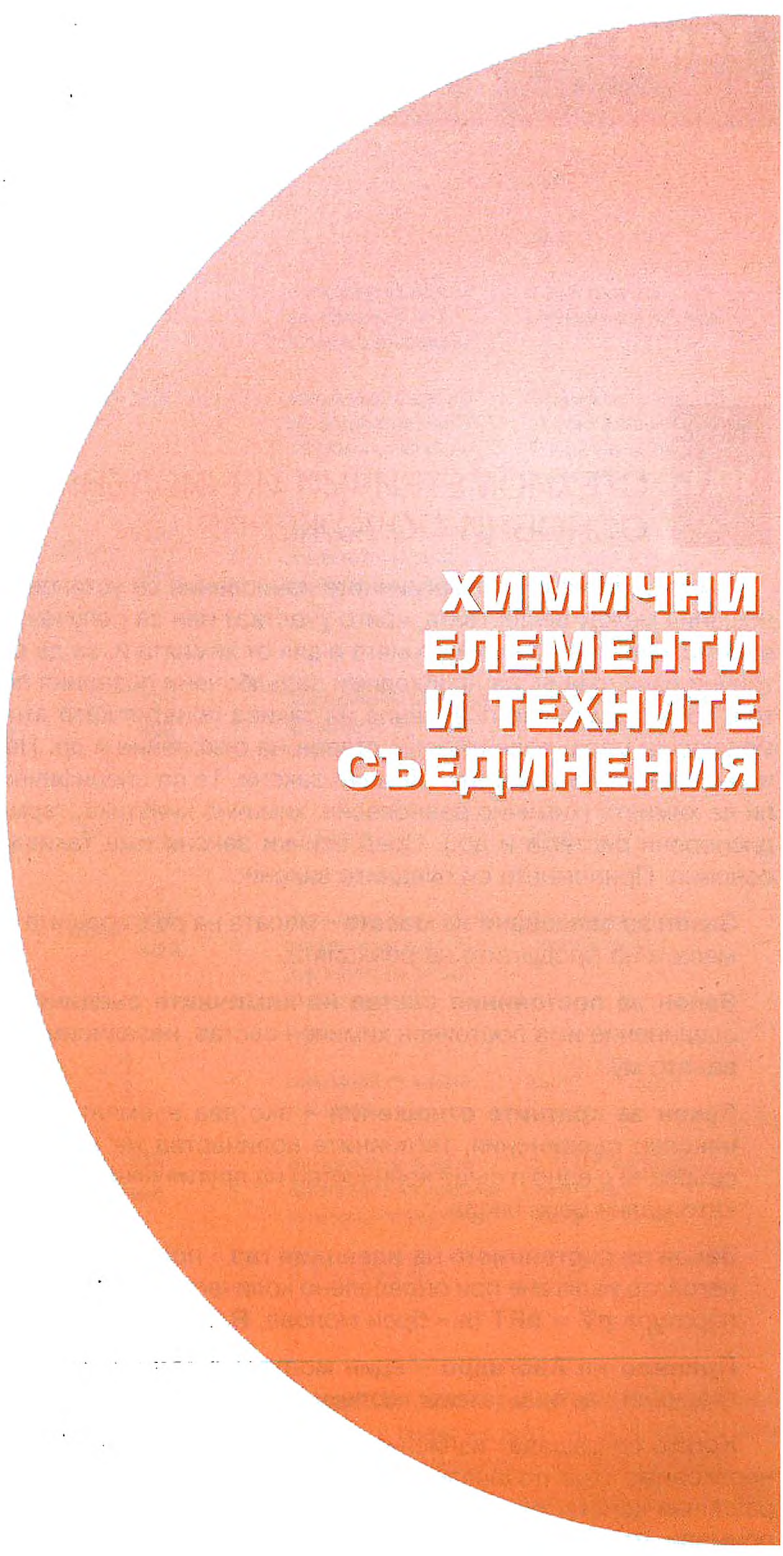
Задача 8. Какви общи свойства имат веществата с молекулна кристална решетка? Дайте примери.

Задача 9. Какви общи свойства имат веществата с йонна кристална решетка. Дайте примери.

Задача 10. Какви общи свойства имат веществата с атомна кристална решетка? Дайте примери.

Задача 11. Какъв строеж имат металите? Обяснете на какво се дължат общите свойства на металите – топло- и електропроводимост, блясък и др.

Задача 12. Обяснете как се формират енергетичните зони в кристалите. Какво означава валентна зона, забранена зона и зона на проводимостта? От какво се определя разделянето на веществата на проводници, полупроводници и изолатори?



ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ТЕХНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Тема 10. КОЛИЧЕСТВЕНИ ВРЪЗКИ В ХИМИЯТА

10.1. СТЕХИОМЕТРИЧНИ ИЗЧИСЛЕНИЯ – ОСНОВНИ ПОЛОЖЕНИЯ

С помощта на стехиометричните изчисления се установяват количествените отношения между веществата, които участват или са получени в резултат на химично взаимодействие. Стехиометрията е дял от химията и, за да се провеждат стехиометрични изчисления, са необходими задълбочени познания по химия. На първо място е точното и пълно познаване на такива понятия като атом, молекула, атомна и молекулна маса, валентност и степен на окисление и др. Необходимо е също така познаване на съответните химични закони. Те са специфични за различните раздели на химията (химично равновесие, химична кинетика, термохимия, електрохимия, дисперсни системи и др.). Сред всички закони има такива, които се считат като основни. Припомнете си следните закони:

Закон за запазване на масата – масата на реагиращите вещества е равна на масата на продуктите на реакцията.

Закон за постоянния състав на химичните съединения – всяко химично съединение има постоянен химичен състав, независимо от начина на получаването му.

Закон за кратните отношения – ако два елемента образуват помежду си няколко съединения, тегловните количества на единия елемент, които са свързани с едно и също количество на другия елемент, се отнасят помежду си като малки цели числа.

Закон за състоянието на идеалния газ – произведението от обема на газа и неговото налягане при определено количество газ е постоянно за дадена температура $pV = nRT$ (n – брой молове, R – универсална газова константа).

Правило на Авогадро – един мол количество вещество съдържа $6,02 \cdot 10^{23}$ градивни частици (атоми, молекули, йони, електрони).

Когато се решават изчислителни задачи, освен основните понятия и закони, е необходимо още познаване на основните физични величини, мерните единици и различни константи. Само някои от тях, които ще бъдат използвани в конкретните примери, са посочени в таблица 10.1.

Табл. 10.1

Някои физични величини и константи	Символ	Израз	№	Съдържание	Мерна единица
количество вещество	n	—	—	—	mol
маса	m	—	—	—	kg, g
относителна атомна маса	A_r	—	—	отношение на масата на атома към $1/12$ от масата на атома на $^{12}_6\text{C}$	*намира се от периодичната таблица
относителна молекулна маса	M_r	$M_r = \sum A_r$	1	отношение на масата на молекулата към $1/12$ от масата на атома на $^{12}_6\text{C}$	*изчислява се като сбор от относителните маси на всички атоми, от които е изградена молекулата
моларна маса (за вещество A)	M	$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)}$	2	отношение на масата на веществото (A) към количеството вещество	kg/mol, g/mol
обем	V	—	—	—	$\text{m}^3, \text{dm}^3, \text{cm}^3, \text{l}, \text{ml}$
моларен обем (за вещество A)	V_m	$V_m(A) = \frac{V(A)}{n(A)}$	3	отношение на обема на веществото (A) към количеството вещество	$\text{m}^3/\text{mol}, \text{l/mol}, \text{ml/mol}$
моларен обем на идеалния газ при нормални условия	$V_{m(\text{н.у.})}$	$V_{m(\text{н.у.})} = \frac{V(A)}{n(A)}$	4	22,4 l/mol	l/mol
масова част на химичен елемент (A) в съединение (AB)	W	$W(A) = \frac{m(A)}{m(AB)}$	5	отношение на масата на химичния елемент (A) към масата на негово съединение (AB)	*десетични дробни или в % (w %)
плътност	ρ	$\rho = \frac{m}{V}$	6	отношение на масата към обема	$\text{kg/m}^3, \text{g/cm}^3$
число на Авогадро	N_A	$N_A = \frac{N(A)}{n(A)}$	7	отношение на броя на еднотипните частици към количеството вещество	$6,02 \cdot 10^{23}$ молекули, йони, атоми, електрони в 1 mol
универсална газова константа	R	—	—	8,314 J/(mol K)	(J.mol ⁻¹ K ⁻¹)

* — не е мерна единица

Забележка: Относно моларната маса в таблица 10.1 може да се направи следното допълнение: когато моларната маса е изразена в грам на мол, тогава числената ѝ стойност съвпада със стойността на относителната молекулна (атомна) маса.

Задачите, които ще бъдат разгледани като примери при решаването на съответния тип задачи, условно ще бъдат разделени на пет групи:

1. Изчислителни задачи върху количество вещество, маса, обем, състав на химичните съединения и на смеси;
2. Задачи върху определяне на формули на химичните съединения въз основа на известен количествен състав;
3. Задачи върху съставяне и изравняване на химични уравнения;
4. Изчислителни задачи въз основа на химичните уравнения;
5. Изчислителни задачи върху концентрация на разтворите.

10.2. ИЗЧИСЛИТЕЛНИ ЗАДАЧИ ВЪРХУ КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВО, МАСА, ОБЕМ, СЪСТАВ НА ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ И СМЕСИ

При решаването на този тип задачи се използват посочените в табл. 10.1. основни физични величини, мерни единици, константи и изрази. За по-голямо удобство в голям брой от решените задачи относителните атомни и молекулни маси са закръглени.

Запознайте се с решенията на някои по-прости и по-сложни задачи и с обясненията към тях, които могат да ви служат като упътване при решаването на други задачи от този тип.

Задача 1. Да се изчисли количеството вещество CaO , което се съдържа в 112 g CaO .

Решение:

Дадено: $m(\text{CaO}) = 112 \text{ g}$

Търси се: $n(\text{CaO}) = ?$

Като се използва израз (1) от табл. 10.1, се намира:

$$M_r(\text{CaO}) = A_r(\text{Ca}) + A_r(\text{O}) = 56; \quad M_r(\text{CaO}) = M(\text{CaO}).$$

След това се използва израз (2), който се преобразува в:

$$n(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{112 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \text{ mol}.$$

Задача 2. Да се изчисли моларната маса на H_2SO_4 , ако е известно, че проба от 392 g съдържа количество вещество $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol}$.

Решение

Дадено: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 392 \text{ g}$; $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol}$

Търси се: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$

Замества се пряко в израз (2) от табл. 10.1.

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{392 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = 98 \text{ g/mol}.$$

Задача 3. Да се намери масата на NaOH в количество вещество $n(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol}$.

Решение

Дадено: $n(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol}$

Търси се: $m(\text{NaOH}) = ?$

Като се приложи израз (1) от табл.10.1, се намира:

$$M_r(\text{NaOH}) = A_r(\text{Na}) + A_r(\text{O}) + A_r(\text{H}) = 40$$

$$M(\text{NaOH}) = M_r(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

След това се замества в израз (2) от табл.10.1, който се преобразува:

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot n(\text{NaOH}) = 40 \cdot 5 = 200 \text{ g}$$

При необходимост може да се запише:

$$m(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol} \cdot 5 \text{ mol} = 200 \text{ g} \text{ (mol се съкращава).}$$

Задача 4. Да се намери обемът, който заема при нормални условия ($p=10^5 \text{ Pa}$, $T=0^\circ\text{C}$) CO_2 с маса 132 g.

Решение

Дадено: $m(\text{CO}_2) = 132 \text{ g}$

Търси се: $V_{m(\text{H}_2)}(\text{CO}_2) = ?$

Съгласно израз (1) от табл.10.1 се намира:

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2A_r(\text{O}) = 44$$

$$M(\text{CO}_2) = M_r(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol.}$$

Като се използва израз (2) от табл.10.1, се намира:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{132 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3 \text{ mol}$$

Израз (4) от табл.10.1 се преобразува:

$$V(\text{CO}_2) = V_{m(\text{H}_2)}(\text{CO}_2) \cdot n(\text{CO}_2) = 22,4 \cdot 3 = 67,2 \text{ l.}$$

И оттук би могло да се запише $V(\text{CO}_2) = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 3 \text{ mol} = 67,2 \text{ l.}$

Задача 5. Да се изчисли масовата част на химичните елементи в съединението NaNO_3 .

Решение

Като се използва периодичната таблица, се намира:

$$A_r(\text{Na}) = 23; A_r(\text{N}) = 14; A_r(\text{O}) = 16; M_r(\text{NaNO}_3) = 85.$$

При решаването на всички задачи от този тип се използва израз (5) от табл. 10.1*:

$$W(A) = \frac{m(A)}{m(AB)}$$

Целесъобразно е, обаче, да се направят следните допълнения:

– във всички задачи от този тип $m(AB) = M_r(AB)$;

– когато химичното съединение е **AB**, израз (5) се преобразува в следния израз:

*Номерацията на всички изрази е дадена в табл.10.1.

$$W(A) = \frac{A_r(A)}{M_r(AB)}, \text{ израз (7);}$$

– когато химичното съединение е от типа A_xB , тогава

$$W(A) = \frac{x \cdot A_r(A)}{M_r(A_xB)}, \text{ израз (8).}$$

В конкретния случай:

$$W(\text{Na}) = \frac{23}{85} = 0,2705; W(\text{N}) = \frac{14}{85} = 0,1647; W(\text{O}) = \frac{3 \cdot 16}{85} = 0,5648$$

Сумата от всички масови части е равна на 1. Проверете това за горния пример.

Масовата част на химичните елементи може да се представя и в проценти:

$$W(\text{Na}) = 27,05\%; W(\text{N}) = 16,47\%; W(\text{O}) = 56,48\%.$$

Сумата от процентите е равна на 100%. Проверете това за горния пример.

Задача 6. Да се изчисли масовата част (поотделно) на K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ и на H_2O в двойната сол $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Решение

Задачата е подобна на предходната, но изразът (5) може да се преобразува в следния израз:

$$W_{(\text{търсен компонент})} = \frac{x \cdot M_r(\text{търсен компонент})}{M_r(\text{солта})}, \text{ израз (9).}$$

От периодичната таблица може да се намери:

$$M_r(K_2SO_4) = 174,2; M_r(Al_2(SO_4)_3) = 342; M_r(H_2O) = 18$$

$$M_r(K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O) = 948,2.$$

След това се замества в израз (9).

$$W(K_2SO_4) = \frac{174,2}{948,2} = 0,1836; W(Al_2(SO_4)_3) = \frac{342}{948,2} = 0,3607;$$

$$W(H_2O) = \frac{24 \cdot 18}{948,2} = 0,4557.$$

Или масовите части в % са: 18,36; 36,07 и 45,57 %.

Задачи за самостоятелна работа

1 задача: Да се изчисли количеството вещество $NaCl$, което се съдържа в 23,32 g $NaCl$.

Отг.: 0,4 mol.

2 задача: Да се изчисли молекулната маса на $NaOH$, ако е известно, че проба от 120 g съдържа количество вещество $n(NaOH) = 3 \text{ mol}$.

Отг.: $M(NaOH) = 40$.

- 3 задача:** Да се намери обемът, който заема при нормални условия NH_3 с маса 170 g.
Отг.: 225 l.
- 4 задача:** Да се намери масовата част на H_2O в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (син камък).
Отг.: 0,3604.
- 5 задача:** Да се намери броят на молекулите H_2O в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ако след нагряване 1 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ намалява масата си с 0,625 g.
Отг.: 10 молекули H_2O
- 6 задача:** Да се изчисли масовата част на всеки един химичен елемент в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
Отг.: N 0,2120; S 0,2428; H 0,0606; O 0,4846.
- 7 задача:** Като се използват данните от зад. 6, да се изчисли колко kg азот и колко kg сяра са внесени в почвата при наторяване на 1 dka с 10 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
Отг.: 2,4 kg S; 2,1 kg N.

10.3. ЗАДАЧИ ВЪРХУ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ФОРМУЛИ НА ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ ВЪЗ ОСНОВА НА ИЗВЕСТЕН КОЛИЧЕСТВЕН СЪСТАВ

Емпиричната формула на дадено съединение представлява най-простото количествено отношение на елементите (изразено в mol) в съединенията. За основната част от неорганичните вещества емпиричната формула съвпада с истинската, докато за някои органични съединения истинската представлява емпиричната формула, взета няколко пъти. При този тип задачи често се прибегва до значителни закръглявания, за да се получат моларни отношения такива, каквито са отношенията между цели числа.

След като се намери най-простата емпирична формула, е необходимо да се изчисли относителната молекулна маса и тази стойност да се сравни с известната точна стойност, определена по друг начин. Когато не съвпадат, се прави корекция на емпиричната формула. Така например, за съединение между кислорода и водорода (при точно известни масови части) след изчисление се намира емпирична формула HO с относителна молекулна маса 17. Експериментално определената стойност на M_r е 34, от което следва, че емпиричната формула е H_2O_2 (водороден пероксид).

Задача 1. Да се определи емпиричната формула на съединението, което съдържа химичните елементи **S** – с масова част 0,8421 (84,21%) и **C** – с масова част 0,1579 (15,79%).

Решение

Дадено: $W(\text{S}) = 0,8421$, $W(\text{C}) = 0,1579$

Търси се: **емпиричната формула**

Съгласно направеното допълнение в задача 5 в конкретния случай може да се използва израз (8). Емпиричната формула на съединението може да се обозначи с S_xC_y . Трябва да се намерят стойностите на x и y , които са малки цели числа.

Съставят се следните две отношения:

$$W(S) = \frac{x \cdot A_r(S)}{M_r(S_x C_y)}; W(C) = \frac{y \cdot A_r(C)}{M_r(S_x C_y)}$$

От периодичната таблица се намират $A_r(S) = 32$ и $A_r(C) = 12$. Замества се в двата израза и те се преобразуват:

$$M_r(S_x C_y) = \frac{x \cdot 32}{0,8421}; M_r(S_x C_y) = \frac{y \cdot 12}{0,1579}$$

$$M_r(S_x C_y) = 38x; M_r(S_x C_y) = 76y$$

Следва, че $38x = 76y$ или $x = 2y$. Най-малките цели числа, които удовлетворяват горното равенство, са $y = 1$ и $x = 2$. Емпиричната формула на съединението е S_2C или CS_2 (въглероден дисулфид).



Можете ли да обясните защо съединението се записва като CS_2 ?

Задача 2. Да се намери емпиричната формула на съединение между химичните елементи **Cr** – с масова част **0,684** и **O** – с масова част **0,316**.

Решение

Дадено: $W(Cr) = 0,684$; $W(O) = 0,316$.

Търси се **емпиричната формула**.

От периодичната таблица се намира $A_r(Cr) = 52$, $A_r(O) = 16$.

Емпиричната формула се означава с $Cr_x O_y$.

Като се приложи схемата от задача 1, се намира: $76x = 50,6y$.

$$\text{Съставя се отношението: } \frac{x}{y} = \frac{50,6}{76}$$

С много малко закръгляване се получава: $\frac{x}{y} = \frac{2}{3}$,

откъдето $x = 2$ и $y = 3$ или емпиричната формула на съединението е Cr_2O_3 .

Задача 3. Да се намери емпиричната формула на органичното вещество (лекарствен препарат) фенobarбитал (луминал), ако е известно, че то съдържа **C** – с масова част 0,6206, **H** – с масова част 0,0517, **O** – с масова част 0,2070 и **N** – с масова част 0,127.

Решение

Дадено: $W(C) = 0,6206$; $W(H) = 0,0517$; $W(O) = 0,207$; $W(N) = 0,127$.

Търси се **емпиричната формула**.

Емпиричната формула се означава с $C_x H_y O_z N_p$.

Съответните отношения са:

$$0,6206 = \frac{x \cdot 12}{M_r}; 0,0517 = \frac{y \cdot 1}{M_r}; 0,207 = \frac{z \cdot 16}{M_r}; 0,127 = \frac{p \cdot 14}{M_r}$$

След изчисляване и приравняване се получава:

$$19,33x = 19,34y = 77,29z = 110,23p.$$

В случая може да се препоръча разделяне на най-малкото число (19,33).
Получава се:

$$x = y = 4z = 6p$$

Забележка: Макар и да е твърде голямо, все пак е допустимо закръгляването към цифрата 6. Ако се вземе $4z = 6p$, най-малките числа, които удовлетворяват равенството, са $z = 3$ и $p = 2$, след което се намира $x = y = 12$.

Емпиричната формула на съединението е $C_{12}H_{12}O_3N_2$.

Задачата може да се реши като се намери най-малкото общо кратно на 1, 1, 4 и 6, което е 12. Тогава $x=12$, $y=12$, $z=3$ и $p=2$.

Задачи за самостоятелна работа

1 задача. Да се намери емпиричната формула на съединение между химичните елементи **H** – с масова част 0,588 и **O** – с масова част 0,9412.

Забележка: Молекулната маса на съединението е 34.

Отг.: H_2O_2

2 задача. Да се намери емпиричната формула на химичното съединение между химичните елементи **Na** – с масова част 0,434, **C** – с масова част 0,113 и **O** – с масова част 0,453.

Отг.: Na_2CO_3

3 задача. Да се намери емпиричната формула на органичното съединение анилин, което съдържа **C** – с масова част 0,774, **H** – с масова част 0,075 и **N** – с масова част 0,151. (Известно е, че M_r на анилина е 93.)

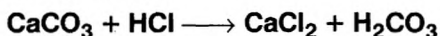
Отг.: C_6H_7N ($C_6H_5NH_2$)

10.4. ЗАДАЧИ ВЪРХУ СЪСТАВЯНЕ И ИЗРАВНЯВАНЕ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ

Необходимо условие при съставяне на химично уравнение е правилното написание на химичните знаци и формули на реагиращите вещества и на продуктите на реакцията. Изравняването на химичното уравнение се свежда до намиране на коефициентите пред съответните химични формули на съединенията или на простите вещества, които участват в реакцията.

При по-прости реакции на синтез, термична дисоциация или йонообменни реакции коефициентите могат да бъдат намерени чрез просто пресмятане въз основа на закона за съхранение на масата на веществата. При йонните уравнения не се допуска излишък на еднотипни заряди от едната част на химичното уравнение.

Пример: Определете коефициента пред веществата, участващи в химичното взаимодействие:





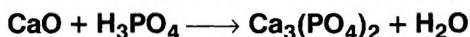
Коефициентът пред HCl и пред NaOH е 2.

Когато съответното уравнение е по-сложно, коефициентите се намират като се състави и реши система от няколко уравнения.

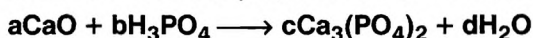
Задача 1. Да се състави и изравни уравнението на реакцията при взаимодействие между CaO и H_3PO_4 .

Решение

Написва се уравнението на химичното взаимодействие:



Неизвестните коефициенти се означават:



Може да се състави следната система от уравнения:

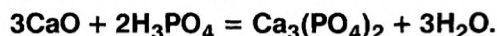
$$a = 3c \quad (\text{за атомите на Ca})$$

$$b = 2c \quad (\text{за атомите на P})$$

$$3b = 2d \quad (\text{за атомите на H})$$

$$a + 4b = 8c + d \quad (\text{за атомите на O})$$

За да се получат възможно най-малките цели числа, в случая може да се приеме, че $c = 1$. Тогава $a = 3$; $b = 2$ и $d = 3$. Уравнението е:



Значително по-трудно е изравняването на уравненията на окислително-редукционните взаимодействия, при които се обменят електрони. Задължително условие при изравняването на уравненията е точното познаване на механизма, по който протича реакцията. При различни условия, след взаимодействие на едни и същи вещества, могат да се получат различни продукти и съответно коефициентите са различни.

Припомнете си схемата (алгоритъма) за изравняване на уравненията на окислително-редукционните взаимодействия:

Табл. 10.2. ИЗРАВНЯВАНЕ НА УРАВНЕНИЯТА НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

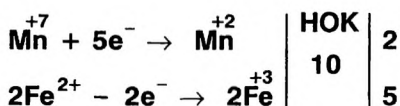
1. Записват се точно химичните формули и знаци на всички изходни вещества и продукти на реакцията;
2. Определят се атомите, които си променят степента на окисление и съответните стойности се записват над тях;
3. Означава се електронният преход, като се взема предвид броят на участващите атоми, когато той е по-голям от единица;
4. Съставя се електронен баланс, като се намира НОК на обменените електрони;
5. Допълнителните множители се поставят като коефициенти пред редуктора и окислителя в двете части на уравнението;
6. Определят се и се записват останалите коефициенти в уравнението;
7. Извършва се материален баланс, като се проверява броят на атомите на химичните елементи в двете части на уравнението.

Задача 2. Да се състави и изравни уравнението на окислително-редукционното взаимодействие между KMnO_4 и FeSO_4 в силно кисела среда.

Решение

Взаимодействието между KMnO_4 (окислител) и FeSO_4 (редуктор) протича по един начин в силно кисела среда (Mn^{7+} се редуцира до Mn^{2+}) и по друг начин в по-слабо кисела среда (Mn^{7+} се редуцира до Mn^{4+}).

Като се спазва посочената схема в таблица 10.2, уравнението може да бъде изравнено по следния начин:



Коефициентът пред H_2SO_4 се определя като се има предвид, че в дясната част на уравнението вече е определен окончателният брой на SO_4^{2-} , а именно 18. От това следва, че в лявата част на уравнението са необходими още 8SO_4^{2-} .

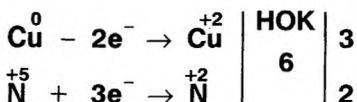
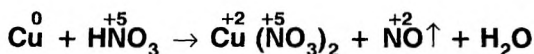
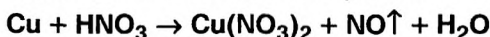


Малко различие в схемите за изравняване на уравненията при окислително-редукционните процеси има в случаите, когато една част от атомите на даден химичен елемент участват в обмена на електрони, а друга част не участват. Такъв е примерът за разтваряне на Cu в HNO_3 . Взаимодействието между тях протича по два различни начина в зависимост от концентрацията на HNO_3 . Когато като разтворител се използва k.HNO_3 , отделя се газ NO_2 , а когато се използва разреден разтвор (1:1) на HNO_3 , отделя се NO . И в двата случая, обаче, част от атомите на N в HNO_3 не участват в обмена на електрони и NO_3^- служат като солеобразуващи йони.

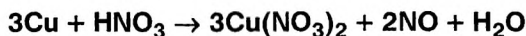
Задача 3. Съставете и изравнете уравнението на разтваряне на Cu в разрежена HNO_3 (1:1).

Решение

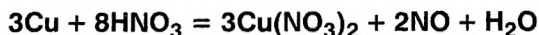
Схемата за съставяне и изравняване на уравнението е следната:



Допълнителните множители се поставят пред **Cu**, **Cu(NO₃)₂** и **NO**, но не и пред **HNO₃**:



Коефициентът пред **HNO₃** се определя въз основа на материалния баланс за атомите на **N**. В дясната част на уравнението техният брой е окончателно определен, а именно 8, от което следва, че коефициентът пред **HNO₃** трябва да бъде 8.

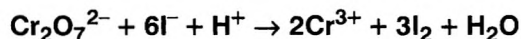
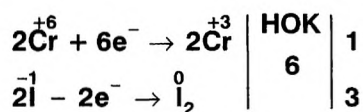
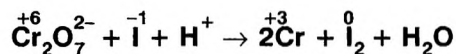
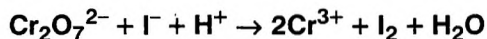


Също така малко различие в схемата за съставяне и изравняване на уравненията на окислително-редукционните процеси може да има в случаите, когато уравнението се представя с участието на йони. Много характерни са реакциите с участието на кислородсъдържащи аниони, като **MnO₄⁻**, **Cr₂O₇²⁻** и др.

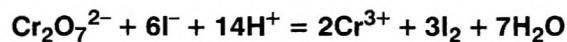
Задача 4. Да се състави и изравни уравнението на окислително-редукционното взаимодействие между **Cr₂O₇²⁻** и **I⁻**.

Решение

За тази реакция е известно, че тя протича в кисела среда и присъстващите **H⁺** свързват **O²⁻** в молекули **H₂O**. Прилагаме следната схема:



Коефициентът пред **H⁺** може да се намери като се има предвид, че в изравненото уравнение сумата от зарядите в дясната му част трябва да е равна на сумата от зарядите в лявата част. В конкретния случай, в дясната част на уравнението, на което вече е извършен електронният баланс, има 6 положителни заряди (6+). Като се изключи **H⁺**, пред който още не е определен коефициентът, в лявата част на уравнението има 8 отрицателни заряда (8-). Пред **H⁺** трябва да се постави коефициент 14 и тогава окончателният брой на зарядите в двете части на уравнението ще бъде (6+) и съответно (6+).

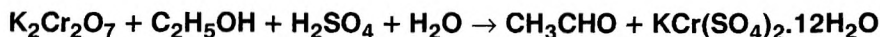


Специален интерес представляват окислително-редукционните взаимодействия с участие на органични вещества. Преносът на електрони от редуктора към окислителя може да не се извършва в явна форма.

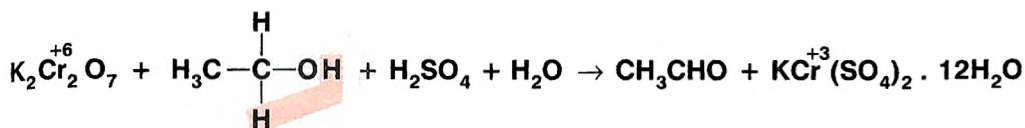
Задача 5. Да се състави и да се изравни уравнението на окислително-редукционното взаимодействие между **K₂Cr₂O₇** и **C₂H₅OH**, при което се получава хромена стипца.

Решение

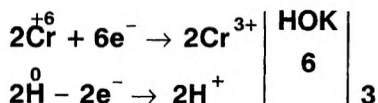
За това взаимодействие е известно, че то протича в присъствие на H_2SO_4 и на H_2O .



Етанолът може да се представи със структурна формула:



При изследване на механизма на реакцията е установено, че се отнемат два водородни атома, което може да се представи като едновременно отцепване на два протона и два електрона. Водородните атоми пренасят електроните.

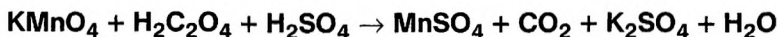


Коефициентите пред H_2SO_4 и H_2O се намират чрез извършване на материален баланс:

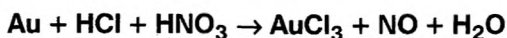
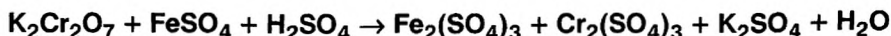


Задачи за самостоятелна работа

- задача:** Напишете и изравнете уравнението на взаимодействие между Al_2O_3 и H_2SO_4 .
- задача:** Съставете и изравнете уравнението на взаимодействие между NaOH и ортофосфорната киселина.
- задача:** Поставете необходимите коефициенти в уравненията на следните окислително-редукционни реакции:



Упътване: Използвайте $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2$



Упътване: Имайте предвид, че и окислителят и редукторът са атомите на брома.

Химичното уравнение дава строга количествена зависимост между участващите в реакцията вещества. Най-общо задачите от този тип могат да се обединят в 2 групи:

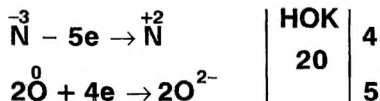
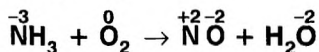
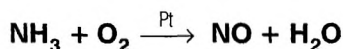
- намиране на количествата на другите вещества, участващи в реакцията, ако е известно количеството на едно от тях;
- намиране на теоретичния и на практическия добив при приложение на реакцията в практиката.

Общото при тези 2 групи задачи е това, че се спазва следната схема: съставяне и изравняване на химичното уравнение, намиране на моларните отношения между участващите в реакцията вещества и намиране на масата на интересувашото ни вещество.

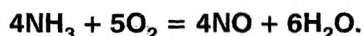
Задача 1. Един от етапите за получаване на HNO_3 е окисление на NH_3 до NO от кислород в присъствие на катализатор Pt .

- а) да се състави и изравни уравнението на реакцията;
- б) да се намери колко литра чист O_2 са необходими за окисление на 89,6 l NH_3 ;
- в) какъв ще бъде теоретичният добив на NO при използване на 89,6 l NH_3 ?
- г) какъв ще бъде практическият добив на NO , ако 30% от NH_3 не участват в реакцията?

Решение



Изравненото уравнение на реакцията е:



Съгласно изравненото уравнение моларните отношения са:

$$n(\text{NH}_3):n(\text{O}_2) = 4:5$$

Като се има предвид даденото условие $V(\text{NH}_3) = 89,6 \text{ l}$ и израз (4) от таблица 10.1, се намира:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{V(\text{NH}_3)}{V_{\text{м(н.у.)}}(\text{NH}_3)} = \frac{89,6}{22,4} = 4 \text{ mol}.$$

В реакцията ще участват 5 mol O_2 . Обемът на O_2 при нормални условия (н.у.) ще бъде:

$$V(\text{O}_2) = V_{\text{м(н.у.)}} \cdot n(\text{O}_2) = 22,4 \cdot 5 = 112 \text{ l}.$$

Съгласно същото изравнено уравнение моларните отношения са:

$$n(\text{NH}_3) : n(\text{NO}) = 1 : 1$$

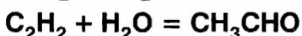
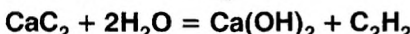
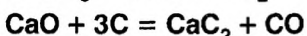
Следва от 4 mol NH_3 да се получат 4 mol NO или от 89,6 l NH_3 да се получат 89,6 l NO , което е теоретичният добив.

След като 30% от NH_3 не участват в реакцията, следва, че ще участват 70%. Може да се намери обемът на NH_3 , който ще участва:

$$0,70 = \frac{V(\text{NH}_3)}{89,6}; V(\text{NH}_3) = 62,72 \text{ l}$$

Практическият добив на NO ще бъде 62,72 l.

Задача 2. Колко kg варовик с масова част на CaCO_3 0,95 са необходими за получаване на 880 kg ацеталдехид? Известно е, че химичните процеси са:



Решение

Моларните отношения за всички процеси са както следва:

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) : n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1 : 1; n(\text{C}_2\text{H}_2) : n(\text{CaC}_2) = 1 : 1$$

$$n(\text{CaC}_2) : n(\text{CaO}) = 1 : 1 \text{ и } n(\text{CaO}) : n(\text{CaCO}_3) = 1 : 1$$

От тези отношения може да се направи заключението, че:

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) : n(\text{CaCO}_3) = 1 : 1.$$

Изчислява се относителната молекулна маса на CH_3CHO , а именно:

$$M_r(\text{CH}_3\text{CHO}) = 44. \text{ Моларната маса } M \text{ ще бъде:}$$

$$M(\text{CH}_3\text{CHO}) = M_r(\text{CH}_3\text{CHO}) = 44 \text{ g/mol}.$$

След заместване в израз (2) от таблица 10.1 се намира

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{880000}{44} = 20\,000 \text{ mol}$$

Изчислява се относителната молекулна маса на CaCO_3 , а именно:

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 100. \text{ Отново ще се използва израз (2) от таблица 10.1.}$$

$$20\,000 = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{100}, \text{ откъдето } m(\text{CaCO}_3) = 2\,000\,000 \text{ g или } 2\,000 \text{ kg}.$$

Тази маса **2000 kg CaCO₃** е необходима при условие, че варовикът не съдържа примеси. В действителност масовата част на **CaCO₃** във варовика е 0,95. За намиране на масата на варовика се използва израз (5) от таблица (1):

$$0,95 = \frac{2000}{m} \text{ или } m = 2105 \text{ kg.}$$

За получаването на 880 kg ацеталдехид са необходими 2105 kg варовик.

Задача 3. Хромена стипца се получава при протичането на следния окислително-редукционен процес:



Какво количество етанол и **H₂SO₄** са необходими при взаимодействие с **59,2 g K₂Cr₂O₇**?

Какъв е практическият добив на стипца, ако той е 90% от теоретичния?

Решение

От уравнението се вижда, че моларните отношения са:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1:3; n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7):n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1:4$$

и

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7):n(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1:2.$$

Най-напред се изчислява относителната молекулна маса на всички съединения:

$$M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 296; M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98; M_r(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46$$

и

$$M_r(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 500.$$

Намира се количеството вещество **K₂Cr₂O₇**:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{59,2}{296} = 0,2 \text{ mol.}$$

В съответствие с моларните отношения могат да се намерят количествата на **C₂H₅OH** и на **H₂SO₄**,

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,6 \text{ mol и } n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8 \text{ mol.}$$

Масата на двете химични съединения ще бъде:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M_r(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 27,6 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 78,4 \text{ g}$$

Количеството на получената стипца в съответствие с моларното отношение е: **n(KCr(SO₄)₂ · 12H₂O) = 0,4 mol.**

Теоретичният добив ще бъде: **m(KCr(SO₄)₂ · 12H₂O) = 200 g.**

Практическият добив ще бъде:

$$m(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 200 \cdot 0,9 = 180 \text{ g.}$$

Задачи за самостоятелна работа

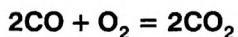
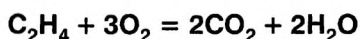
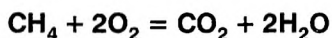
1 задача: Да се определи обемът на отделения водород (при н. у.) след взаимодействието на 5 g цинк със солна киселина.

Отг.: 1,71 l (н. у.).

2 задача: Какъв обем кислород, измерен при нормални условия (н. у.), е необходим за пълното изгаряне на 0,5 m³ светилен газ, който съдържа 0,5 обемни части H₂, 0,35 обемни части CH₄, 0,03 обемни части C₂H₄, 0,08 обемни части CO, 0,03 обемни части N₂ и 0,01 обемни части CO₂?

Отг.: 540 l.

Упътване: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



3 задача: Колко грама Na₂CO₃ ще се получат по метода на Солвей при използване на 100 g NaCl, ако практическият добив е 90% от теоретичния?

Отг.: 81,7 g.

4 задача: При термична дисоциация на CaCO₃ се е получил 11,2 l CO₂ (измерен при н. у.). Да се изчисли масата на получения CaO, ако CaCO₃ не съдържа примеси.

Отг.: 28 g.

10.6. ИЗЧИСЛИТЕЛНИ ЗАДАЧИ ВЪРХУ КОНЦЕНТРАЦИЯ НА РАЗТВОРИТЕ

Концентрацията на дадено вещество в един разтвор се определя от количественото отношение между разтвореното вещество и разтвора. Ако разтворите се разглеждат по-общо, като част от дисперсните системи, тогава концентрацията е мярка за масата или обема вещество, диспергирано в единица маса или обем разтвор, или разтворител.

Величините, които характеризират количествено състава на дисперсните системи, могат да са безразмерни, каквито са масовата част (**W**) и обемната част (**φ**), и с размерност, каквато е концентрацията. Те са посочени в таблица 10.3.

Табл. 10.3.

Физични величини, концентрация	Символ	Израз	№	Съдържание	Мерна единица
Плътност	ρ	$\rho = \frac{m}{V}$	1	отношение на масата към обема	$\text{kg/m}^3, \text{g/cm}^3$
Масова част на разтвореното вещество A в разтворител с маса m	W	$W(A) = \frac{m(A)}{m}$ $W(A) = \frac{m(A)}{\rho \cdot V}$	2	отношение на масата на разтвореното вещество A към масата на разтвора	десетични дробни или в проценти
Обемна част	$\Phi(A)$	$\Phi(A) = \frac{V(A)}{V}$	3	отношение на обема на веществото към общия обем	десетични дробни или в проценти
Моларна концентрация по маса за веществото A	$C_m(A)$	$C_m(A) = \frac{n(A)}{m}$	4	отношение на количеството вещество към масата на разтвора	mol/kg
Масова концентрация за вещество A	$C_p(A)$	$C_p(A) = \frac{m(A)}{V}$	5	отношение на масата на разтвореното вещество A към обема на разтвора	$\text{kg/cm}^3, \text{g/l}, \text{g/ml}$
Моларна концентрация по обем за вещество A	$C_v(A)$	$C_v(A) = \frac{n(A)}{V}$	6	отношение на количеството разтворено вещество към обема на разтвора	$\text{mol/m}^3, \text{mol/l}$

В бита, в промишлеността и в изследователската практика се използват още традиционно навлезли, а така също и нови начини за представяне на концентрацията: процентна концентрация (%), концентрация в промили (‰), **ppm** и **ppb**. При изчисления в аналитичната химия (за които ще придобиете представа в раздели 12 и 13) широко се прилага представянето на концентрацията чрез нормалност (C_N или само N). Понятието нормалност (N) е свързано с понятието еквивалентна маса (E). Еквивалентната маса при киселинно-основните взаимодействия е масата, която по своето действие е еквивалентна на един водороден атом, а при окислително-редукционните процеси – на един обменен електрон.

Така например $E(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$; $E(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$;

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2}; \quad E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2};$$

$$E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}; \quad E(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} \quad \text{и т. н.}$$

Нормалността N изразява броя на еквивалентите разтворено вещество в 1000 ml разтвор.

След като чрез нормалността концентрацията на разтворите е приравнена към някаква единица, то следва много важен извод за практиката, че *разтвори с еднак-*

ва нормалност реагират изчерпателно с равни обеми. Разтвори с различна нормалност реагират с обеми, обратно пропорционални на нормалността:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \text{ или } V_1 N_1 = V_2 N_2.$$

Пример за изчисление чрез нормалността ще бъде даден в края на учебника.

Задача 1. Като използвате данните в табл. 10.1. и табл. 10.3, намерете връзката между:

- моларна концентрация по маса и моларна маса;
- моларна концентрация по обем и моларна маса;
- моларна концентрация по обем и масова част.

Решение

Чрез комбиниране на съответните изрази се получават следните три нови изрази:

$$C_m(A) = \frac{m(A)}{m \cdot M(A)} \text{ (израз 7); } C_v(A) = \frac{m(A)}{V \cdot m} \text{ (израз 8);}$$

$$C_v(A) = \frac{\rho \cdot W(A)}{M(A)} \text{ (израз 9).}$$

Задача 2. Изчислете моларната концентрация по обем за разтвор с обем 100 cm³, който съдържа 3,645 g хлороводород.

Решение

Дадено: $V = 100 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ l}$; $m(\text{HCl}) = 3,645 \text{ g}$

Търси се: $C_v(\text{HCl}) = ?$

Най-напред от периодичната таблица се намират относителните атомни маси на Cl и H. След това се изчислява $M_r(\text{HCl}) = 36,45$.

Тогава $M(\text{HCl}) = M_r(\text{HCl}) = 36,45 \text{ g/mol}$.

По-нататък може да се замести в изведената вече зависимост (8) (виж задача 1).

$$C_v(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{V \cdot M(\text{HCl})} = \frac{3,645}{0,1 \cdot 36,45} = 1 \text{ mol/l}$$

Задачата може да се реши и по следния начин:

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{3,645}{36,45} = 0,1 \text{ mol}$$

След това

$$C_v(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V} = \frac{0,1}{0,1} = 1 \text{ mol/l}$$

Задача 3. Изчислете масата на Na_2CO_3 , необходима за приготвяне на 0,5 l разтвор с концентрация 0,2 mol/l.

Решение

Дадено: $C_V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$; $V = 0,5 \text{ l}$.

Търси се: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = ?$

Изчислява се: $M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$.

Израз (8) от задача 1 се преобразува в:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 106 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ l} = 10,6 \text{ g}.$$

Задача 4. Разполагате в лабораторията с разтвор на H_2SO_4 с плътност $\rho = 1,839 \text{ g/cm}^3$. Изчислете обема от този разтвор, необходим за приготвяне на 500 ml разтвор с моларна концентрация 1 mol/l.

Решение

Дадено: $\rho = 1,839 \text{ g/cm}^3$; $C_V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$; $V = 500 \text{ ml} = 0,5 \text{ l}$.

Търси се: $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$

Като се използва израз (6) от таблица 10.3, се намира:

$$C_V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V}; n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l} \cdot 0,5 \text{ l} = 0,5 \text{ mol}.$$

Изчислява се $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/mol}$.

За да се намери масата на H_2SO_4 , се използва зависимост (2) от таблица 10.1:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}; m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 0,5 = 49 \text{ g}.$$

Необходимият обем $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ще се определи, като се използва израз (1) от таблица 10.3:

$$\rho = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{49}{1,839} = 26,6 \text{ ml}.$$

Този резултат е при условие, че H_2SO_4 е 100%. Ако например използвате киселина с масова част 0,96, което трябва да се посочи в условието, резултатът ще бъде:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{49 \cdot 100}{96} = 51,04 \text{ g}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{51,04}{1,839} = 27,8 \text{ ml}$$

Задача 5. Колко грама химически чиста KOH и H_2O са необходими, за да се приготви 0,5 l разтвор с масова част 0,20 и $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$?

Решение

Дадено: $V = 0,5 \text{ l} = 500 \text{ cm}^3$; $W(\text{KOH}) = 0,20$;

Търси се: $m(\text{KOH})$; $m(\text{H}_2\text{O})$

Като се използва израз (1) от таблица 10.2 се намира

$$\rho = \frac{m(\text{разтвор})}{V(\text{разтвор})}$$

$$m(\text{разтвора}) = 1,19 \text{ g/cm}^3 \cdot 500 \text{ cm}^3 = 595 \text{ g}$$

След това се прилага израз (2) от таблица 10.3:

$$W(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{разтвора})}; 0,20 = \frac{m(\text{KOH})}{595}$$

$$\text{откъдето } m(\text{KOH}) = 0,2 \cdot 595 = 119 \text{ g.}$$

Масата на водата за приготвяне на разтвора ще бъде:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 595 - 119 = 476 \text{ g.}$$

Като се има предвид, че $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g/cm}^3$, обемът на водата ще бъде 476 ml.

За приготвяне на разтвора са необходими **119 g KOH** и **476 ml H₂O**.

Задача 6. Каква ще бъде масовата концентрация на новополучения разтвор, ако към 100 ml разтвор на Na_2CO_3 с масова концентрация 0,05 g/ml се прибавят 20 ml H_2O ?

Решение

$$\text{Дадено: } V_1 = 100 \text{ ml}; C_p(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ g/ml}; V_2 = 120 \text{ ml}$$

Търси се: $C_p(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ след разреждане.

Най-напред се намира масата на Na_2CO_3 в изходния разтвор, като се използва израз (5) от таблица 10.3:

$$C_p(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_1}; m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \cdot 0,05 = 5 \text{ g}$$

След разреждането обемът на разтвора е $V_2 = 120 \text{ ml}$.

Масовата концентрация на новополучения разтвор ще се намери като се използва отново израз (5):

$$C_p(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_2}; \text{откъдето } C_p(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{120} = 0,041 \text{ g/ml.}$$

Задача 7. Да се намери масовата част на разтвор на HCl , получен след смесване на 200 g разтвор с масова част 0,36 и 500 g разтвор с масова част 0,20.

Решение

$$\text{Дадено: } W_1(\text{HCl}) = 0,36; m_1(\text{HCl}) = 200 \text{ g}; W_2(\text{HCl}) = 0,20; m_2(\text{HCl}) = 500 \text{ g.}$$

Търси се: $W_3(\text{HCl}) = ?$ след смесване.

Най-напред се намира масата на HCl в първия разтвор, чиято маса е 200 g:

$$0,36 = \frac{m(\text{HCl})}{200}; m(\text{HCl}) = 72 \text{ g} \text{ в първия разтвор.}$$

След това се намира масата на **HCl** във втория разтвор, чиято маса е 500 g:

$$0,20 = \frac{m(\text{HCl})}{500}; m(\text{HCl}) = 100 \text{ g} \quad \text{във втория разтвор, чиято маса е 500g.}$$

Общата маса на разтвора след смесването е 700 g, а общата маса на **HCl** след смесването – 172 g. Масовата част на **HCl** в новополучения разтвор ще бъде:

$$W_3(\text{HCl}) = \frac{172}{700} = 0,25 \quad \text{или } 25\%.$$

Забележка: интересно е да се знае, че концентрираната солна киселина, която се продава, е около 36%.

Задача 8. Намерете в какво отношение трябва да се смесят два разтвора на **H₂SO₄**, единият с масова част 0,82 и другият с масова част 0,44, за да се получи разтвор с масова част 0,62.

Решение

Дадено: $W_1 = 0,82$; $W_2 = 0,44$; $W_3 = 0,62$.

Търси се: $\frac{V_1}{V_2}$

Задачата може да се реши като се използва следният математически подход:

$$\text{За първия разтвор} \quad W_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_1} \quad \text{или } 0,82V_1 = m_1.$$

$$\text{За втория разтвор} \quad W_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_2} \quad \text{или } 0,44V_2 = m_2.$$

За новополучения разтвор

$$0,62 = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} \quad \text{или} \quad 0,62 = \frac{0,82 \cdot V_1 + 0,44 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$0,62V_1 + 0,62V_2 = 0,82V_1 + 0,44V_2.$$

$$\text{Може да се намери } 0,18V_2 = 0,20V_1, \text{ откъдето } \frac{V_1}{V_2} = \frac{18}{20}.$$

Двата разтвора трябва да се смесят в отношение 18 : 20. Ако от първия разтвор се вземат 18 ml и от втория – 20 ml, ще се получи разтвор с обем 38 ml и масова част на **H₂SO₄** 0,62.

Забележка: концентрираната **H₂SO₄**, която се продава, е 98%.

Задачи за самостоятелна работа

Задача 1. Изчислете масата на NaNO_3 , необходима за приготвяне на разтвор с моларна концентрация $0,1 \text{ mol/l}$ и обем на разтвора 200 ml .

Отг.: **1,7 g.**

Задача 2. Изчислете моларната концентрация по обем $C_v(\text{H}_2\text{SO}_4)$ за разтвор с обем 500 ml , който е приготвен чрез разтваряне на $20 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$ с плътност $\rho = 1,62 \text{ g/cm}^3$ във вода.

Отг.: **0,66 mol/l.**

Задача 3. Разполагате в лабораторията с к. H_2SO_4 с масова част 96% ($\rho = 1,839 \text{ g/cm}^3$). Какъв обем от киселината трябва да се вземе за да се приготви разтвор с обем 370 ml и $C_v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$?

Отг.: **20,5 ml.**

Задача 4. Претеглени са 25 g NaCl и са разтворени във вода с обем 175 cm^3 . Да се намери масовата част на NaCl в получения разтвор, ако се приеме, че $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g/cm}^3$.

Отг.: **12,5%.**

Задача 5. Да се намери масовата част на разтвор, получен след разреждане със $100 \text{ g H}_2\text{O}$ на 250 g изходен разтвор на NaCl с масова част $0,08$.

Отг.: **5,7%.**

Тема 11. СВОЙСТВА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ И ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

11.1. ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

В науката химия най-основни са понятията *вещество*, *химичен елемент* и *химична реакция*. Те имат стойност на частнонаучни категории. Откриването, наименоуването, разпространението, свойствата и приложението на редица химични елементи и съединенията им са важен компонент от съдържанието на учебния предмет химия и опазване на околната среда.

Развитие на представите за химичен елемент

Етапите на развитие на понятието химичен елемент съвпадат с етапите на развитие на химичната наука.

В дълбока древност възниква идеята за съществуването на определени „първоначала“ или „стихии“, от които са съставени телата. Тези „първоначала“ са наречени *елементи*.



От латински *elementum* – стихия, първоначално вещество; *elementarius* – първоначален, най-прост, основен.

Най-известният философ на древността – Аристотел, определя елементите като „това, основно в състава на телата, от което са направени те“ и предполага, че елементите не са материални субстанции, а само носители на основните свойства на веществата – топло, студено, сухо и влажно.

Едва през 17 в. започва да се оформя представата за *химичния елемент* като за *конкретно вещество, което не се разлага химически на по-прости части*. Налага се убеждението, че въпросът за химичния елемент трябва да се решава само въз основа на данните от химичния анализ. Именно на основата на многократно проверени опити английският учен Р. Бойл в книгата си „Химик скептик“ уточнява, че *химичният елемент е последната частица, до която може да се разложи дадено вещество* – крайният резултат на анализа.

Според емпирико-аналитичните представи **химичните елементи** се характеризират като неразложими съставни части на простите и на сложните вещества.

Един от създателите на атомно-молекулната теория, английският учен Дж. Далтон, обогатява съдържанието на понятието химичен елемент.

Под *елемент* вече се разбира *вид атоми, отговарящи на реално установените химични елементи. Всеки химичен елемент има определена маса.*

До откриването на периодичния закон (1869 г.) всеки елемент се разглежда като нещо единично, без връзка с другите елементи. Но към 1860 г. са открити около 60 химични елемента. Независимо от това руският учен Д. Ив. Менделеев свързва двете съществени характеристики на атома – валентност и атомна маса, и открива периодичния закон, с който показва връзката и взаимната зависимост на свойствата на химичните елементи.



Менделеев подчертава връзката на понятието химичен елемент с понятията просто вещество и химично съединение. Той пише: „Под името елемент трябва да разбираме тези материални съставни части на простите и сложните тела, които им придават известна съвкупност от физични и химични свойства“.



Какво гласи периодичният закон, открит от Менделеев?

Понятието *химичен елемент* се характеризира като *вид атоми, заемащи определено място в периодичната система.*

Според атомно-молекулната теория **химичният елемент** е вид атоми (свкупност от атоми) с определена атомна маса и еднакви химични свойства, които обуславят определено място в периодичната система.



Всеки отделен атом от тази свкупност е представител на елемента, независимо от това дали е изолиран или е в състава на простите и сложните вещества. Елементът **Na** в атомно състояние се отличава с редукионните си свойства, в простото вещество – със своята топло- и електропроводност, метален блясък и малка плътност, а в състава на готварската сол **NaCl** – със своя солен вкус и важни физични свойства. Химичният елемент **Na** в този случай е претърпял промяна, дължаща се на взаимодействието му с други атоми.

В началото на 20 в. рухва представата за неделимостта на атома.

Откритията във физиката все повече задълбочават знанията за понятието химичен елемент. Откриват се нови свойства и състояния – способността на атомите да се превръщат в йони, способността на радиоактивните вещества да излъчват алфа- и бета-лъчи, създават се варианти на модели за сложния строеж на атома и пр.

Всичко това позволява подреждането на химичните елементи в периодичната система да стане въз основа на физически измерима характеристика на атомите – *поредег номер*.



Понятието *поредег номер* е въведено от Ф. Мозли чрез анализ на рентгенови спектри на химични елементи. Поредегният номер е количествена характеристика на

„мястото“ в периодичната система. Ван-дер-Брук и Чадуик установяват, че поредният номер на елементите е равен на положителния заряд Z (броя на протоните в ядрата) на техните атоми.

Даденото от Панет в 1916 г. определение на понятието химичен елемент гласи: „**Елементът е вид атоми с еднакъв ядрен заряд**“. Това определи изотопите като разновидности от атоми на един и същ химичен елемент, които имат еднакъв брой протони, но различни масови числа. Повечето химични елементи съществуват в природата като смес от изотопи.



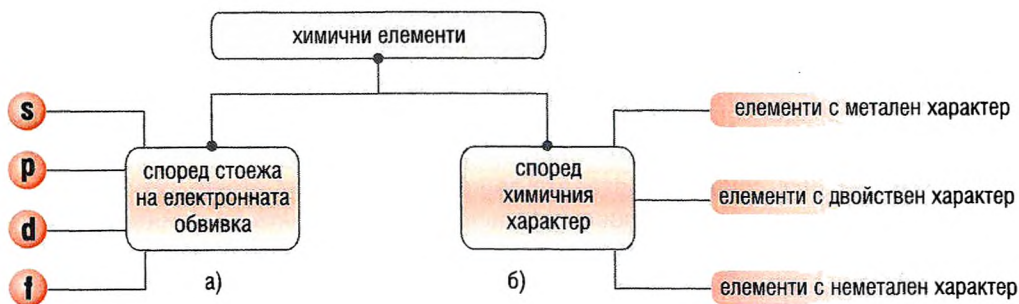
Водородът има три изотопа – протий, деутерий и тритий с масови числа съответно 1, 2 и 3. Кислородът също има три изотопа с масови числа 16, 17 и 18; калаят – осем и т. н. Изотопите на даден химичен елемент са неразличими по химичните си свойства, но се отличават по някои от физичните си отнасяния. Най-голяма разлика в свойствата има между изотопите на водорода. Защо?

Според теорията за строежа на атома **химичният елемент** е съвкупност от атоми с еднакъв брой протони в ядрата им.

Класификация и характеристика на химичните елементи

Най-старата класификация на химичните елементи е в разделянето им на *метали* и *неметали*, направена още от Берцелиус.

Съвременната класификация на химичните елементи се извършва въз основа на два признака: строежа на електронната обвивка на атомите и химичния характер на елементите.



Класификация на химичните елементи според електронната обвивка (а) и според химичния характер (б)

Често **d**- и **f**-елементите са наричат *преходни елементи*.

В периодичната система **s**-елементите се намират в **IA** и **IIA** групи, **p**-елементите – в **IIIA–VIIIA** групи, **d**-елементите – в **IB–VIIIБ** групи и **f**-елементите – в групите на лантаноидите и актиноидите. Към **s**-елементите спадат още водородът (**H**) и елементът от **VIIIA** група хелий (**He**).

s-елементи са тези химични елементи, *валентните електрони* в атомите на които се намират само в **ns**-орбитала (**n** е номера на последния слой). Това са елементите от **IA** и **IIA** група на периодичната система. Предпоследният им електронен слой има структура на инертен газ. Към **IA** група се причислява и водородът, който по електронната си конфигурация **1s¹** е електронен аналог на алкалните метали. Хелий е също **s**-елемент, но той е от **VIIIA** група.



Името на **IA** група произлиза от древността. Тогава карбонатите на натрия (**Na₂CO₃**) и калия (**K₂CO₃**), извличани от растителната пепел, се наричали алкали, което в превод от арабски означава *пепел, основа*.

В табл. 11.1 са дадени електронната конфигурация на основното състояние на **s**-елементите и величините йонизационна енергия (**I**), електроотрицателност (**X**) и степен на окисление, които зависят от електронната структура на атомите.

Табл. 11.1. НЯКОИ ВЕЛИЧИНИ, ХАРАКТЕРИЗИРАЩИ S-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Елемент	Електронна конфигурация	Йонизационна енергия, eV	Електроотрицателност	Степен на окисление
₁H	1s ¹	13,61	2,1	+1/–1
₃Li	K2s ¹	5,39	1,0	+1
₁₁Na	KL3s ¹	5,14	0,9	+1
₁₉K	KL3s ² 3p ⁶ 4s ¹	4,34	0,8	+1
₃₇Rb	KLM4s ² 4p ⁶ 5s ¹	4,20	0,8	+1
₅₅Cs	KLM4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ¹	3,89	0,7	+1
₈₇Fr	KLMN5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ 7s ¹	3,98	0,7	+1
₄Be	K2s ²	9,32	1,5	+2
₁₂Mg	KL3s ²	7,65	1,2	+2
₂₀Ca	KL3s ² 3p ⁶ 4s ²	6,11	1,0	+2
₃₈Sr	KLM4s ² 4p ⁶ 5s ²	5,70	1,0	+2
₅₆Ba	KLM4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	5,21	0,9	+2
₈₆Ra	KLMN5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ 7s ²	5,28	0,9	+2

В таблицата не са посочени величините, характеризиращи елемента **He**.

От таблицата се вижда, че водородът се характеризира със сравнително висока стойност на йонизационната си енергия, по което силно се отличава от алкалните метали. Той има +1 и -1 степен на окисление.

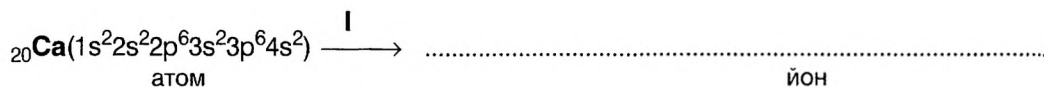
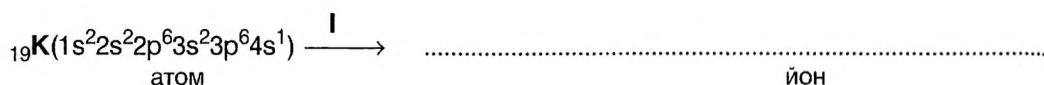


Посочете примери, в които водородът е със степен на окисление +1 и -1.

s-елементите се характеризират с ниски стойности на йонизационната енергия (I), която намалява с увеличаване на поредния номер на елемента. Затова атомите на тези елементи лесно отдават електроните си от последния електронен слой и се превръщат в положителни йони от вида M^+ за **IA** група и M^{2+} за **IIA** група, които имат конфигурация на инертни газове.



Изразете електронните конфигурации на K^+ и Ca^{2+} .



Електроотрицателността (X) на атомите им е малка, което обуславя активното им взаимодействие с по-електроотрицателни елементи.

Характерната им степен на окисление е +1 (**IA група**) и +2 (**IIA група**).

s-елементите (с изключение на **Be**) имат *метален химичен характер*, който се засилва с увеличаване на поредния им номер. С най-силно изразен метален характер са елементите от **IA** група.

При химичните взаимодействия **s-елементите** се проявяват като силни редуктори, простите им вещества са активни метали, водородните им съединения са твърди вещества. Оксидите и хидроксидите им са също твърди вещества със силно изразени основни свойства. Съединенията на **s-елементите** са с йоннокристален строеж.



Изразете с химични уравнения реакции, при които **s-елементите** се проявяват като силни редуктори.



Изразете с химични уравнения реакции, при които оксидите и хидроксидите на **s-елементите** проявяват основни свойства.

p-елементи са тези химични елементи (**IIIA – VIIIA** групи), при които в най-външния електронен слой на съответните атоми се изгражда последователно **np**-подслоят. Броят на **p**-електроните им нараства от 1 до 6 в даден период. Електронната конфигурация на последния слой на тези елементи е $ns^2 np^{1-6}$. В най-външния електронен слой се съдържат по-голям брой електрони, което предполага по-голямо разнообразие в химичните им отнасяния в сравнение с **s-елементите**.

р-елементите проявяват различна степен на окисление както по знак, така и по числена стойност. Максималната положителна степен на окисление съответства на номера на групата и нараства от +3 до +8. При това често се реализира и една друга степен на окисление, която е с 2 по-малка от максималната, напр. +1 за елементите от трета група, +2 – за четвърта група, +3 – за пета група и +5 за елементите от седма група (табл. 11.2).

Табл. 11.2. СТЕПЕНИ НА ОКИСЛЕНИЕ НА АТОМИТЕ НА р-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление
IIIA	⁵ B	+3	IVA	⁶ C	+4; -4; +2	VA	⁷ N	-3; -2; -1; +5; +3
	¹³ Al	+3		¹⁴ Si	+4; -4		¹⁵ P	-3; +5; +3; +1
	³¹ Ga	+3; +1		³² Ge	+4; +2		³³ As	-3; +3; +5
	⁴⁹ In	+3; +1		⁵⁰ Sn	+4; +2		⁵¹ Sb	-3; +3; +5
	⁸¹ Tl	+1; +3		⁸² Pb	+2; +4		⁸³ Bi	-3; +3; +5
Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление
VIA	⁸ O	-2	VIIA	⁹ F	-1	VIIIA	³⁶ Kr	+2; +4; +6; +8
	¹⁶ S	-2; +6; +4		¹⁷ Cl	-1; +1; +3; +5; +7		⁵⁴ Xe	+2; +4; +6; +8
	³⁴ Se	-2; +6; +4		³⁵ Br	-1; +1; +3; +5; +7		⁸⁶ Rn	+2; +4; +6; -8
	⁵² Te	-2; +6; +4		⁵³ I	-1; +1; +3; +5; +7			

С преминаване отляво надясно в периодите, колкото по-ниска е степента на окисление, толкова по-полярна е ковалентната връзка. Например полярността на връзката в съединенията на двувалентното олово далеч превишава тази на четиривалентното.

Отрицателни прости йони образуват тези **р-елементи**, които имат -1 и -2 степен на окисление. При степени на окисление -3 и -4 връзките са ковалентни. Отдясно наляво в периодите намалява тенденцията за образуване на съединения с отрицателни степени на окисление.

При химичните реакции атомите на **р-елементите** с по-голям брой електрони (6, 7) във външния електронен слой проявяват предимно окислително действие. Те имат по-високи стойности на йонизационната енергия (**I**), електронното сродство (**A**) и електроотрицателността (**X**). Атомите на **F**, **Cl**, **O**, **S** и **N** са с най-големи стойности на електронното сродство и електроотрицателността. Те са окислители.

Атомите на тези **р-елементи**, които имат по-малък брой **р-електрони** (3, 4) във външния слой, са по-слаби редуктори от атомите на **s-елементите** и по-трудно отдават валентните си електрони.



Изразете електронните конфигурации на O^{2-} и Cl^- .



p-елементите от **VIIA** група имат устойчив външен електронен слой ($ns^2 np^6$), високи стойности на **I** и ниски стойности на **A**.

p-елементите от **VIIA**, **VIA** и **VA** групи, както и **C** и **Si** от **IVA** група и **B** от **IIIA** група проявяват *неметален химичен характер*. С най-ясно изразен неметален характер са елементите от **VIIA** група.

p-елементите с малък брой валентни **p**-електрони и малък атомен радиус или с по-голям брой **p**-електрони и по-голям атомен радиус (по мислената линия **B – At**) проявяват двойствен химичен характер.

При химичните взаимодействия с метали **p-елементите** проявяват окислително действие. Простите вещества на повечето от тях са неметали, водородните им съединения са предимно газообразни, образуват киселинни оксиди и оксокиселини. Съединенията на **p-елементите** са обикновено с молекулен строеж.



Изразете с химични уравнения реакциите, при които оксидите и оксокиселините на **p-елементите** проявяват характерните си свойства.

d-елементи са химичните елементи от **IB – VIIIБ** групи, при които последователно се запълва **d**-подслой на втория отвън навътре електронен слой. Броят на **d**-електроните им нараства от 1 до 10. **d**-елементите са разположени само в големите периоди. Те се наричат още *пребродни*, защото в периодичната система се намират между блоковете на **s**-и **p**-елементите.

Електронната конфигурация на **d**-елементите е $ns^2(n-1)d^{1-10}$ (изключение правят например атомите на **Cu**, **Cr**, **Ag**). Те се характеризират с наличие на два или един електрон в последния електронен слой и по-високи стойности на йонизационната енергия (**I** от 5,58 до 10,44 eV). **d**-елементите по-трудно образуват положителни йони но въпреки това притежават метални свойства.



Изразете електронните конфигурации на ${}_{25}Mn$, ${}_{26}Fe$, ${}_{27}Co$, ${}_{28}Ni$ и ${}_{30}Zn$.

d-елементите проявяват много степени на окисление, но винаги положителни (табл. 11.3).

Табл. 11.3. СТЕПЕН НА ОКИСЛЕНИЕ НА АТОМИТЕ НА d-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление	Група	Елемент	Степен на окисление
IB	²⁹ Cu	+1; +2	IVB	²² Ti	+4; +2; +3	VIIB	²⁵ Mn	0 до +7
	⁴⁷ Ag	+1; +2; +3		⁴⁰ Zr	+4; +3		⁴³ Tc	0 до +7
	⁷⁹ Au	+1; +2; +3		⁷² Hf	+4; +3		⁷⁵ Re	0 до +7
IIB	³⁰ Zn	+2	VB	²³ V	+5; +4; +3; +2	VIIIB	²⁶ Fe	0 до +6
	⁴⁸ Cd	+2		⁴¹ Nb	+5; +4; +3; +2		⁴⁴ Ru	0 до +8
	⁸⁰ Hg	+1; +2		⁷³ Ta	+5; +4; +3; +2		⁷⁶ Os	0 до +8
IIIB	²¹ Sc	+3	VIB	²⁴ Cr	+3; +2; +6		²⁷ Co	+2 до +6
	³⁹ Y	+3		⁴² Mo	+6; +2; +3		⁴⁵ Rb	+2 до +6
	⁵⁷ La	+3		⁷⁴ W	+6; +2; +3		⁷⁷ Ir	+2 до +6
	⁸⁹ Ac	+3					²⁸ Ni	0 до +6
							⁴⁶ Pd	0 до +6
							⁷⁸ Pt	0 до +6

В сравнение с **s**- и **p**-елементите с малък брой валентни **p**-електрони, повечето **d**-елементи са по-слаби редутори. Освен **s**-електрони от последния си електронен слой, те могат да участват и с **d**-електрони от предпоследния електронен слой при образуване на химични връзки.

С нарастване на поредния номер в рамките на дадена група, редукирното действие и активността на **d**-елементите отслабва. Най-активни са представителите на **IIIB** група – скандий, итрий и лантан.

С **s**-електроните от последния си електронен слой атомите на **d**-елементите участват в образуване на йонна връзка, а при участие на валентните **d**-електрони образуват ковалентна връзка с различна степен на полярност. Атомите и йоните на тези елементи са комплексообразуватели с различни координационни числа. **d**-елементите могат да предоставят свободни **d**-, **s**- и **p**-атомни орбитали за образуване на донорно-акцепторна връзка в разнообразни комплекси.



Определете заряда на комплексните йони, ако знаете, че комплексообразуватели са **Cu²⁺**, **Ag⁺** и **Zn²⁺**: **[Cu(H₂O)₃Cl]**; **[Cu(NH₃)₄]**; **[Ag(NH₃)₂]**; **[Ag(CN)₂]**; **[Zn(CN)₄]**.

d-елементите проявяват двойствен химичен характер. Простите им вещества са метали. В низшата си степен на окисление **d**-елементите образуват предимно основни оксиди и хидроксиди, в междинната – амфотерни, а във висшата – киселинни оксиди и оксокиселини.

f-елементи са лантаноидите и актиноидите. При тях последователно се изграждат **4f**-, респективно **5f**-подслоевете на третия отвън навътре електронен слой (**n-2**). В най-външния им електронен слой се съдържат два **s**-електрона, а в предпоследния (**n-1**) са изградени **s**- и **p**-подслоевете.

Всички **f**-елементи проявяват сходни свойства, но тъй като имат известни различия в електронния си строеж на предпоследния електронен слой, лантаноидите се разглеждат отделно от актиноидите.

Лантаноидите се наричат още *редкоземни елементи*. Те се отнасят като метали и проявяват степен на окисление +2, +3 и +4. Най-характерна обаче е +3 степен на окисление, която се реализира с участието на двата **s**-електрона от най-външния електронен слой и на един от намиращите се в **d**- или **f**-състояние електрони от повърхностните слоеве.

Редукционното действие на лантаноидите е сходно с това на **d**-елементите. Атомните им радиуси намаляват монотонно с нарастване на поредния номер на елементите.

Актиниоидите също проявяват метални свойства, но поради особената близост на **5f**- и **6d**-състоянията в енергетично отношение, те имат свойства много близки до тези на **d**-елементите. Най-характерната им степен на окисление е +3, но наред с това се наблюдават и степени на окисление +4, +5, +6 и +7.

Актиниоиди с $Z > 92$ са изкуствено получени. Те са след урана и се наричат **транс-уранови** елементи. Химичните свойства на тези елементи се изучават с помощта на методите на ядрената химия и радиохимия.

f-елементите са с двойствен химичен характер, по близко до металния. Атомите им са слаби редуктори. Простите им вещества се характеризират с малка химическа активност при обикновени условия. Водородните им съединения са с йонна връзка.

В низшата си степен на окисление **f-елементите** образуват основни оксиди и хидроксиди, а в междинната – амфотерни.

Разпространение на химичните елементи

Вече знаете, че в природата химичните елементи са в свободно или съединено състояние. В свободно състояние се срещат около 30 елемента, но общото им количество е само около 0,1 мас.%. Между тях са азотът, кислородът, въглеродът, сярата, благородните газове, медта, златото, среброто, платината и др.

Обикновено елементите се намират във вид на различни съединения, наречени **минерали**. Най-разпространени са силикатните минерали, следвани от оксидните, сулфатните, карбонатните и т. н. (табл. 11.4).

Табл. 11.4. ПО-ВАЖНИ МИНЕРАЛИ

Химични елементи	По-важни минерали	Химични елементи	По-важни минерали
Na	халит – NaCl мирабилит – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Si	кварц – SiO_2 каолинит – $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
K	силвинит – $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ карналит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sn	каситерит – SnO_2
Be	берил – $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	Pb	галенит – PbS церусит – PbCO_3
Mg	оливин – $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ азбест – $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ магнезит – MgCO_3 доломит – $\text{MgCO}_3\text{CaCO}_3$	P	апатит – $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ фосфорит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Ca	калцит – CaCO_3 гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ анхидрит – CaSO_4	As	реалгар – As_4S_4 аурипигмент – As_2S_3
Ba	барит – BaSO_4 витерит – BaCO_3	F	флуорит – CaF_2 криолит – Na_3AlF_6
B	боракс – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Cu	азурит – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ халкопирит – CuFeS_2 малахит – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
Al	ортоклаз – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ корунд – Al_2O_3 боксит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe	магнетит – Fe_3O_4 хематит – Fe_2O_3 лимонит – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сидерит – FeCO_3 пирит – FeS_2

Някои елементи образуват малко на брой собствени минерали, а повече са разпръснати в други минерали. Това са т. нар. **разсеяни елементи**: **Rb, Cs, Cd, Sc, Ge, Br** и др.

Най-разпространените елементи в **Космоса** са водородът (76 мас. %) и хелият (23 мас. %).

През 1889 г. американският учен Ф. У. Кларк съставя таблица за разпространението на елементите в земната кора. По-късно тази таблица е коригирана и допълнена от редица учени (А. Е. Ферсман, В. И. Вернадски, Дж. Грин и др.). Прието е количествата на елементите в земната кора, изразени в масови или молни проценти, да се наричат **числа на Кларк** или **кларки**. В табл. 11.5 са представени данни за средното съдържание на най-разпространените химични елементи в атмосферата и в литосферата на дълбочина до 16 km.

Табл. 11.5.

Химични елементи	Масов %	Химични елементи	Масов %
O	47,20	P	$8 \cdot 10^{-2}$
Si	27,60	S	$5 \cdot 10^{-2}$
Al	8,80	Cl	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	5,10	N	$1 \cdot 10^{-2}$
Ca	3,60	Cu	$1 \cdot 10^{-2}$
Na	2,64	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$
K	2,60	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Mg	2,10	Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$
H	0,15	I	$3 \cdot 10^{-5}$
C	0,10	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$

Многобройните изследвания на учени и получените конкретни данни показват, че:

1. Земната кора е изградена предимно от 19 елемента, които представляват 99,9% от масата ѝ.
2. Най-разпространени са леките елементи, като разпространението им постепенно намалява с увеличаване на масата им, респективно поредния номер в периодичната система.
3. По-разпространени са елементите с четен пореден номер (~ 86 мас. %). Изключение правят само инертните газове.
4. Елементите с нечетен пореден номер са значително по-малко разпространени (~14 мас. %).
5. Елементите не са разпределени равномерно по земната кора. Някои от тях се срещат компактно в отделни находища, а други са разсеяни навсякъде по земната кора.

В моретата и океаните има около 40 химични елемента, като най-разпространените йони са Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ . Морската вода е главен източник за производство на бром и магнезий. В моретата и океаните се съдържат значителни количества злато и уран, а на дъното им има конкреции, богати на тежки метали.



Думата конкреция има латински произход и означава минерално образуване в утаечна скала, което се явява като ядка и се отличава по състав от скалата.

Съставът на **атмосферата** в ниските приземни части включва химичните елементи азот (78,03 об. %) и кислород (20,99 об. %). Останалите 0,98 об. % се разпределят между CO_2 , He, Ne, Ar, Kr, H_2 и Xe.



На височина 50-80 km газовете се йонизират и преминават в плазмено състояние. Слънцето е кълбо от изключително високо нагreti газове – плазма.

Характеристика на химичните елементи (упражнение)

Вече знаете, че основната информация, която се съдържа за всеки химичен елемент в периодичната система, е:

1. Наименование на елемента.
2. Химичен знак.
3. Пореден номер на елемента, който означава броя на протоните в атомното ядро.
4. Относителна атомна маса на елемента в природата.
5. Място на елемента в периодичната система – група, период.
6. Брой на електроните в електронната обвивка на атома.
7. Електронна конфигурация на валентните подслоеве, т. е. на **s**- или **p**-подслоеве на последния слой, а при **d**- и **f**-елементите и конфигурацията на тези подслоеве в по-долулежащи слоеве.

Задача 1. Попълнете долната таблица, като ползвате периодичната система, спазвате посочената по-горе последователност от характеристики и конкретния пример.

Наименование на елемента (1)	2	3	4	5	6	7
Калий						
Рубидий						
Магnezий						
Барий	Ва	56	137,34	IIA група, 6 период	56	6s ²
Кобалт						
Въглерод						
Фосфор						
Хлор						
Цезий						

Задача 2. Попълнете долната таблица, като използвате информация от периодичната система и конкретните примери.

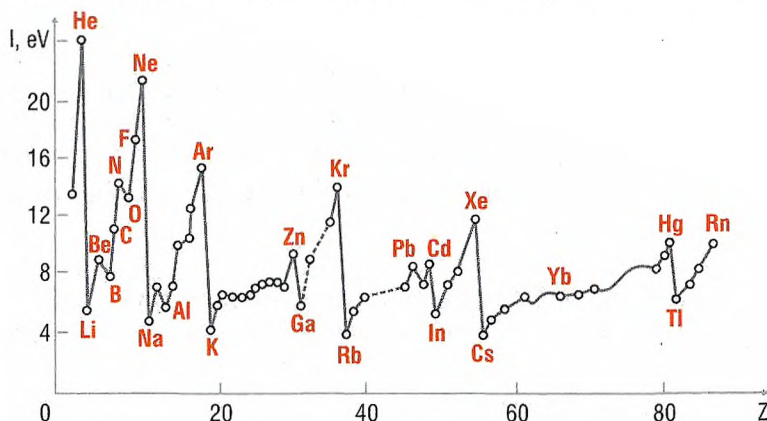
Химичен елемент	Химичен знак	Пореден номер	Електронна конфигурация		Вид елемент според строежа на електронната обвивка	Химичен характер на елемента
			на атома	на йона		
Кислород	O					
Флуор	F					
Натрий	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6$	s-	метален
Алуминий	Al	13				
Сяра	S	16				
Калций	Ca					
Желязо	Fe					
Мед	Cu					
Цинк	Zn					
Сребро	Ag					
Йод	I	53	$KLMN5s^2 5p^5$	$KLMN5s^2 5p^6$	p-	неметален
Цезий	Cs					

Вече знаете, че енергията, която е необходима за отделяне на един или повече електрони от основното състояние на атомите, при което те се превръщат в положителни йони, се нарича **йонизационна енергия (I)** и се измерва в kJ или eV.

Задача 3. Разгледайте внимателно табл. 11.1 и отговорете на въпросите:

- Как се изменя йонизационната енергия отгоре надолу в групите?
- С какво се обяснява това изменение?
- По-лесно или по-трудно ще отдават валентните си електрони атомите на елементите с увеличаване на поредния номер?

Задача 4. Разгледайте долната фигура, която изразява изменението на първата йонизационна енергия при нарастване на Z , и отговорете на въпросите:



1. Каква зависимост отразява тази графика?
 2. Какво означават максимумите в изобразената крива?
 3. Какво означават минимумите в изобразената крива?
 4. Как в общи линии се изменя йонизационната енергия при преминаване отляво надясно в периодите в периодичната система?
 5. Какви промени настъпват при преминаването от **Li** към **B**:
 - а) с положителния заряд на ядрата;
 - б) с $2s$ -орбиталата;
 - в) с йонизационната енергия?
- Виждате, че при бора йонизационната енергия намалява. Стабилна електронна конфигурация $1s^2 2s^2$ има положително заредения йон B^+ на този елемент.
6. Как ще коментирате измененията на йонизационната енергия при въглерода и азота?
 7. Може ли да се каже, че намалението на йонизационната енергия при кислорода да се дължи на стабилната конфигурация при азота $1s^2 2s^2 2p^3$, където на всяка $2p$ -орбитала има по един електрон?
 8. Как се изменя йонизационната енергия до края на периода?
 9. Как се изразява стабилната електронна конфигурация на неона, аргона, криптона и ксенона?

Задача 5. Като имате предвид конкретните стойности за електроотрицателността, посочени в табл. 11.1, подредете химичните елементи в триадите по нарастване на X .

- | | | | |
|-------------|-------------|---------------|---------------|
| а) O, F, Cl | в) N, F, Br | д) Be, Li, Na | ж) Ca, K, Sc |
| б) O, N, F | г) S, P, Cl | е) Mg, Ca, K | з) Cs, Ba, Sr |

Задача 6. Припомнете си основното правило за определяне степента на окисление, като попълните липсващите думи:

а) Водородът има винаги степен на окисление ... с изключение на металните ... (CaH_2 , LiH , NaH и др.), в които степента на окисление на водорода е ...

б) Кислородът има винаги степен на окисление ... с изключение на кислородния дифлуорид OF_2 , където е от ... степен на окисление, и водородния пероксид H_2O_2 , където е от... степен на окисление.

в) В простите вещества степента на окисление на атомите винаги е ...

г) Елементите с метален характер имат винаги ... степен на окисление. За прости метални йони тя е равна на положителния заряд на ... Някои метали имат постоянна степен на окисление, а други – променлива (повечето от ... елементите).

д) Сумата от положителните и отрицателните степени на окисление в молекулите е винаги равна на ...

Задача 7. Като имате предвид основните правила и данните от табл. 11.1, табл. 11.2 и табл. 11.3, определете степените на окисление на елементите в следните съединения:

а) CaS , H_2S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3

б) HCl , HClO_3 , HClO_4 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7

в) Na_2O , Na_2O_2 , NaCl , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_3

г) CaO , CaCl_2 , CaH_2 , Ca(OH)_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

д) Al_2O_3 , AlF_3 , Al(OH)_3 , $\text{Al(NO}_3)_3$

е) KH , K_2O , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3

ж) PH_3 , PCl_3 , PBr_3 , H_3PO_4 , P_2O_3 , P_2O_5

з) H_2O , OF_2 , BaO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, BaO_2

и) CO , CO_2 , Al_4C_3 , CaC_2 , H_2CO_3

к) Cu_2O , CuO , CuSO_4 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, Cu(OH)_2

л) ZnO , ZnS , Na_2ZnO_2 , Zn(OH)_2 , $\text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$

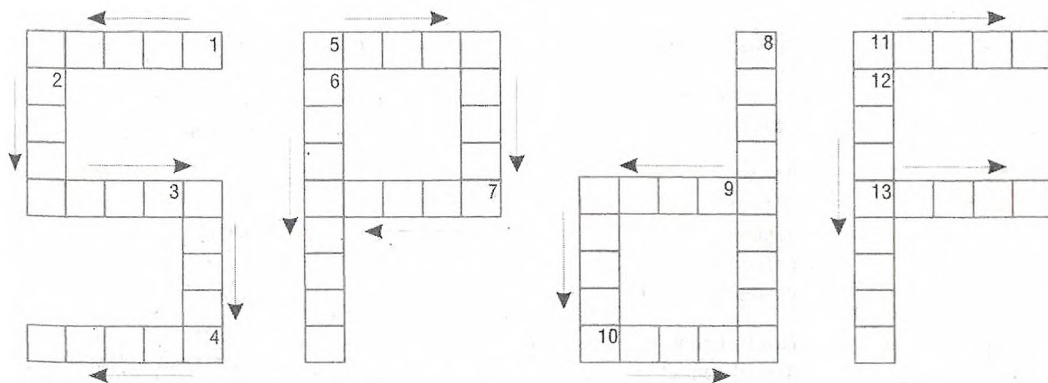
м) Fe_2O_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , Fe(OH)_3 , FeS

Задача 8. Химичният елемент **Mo** има пореден номер 42. Направете обосновано предположение за електронната конфигурация на атомите му и за химичния характер на елемента. Определете възможните степени на окисление. Означете формулите на оксидите и хидроксидите на молибдена.

Задача 9. Поставете в таблицата на съответните места следните елементи и съединения: **Co**, **Sn**, **Br**, **Ni**, **Sc**, **Ca**, **Cs**, **Bi**, **Pt**, **Hg**, **Na**, **H**, **Kr**, **Fe**, **Ag**; SO_3 , Na_2O , CaO , NO_2 , FeO , ZnO , Al_2O_3 , CuO , CO_2 , CrO_3 , MoO_3 , MnO , PbO_2 , Al(OH)_3 , Fe(OH)_2 , NaOH , Ca(OH)_2 , Mn(OH)_4 , Cu(OH)_2 , H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , KOH , Zn(OH)_2 . Коментирайте признаците за тази класификация.

Химични елементи			Оксиди			Хидроксиди		Оксокиселини
s-	p-	d-	основни	амфотерни	киселинни	основни	амфотерни	

Задача 10. Като следвате посоката на стрелките, поставете на местата им наименованията на съответните **s**-, **p**-, **d**- и **f**-елементи. След правилно решение и разместване на първите букви на елементите 1, 2, 3, 6 и 11 ще прочетете фамилията на американски учен, който пръв съставя таблица за разпространението на химичните елементи в земната кора. Използвайте периодичната система.



1. Химичен елемент с атомна маса 6,941.
2. Химичен елемент с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.
3. Радиоактивен химичен елемент, открит от Мария и Пиер Кюри.
4. Химичен елемент със степен на окисление +2.
5. Химичен елемент, който образува над седем милиона съединения.
6. Химичен елемент със степен на окисление +3.
7. Химичен елемент с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
8. Химичен елемент с пореден номер $Z = 42$.
9. Химичен елемент с атомна маса 183,85.
10. Химичен елемент с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.
11. Химичен елемент, наименуван в чест на съпрузите Мария и Пиер Кюри.
12. Химичен елемент с пореден номер $Z = 94$.
13. Химичен елемент, наименуван в чест на древноскандинавския бог Тор.

11.2. ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА НА ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ ОТ ГЛАВНИТЕ И ВТОРИЧНИТЕ ГРУПИ

Простите вещества са образувани от атоми на един и същ химичен елемент, химически свързани помежду си в двуатомни молекули (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 и др.), многоатомни молекули (P_4 , S_8 , S_n), ковалентни кристали (диамант) и метални структури. Изключение правят инертните газове, чиито молекули са едноатомни.



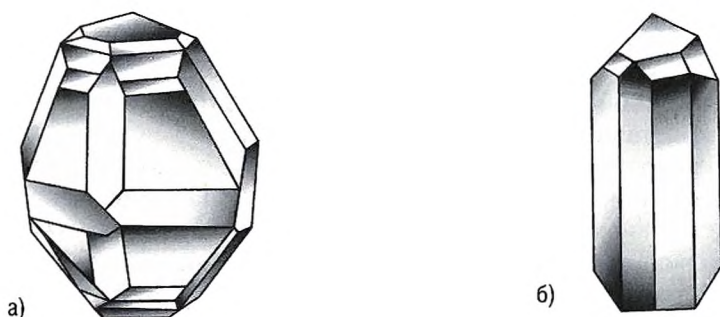
Л. Полинг пише: „Простото вещество е едноелементно съединение, защото е съединение на елемента сам със себе си“.

Повечето химични елементи съществуват под формата на няколко прости вещества – *алотропни форми* (табл. 11.6).

Табл. 11.6. АЛОТРОПНИ ФОРМИ НА НЯКОИ ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

Химичен елемент	Алотропна форма	Химичен елемент	Алотропна форма
Бор	аморфен бор кристален бор	Антимон	α -антимон жълт антимон
Въглерод	диамант графит карбин поликумулен фулерени	Кислород	кислород O_2 озон O_3
Калай	сив (α -калай) бял (β -калай) трошлив калай	Сяра	ромбична S_8 призматична S_8 пластична S_n (аморфна)
Фосфор	бял фосфор червен фосфор черен фосфор	Селен	кристален метален $\text{Se}_8\text{--Se}_n$ аморфен
Арсен	α -арсен жълт арсен	Телур	метален $\text{Te}_8\text{--Te}_n$ аморфен

Алотропията се дължи на различния брой атоми, свързани в молекулите на простите вещества (кислород O_2 и озон O_3), или на различия в кристалния строеж на отделните алотропни форми (фиг. 11.1).



Фиг. 11.1. Алотропни форми на сярата: а) ромбична; б) призматична

Познати са около 400 вида прости вещества, т. е. почти четири пъти повече от броя на известните химични елементи. Простите вещества, макар и едноелементни вещества, са химични индивиди, които при химичните реакции търпят коренни качествени промени. Съставлящите ги елементи обаче се запазват.

Традицията е наложила наименованията на простите вещества да съвпадат с наименованията на химичните елементи с изключение на някои алотропни форми на кислорода и на въглерода (табл. 11.6). Утвърдило се е схващането, че простото вещество е химичният елемент в „свободно състояние“ или че простото вещество е форма на съществуване на химичния елемент.

В зависимост от електронната структура на еднаквите по вид атоми и типа на химичната връзка между тях, простите вещества се разделят на **метали** и **неметали**.

Металите се характеризират с *метална връзка* (делокализирана), а **неметалите** – с *ковалентна неполярна връзка* (локализирана) между атомите в молекулите или в кристалните решетки (атомни и молекулни).

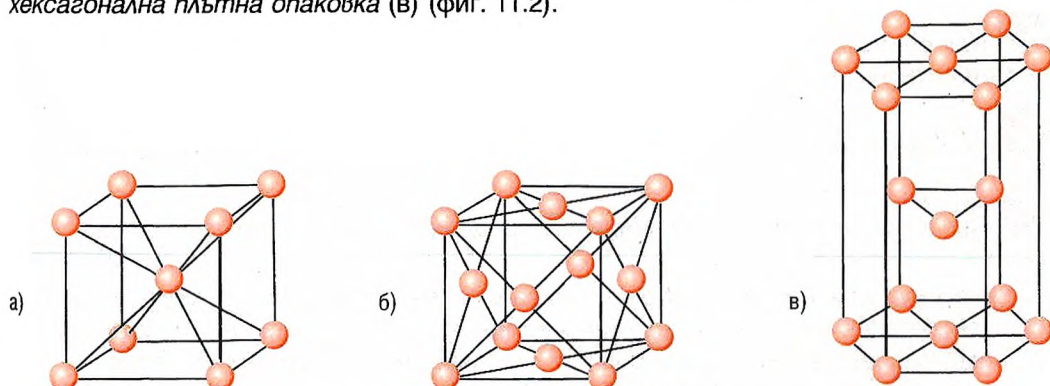


Как се осъществява металната връзка?



Има ли резки различия между металната и ковалентната връзка, респ. между металите и неметалите? Обосновете отговора си с конкретни примери.

Градивните частици на металите могат да бъдат подредени в три типа кристални структури: *обемноцентрирана* (а) (**Li, Na, K, Fe**), *стенноцентрирана* (б) **Al, Ni, Cu** и *хексагонална плътна опаковка* (в) (фиг. 11.2).



Фиг. 11.2. Кристални решетки на метали

Метали от главните групи

Общите **физични свойства** на металите от главните групи (фиг. 11.3) се дължат на металната им кристална решетка.

Всички те са в твърдо агрегатно състояние и цветът им варира от сребристобял до сив (**As**). Плътноста им отгоре надолу във всяка група се увеличава, а температурата на топене се понижава. Някои от тези метали са ковки, изтегливи, добри проводници на топлината и електричния ток (**Al, Sn, Pb, Ga**), други са крехки и трошливи (**As, Sb, Bi**), а трети са меки и могат да се режат с нож (**K, Na**). В някои случаи **As, Se, Te** се отнасят като неметали. Полупроводникови свойства имат **Se, Te, Ge**. Парите на металите от **IA** и **IIA** групи багрят пламъка в различни цветове (табл. 11.7).

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A
3 Li	4 Be				
11 Na	12 Mg	13 Al			
19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po
87 Fr	88 Ra				

Табл. 11.7. ОЦВЕТЯВАНЕ НА ПЛАМЪКА ОТ НЯКОИ МЕТАЛИ

Елемент	Оцветяване на пламъка
Li	карминеночервено
Na	жълто
K	виолетово
Rb	червеновиолетово
Cs	синьо
Mg	бяло
Ca	керемиденочервено
Sr	керемиденочервено
Ra	керемиденочервено
Ba	зелено

Фиг. 11.3. Метали от главните групи в периодичната система

Химичните свойства (реакционната способност) на металите от главните групи се обясняват с разкъсване на връзките между атомите в кристалните решетки. Освободените атоми проявяват по-слабо или по-силно редукционно действие (**Na, K, Ca**).



Как се изменя редукционната способност на металите отляво надясно в реда на относителната активност на металите и техните йони?



Кои от металите от главните групи са най-силни редуктори и кои са най-слаби?



Със стойността на коя величина се определя редукционното действие на всеки метал?

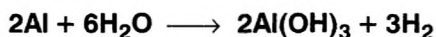
Вече знаете, че най-активните метали са **s**-елементи (**IA** и **IIA** гр.), които имат ясно изразен метален характер. Те взаимодействат с **H₂**, **O₂** и други неметали (**X₂**, **S**, **N₂**, **C**), вода, разредени киселини и соли на по-слабо активни метали съгласно закономерностите в реда на относителната активност на металите (табл. 11.8). С **X₂** са означени молекулите на халогенните елементи.

Табл. 11.8. ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА НАЙ-АКТИВНИТЕ МЕТАЛИ ОТ IА И IIА ГРУПА

Взаимодействие с:	Общи химични уравнения	Получени съединения
Водород	$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$ $M + H_2 \longrightarrow MH_2$	хидриди хидриди
Кислород	$4M + O_2 \longrightarrow 2M_2O$ $2M + O_2 \longrightarrow 2MO$ $2M + O_2 \longrightarrow M_2O_2$	оксиди оксиди пероксиди
Други неметали – халогенни елементи	$2M + X_2 \longrightarrow 2MX$ $M + X_2 \longrightarrow MX_2$	халогениди халогениди
сяра	$2M + S \longrightarrow M_2S$ $M + S \longrightarrow MS$	сулфиди сулфиди
азот	$6M + N_2 \longrightarrow 2M_3N$ $3M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$	нитриди нитриди
въглерод	$M + 2C \longrightarrow MC_2$	карбиди
Вода	$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2$ $M + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + H_2$	основи хидроксиди
Киселини	$2M + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + H_2$ $M + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2$ $2M + 2HCl \longrightarrow 2MCl + H_2$ $M + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2$ $2M + 2HNO_3 \longrightarrow 2MNO_3 + H_2$ $M + 2HNO_3 \longrightarrow M(NO_3)_2 + H_2$	сулфати сулфати хлориди хлориди нитрати нитрати

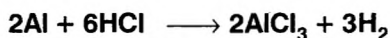
По-слабоактивните метали от главните групи съответстват на **p**-елементите и проявяват двойствен химичен характер. При обикновена температура на въздуха някои от тях (**Al**, **Ga**, **In**, **Tl**, **Pb**) се покриват с тънък оксиден слой. Тези метали не взаимодействат с водорода, но при загряване реагират със сярата и халогенните елементи (**Al**, **Ga**, **In** и **Tl** се свързват с **F₂**, **Br₂** и **Cl₂** при обикновена температура).

С водата взаимодействат при висока температура (**Sn**, **Te**) или след отстраняване на оксидния слой (**Al**).

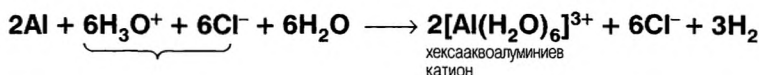


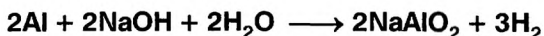
Двойственият характер на металите от **IIIA–VIA** група (вж. фиг. 1) се изразява във взаимодействието им и със силни киселини и със силни основи.

Например:

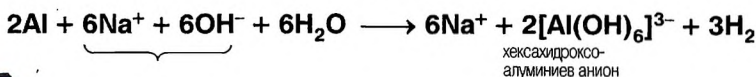


или по-точно във воден разтвор **Al³⁺** образува комплекс:





или по-точно във воден разтвор Al^{3+} образува комплекс:



Концентрирана сярна и азотна киселина пасивират алуминия, като дебелина на оксидния слой в някои случаи достига до 200–300 nm.

Практическото приложение на металите от главните групи е свързано както с най-характерните им физични и химични свойства, така и с участието им в многобройни сплави (табл. 11.9).

Табл. 11.9. ПРАКТИЧЕСКО ПРИЛОЖЕНИЕ НА МЕТАЛИ ОТ ГЛАВНИТЕ ГРУПИ И ТЕХНИ СПЛАВИ

Области на приложение	Метали и сплави	Любопитни факти
Машиностроене Приборостроене Ракетна техника	алуминиеви сплави; сплав от арсен и олово; бронз (калай и мед); бабити (калай, антимон, мед); лек припой (калай и олово); талий	С алуминиеви панели са облицовани централната поща в Брюксел, радиоре-лейната кула във Виена, зданието на ЮНЕСКО в Париж, множество павилиони на различни страни в световните изложения и др.
Металургия	натрий и метали от IIA група алуминий	
Антикорозионни покрития	калай, бор, алуминий	
Електротехника Радиоелектроника Фотоелектроника	алуминий селен, цезий, германий цезий	
Противопожарно дело Лабораторна практика	сплав (50% Bi, 25% Pb, 12% Sn, 13% Cd) – T_f 60,5 °C сплав (90% Ga, 8% Sn, 2% Zn) – T_f 19 °C	Желязна ламарина се валцува между два алуминиеви листа и се предпазва от корозия. Методът е предложен от американския проф. Колин Финк през 1936 г.
Медицина – лъчева терапия	радий, цезий	С изотоп Na-24 (с период на полуразпадане 15 часа) се лекуват някои форми на левкемия.
Ядрена енергетика – защитни екрани – контейнери при производството на радиоактивни изотопи	олово, бор, литий, натрий	Литиевите батерии осигуряват електричен ток дори при температури –40 °C.
Керамика Стъкларство Акумулатори Галванични елементи Термометри Битови нужди Огледала, лещи и призми	литий олово литий галий алуминий, калай алуминий, индий германий	Основна роля при ксерографирането играе фоторецепторът, който представлява тънък селенов филм, отложен във вакуум върху алуминиева подложка.



Коментирайте кои свойства на конкретни метали и техните сплави правят възможно приложението им в различни области на промишлеността, енергетиката, медицината, бита и пр. Подгответе съобщение или реферат.

Някои метали от главните групи изпълняват важна **биологична роля**. Те осигуряват правилното функциониране на редица системи и органи в организма на човека, животните и растенията.



Например:

- В организма на човек има около 95 g **натрий** и 175 g **калий**. Калият се съдържа главно в черния дроб и далака. Той регулира дейностите на ензимите и сърцето, участва при предаване на нервни импулси и др. **Натрий** се съдържа в кръвта, лимфата и стомашния сок.

- Скелетът на възрастен човек съдържа около 1200 g **калций**. Денонощната нужда от калций за човек е от 0,7 g до 1 g. Калцият влияе върху обмяната на веществата, възбужда нервните центрове на сърдечната камера, предизвиква свиване на капилярите и повишава кръвното налягане. Кръв, лишена от калций, не може да се съсирва на въздуха.

- **Магнезият** участва в пренасяне на нервните импулси, регулира свиването и разпускането на мускулите.

- **Барият** играе важна роля за нормалното зрение.

- **Борът** е необходим за зелените растения.

- **Арсенът** (малки дози) укрепва нервната система и повишава апетита.

Някои от металите от главните групи и съединенията им са **силни отрови**.



Например:

- Отравянията с **олово** причиняват анемия, повишено кръвно налягане, поражения на вегетативната нервна система и силни стомашни болки. В тежки случаи на отравяне с олово настъпва парализа на горните крайници. Болестта се нарича **сатурнизъм** от името на планетата Сатурн, с чийто астрологичен знак през Средновековието са означавали оловото.

- Попаднал в организма на човек, **берилият** предизвиква заболяване на белия дроб – **берилоза**, което може да завърши със смърт. Опасно е това, че между контакта с берилия и появата на болестта могат да изминат няколко години.

- Съединенията на **барий, галий, индий, талий, арсен, антимон, селен и телур** са силно отровни.

Метали от вторичните групи

Всички **d-** и **f-**елементи са метали. На фиг. 11.4 са дадени само **d-**елементите от **IB** до **VIII Б** група.

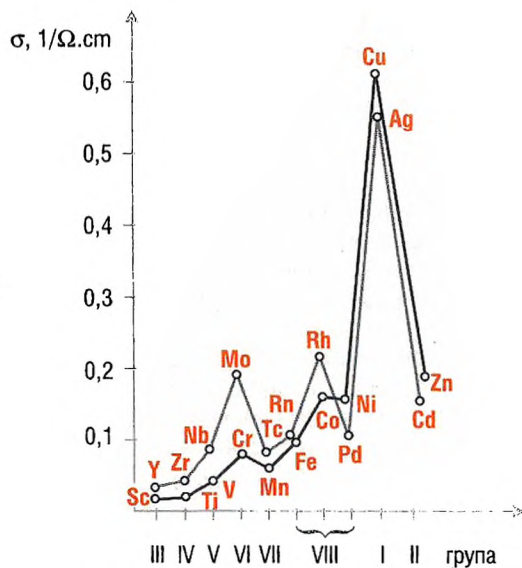
III Б	IV Б	V Б	VI Б	VII Б	VIII Б			I Б	II Б
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac									

Фиг. 11.4. Метали от вторичните групи в периодичната система

Общите им **физични свойства** се дължат на сходния им строеж (металната връзка и металната кристална решетка). Всички те, с изключение на живака (течен при стайна температура), са в твърдо агрегатно състояние. Цветът им варира от бял (**Cr, Mo, W**) и сребристобял (**Mn, V, Fe, Os, Co, Ni, Zn, Cd**) до жълт (**Au**) и червеникав (**Cu**). Той е свързан с електронната им конфигурация, със свойствата на атомите и йоните им да абсорбират лъчи от видимата светлина.

Наличието на несдвоени електрони при повечето от тях определя *парамагнетизма* на тези метали. *Парамагнетизмът* е свойство на веществото да концентрира магнитни силови линии около себе си, когато се намира в магнитно поле. По правило тези метали имат високи температури на топене и на кипене. Изключение правят **Zn, Cd** и **Hg**, които се характеризират с изградени **d**-подслоеве. Най-високотопим е волфрамот – T_T 3380 °C, а най-нискотопими са металите от **IIБ** група – **Zn** (T_T 420 °C), **Cd** (T_T 321 °C) и **Hg** (T_T –38 °C).

Преходните метали са добри проводници на топлината и на електричния ток. Връзката между електропроводимостта и поредния им номер е представена на фиг. 11.5.



Фиг. 11.5. Специфична електропроводимост на **d**-елементите. σ е специфичната проводимост в $1/\Omega.cm$.

За обобщаване **химичните свойства** на преходните метали е необходимо да си припомним:

- Каква е електронната конфигурация на **d**-елементите?
- Колко електрона има в най-външния електронен слой на атомите им?
- Какви са стойностите на йонизационната енергия (**I**), а оттук – каква е лекотата, с която отдават валентните си електрони?
- Как се изменя редуccionното действие и активността на **d**-елементите с нарастване на поредния номер в рамките на отделна група?

На табл. 11.10 са представени най-характерните химични свойства на преходните метали.

Табл. 11.10. ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА ПРЕХОДНИТЕ МЕТАЛИ

Групи или метали	Взаимодействие с:	Условия на взаимодействие Химични уравнения	Получени вещества
IIБ, Cu, Co, Fe, Mn, Cu, Ni	Кислород	покриват се с оксиден слой при високи температури $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Q}$	оксиди
IB – VIIIБ	Неметали – халогенни елементи, сяр	обикновено при високи температури: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$ $\text{Hg} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2$ $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$ $\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$	хлориди, йодиди, сулфиди, сулфиди,
IIIБ, VB, VIIБ, VIIIБ	Вода	при много високи температури, предимно с прегрети водни пари	водород
IIБ, La, Cr, Fe, Co, Ni	Киселини (разр.)	$\text{Zn} + \underbrace{2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^-}_{\text{тетрааквоцианков йон}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2$ $\text{Fe} + \underbrace{2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^-}_{\text{тетрааквоцианков йон}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2$	аквакомплексни соли
Fe, Cr, Ni, Cu, V, Zn, Hg и др.	Киселини (конц.) с окислително действие	пасивират се $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	соли – нитрати, сулфати
Nb, Ta, W	Смес от азотна и флуороводородна киселина	$3\text{Nb} + 5\text{HNO}_3 + 21\text{HF} \rightarrow 3\text{H}_2\text{NbF}_7 + 5\text{NO} + 10\text{H}_2\text{O}$	
V, Au, Pt, Mo	Царска вода	$\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	
IIБ, W, Mo	Основи	$\text{Zn} + \underbrace{2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^-}_{\text{тетрааквоцианков йон}} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{10} 2\text{Na}^+ + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2$	соли – цинкати, молибдати, волфрамати



Анализирайте съдържанието на табл. 11.10 и направете изводи за химическата активност на преходните метали в сравнение с тези на металите от главните групи. Обосновайте изводите си с конкретни примери.



Преходните метали не взаимодействат с водород, но никел, кадмий и платина поглъщат водород. Процесът се нарича *оклюзия*. Най-голяма е абсорбцията на H_2 от паладий. Един обем **Pd** поглъща при 80 °C 900 обема H_2 . При загряване H_2 се десорбира. Така паладият се използва като своеобразен филтър за филтруване и пречистване на водород от съдържащите се в него примеси.

Преходните метали и разнообразните им сплави са с широко **практическо приложение**, което се основава на високата им топло- и електропроводимост, корозионна и киселинна устойчивост, висока температура на топене, устойчивост на удар и износване, висока отражателна способност и пр. (табл. 11.11).

Табл. 11.11. ПРАКТИЧЕСКО ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПРЕХОДНИ МЕТАЛИ И ТЕХНИ СПЛАВИ

Области на приложение	Метали и сплави	Свойства, на които се основава приложението им	Любопитни факти
Машиностроене Металорежещи машини и инструменти	Сплави на желязото и на медта с никел Cr, Mn, Nb, Ta, Ni, V		Танталът е подходящ материал и за костната хирургия. Леко се приема от живата тъкан. От него се правят протези и тънки нишки, с които се съединяват сухожилия, кръвоносни съдове и нерви. Молибденът и волфрамат се запояват добре в стъклото и в инертна атмосфера са устойчиви на висока температура. Нишките на електрическите крушки и на телевизионните тръби най-често са от волфрам. Кобалтът влиза в състава на т. нар. <i>кермети</i>. Те се получават от високотопими керамични материали и съединения на металите – бориди, нитриди, карбиди и др. Съчетават качествата на металите (ковкост, изтегливост) с тези на керамиката (твърдост, химическа устойчивост при високи температури и др.). От 1 g злато може да се изтегли нишка с диаметър 20 μm и дължина 165 m или да се получи фолио с повърхност около 1 m^2.
Антикорозионни покрития	Ni, Cr, Zn, Cd, Co		
Електротехника Електронагревателни прибори Радиоелектроника	Cu, Mo, W сплав нихром (Cr, Ni) Re, Ta, Nb		
Лабораторни съдове и прибори	Pd, Pt, Ta, Co		
Катализатори	Сплав от Pt и Rh Pd, Re, Fe, Os, Ru, Ni		
Ядрена енергетика	Y, Cd		
Термометри, манометри	Hg		
Топлообменници	Cu		
Сухи галванични елементи	Zn, Cd		
Електроди	Pt		
Еталони	Os, Ir, Ru, Rh		
Зъботехника	Hg, Au		
Огледала	Hg, Ag, Rh		
Бижутерия и монети	Pt, Pd, Cu, Au, Ag, Ni		



Коментирайте кои свойства на конкретните метали или сплави правят възможно приложението им в бита, металургията, приборостроенето, лабораторната практика, енергетиката, фармацевтиката и др. Попълнете празната колона в табл. 11.11. Подгответе съобщение, реферат или проект за приложението на преходните метали.

Вече познавате **значението** на някои от преходните метали за човека, животните и растенията. Например:

● **Медта** участва в процеса *фотосинтеза* и в усвояването на азота от растенията. Тя влиза в състава на живата клетка и се натрупва главно в черния дроб. Недостигът ѝ води до анемия.

● **Цинкът** влиза в състава на *ензими* и в хормона *инсулин*, който регулира съдържанието на захар в кръвта.

● **Желязото** влиза в състава на *хемоглобин* и има значение за пренасянето на кислорода от въздуха до всички клетки на тялото.

● **Живачните** пари са силно отровни. При разпръскване на живак по пода, освен механично събиране, трябва обилно да се поръси със сяра или да се обработи с разтвор на железен трихлорид.

Методи за получаване на метали

В 10. клас изучихте металургията на черните метали, т. е. производството на желязо и неговите сплави.

В металургията на цветните метали се използва по-голямо разнообразие от методи, тъй като цветните метали се съдържат в рудите под формата на различни съединения в значително по-малки количества. Рудите са предимно полиметални, което налага комплексно използване на суровините. Необходимо е да се избере най-подходящият метод за дадената суровина.

В зависимост от условията, при които се преработват рудите, методите се делят на пирометалургичен, хидрометалургичен, електрометалургичен и биометалургичен.

1. Пирометалургичен метод. По този метод се получават мед, олово, цинк и др. Той протича при висока температура и металът се получава в стопено състояние.

Пирометалургичният метод включва следните етапи: пържене на концентрата (рудата), стапяне и следващо пречистване на суровия метал.

Процесът *пържене* засяга сулфидните съединения на металите и се извършва при температури, по-ниски от температурата на топенето им. Най-често сулфидите частично се окисляват според афинитета на металите към кислорода по следното уравнение:



Cu₂S се окислява в незначителна степен поради по-голям афинитет на **Cu** към сярата, отколкото към кислорода.

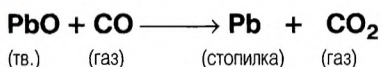
При пърженето на концентрата (рудата) се получава **угарка** (смес от метални оксиди и сулфиди) или **агломерат** (напр. при пържене на **PbS** става спичане до по-едри късове); **прах** (богат на летливи метали) и **пържилен газ**, съдържащ **SO₂** и други метални и неметални **оксиди**. Пържилният газ и прахът са сериозен замърсител на околната среда. Това налага комплексно преработване на суровината, включващо: комбиниране на металургично с химично производство, както е при производството на **H₂SO₄** от **SO₂**; извличане на всички метали, съдържащи се в концентрата и др.

Пърженето се провежда най-често в пещи с кипящ слой, в които въздухът се подава с определена скорост и налягане и процесите протичат с голяма скорост. Частиците на рудата се намират в непрекъснато движение и се създава представа за кипене. Отделената топлина при пърженето осигурява необходимата температура в пещта.

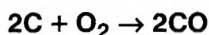
При *стапянето* обикновено металните оксиди се редуцират до суров метал, който е в стопено състояние.



Например:



Въглеродният оксид се получава при горене на кокса.



Стапянето се извършва в различни типове пещи. Най-често се използват електропещи, в които високата температура се получава за сметка на превръщане на електрическата енергия в топлина.

Суровите метали с чистота над 90% са подлагат на *рафиниране* - чрез високо-температурна преработка или чрез електролиза, за получаване на чисти метали.

Пирометалургичният метод се прилага за руди с по-високо съдържание на произвеждания метал. При тях недостатък е замърсяването на околната среда от прах и газове.

2. Хидрометалургичен метод. Основава се на извличането на металите от рудите с помощта на разтворители и следваща преработка до чист метал. Прилага се при добиване на цинк, мед, злато, уран и др.

Угарката, получена при пърженето на концентрата се обработва с водни разтвори на киселини (H_2SO_4) или основи (NH_3) в зависимост от вида на рудата и металът се отделя под формата на разтворима сол.



Например:



Металът се получава чрез електролиза на този разтвор, предварително пречистен от съединенията на другите метали.

Методът се прилага за преработка на по-бедни руди. Получават се по-чисти метали. Съществува възможност за комплексна преработка на суровината, а оттук околната среда се замърсява в по-малка степен.

3. Електрометалургичен метод. При него стопилка или разтвор на метална сол се подлага на електролиза.



Кой процес се нарича електролиза?



Кои метали се получават чрез електролиза на стопилка от метални соли?



Какво е принципното устройство и действие на електролизната вана?

4. Биометалургичен метод. При него получаването на металите става чрез обработка на руди или концентрати с помощта на бактерии.

В началото на XX век от рудничните води е изолиран микроорганизъм *Thiobacillus ferrooxidans*, окисляващ сулфидните вещества до сулфати.

За прилагане на този метод е от значение подготовката на рудата. Предварителното ѝ раздробяване осигурява добра проникваемост за бактериите разтвори. Много важно е и осигуряване на благоприятни условия за развитието на бактериите и образуване на биомаса (хранителна среда, въздух, температура, подходящо pH на средата и др.)

Сулфидната руда се залива със смес, съдържаща биомаса и серноокисел разтвор на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. След продължителен престой металните сулфиди преминават в разтворими сулфати. От този разтвор чрез екстракция, циментация и други методи се получава самият метал.

Биометалургичният метод позволява използването на руди, които не могат да се преработват по традиционните методи и околната среда се замърсява в по-слаба степен. Неудобство на метода е продължителността му.

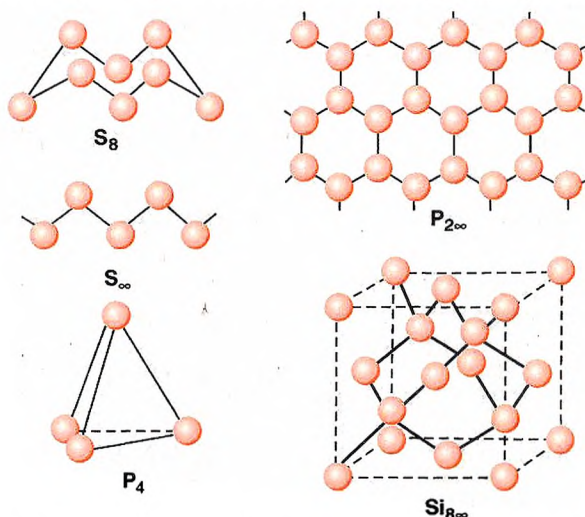
Неметали

Неметалите са простите вещества на част от **p**-елементите (фиг. 11.6).

За тях е характерна ковалентна неполярна връзка, локализирана между атомите в молекулите или в кристалните им решетки. В твърдо състояние неметалите образуват атомна (графит, диамант) или молекулна кристална решетка (**S₈**, **S_∞**, **P₄**, **P_∞**, **Si_{8∞}** и др.) (фиг. 11.7).

III A	IV A	V A	VI A	VII A
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
				35 Br
				53 I

Фиг. 11.6. Неметали



Фиг. 11.7. Модели на строежа на кристални решетки на някои неметали. Означението **P_{2∞}** показва двумерна полимерна структура, а **Si_{8∞}** – тримерна октаедрична полимерна структура.

Различията в строежа на неметалите са причина за различия във **физичните им свойства**.

При обикновени условия неметалите се срещат в трите агрегатни състояния – газообразно (**O₂**, **N₂**, **F₂**, **Cl₂**), течно (**Br**) и твърдо (**B**, **C**, **Si**, **P**, **S**, **I₂**). Цветът им е различен – безцветен (**O₂**, **N₂**), бял (**P**), жълт (**S**), жълтозелен (**Cl₂**), червен (**P**), червенокафяв (**Br₂**), червеновиолетов (**I₂**). Миризмата им също е различна (**O₂** – без миризма, **O₃** – характерна, **Cl₂** – остра задушлива и пр.). Разтворимостта им във вода и в органични разтворители е сравнително малка.

Твърдите неметали не са пластични, а са крехки и трошливи (изключение правят кристалният **Si**, борът и диамантът). Имат ниска температура на топене, с изключение на **Si** – T_T 1428 °C и графита – T_T 3800 °C. По-голяма част от неметалите са *диелектрици* (изолатори) (диамант, **S**, **P**), други са полупроводници (**Si**), а трети са добри проводници (графит) на електричния ток.

Химичните свойства на неметалите се определят от електронните конфигурации на атомите им и здравината на химичната връзка.



Припомнете си какъв е строежът на най-външния електронен слой на неметалите.



Какво е електронното сродство на атомите им?



Може ли да се обобщи, че неметалите се отнасят предимно като окислители?



Кои от тях са силни окислители?

Най-активните неметали реагират с водорода, помежду си, с метали, с концентрирани разтвори на алкални основи, с киселини-окислители, с безкислородни соли на елементи с неметален характер, чиито атоми са по-слаби окислители от атомите на участващия във взаимодействието неметал (табл. 11.12).

Табл. 11.12. НАЙ-ХАРАКТЕРНИ ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА НЕМЕТАЛИТЕ

Взаимодействие с:	Химична реакция	Проявление на неметала като окислител или редуктор
Водород	$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$	F – окислител
	$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{t} 2NH_3$	N – окислител
Кислород и други неметали	$4P + 5O_2 \xrightarrow{t} 2P_2O_5$	P – редуктор
	$C + O_2 \xrightarrow{t} CO_2$	C – редуктор
	$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$	Si – редуктор
	$S + 3F_2 \rightarrow SF_6$	S – редуктор
Метали	$3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$	N – окислител
	$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$	Cl – окислител
Метални оксиди	$C + 2CuO \xrightarrow{t} CO_2 + 2Cu$	C – редуктор
Алкални основи (конц. р-ри)	$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$	P – редуктор
	$Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2$	Si – редуктор
Киселини с окислително действие	$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$	
Соли	$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	

Неметалите се проявяват като *окислители* при взаимодействие с водорода и с металите, а като *редуктори* – при взаимодействие с кислорода, с другите неметали с по-голяма електроотрицателност, с метални оксиди, с алкални основи и с концентрирани киселини с окислително действие.

Практическото приложение на неметалите се основава на характерните им свойства (табл. 11.13).

Табл. 11.13. ПРАКТИЧЕСКО ПРИЛОЖЕНИЕ НА НЯКОИ НЕМЕТАЛИ

Неметал	Характерно свойство; суровина	Област на приложение
Диамант Графит	висока твърдост електропроводимост отражател на неутрони цепителност на кристалите	свредла и шлифовъчни инструменти електроди, реактивни двигатели, атомни реактори, моливи
Силиций	полупроводник увеличава магнитната проникваемост на стоманата	интегрални схеми, легирани стомани, генератори, трансформатори
Азот	инертност; втечняване (течен азот) суровина	среда за физични и химични експерименти при ниски температури, производство на амоняк, азотна киселина и др.
Фосфор	леснозапалим	пиротехника; кибритена промишленост
Кислород	окислител, поддържа горенето и дишането; суровина	заваряване и рязане на метали, металургия; медицина, химични производства
Сяра	суровина атомите ѝ „съшиват“ нишковидните молекули на каучука	производство на H_2SO_4 кибрит вулканизация на каучук
Флуор	силен окислител	ракетни двигатели; флуоропласти
Хлор	убива бактериите	пречистване на питейни води органичен синтез
Йод	добър антисептик	медицина
Бром	лесно се присъединява към органични съединения със сложна връзка	органичен синтез

● *Белият фосфор* излъчва светлина, защото бавно се окислява от кислорода на въздуха. Това явление се нарича *хемилуминисценция* и се наблюдава при светулките, някои бактерии, гъби и червеи.

● *Белият фосфор* се съхранява във вода, защото на въздуха се самозапалва. От горящ фосфор върху кожата се получават много болезнени, дълбоки и труднозарастващи рани. Само 0,1 g бял фосфор, попаднал в организма, предизвиква смърт. Като противоотрова се пие 2% р-р на $CuSO_4$ и активен въглен.

● *Червеният фосфор* се използва при производството на „драскалото“ на кибрита, което съдържа още Sb_2S_3 , тебешир, ситно стрито стъкло, Fe_2O_3 и лепило.



Проучете и други области на приложение на неметалите и разработете проект на тема „Неметалите в полза на човека“.

Почти всички неметали имат важно *биологично значение* за живота на планетата Земя. Например:

– **кислородът** поддържа „дишането“ на растенията и животните; осъществява редица вътрешноклетъчни окислителни процеси; влиза в състава на много органични вещества, които изграждат живата материя;

– **озонът** в малки количества влияе добре на човека, особено ако има белодробно заболяване;

– **сярата** влиза в състава на някои аминокиселини и белтъци, от които са образувани копитата, ноктите, костите и перата;

– **азотът** изгражда аминокиселините, които са главна съставна част на белтъците;

– **фосфорът** се натрупва в костната система и нервната тъкан; участва в изграждането на важни аминокиселини и белтъци;

– **флуорът** попада в костната система и в зъбите. Ако се превишат количествата му, емайът на зъбите се разрушава и костите стават по-крехки. Наблюдава се заболяването *флуороза*.

– **бромът** във вид на бромиди действа успокояващо на нервната система;

– **йодът** е важен микроелемент. Намалването на съдържанието му в организма води до заболяване на щитовидната жлеза.

В атмосферата **озонът** и **кислородът** са свързани в равновесието $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$. Върху него влияят слънчевите лъчи. Ултравиолетовите лъчи с малка дължина на вълната изместват равновесието надясно, а с голяма дължина на вълната – наляво. При установяване на стационарно състояние се образува *озонов слой*, който поглъща част от слънчевата енергия. Ултравиолетовите лъчи имат силно бактерицидно действие, поради което щом достигнат до повърхността на Земята, унищожават низшите организми и оказват влияние върху живота на висшите.



1. В кои случаи ултравиолетовите лъчи могат да достигнат до повърхността на Земята?

2. Кои са причините за образуване на озонни дупки? Как може да се предотврати?

3. Къде се използват фреоните?



Проучете актуална информация в литературата и печата за състоянието на озоновия слой над различните континенти и подгответе съответните съобщения.

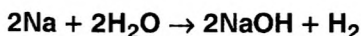
Получаване на някои газообразни прости вещества

Водородът, кислородът, азотът и хлорът са важни газообразни прости вещества както за химичната наука, така и за редица химични, металургични, фармацевтични, агрохимични и други производства.

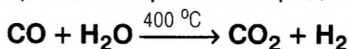
Лабораторните им методи за получаване се различават съществено от промишлените. Това се обяснява със специфичните им физични и химични свойства, с наличната суровинна база, с използването на най-подходящи апарати и съоръжения и пр.

Лабораторното получаване на водород се свежда обикновено до редукция на съдържащите го съединения, като най-често това е водата. По-важни са методите, при които взаимодействат:

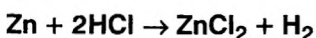
а) метали с вода



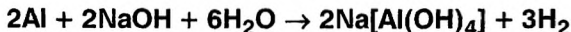
б) водни пари с въглероден оксид



в) метали с киселини



г) метали с алкални основи



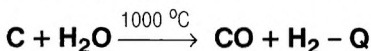
Промислено водородът се получава при:

а) електролиза на вода. Практически се провежда електролиза на разтвор от **KOH** или **Ba(OH)₂** с платинови или никелови електроди и разделено катодно и анодно пространство. На катода се отделя **H₂**, а на анода – **O₂**.

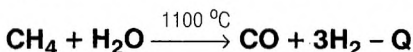


Изразете процесите, които се извършват на катода и на анода при електролиза на вода!

б) пропускане на водни пари над нажежени въглища

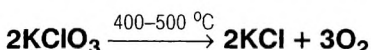


в) взаимодействие на метан с водни пари



Лабораторно кислородът се получава при:

а) термично разлагане на бертолетова сол (**KClO₃**) или на калиев перманганат



б) разлагане на **H₂O₂** при катализатор платина или сребро.



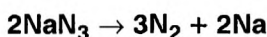
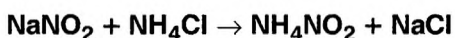
Изразете с химично уравнение разлагането на H_2O_2 .

Промисленото получаване на **кислород** става чрез *фракционна дестилация* на втечен въздух. Състеният до 15 MPa (150 atm) кислород се пълни в стоманени бутилки, обагрене в *син* цвят.

За **лабораторни** цели **азот** се получава при:

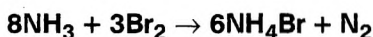
а) термична дисоциация (разлагане) на някои вещества като:

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, като амониевият нитрит се получава по уравнението:



NaN_3 се нагрива внимателно във вакуум, защото азидите са силно взривоопасни вещества.

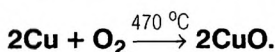
б) окисляване на амоняк със силен окислител



в) окисляване на амоняк като се прекарва през нажежен меден оксид



Основният **промишлен метод** за получаване на **азот** е фракционна дестилация на втечен въздух. От течния въздух най-напред се изпарява N_2 поради по-ниската си T_K от тази на O_2 . Очистването на N_2 от O_2 става като се прекара сместа над нажежени медни стърготини. При това



Полученият N_2 съдържа инертни газове, от които се изчиства чрез адсорбцията им върху активен въглен. Състеният до 15 MPa (150 atm) азот се съхранява в стоманени бутилки, обагрене в *черен* цвят.

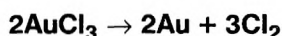
Лабораторно хлорът се получава при:

а) окисляване на концентрирана HCl с MnO_2 или с KMnO_4



Изразете получаването на хлор от к. HCl и KMnO_4 . Определете степените на окисление на елементите хлор и манган.

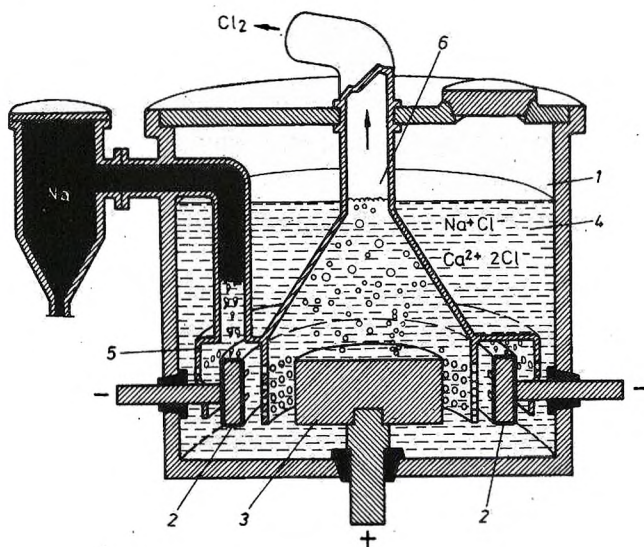
б) термично разлагане на златен трихлорид



В **промишлеността хлор** се получава чрез електролиза на метални хлориди. Методът се нарича *хлоралкална електролиза*. Извършва се в голяма стоманена вана (1), облицована с огнеупорни тухли (фиг. 11.8).

Катодът (2) е железен пръстен, в средата на който се намира графитов анод (3). Във ваната се поставя смес от 40% **NaCl** и 60% **CaCl₂**, която се топи при 580 °C.

На катода се отделят натрий и калций, които се събират с помощта на охлаждаща се луга, а на анода се отделя хлор, който се събира в никелов купол (6) и се отвежда за допълнително почистване.



Фиг. 11.8 Схема за получаване на натрий и хлор от NaCl

1 – вана; 2 – катод; 3 – анод; 4 – анодно пространство; 5 – катодно пространство; 6 – никелов купол



Изразете процесите, които се извършват на катода и на анода.

НАЙ-ВАЖНО ЗА ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ПРОСТИ ВЕЩЕСТВА

Понятието химичен елемент исторически е свързано с химичния състав на простите и сложните вещества.

Емпирико-аналитичните представи в химията, класическата атомно-молекулна теория и съвременните теории за строежа на атомите и молекулите обогатяват и прецизират знанията за съществените признаци на понятието химичен елемент.

Според строежа на електронната обвивка на атомите си, химичните елементи се разделят на четири групи **s**-, **p**-, **d**- и **f**-елементи.

Според химичния си характер елементите се разделят на три групи – елементи с метален характер, елементи с неметален характер и елементи с двойствен характер.

Атомите на всеки химичен елемент се характеризират с различни стойности на йонизационна енергия, електронно сродство, електроотрицателност и степен на окисление, които определят образуването на съединения с йонна или ковалентна връзка.

Металите от главните групи са форма на съществуване на всички **s**-елементи с изключение на **H** и **He** и част от **p**-елементите. Характеризират се със здрава метална връзка. Градивните им частици (положителни йони) са подредени в три типа кристални структури.

В пространството между йоните се движат свободно валентните електрони, които осъществяват металната връзка.

Строежът на кристалните решетки на металите обуславя техните физични свойства. Благодарение на свободнодвижещите се електрони те имат висока топло- и електропроводимост.

Елементите от **IA** и **IIA** група проявяват типичен метален характер и взаимодействат с водород, кислород, други неметали, вода и киселини.

p-елементите проявяват предимно неметален или двойствен химичен характер. В зависимост от условията те взаимодействат с кислород, неметали, вода, силни киселини и силни основи.

Повечето метали образуват сплави, които се използват широко в практиката.

Някои от металите от главните групи играят важна биологична роля за човека, животните и растенията. Част от съединенията на някои тежки метали са силно отровни и затова при работа с тях трябва много да се внимава.

Преходните метали са прости вещества на **d**-елементите. Характеризират се с топло- и електропроводимост. Повечето от тях са ковки и пластични.

В сравнение с металите от главните групи, преходните метали са по-тежки и много по-труднотопими. Те не взаимодействат с водород, а с кислорода и с други неметали се свързват само при високи температури. Някои от тях взаимодействат с разредени киселини, а от концентрираните киселини се пасивират. Други взаимодействат само с концентрирани киселини, които са силни окислителни, и със силни основи, т.е. проявяват двойствен характер.

Преходните метали и сплавите им се използват широко в практиката.

Неметалите се характеризират с ковалентна неполярна връзка между атомите в молекулите им и в атомните им кристални решетки.

Физичните им свойства са доста разнообразни. Различават се по агрегатно състояние, цвят, миризма, T_f , T_k , разтворимост и пр. Повечето неметали са диелектрици.

Те взаимодействат с водород, с метали, помежду си и с метални оксиди, със силни основи и киселини.

Използват се както в различни области на бита, така и в редица химични и металургични производства.

Повечето неметали влизат в състава на важни за живота органични вещества като аминокиселини, полипептиди, белтъци и др.

Най-активни са неметалите от **VIIA** група.

Между металите и неметалите не може да се постави рязка граница и затова деленето им е условно.

Газообразните прости вещества и химични съединения се получават както в лабораторни, така и в промишлени условия.

Изборът на метода за лабораторното им получаване се определя от специфичните физични и химични свойства на тези вещества. За избора на промишлени методи са важни:

- достъпност и ниска себестойност на суровините;
- оптималност на процесите и условията, при които се извършват;
- апарати и съоръжения, осигуряващи добър добив и възможности за най-малко замърсяване на околната среда.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

химичен елемент, ядрен заряд, атомна маса, изотопи, пореден номер, **s**-елементи, лантаноиди, елементи с неметален характер, **p**-елементи, актиноиди, елементи с двойствен характер, **d**-елементи, трансуранови елементи, **f**-елементи, елементи с метален характер, числа на Кларк (кларки), минерали, разсеяни елементи, метали, прости вещества, алотропия, неметали, метален и неметален химичен характер, биологична роля, физиологично действие, сплави, физични свойства, химични свойства, преходни метали, парамагнетизъм, пасивизиране, оклюзия, диелектрици, окислители, редуктори, озонов слой, фреони, газове, лабораторно и промишлено получаване, фракционна дестилация, хлоралкална електролиза

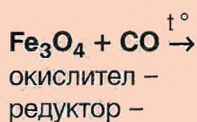
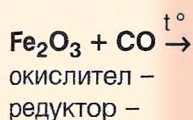
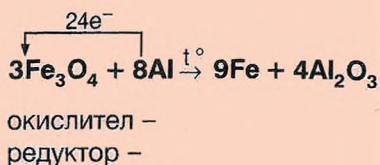
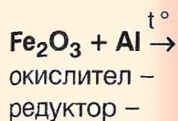
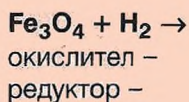
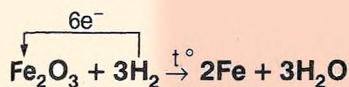
ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Кои са съществениите признаци на понятието химичен елемент според:
 - а) емпирико-аналитичните представи;
 - б) атомно-молекулната теория;
 - в) теориите за строежа на атомите и молекулите.
2. При термичното разлагане на обикновената захар (захарозата) се отделят въглероден диоксид и вода. На дъното на съда остава шуплест въглен. От кои химични елементи е съставено химичното съединение захароза?
3. Характеризирайте **s**-, **p**-, **d**- и **f**-елементите по показателите:
 - а) място в периодичната система;
 - б) електронна конфигурация;
 - в) степени на окисление (типични);
 - г) редуционно действие;
 - д) химичен характер на оксидите и хидроксидите.
4. Определете степените на окисление на елемента хлор в следните съединения:
 - а) HCl ;
 - б) NaCl ;
 - в) CaCl_2 ;
 - г) HClO ;
 - д) HClO_2 ;
 - е) HClO_4 ;
 - ж) Cl_2O_5 ;
 - з) Cl_2O_7 ;
 - и) PCl_3 .

Обяснете защо хлорът проявява различни по знак и стойност степени на окисление.

5. Като имате предвид съдържанието на табл. 11.2, посочете примери на съединения, в които **Sn**, **N**, **S** и **Br** проявяват съответните степени на окисление.
6. Кои са най-разпространените химични елементи в Космоса?
7. Какво показват числата на Кларк?
8. Какви видове съединения изграждат литосферата?
9. Кои са типичните физични свойства на металите и как се обясняват?
10. На какво се дължи голямата химическа активност на металите от **IA** и **IIA** група?
11. Изразете с химични уравнения взаимодействието на:
 - калий и магнезий с водород, с кислород и с неметали;
 - натрий и барий с вода и с киселини;
 - алуминий със сярна киселина и с калиева основа.
12. Съставете уравнения на реакции, при които **Al** редуцира: а) халогени; б) желязо (Fe_2O_3); в) водородни йони (HCl); г) сяра; д) кислород. Покажете прехода на електрони.

13. Къде се намира медта в реда на относителната активност на металите?
14. На какво се дължи потъмняването на сребърните предмети?
15. Довършете и изравнете химичните уравнения. Означете прехода на електрони и посочете окислителя и редуктора при всяко взаимодействие.

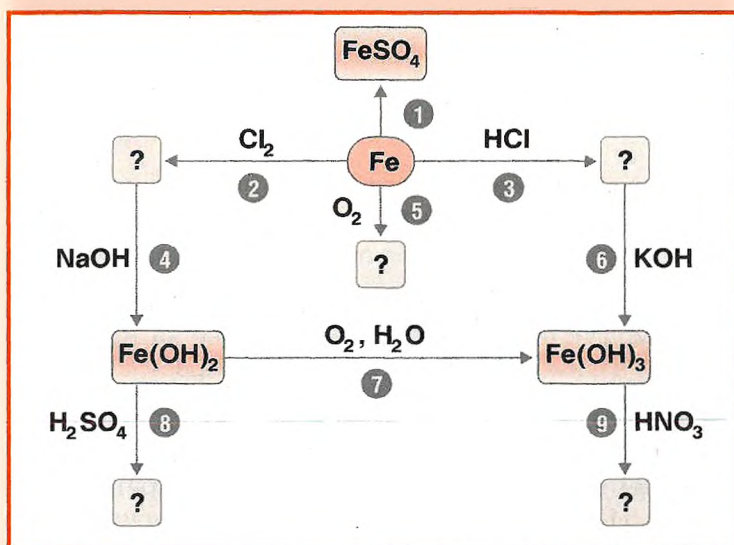


16. От какво зависи окислителната активност на неметалите?

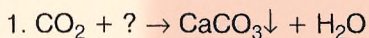
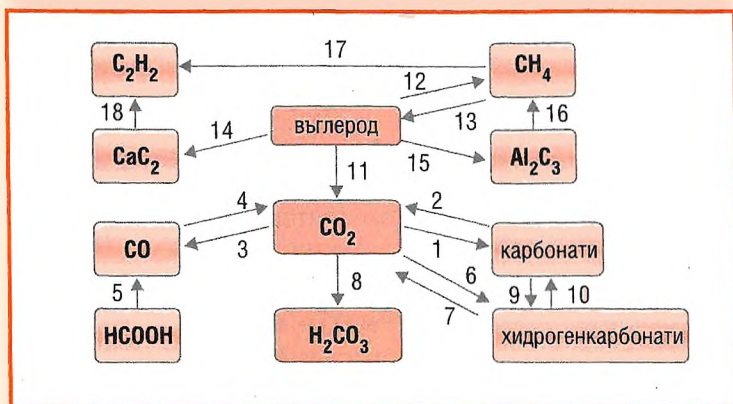
17. Като имате предвид, че: **C** може да се проявява като окислител и като редуктор; **N₂** – по-силен окислител, отколкото редуктор; **O₂** – много силен окислител, а като редуктор се проявява само при взаимодействие с **F₂**; **F₂** е най-силният окислител, който не проявява редукционни свойства, преценете как и защо се изменя окислителната и редукционната способност на неметалите във втори и трети период с увеличаване на поредния номер.

18. Как и защо се изменя окислителната способност на неметалите в групите на периодичната система с увеличаване на поредния номер.

19. Като използвате схемата „Желязо и съединенията му“, напишете уравненията на окисредукционните реакции от 1 до 9.



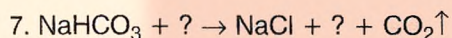
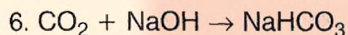
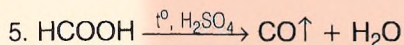
20. Съставете уравненията на реакциите съгласно схемата:



2.

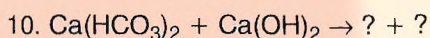
3.

4.



8.

9.



11.

12-13.

14.

15.

16.

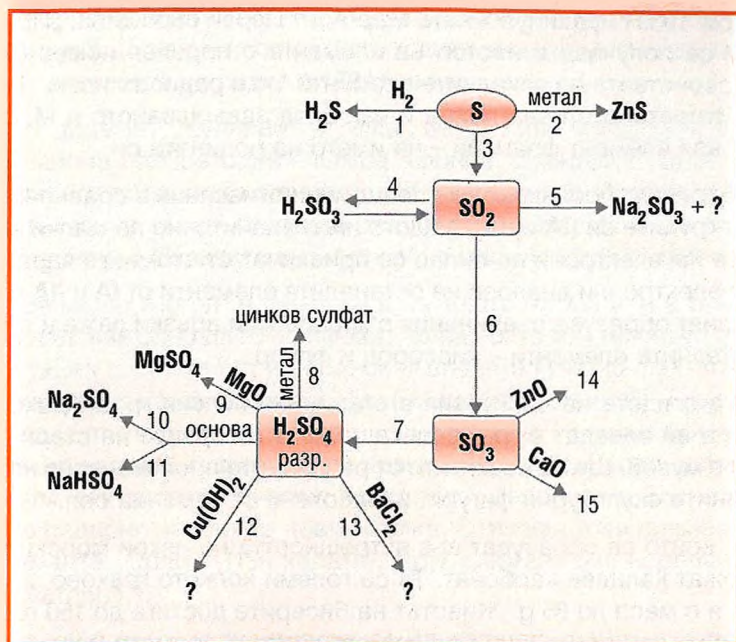
17.

18.

21. Съставете уравнения на химични реакции, при които се извършва кръговрат на въглерода в природата: а) фотосинтеза; б) горене; в) ферментация; г) печене на варовик.

22. Охарактеризирайте химичните свойства на Cl_2 . Съставете химични уравнения, показващи: а) взаимодействие на Li с Cl_2 ; б) изгаряне на железен прах в Cl_2 ; в) горене на H_2 в Cl_2 ; г) взаимодействие на Cl_2 с H_2O . Определете степените на окисление. Пояснете какво в тези реакции се окислява и какво се редуцира.

23. Като използвате схемата „Сяра и нейните съединения“, напишете молекулните уравнения на реакциите 1, 2, 3, 6, 7, 8, 14, 15, пълните и съкратени йонни уравнения на реакциите 5, 9, 10, 11, 12, 13. Обяснете окислително-редукционните реакции, съответстващи на уравненията 1, 2, 8.



24. Защо лабораторното получаване на водород се свежда обикновено до редукцията на вода и други негови съединения?
25. На какво условие трябва да отговарят металите, при чието взаимодействие с киселини се получава водород?
26. Защо калиевият перманганат се предпочита пред калиевия хлорид за лабораторно получаване на кислород?
27. В какъв цвят са обагрени стоманените бутилки за съхраняване на азот и на кислород?
28. Какъв вид са реакциите, които се извършват на катода и на анода при хлоралкалната електролиза?

● През 1898 г. съпрузите Мария и Пиер Кюри открили два нови радиоактивни елемента – полоний и радий. За изолирането им в чист вид двамата учени преработили 11 тона руда в продължение на 45 месеца при много тежки условия. „Нямахме пари, нямахме лаборатория, нито помощник, за да завършим тази важна и трудна задача... И все пак в този жалък стар хангар протекоха най-хубавите и най-щастливите години на живота ни, изцяло посветени на работата... Понякога по цял ден бърках врящата маса с железен прът, голям колкото мен. Вечер бях смазана от умора...“ Това си спомня М. Кюри за онези години.

Анализирайте този спомен на М. Кюри. Проучете литература и разработете реферат за жизнения и творчески път на първата жена професор в Парижкия университет и носител на две Нобелови награди по физика и химия – Мария Склодовска-Кюри.

● На 9 януари 1939 г. французката Маргарит Перей съобщила: „При разпадане на активния 277 се получава и изотоп на елемента с пореден номер 87. Този изотоп притежава свойствата на алкалните елементи, но е радиоактивен.“ Но точно тогава започнала Втората световна война и чак след завършването ѝ М. Перей нарекла открития от нея елемент франций – на името на родината си.

● Литият и берилият проявяват по-специфични отнасяния в сравнение с останалите елементи от групите си (**IA** и **IIA**), защото имат значително по-малки атомни радиуси и валентните им електрони по-силно се привличат от атомните ядра. Освен това те не са пълни електронни аналози на останалите елементи от **IA** и **IIA** група. Обяснете защо! Берилият образува съединения с ковалентни връзки даже и с най-силно електроотрицателните елементи – кислород и флуор.

● Ако някога отидете на екскурзия в старинния полски град Краков, непременно пожелайте да ви заведат в гр. Величка, където галериите на стари солни мини са превърнати в музей. Ще се възхитите от различните произведения на изкуството, от разнообразните скулптурни фигури, изработени от каменна сол.

● Бисерите, които се образуват във вътрешността на някои морски и сладководни миди, съдържат калциев карбонат. Те са големи колкото грахово зърно, но се срещат бисери и с маса до 85 g. Животът на бисерите достига до 150 години, защото в тях се съдържа едно органично вещество, което с времето изсъхва и се разлага. Хубави едри бисери се добиват от Индийския и Тихия океан, Червено море и др.

● Самородното желязо бива два вида – метеоритно и земно. Метеоритното съдържа от 5 до 30 % **Ni**, а в земното има до 2 % **Ni** и много по-малки количества **Co**, **Cu** и **Pt**.

● В спектъра на Слънцето са открити около 60 химични елементи – **H**, **He**, **O**, **N**, **Mg**, **Si**, **Fe**, **Na**, **Ca**, **Al** и др., а също и някои съединения. В атмосферата на Венера има почти само **CO₂**, на Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун преобладават газовете **H₂**, **He**, **CH₄** и **NH₃**, а на Марс – **N₂**, **CO₂** и малко водни пари.

● Ако бял калай се охлади под 13,2 °C, той преминава в прахообразен сив калай. Процесът се нарича „калаена чума“. В литературата е описана трагедията на експедиция до Южния полюс, ръководена от английския полярен изследовател Роберт Скот. Дъната на варелите с гориво били запоени с калай. При ниските температури (-33 °C) варелите се разпаднали от разпрашването на калай, горивото изтекло и всички от експедицията загинали.

● Огъването на калаените пръчки се придружава от характерно хрущене, което се дължи на триенето на калаените кристали един в друг. Това явление е известно като „калаен вик“ и жреците са го използвали като доказателство за божествения произход на калай.

● Радият предизвиква болезнени язви по кожата. Пръстите на П. Кюри били в язви и почти парализирани поради излъчванията на радия. Той познавал разрушителното му действие, но с научна цел доброволно завързал за 10 часа към ръката си епруветка с радиово съединение. Анри Бекерел поставил незначително количество радий в джоба на жилетката си, за да го пренесе до Лондон и получил върху кожата си изгаряне, което не заздравяло до края на живота му.

● През 1958 г. на Световното изложение в Брюксел посетителите на френския павилион наблюдавали бележника на Мария Кюри, до който имало брояч за радиоак-

тивни частици. Минали били 60 години от времето, когато Мария е писала в бележника си. Бележникът ще излъчва още много години, защото периодът на полуразпадане на един от изотопите на радия е 1600 години.

● Най-големият диамант „Кулинан“ е тежък 605 g (3025 карата) и е намерен на 27.01.1905 г. в района на Претория – Южна Африка. Оценили го за девет милиона фунта стерлинги и го подарили на английския крал Едуард VII. При обработката му били отчупени 105 парчета, най-голямото от които било шлифовано в диамант с формата на капка, наречен „Звездата на Африка“, с маса 115 g (530 карата).

● Диамантът „Великият Могол“ е намерен в началото на XVI в. и е тежал 60 g. Шах Джихан заповядал повторно да го шлифоват, след което той тежал 40 g. През 1739 г. този диамант станал собственост на иранския владетел Надир-шах, който завладял Индия. Той нарекъл диаманта „Дериа-и-Нур („Море от светлина“). Този диамант служел за око на една от статуите на Буда в индийски храм. Някакъв френски гренадир успял да проникне в храма и да открадне прекрасното око. Скоро диамантът попаднал в Амстердам, откъдето го закупил известният фаворит на Екатерина II – граф Орлов, който го подарил на своята повелителка. Оттогава този диамант носи името на графа – диаманта „Орлов“ (194 карата). Друг диамант бил наречен „Кох-и-Нор“ („Планина от светлина“).

● Историята на кибрита е доста интересна. Тя започва в 1805 г., когато, за да се запали дървената клечка с главичка от смес на натриев хлорат, захар и **сяра**, е трябвало тя да се потопи в шишенце с концентрирана сярна киселина. Дървената клечка се е запалвала вследствие на извършващите се при това окислителни процеси, съпроводени с отделяне на топлина. През 1827 г. бил направен кибрит, в чиято главичка имало бял фосфор. Клечките му се запалвали при търкане върху всяка погравава повърхност, дори върху кожата на ръцете. Удобното изобретение било скоро забравено, защото много хора се отровили от белия фосфор, а също така били предизвикани пожари.

● Лантанът е съставна част (25%) на т. нар. *мишметал*, който поради своята пирофорност се използва за направа на камъчета за запалки.

11.3. ОСНОВНИ КЛАСОВЕ НЕОРГАНИЧНИ ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Броят на известните химични елементи досега е 110, но техните неорганични съединения надхвърлят един милион. Те са разпределени в отделни класове според състава, строежа и свойствата си. Наименувани са според систематичната номенклатура на IUPAC.

Много от химичните съединения са образувани само от два елемента, но има и по-сложни съединения. Двueleментни (бинерни) съединения са *хидридите*, *оксидите*, *сулфидите*, *хлоридите* и други. Наименованията на бинерните съединения имат окончание **ид**. Например: **хидрид**, **оксид**, **сулфид**, **фосфид** и т.н.

Водородни съединения

Състав и строеж

Почти всички химични елементи образуват водородни съединения – *хидриди*. В тях водородът проявява различна степен на окисление (–1 или +1) в зависимост от природата на свързаните с него **s**- и **p**-елементи (табл. 11.14).

Табл. 11.14. ХИДРИДИ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ ГЛАВНИТЕ ГРУПИ НА ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
ZnH	BeH ₄	B ₂ H ₂	CH ₄	H ₃ N	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	H ₃ P	H ₂ S	HCl
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI
CsH	BaH ₂					

Химичният състав на йонните хидриди може да се изрази чрез общата формула **EH_n**, а на ковалентните хидриди – с формулата **EH_{8-n}**, където **n** е номерът на съответната група. Например **CaH₂**, **AlH₃**, **SiH₄**, **PH₃**.



Изключение от тези общи формули правят хидридите на бора и галия (**B₂H₆** и **Ga₂H₆**), които по същество са димери и са образувани от сдвоени молекули **BH₃** и **GaH₃**.

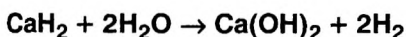
Водородни съединения се образуват не само чрез йонни и ковалентни връзки. Хидридите на **d**- и **f**-елементите нямат точно определен състав и се образуват чрез вместване на водорода в металната решетка на съответния елемент. Разтвореният, понякога в значителни количества, водород лесно се отделя при нагряване.

Класификация и свойства

Характерът на връзките елемент–водород (**E–H**) влияе върху свойствата на образуваните хидриди. Според строежа и свойствата си те могат да се разделят на три групи:

1. **Солеобразни хидриди** с йонна връзка и йонна кристална решетка.
2. **Металообразни хидриди** с метална кристална решетка.
3. **Газообразни хидриди** с ковалентна връзка с различна полярност.

Солеобразните хидриди на **s**-елементите са безцветни кристални вещества, които много приличат по физични свойства на съответните халогениди на алкалните и алкалоземните метали. За разлика от тях обаче тези хидриди са силно реактивоспособни и енергично взаимодействат с вода, като отделят водород:

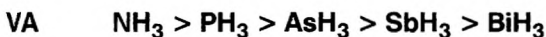


Металообразните хидриди приличат на метала, от който са образувани. Металната решетка се запазва при проникване на водород в нея. Запазват се и много от свойствата на **d**- и **f**-елементите. **4f**-елементите обаче образуват йонни хидриди с променлив състав (**LaH_{2,76}**), а това ги доближава до металообразните хидриди. Съставът на тези хидриди е нестехиометричен и затова във формулите им има дробни числа.

С изключение на инертните газове, всички **p**-елементи образуват *газообразни хидриди*. В молекулите на хидридите от **V**, **VI** и **VII** групи отгоре надолу здравината и полярността на връзката намалява.

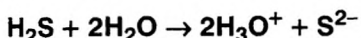
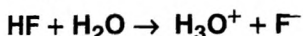


Например: здравината и полярността на връзката между елемента и водорода за хидридите на елементите от **VIIA**, **VIA** и **VA** се променя, както следва:

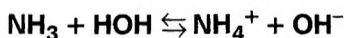


По същия начин намалява полярността и здравината на химичната връзка, но се увеличава киселинността. Така например в **VI** група **H₂O** има амфотерен характер, **H₂S** – слабо киселинен, а **H₂Se** и **Te₂H** образуват силни киселини. Амонякът обаче има основни свойства. Обяснете защо **CH₄** е с неутрален характер.

Повечето газообразни хидриди се разтварят във вода и взаимодействат с нея. При това полярната връзка се разкъсва и се отделят водородни йони. Те не могат да съществуват самостоятелно поради силното си електростатично поле и образуват *хидроксониеви* йони:



Голямата разтворимост на амоняка във вода се дължи на образуване на водородни връзки и на донорно-акцепторно взаимодействие между молекулите им.

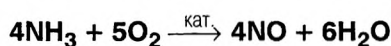


Изразете с електронни формули образуването на H_3O^+ и NH_4^+ . Обяснете образуването им чрез протолитната теория. Дайте други примери.

Газообразните хидриди се окисляват, а някои от тях са добри горива.



Промислено значение има и каталитичното окисляване на амоняк:



Газообразните хидриди участват и в други реакции, някои от които са специфични и служат за откриването им (табл. 11.15).

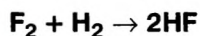
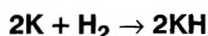
Табл. 11.15. КАЧЕСТВЕНИ РЕАКЦИИ ЗА НЯКОИ ГАЗООБРАЗНИ ХИДРИДИ ВЪВ ВОДЕН РАЗТВОР

Хидрид	Реактиви	Качествена реакция	Характерен признак
Сероводород H_2S	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$	черна утайка
Хлороводород HCl	син лакмус AgNO_3	$\xrightarrow{\text{оцветяване}}$ $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	червено бяла утайка
Амоняк NH_3	фенолфталеин червен лакмус	$\xrightarrow{\text{оцветяване}}$ $\xrightarrow{\text{оцветяване}}$	червено синьо

Разпространение, получаване и употреба

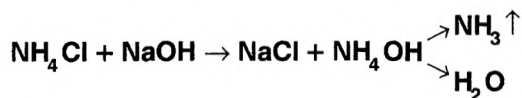
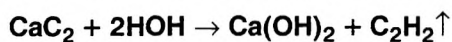
В природата се срещат само трайни водородни съединения – газообразните. Някои от тях се съдържат в минерални води и вулканични газове (HCl , H_2S , CH_4) или се отделят при гниене на органични отпадъци (CH_4).

Повечето хидриди се получават чрез пряк синтез от съответните елементи. Например:



Обяснете от електронно гледище изразените по-горе окислително-редукционни реакции. Защо първата от тях изисква специални условия, а втората протича експлозивно при обикновена температура?

Газообразни хидриди могат да се получат и чрез други химични реакции, като обикновено се използва хидролиза на съответни соли. Например:



Така се получава етин за технически цели и амоняк в лабораториите. Промислено значение имат само някои хидриди – синтетично получаваният амоняк и добиваният земен газ, който представлява почти чист метан.



Посочете областите на приложение на амоняка и етина като суровини за химическата промишленост. Обяснете защо земният газ е по-добро гориво от земното масло (нефта).

Металообразните хидриди на **V, Ti, Zr, Hf, Nb, Th** се използват като защитни материали в атомните реактори или като забавители и рефлектори на неутрони в тях.

Оксиди

Оксидите представляват химични съединения, образувани от два елемента, единият от които е кислород. Те са двueleментни (бинерни) съединения, в които няма химична връзка между кислородните атоми.

Състав и строеж

Съставът на оксидите може да се изрази с общата формула E_nO_m . Той зависи от проявената валентност или степен на окисление на участващия химичен елемент. На табл. 11.16 са дадени оксидите на елементите от главните групи, когато елементите са във висшата степен на окисление.

Табл. 11.16. ОКСИДИ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ ГЛАВНИТЕ ГРУПИ

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5			
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3		
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7	XeO_4
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5			
Йонни оксиди		Йонно-ковалентни оксиди			Ковалентни оксиди		

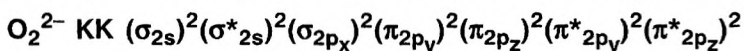


Изразете с формули състава на петте оксида на азота, който проявява от +1 до +5 степен на окисление спрямо кислорода.

Съставът на тези оксиди съответства на характерната за **s**- и **p**-химични елементи валентност или степен на окисление. Някои от **p**-елементите обаче образуват и други оксиди, като проявяват променлива по-низша валентност или степен на окисление. Например: **CO**, **PbO**, **SO₂**, **P₂O₃**, **Cl₂O** и др.

Променлива е валентността и на преходните **d**- и **f**-елементи спрямо кислорода. Затова те образуват по няколко оксида. Например: **Fe₂O₃** и **FeO**; **CuO** и **Cu₂O**; **CrO₃**, **CrO₂**, **Cr₂O₃** и **CrO**; **Ag₂O** и **AgO** и др. Някои преходни метали имат оксиди с променлив, нестехиометричен състав, подобно на хидридите им.

Освен оксиди, с някои химични елементи кислородът образува и **пероксиди**. Например: **H₂O₂**, **K₂O₂**, **BaO₂** и др. В тях степента му на окисление е -1 вместо обичайната -2. Строежът на пероксидите може да се представи структурно чрез образуване на кислороден мост (**-O-O-**). Електронната конфигурация на пероксидния йон чрез метода на молекулните орбитали се изразява така:



Пероксидният йон (**O₂²⁻**) е диамагнитен за разлика от кислородната молекула, която е парамагнитна. Природата на химичната връзка в кристалната структура на оксидите се обуславя от атомните характеристики на свързаните с кислорода химични елементи. Предимно йонна е връзката главно в оксидите на **s**-елементите (с изключение при **BeO**), а в останалите тя е отчасти или изцяло ковалентна.

В почти всички ковалентно изградени оксиди кислородните атоми се намират в състояние на **sp³**-хибридизация. Две от хибридизираните орбитали участват при свързването им с атомите на други химични елементи, а останалите две притежават две неангажирани валентни електронни двойки.

За образуване на *йонна връзка* и *йонна кристална решетка* е необходима енергия не само за йонизация на металния атом, но и за присъединяване на два електрона към кислородния атом. Тези енергетични загуби се компенсират при достатъчно голяма енергия на образуване на кристалната решетка, каквато имат оксидите на алкалните и алкалоземните метали, както и на някои преходни метали в низша степен на окисление (**Ag₂O**, **MnO₂** и др.). Тяхната кристална решетка най-често е от типа кристална решетка на **NaCl**.

Ковалентните оксиди имат различна кристална решетка – молекулна (при оксидите на неметалите **C**, **N**, **S**, **P**, **F**, **Cl** и др.), (фиг. 11.9), атомна (при **SiO₂**, **Sb₂O₃**, **SeO₂**, **CrO₃**, **HgO** и др.), слоеста (при **As₂O₃**, **MoO₃**, **Al₂O₃** и др.).

Свойства и класификация

Различията в строежа на оксидите, обуславян от типа на химичната връзка и на кристалната решетка, определят и различните им свойства.

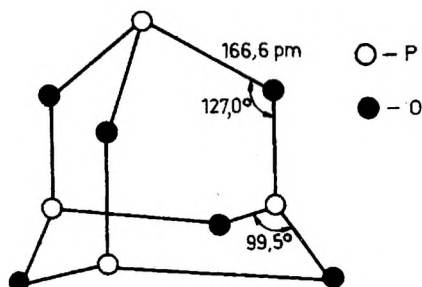
Физични свойства

Оксидите с йонна или атомна кристална решетка при обикновени условия са твърди вещества с различна температура на топене. Най-труднотопими (T_f 2500 °C до 3000 °C) са оксидите на **Be**, **Mg**, **Ca**, **Sr**, **Hf** и **Th**, следвани от **SiO₂** с T_f 1713 °C. Затова някои от тези оксиди (**MgO**, **CaO** и др.) се използват като огнеупорни материали.

Ковалентните оксиди с молекулна кристална решетка при обикновени условия са леснолетливи твърди вещества (SO_3), течности (Cl_2O_7 , Mn_2O_7) или газове (CO_2 , SO_2 и др.). Някои от тях лесно сублимират – N_2O_5 (T_c 32 °C) и SO_3 (T_c 45 °C). Цветни са само някои от низшите оксиди на **p**-елементите (PbO , NO_2 и др.), както и оксидите на някои **d**-елементи и на повечето лантаноиди и актиноиди.



Например FeO е черен, CoO – масленозелен, NiO – зелен, Cr_2O_3 – зелен и др.

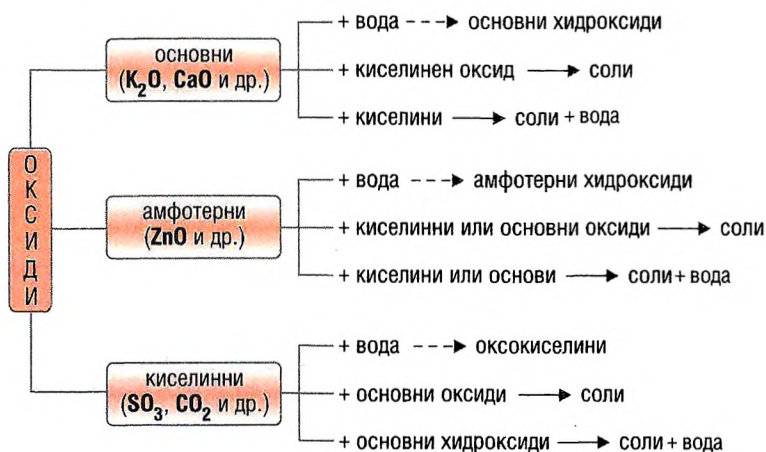


Фиг. 11.9. Структура на молекулата на димера на P_4O_6

Химичните свойства на оксидите зависят от вида на включените в тях химични елементи, от типа на връзката с кислорода и от строежа им. Особено показателно е отнасянето на оксидите към *вогата*. Много от тях са практически неразтворими, а други взаимодействат с нея, като образуват хидроксиди с основен, амфотерен и киселинен характер.

Оксидите, на които съответстват основни хидроксиди, се наричат *основни* (Na_2O , MgO). Киселинни са тези оксиди, на които съответстват киселинни хидроксиди (оксокиселини) (SO_3 , CO_2). На някои оксиди съответстват основни киселинни хидроксиди. Те са с амфотерен характер (ZnO).

Някои от най-общите свойства на основни, амфотерни и киселинни оксиди са представени схематично по следния начин:



Някои оксиди не се разтварят във вода (ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 и др.) и не реагират с нея. Техните хидроксиди се получават индиректно.



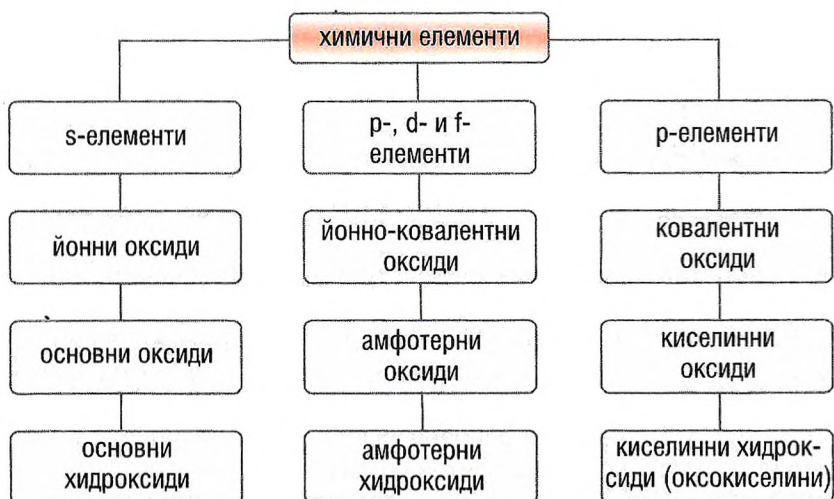
Като имате предвид схемата, посочете кои оксиди не взаимодействат с вода.



Изразете с конкретни примери общите химични свойства (по избор) на:

основни оксиди; амфотерни оксиди; киселинни оксиди.

При толкова разнообразен строеж и свойства оксидите трудно могат да бъдат класифицирани по единен показател. Възможно е обаче да се изгради една относителна генетична схема, която обхваща различни видове химични елементи, техните оксиди и хидроксиди (фиг. 11.10).



Фиг. 11.10. Класификационно-генетична схема на химичните елементи, оксидите и хидроксидите им (В тази схема се срещат и изключения)



Конкретизирайте квалификационната схема с подходящи примери за **s**-, **p**- и **d**-елементи и техните оксиди и хидроксиди (по избор). Изразете с уравнения отразените в нея химични реакции.

Разпространение, получаване, употреба

В природата след силикатите най-разпространени са оксидните минерали. Редица оксиди се срещат в твърдо, течено и газообразно състояние. Напр. SiO_2 е много разпространен под формата на пясък, различни кварцови вариации (млечен и опушен кварц, планински кристал и др.).

От течните оксиди най-разпространен е водородният, т. е. *Вогата*, която покрива 3/4 от земната повърхност. Водата, вкл. ледът, покриващ полюсите и високите планини, е в нищожно количество в сравнение със солената морска и океанска вода.



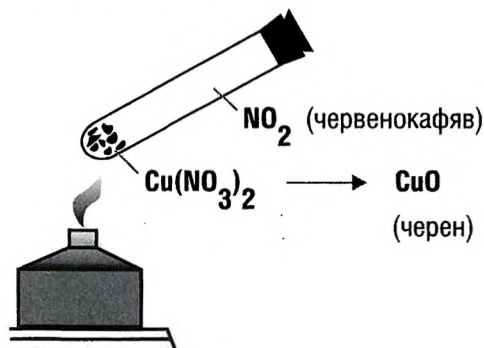
Защо H_2O може да се разглежда и като водороден оксид и като кислороден хидрид? Обяснете какво е значението на водата за възникване и поддържане на живота на Земята. Водни пари се съдържат и във въздуха, заедно с *въглеродни, азотни и серни оксиди*. Последните оксиди са най-честите замърсители над промишлени райони и изригващи вулкани.

Повечето оксиди могат да бъдат получени чрез *пряка синтеза* между кислорода и съответните метали или неметали. При някои от тези реакции се извършва горене, свързано с отделяне на топлина и светлина. Например: магнезият изгаря с ослепителна бяла светлина на въздуха, сярата гори със синкав пламък, в кислородна среда тлеещото въгленче се разпалва и изгаря с искри.



Обяснете защо алкалните метали (Na , K) се съхраняват в стъкленици под петрол и защо при рязането им с нож блестящата им повърхност бързо потъмнява?

Оксиди могат да бъдат получени и чрез *разлагане* на други по-сложни химични съединения – кислородни соли, хидроксиди и др. От солите най-лесно се разлагат нитратите и по-трудно карбонатите и сулфатите (фиг. 11.11).



Фиг. 11.11. Получаване на CuO от $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в епруетка



Изразете реакцията с химично уравнение.

Нитратите на металите, които в реда на относителната активност се намират между Mg и Cu , се разлагат с образуване на два оксида и кислород.



Например:



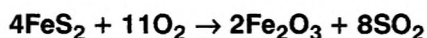
Най-лесноразложим е $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Най-голямо промишлено значение има разлагането на CaCO_3 . Макар и равновесен, този процес се извършва във варови пещи, тъй като системата е отворена и CO_2 се отделя в атмосферата.



И двата получени оксида имат широко приложение, особено **CaO** – негасената вар. Използва се в металургията, стъklarската, хартиената и химическата промишленост, в селското стопанство и строителството като гасена вар **Ca(OH)₂** за получаване на свързващия строителен материал *хоросан*.

Повечето оксиди могат да бъдат получени и при *термично разлагане* на съответните хидроксиди.

Оксиди се получават евтино и в големи количества по други методи. Един от тях е окисляването на *хидриди* и *сулфиди* като например окисляване на **NH₃** или „пържене“ на пирит:



Определете степените на окисление на участващите в тези реакции вещества.

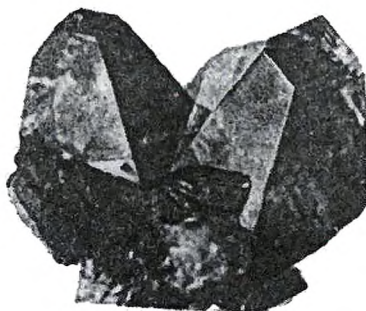
Оксиди на някои главно преходни метали притежават по-особени оптични свойства, които обуславят приложението им в съвременната техника и технология като преобразуватели, модулатори и генератори на различни вълни, като лазери, луминофори и др.



Срещаният в природата много твърд минерал *корунг* е стабилен α **Al₂O₃**, който се използва като абразивен материал (шмиргел). **Al₂O₃** се използва като скъпоценен камък, оцветен различно от примеси на метални оксиди. Например: рубин – червен (с примес от **Cr**), смарагд – зелен (с примеси от **Cr** и **V**) и др.

Днес тези скъпоценни камъни се получават синтетично и се използват освен в бижутерията и за технически цели. Като детайли в часовници и други точни прибори се използва главно рубин, който може да служи и като квантов генератор.

На фиг. 11.12 е показана друза от планински кристал.



Фиг. 11.12. Планински кристал – друза

Хидроксиди. Оксокиселини

Хидроксидите са химични съединения, които могат да се разглеждат като получени от съответстващите им оксиди при взаимодействие с вода. Това взаимодействие не винаги е възможно да се осъществи, но всички хидроксиди са генетично свързани с определени основни, амфотерни или киселинни оксиди, характерът на които обуславя и техния химичен характер.

Като **хидроксиди** се разглеждат главно тези с *основен* и *амфотерен* характер. Киселинните хидроксиди се наричат **оксокиселини**, а разтворимите основни хидроксиди – **основи**.

Състав и наименование на хидроксидите

Съставът на хидроксидите се определя от валентността или степента на окисление, проявена от съответния химичен елемент (E) в оксидите, от които те произлизат (табл. 11.17).

Табл. 11.17. СЪСТАВ И ХИМИЧЕН ХАРАКТЕР НА РАЗЛИЧНИ ХИДРОКСИДИ

Валентност или степен на окисление на елемента	Характерен тип		Химичен характер		
	оксид	хидроксид	основен (хидроксид)	амфотерен (хидроксид)	киселинен (оксокиселина)
E ⁺¹	E ₂ O	EOH	LiOH, NaOH, KOH	–	Cl–O–H
E ⁺²	EO	E(OH) ₂	Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ Ba(OH) ₂	Zn(OH) ₂ , Sn(OH) ₂ , Pb(OH) ₂	–
E ⁺³	E ₂ O ₃	E(OH) ₃ HEO ₂ }	La(OH) ₃ Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃ , Ga(OH) ₃ , Cr(OH) ₃	HBO ₂ , HPO ₂ , HNO ₂
E ⁺⁴	EO ₂	E(OH) ₄ H ₂ EO ₃ }	Hg(OH) ₄ Zr(OH) ₄	Pb(OH) ₄ Sn(OH) ₄	H ₂ SiO ₃ , H ₂ SO ₃ H ₂ CO ₃
E ⁺⁵	E ₂ O ₅	H ₃ EO ₄ HEO ₃ }	–	H ₃ TaO ₄	HPO ₃ , HClO ₃ , HNO ₃
E ⁺⁶	EO ₃	H ₂ EO ₄	–		H ₂ MnO ₄ , H ₂ SO ₄
E ⁺⁷	E ₂ O ₇	HEO ₄	–	–	HMnO ₄ , HClO ₄



Като използвате общите формули от табл. 11.17. изразете състава на по три основни, амфотерни и киселинни хидроксиди.

Видно е, че **s**- и някои **d**-елементи в низшата си валентност образуват оксиди и хидроксиди с *основен* характер, някои **p**-, **d**- и **f**-елементи – с *амфотерен*, а повечето **p**-, а също **d**- и **f**-елементи във висшата си валентност – с *киселинен*. Някои неметали и преходни метали образуват два и повече хидроксида и оксокиселини (**Fe(OH)₂** и **Fe(OH)₃**, **H₂SO₃** и **H₂SO₄**).

Обяснете защо. Дайте и други примери, като използвате табл. 11.17.



Известни са следните хидроксида на мангана:



Определете техния химичен характер и степените на окисление на мангана. Напишете формулите на съответстващите им оксиди.

Много от **p**-елементите образуват повече от една **оксокиселини**, най-известните от които са включени в табл. 11.18, заедно с техните анхидриди и наименования.

Табл. 11.18. СЪСТАВ И НАИМЕНОВАНИЯ НА НЯКОИ ОКСОКИСЕЛИНИ И ТЕХНИ СОЛИ

Химичен елемент	Степен на окисление	Характерни оксиди	Оксокиселини	Наименования на оксокиселини	техни соли
C	+4	CO_2	H_2CO_3	въглеродна	карбонати
Si	+4	SiO_2	H_2SiO_3	силициева	метасиликати
S	+4	SO_2	H_2SO_3	сериста	сулфити
S	+6	SO_3	H_2SO_4	сярна	сулфати
N	+3	N_2O_3	HNO_2	азотиста	нитрити
N	+5	N_2O_5	HNO_3	азотна	нитрати
P	+3	P_2O_3	H_3PO_3	фосфориста	фосфити
P	+5	P_2O_5	H_3PO_4	фосфорна	фосфати
Cl	+1	Cl_2O	HClO	хипохлориста	хипохлорити
Cl	+3	Cl_2O_3	HClO_2	хлориста	хлорити
Cl	+5	Cl_2O_5	HClO_3	хлорна	хлорати
Cl	+7	Cl_2O_7	HClO_4	перхлорна	перхлорати
Mn	+4	MnO_2	H_2MnO_3	манганиста	манганити
Mn	+6	Mn_2O_3	H_2MnO_4	манганова	манганати
Mn	+7	Mn_2O_7	HMnO_4	перманганова	перманганати

Видно е, че според степента на окисление или броя на кислородните атоми се поставя различно окончание (*-иста* или *-на*) в прилагателните към съответните оксокиселини на даден елемент. Когато броят им е повече от две, се налага използването на приставки (*хипо-* или *пер-*), за да се образуват няколко наименования.

В зависимост от степента на хидратация на оксокиселината пред наименованието ѝ се поставя представката *мета-* за най-слабо хидратираната (H_2SiO_3) и *орто-* за максимално хидратираната (H_4SiO_4). Тези представки се запазват и в наименованията на солите им.

Наименованията на основните и амфотерните хидроксиди също включват прилагателно, изведено от названието на съответния елемент, с окончание *-ен*, *-ев* или *-ов*, както и думата хидроксид, като чрез приставките в нея *ди-* или *три-* се означава броят на съдържащите се повече хидроксилни групи. Например: меден хидроксид – CuOH , и дихидроксид – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, или алуминиев трихидроксид – $\text{Al}(\text{OH})_3$, цинков дихидроксид – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и т. н.

Състав и химичен характер

В състава на всички оксокиселини и хидроксиди се съдържат хидроксилни групи, но техният химичен характер е различен.

Различен е типът на химичните връзки между водорода, кислорода и съответния елемент в хидроксида или оксокиселината. Здравината и поляризацията на тези връзки зависи от химичния характер и активност на елемента, от който в крайна сметка се определя основен, амфотерен или киселинен характер на неговия хидроксид.

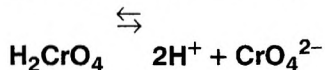
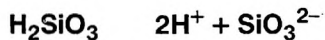
Известно е, че типичните и някои преходни метали образуват йонно изградени *основни хидроксиди*. Тези хидроксиди имат основни свойства. Във воден разтвор се дисоциират, отделяйки хидроксидни (OH^-) аниони.



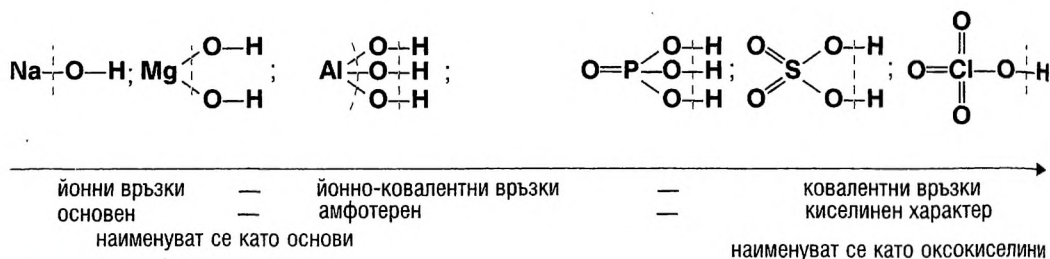
Някои **p**-, **d**- и **f**-елементи (табл. 11.17) образуват *амфотерни хидроксиди*, които проявяват различна степен на киселинност или основност, обусловена от тяхната дисоциация. Затова и в свойствата на тези хидроксиди преобладава или киселинен или основен характер. Само при $\text{Ga}(\text{OH})_3$ тази степен е много близка, защото здравината на връзките **Ga-O**– и **O-H** е приблизително еднаква и дисоциацията му е изтеглена към OH^- или към H^+ в зависимост от вида на средата – кисела или алкална:



Киселинни хидроксиди или *оксокиселини* образуват главно **p**-елементите, както и **d**- и **f**-елементи, когато проявяват висшата си степен на окисление (табл. 11.17). Те се дисоциират във вода, отделяйки водородни (хидроксониеви) катиони и киселинни аниони.



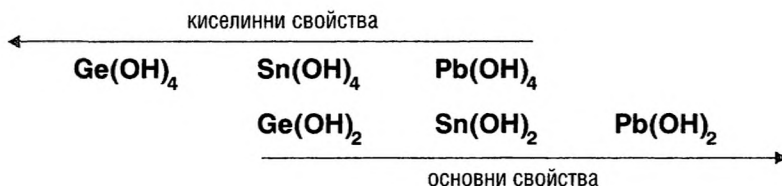
Строежът и химичният характер на хидроксидите зависи от вида на химичните елементи, т. е. от тяхното място в периодичната система. Така например в трети период основният характер на хидроксидите на **s**-елементите отслабва и постепенно преминава в амфотерен и киселинен при следващите **p**-елементи, паралелно с повишаване на тяхната електроотрицателност, която обуславя измененията в типа и здравината на връзките, както личи от представените структурни формули:



Как се изменя химичният характер и строеж на хидроксидите на елементите от дадена група? Дайте примери и обяснете защо.

Обзорът на хидроксидите на **p**-елементите по групи (от **IIIA** до **VIIA** група на периодичната система) показва, че техният характер се изменя постепенно във всяка от тези групи. При увеличение на поредния номер на елементите киселинният характер отслабва, а се засилва амфотерният и дори основният. Следователно, както и в **IA** и **IIA** групи, се засилва основният характер на оксидите и хидроксидите с увеличаване на поредния номер и радиуса на съответните **s**- и **p**-елементи.

Този извод се отнася до голяма степен и за хидроксидите на елементите от вторичните групи (табл. 11.17). При това низшите оксиди и хидроксици имат по-ясно изразени основни свойства от висшите на един и същ **p**-, **d**- или **f**-елемент. Като пример за приложение на изведеното правило може да се направи съпоставката:



Свойства на хидроксидите

Основните и амфотерни хидроксици са твърди вещества с йонно-кристален строеж, получавани понякога в аморфно състояние като тинести утайки, които постепенно могат да се обезводнят и кристализират. Обикновено са бели (**NaOH**, **KOH**), рядко оцветени в светлосиньо (**Cu(OH)₂**), в жълтокафяво – **Fe(OH)₃** и др. Разтворимостта им е различна – много разтворими са алкалните и някои други основи (**Ba(OH)₂**), малко разтворими – **Ca(OH)₂** и др., практически неразтворими – **Mg(OH)₂** и др.



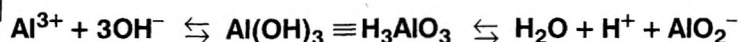
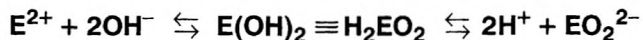
Нагрейте епруветка с прясно получен **Cu(OH)₂** и следете промените на светлосиния му цвят до черен **CuO**. Изразете наблюдаваната реакция с уравнение.

Хидроксидите се топят при различни температури, като някои се разлагат преди да се стопят и даже при обикновена температура. При термичното разлагане хидроксидите се анхидрират до съответстващия им основен или амфотерен оксид (анхидрид). Дайте примери.

Във воден разтвор основите се *дисоциират* на метални катиони и само хидроксидни аниони. Например:



Амфотерните хидроксиди в зависимост от условията се отнасят като основи или като киселини и се дисоциират по следната обща схема:



Конкретният пример и други изследвания показват, че *хидроксиди с повече от две хидроксидни групи са неутрални в киселинната си форма и се анхидрират* (обезводняват) *преди дисоциацията си*.

Химичните свойства на хидроксидите могат да се представят обобщено чрез следната схема:



Реакциите със соли протичат само когато са необратими, т. е. водят до образуване на утайка, газ или слаб електролит.



Конкретизирайте схемата за един основен и един амфотерен хидроксид (по избор), като подберете подходящи реагенти. Изразете възможните помежду им реакции, след като предварително ги обозначите с „+“ в таблица 11.19.

Направете предложения за характерните свойства на киселинните хидроксиди, като отбележите с „+“ възможните взаимодействия в таблицата.

Табл. 11.19. ВЪЗМОЖНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ХИДРОКСИДИТЕ

Реагенти Хидроксиди	Киселини	Киселинни окси	Основи	Основни окси	Амфотерни окси	Амфотерни хидроксиди	Соли
Основни							
Амфотерни							
Киселинни							

Свойства на оксокиселините

Киселинните хидроксиди представляват кислородни киселини или оксокиселини, които във вода се дисоциират само на водородни катиони и кислородсъдържащи киселинни аниони. Безкислородните киселини отделят прости аниони или аниони, които не съдържат кислород.



Например: $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ – оксокиселина, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ – безкислородна киселина.



Дайте и други примери за електролитна дисоциация на различни видове киселини. Защо тя е степенна при H_2SO_4 и H_3PO_4 ? Какви са според силата си двете киселини?

Киселините биват силни, средни и слаби според степента на електролитната си дисоциация.

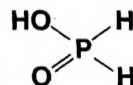
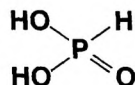
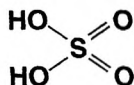
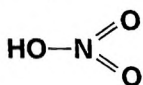


Посочете конкретни примери за силни и слаби киселини.

Киселините се делят на *едно-*, *дву-* и *триосновни* в зависимост от броя на дисоциираните водородни йони или броя на моловете натриева основа, необходим за пълната им неутрализация. При оксокиселините този брой се определя не от общия брой водородни атоми, а само от броя на тези, които са свързани в хидроксидни групи. Обяснете защо.

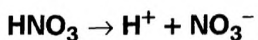


Например:

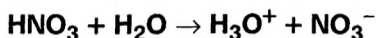


Химичните връзки в оксокиселините са ковалентно-полярни, като силно полярни са връзките $\text{H} \rightarrow \text{O}^-$. Затова под действие на водата те се разкъсват, като се образуват водородни йони, които определят общите свойства на киселините. Механизъм на този процес се обяснява различно.

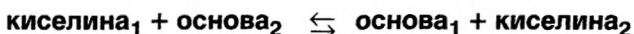
Според теорията на Сванте Арениус (1883 г.) се извършва електролитна дисоциация.



Според теорията на Брьонстед и Лоури (1923 г.) се извършва *протолитично взаимодействие* от киселинно-основен тип:



или обобщено:



Независимо от различията в теоретичните обобщения и обяснения, всички киселини проявяват реално общи свойства поради общия си ковалентно-полярен строеж и силно поляризираната връзка $\text{H} \rightarrow \text{O}^-$. При разтварянето им във вода те отделят водородни (хидроксониеви) йони, на които се дължи техният кисел вкус, промяната на лакмуса в червено и редица взаимодействия, които характеризират химичните свойства на киселините, а именно:

1. Взаимодействие на киселини с метали



Кои метали могат да изместят водородните йони на киселините? Дайте примери. Обяснете съответните окислително-редукционни реакции от електронно гледище.



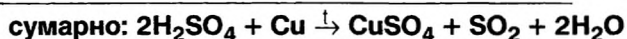
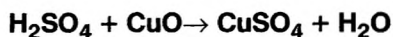
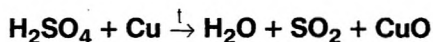
Обяснете защо при взаимодействие на метали дори с разрежена азотна киселина не се отделя водород.

Азотната киселина лесно се разлага с отделяне на атомен кислород, има силно окислително действие и поради това реагира и с метали, намиращи се след водорода в реда на относителната активност на металите.

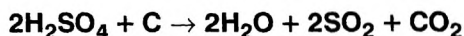
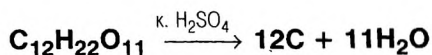


Изразете и обяснете взаимодействието на мед или сребро с концентрирана азотна киселина като окислително-редукционна реакция.

Концентрираната H_2SO_4 също има *окислително действие* спрямо слабоактивни метали, но то се проявява при нагряване. Например:



Концентрирана H_2SO_4 овъглява органичните вещества (целулоза, нишесте и др.), защото извлича от тях водата, а след това може да окисли и въглерода, както е показано за захарта:



При смесване на пудра захар, вода и сярна киселина протичат изразените реакции, придружени с отделяне на топлина и много газообразни вещества, поради което сместа бухва и излиза от високата чаша (фиг. 11.13).



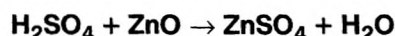
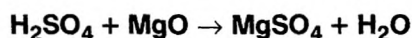
Фиг. 11.13. Окисляване на захар от к. H_2SO_4 .



Как можете да проявите безцветен надпис върху хартия, нанесен с 20% H_2SO_4 ?

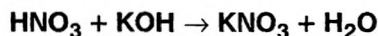
2. Взаимодействие на киселини с основни и амфотерни оксиди

Твърдите йоннокристални оксиди с основен и амфотерен характер обикновено реагират със силни киселини, като се разтварят и образуват соли. По-слабите киселини реагират само с основни оксиди и то при нагряване. Например:

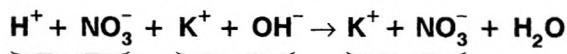


3. Взаимодействие на киселини с основни и амфотерни хидроксиди

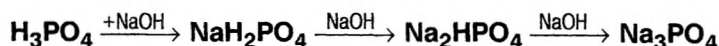
Това взаимодействие се нарича *неутрализация*, защото е свързано с образуване на две нови неутрални по характер съединения – сол и вода. Например:



Всъщност неутрализацията във воден разтвор е необратима йонообменна реакция поради образуване на слабия електролит вода и трябва да се изразява с йонни уравнения – пълно или съкратено.



Това съкратено уравнение изразява същността на неутрализацията, която при многоосновни киселини протича на степени и води до образуване на различни соли.





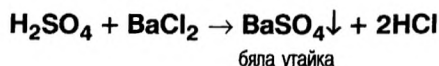
Изразете схематично представената степенна неутрализация на H_3PO_4 със съответни йонни уравнения. Получаването на коя от трите соли е най-вероятно? Защо?



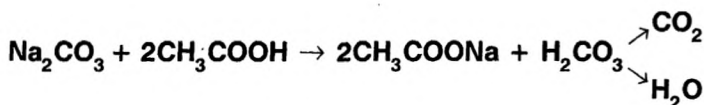
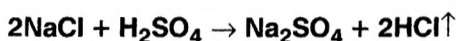
Обяснете защо при ужилване от мравка, пчела, оса или коприва се препоръчва компрес, напоен с разтвор на NH_3 ? Изразете протичащата реакция между предизвикващата болка мравчена киселина HCOOH и NH_4OH .

4. Взаимодействие на киселини със соли

Това взаимодействие е възможно само когато води до получаване на неразтворимо или газообразно вещество. Като пример за такива необратими реакции могат да се разгледат някои качествени утаечни реакции, които служат за откриване на някои киселини и техните разтворими соли. Например:

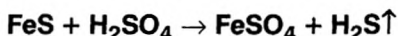


Друг пример за необратими взаимодействия между киселини и соли са реакциите, свързани с образуването на газове. Например:



Първата от изразените реакции се използва за лабораторно получаване на HCl , а втората – за откриване на карбонати.

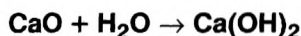
Като правило възможни, т. е. необратими, са реакции на киселини със соли на по-слаби и летливи киселини. Например:



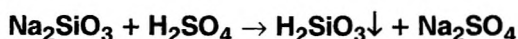
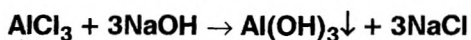
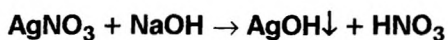
Как ще разпознаете късчета млечен кварц от мрамор в домашни условия? Изразете реакцията, която е възможна, с уравнение. Можете да я използвате за доказване на карбонати в други варовикови образувания – скали, черупки от миди и яйца.

Получаване и употреба на хидроксиди

Основен метод за получаване на оксокиселини и други хидроксиди е взаимодействието на техните разтворими анхидриди с вода. Например:



Някои от тези оксиди са хигроскопични и се използват за изсушаване на газове и течности. Например P_2O_5 , CaO и др. Когато съответстващите на хидроксидите оксиди са неразтворими, те се получават от соли при взаимодействието им с основи или киселини. Например:



Изразените реакции са необратими и се използват за лабораторно получаване на съответните основи и оксокиселини. Дайте други примери.

Приложението на различните хидроксиди в промишлеността, селското стопанство и бита е твърде разнообразно.

От алкалните основи най-голяма е употребата на натриевата основа, използвана в неорганичния и органичния синтез при рафиниране на минерални и биологични суровини, за получаване на сапуни в домашни и производствени условия и т. н. Като реактиви в аналитичната химия се използват освен **NaOH** и **KOH**, и **Cu(OH)₂**, и **AgOH**.

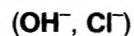
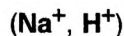
От алкалоземните основи най-голямо приложение в практиката има **Ca(OH)₂**, която се използва като варов разтвор (хоросан) в строителството, като наситен разтвор (бистра варна вода) за доказване на **CO₂**, като бордолезов разтвор срещу гъбични заболявания на лозя, овошки и зеленчуци.

От оксокиселините най-широко е приложението на **H₂SO₄** и **HNO₃**, използвани в неорганичния и органичния синтез, при производството на минерални торове и други химични продукти.

Промислен метод за **получаване** на натриева основа (**NaOH**), която е най-употребяваната основа в практиката, е хлоралкалната електролиза на воден разтвор на **NaCl**. Процесът се провежда в специална електролизна вана. Електродите са изработени от графит. Във воден разтвор на **NaCl** се съдържат следните йони:



При пропускане на постоянен електричен ток през разтвора протичат следните процеси:



В разтвора остават **Na⁺** и **OH⁻**, т. е. **NaOH**.

Соли

Химични съединения, получени при неутрализация на киселинни, основни или амфотерни хидроксида, се наричат **соли**. Те се дисоциират при разтваряне във вода на метални или друг вид катиони и киселинни аниони.



Изразете електролитната дисоциация на няколко соли.



Възможна ли е дисоциацията на CaCO_3 , BaSO_4 във вода, както и на други неразтворими соли?

Класификация и наименование на солите

Солите имат твърде разнообразен състав и се делят на различни видове според посочените в табл. 11.20 признаци на: *кислородни и безкислородни; нормални, хидроген (кисели) и хидрокси (основни); прости, двойни и комплексни.*

Табл. 11.20. КЛАСИФИКАЦИЯ НА РАЗЛИЧНИ ВИДОВЕ СОЛИ

Класификационни признаци	Видове соли		
1. Състав на киселините, от които произлизат	1.1. Кислородни Na_2SO_4 , CaCO_3 , KNO_3		1.2. Безкислородни NaCl , KI , PbS , NH_4Cl
2. Образуване при пълна или частична неутрализация	2.1. Нормални Na_2CO_3 натриев карбонат	2.2. Кисели (хидроген) NaHCO_3 натриев хидроген карбонат	2.3. Основни $\text{Pb(OH)}_2\text{CO}_3$ основен оловен карбонат
3. Брой и строеж на йоните в солите	3.1. Прости AlCl_3 алуминиев трихлорид	3.2. Двойни $\text{KAl(SO}_4)_2$ калиево-алуминиев дисулфат	3.3. Комплексни $\text{K}_3[\text{Al(OH)}_6]$ трикалиев хексахидроксид алуминат $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4$ тетраамино меден (II) сулфат



Изразете електролитната дисоциация на включените в табл. 11.20 соли.

Наименованията на солите се образуват от прилагателно, образувано от металната съставка на солите, и от съществително, характеризиращо киселинния остатък (табл. 11.20). Когато неутрализацията не е пълна, се получават хидроген- или кисели и хидрокси или основни соли, които при дисоциация отделят и водородни, съответно хидроксидни йони. Повече от един метален йон се образува при дисоциацията на двойни соли, а в по-малка степен на комплексните.

Строеж и свойства

Химичната връзка между метала и киселинния остатък в повечето соли е *йонна* и само в някои соли на тежките елементи е силно полярна. Затова разтворимите соли са силни електролити и се дисоциират почти 100% във воден разтвор.

Солите са твърди вещества и образуват обикновено йонна кристална решетка. Обикновено са безцветни, но има и оцветени соли (Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).



Дайте примери на соли с характерно оцветяване, което се проявява обикновено при разтварянето им във вода.

Разтворимостта на солите във вода е различна и се влияе от вида на катиона и аниона и от строежа на солта. Много разтворими са всички нитрати и халогениди с изключение на PbCl_2 , HgCl_2 , AgCl , AgBr , AgI . Разтворими са и всички соли на алкалните метали и амониевите соли. Повечето сулфати също са много разтворими, с изключение на BaSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 и др. Неразтворими са повечето фосфати и сулфиди, като изключение правят съответно алкалните и амониевите. Като правило киселите фосфати, карбонати и други хидрогенсоли са малко разтворими ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaHPO_4 и др.).



Попълнете колоните на табл. 11.21 с познатите ви соли, за да я използвате при определяне на необратимостта на йонобменните реакции, в които участват солите.

Табл. 11.21. РАЗТВОРИМОСТ НА РАЗЛИЧНИ СОЛИ

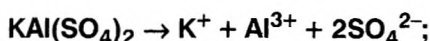
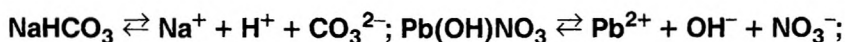
катиони аниони	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}	Pb^{2+}	Ag^+	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
Cl^-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
Br^-	+											
I^-	+											
S^{2-}	+											
NO_3^-	+											
SO_4^{2-}	+											
PO_4^{3-}	+											
HPO_4^{2-}	+											

Само част от сулфатите на **K, Rb, Cs, Ag, Hg, Tl, Sr, Ba, Ra, Pb, Sb и Bi** кристализират без вода, а солите на останалите метали образуват кристалохидрати с различен състав – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и т. н. Образоването на кристалохидрати не е характерно за карбонатите, най-трудно разтворими от които са CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 и PbCO_3 .

Йонните или силно полярните ковалентни връзки между метал и киселинен остатък в солите обуславят не само техните физични, но и химични свойства, най-типични от които са следните:

1. *Електролитна дисоциация на соли*

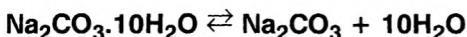
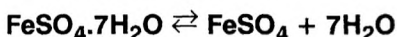
Нормалните и прости соли (табл. 11.20) се дисоциират само на един вид метални и киселинни йони, а останалите соли образуват и други йони. Например:



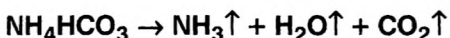
Изразете степенната електролитна дисоциация на комплексната сол $[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

2. *Термично разлагане на соли*

При нагряване солите, които образуват кристалохидрати, отначало се дехидратират, а след това някои се стопяват и/или разлагат. Например:



Сулфатите и хлоридите са по-устойчиви при нагряване от карбонатите и нитратите, които се разлагат необратимо или обратимо. Например:



Хванете с пинцети или с щипка късче син камък ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и го внесете в безцветната зона на пламъка на спиртната лампа. Защо настъпва обезцветяване? Изразете дехидратирането с уравнение.



По същия начин нагрейте късче мрамор (от бяла мозайка) и щом настъпи нажежаване на някои от връхчетата или ръбчетата му, го пуснете в чаша с 5–6 ml вода и 2–3 капки фенолфталеин. Обяснете промените, които наблюдавате и изразете с уравнения извършените химични реакции.

3. Електролиза на соли под действие на постоянен електричен ток

При стапяне или разтваряне във вода солите се дисоциират на йони. При електролизата се получават метали, неметали и някои странични продукти.



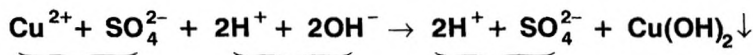
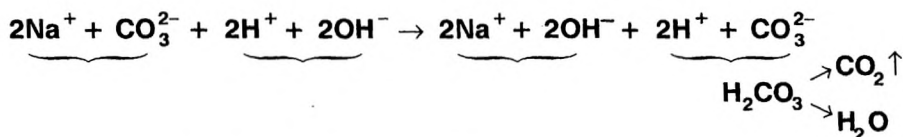
Като използвате реда на относителната активност на катионите и анионите, определете какви продукти ще се образуват на катода, на анода и в разтвора на: а) CuCl_2 ; б) ZnCl_2 ; в) AgNO_3 . Изразете съответните реакции, протичащи на катода и на анода с уравнения.

4. Хидролиза на соли



Кое взаимодействие се нарича хидролиза?

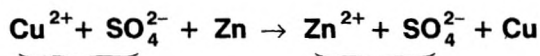
Типични примери за хидролиза на соли, образувани от силна основа и слаба киселина или от слаба основа и силна киселина, са следните:



Какъв е химичният характер на разтворите на тези две соли? Проверете предположенията си с помощта на индикатор.

5. Взаимодействието на соли с метали е окислително-редукционна реакция.

Например:

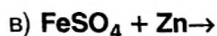
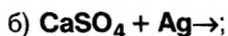
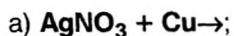


В епруветка с разтвор на син камък потопете малък гвоздей. Изразете наблюдаваната реакция с уравнение.

Взаимодействието на сол с метал е възможно само когато той е по-силен редуктор от метала, включен в солта.

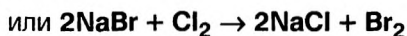
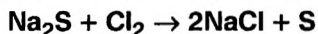


Като използвате реда на относителната активност на металите, определете кои от следните реакции са възможни:



6. Взаимодействие на безкислородни соли с неметали

Това взаимодействие е възможно, когато *неметалът е по-силен окислител* от неметала, включен в солта. Например:



Определете степените на окисление на изходните и получените вещества в изразените окислително-редукционни реакции. Покажете как се извършва електронният преход.



Към 0,5 М разтвор от **KI** или **NaI** прибавете на капки хлорна или бромна вода. Проследете промените и ги изразете с уравнения. Ако кафеникавото оцветяване на разтвора е недостатъчно видимо, прибавете 2–3 капки нишестен разтвор. Обяснете защо той се оцветява тъмносино. Защо при нагриване разтворът се обезцветява, а при охлаждане отново се оцветява?

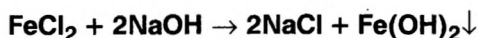
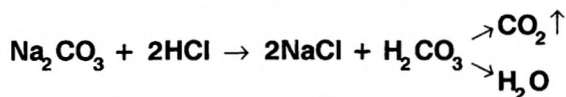


Като имате предвид намаляването на електроотрицателността на халогенните елементи от **F₂** към **I₂**, определете кои от изразените реакции са възможни и ги изразете с химични уравнения:



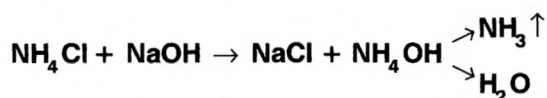
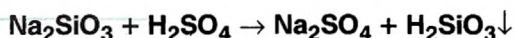
7. Взаимодействие на соли с киселини или основи

Тези взаимодействия са възможни, когато водят до образуване на *неразтворими* или *газообразни* вещества. Например:



Изразете горните взаимодействия с йонни уравнения.

Някои от тези взаимодействия се използват като качествени реакции, а други за получаване на нови киселини, основни или киселинни хидроксиди. Например:

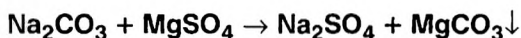
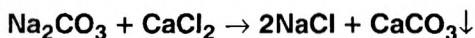




Докажете в домашни условия, че содата за хляб е NaHCO_3 чрез „шумящата“ проба. Изразете реакцията с йонно уравнение.

8. Взаимодействие на соли с други соли

Тези взаимодействия са възможни само когато са *необратими йонообменни реакции*, свързани главно с получаване на нови, неразтворими соли. Например:



Изразете с йонни уравнения тези реакции, които се използват за премахване на постоянната твърдост на варовити води. Обяснете защо в някои прахове за пране се съдържа Na_2CO_3 .



Временната твърдост на водата се дължи на разтворени в нея калциеви и магнезиеви хидрогенкарбонати. Изразете с уравнения реакциите, които се извършват с тях при нагряване.



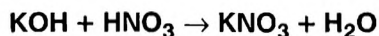
Защо използваната вода в ТЕЦ предварително се омекотява? Какво представлява т. нар. *котлен камък* и как може да се премахне в домашни условия от чайници и други съдове?

Много от йоннообменните реакции между соли се използват за аналитични цели, тъй като обикновено водят до образуване на утайки.

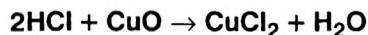
Получаване на соли

Солите са продукти при протичане на много химични реакции с различни изходни вещества. Например:

1. Реакция на *неутрализация* между киселини и основни или амфотерни хидроксиди



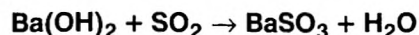
2. Взаимодействие на киселини с основни или амфотерни оксиди



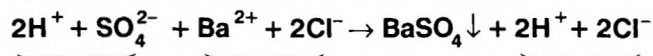
3. Взаимодействие между оксиди с противоположен характер



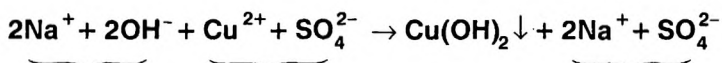
4. Взаимодействие на основи с киселинни оксиди



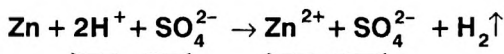
5. Взаимодействие на киселини със соли



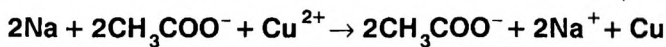
6. Взаимодействие на основи със соли



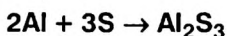
7. Взаимодействие на метали с киселини



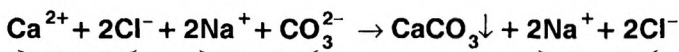
8. Взаимодействие на метали със соли



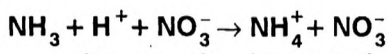
9. Взаимодействие между метал и неметал



10. Взаимодействие между различни соли



11. Взаимодействие на амоняк с киселини



Дайте други примери за получаване на соли.



Определете кои от изразените по-горе реакции са йонообменни или окислително-редукционни.

Разпространение и употреба

В природата се срещат главно неразтворими соли – карбонати, сулфати, силикати, фосфати и сулфиди на различни метали (вж. табл. 11.4). Някои нитрати и халогениди се намират на отделни сухи места, в пустинни и вулканични области. Разпространените в природата соли и други неорганични вещества се наричат *минерали*, а тези, от които се получават метали – *руди*. Техните наименования са свързани най-често с химичния състав на съответните съединения или с техните свойства, местонахождение или откриватели.

Всъщност повечето от срещаните минерали се използват като руди за производство на различни метали – мед, олово, желязо, хром, манган, цинк, сребро и др. Минералите на калция се използват предимно в строителството, на натрия, калия и калция – в селското стопанство като торове, на берилия – в бижутерията и пр.



Съставете кръстословица с наименованията на минерали и руди.

НАЙ-ВАЖНО ЗА ХИМИЧНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ

Съединенията на химичните елементи с водорода се наричат **хидриди**. Степента на окисление на водорода е +1 или -1 в хидридите на **p**- и **s**-елементите.

Хидридите биват солеобразни и газообразни в зависимост от своя строеж и свойства. Има и металообразни хидриди, образувани чрез включване на водородни атоми и йони в металната решетка на преходните **d**-елементи.

Съединенията на кислорода с другите химични елементи се наричат **оксиди** и **пероксиди**. В тях той проявява -2 или -1 степен на окисление. Образова йонни, йонно-ковалентни или ковалентни оксиди.

В зависимост от типа на химичната връзка, строежът на молекулите, кристалната решетка и характера на съответния химичен елемент, оксидите са: основни, амфотерни и киселинни. Оксидите могат да се получат и чрез пряка синтеза, термично разлагане на соли и хидроксиди или чрез окисляване на хидриди и сулфиди на съответните елементи. Оксидите намират разнообразно приложение в различни отрасли на техниката и промишлеността. Много оксиди се срещат в природата и се добиват като минерали.

Хидроксидите съдържат една или повече хидроксидни групи – $E(OH)_n$. Те имат йонен, полярно-ковалентен или ковалентен строеж в зависимост от химичния характер и мястото на елемента (**E**) в периодичната система. От типа на химичните връзки в хидроксидите се определя техният характер – основен, амфотерен или киселинен. Основните и амфотерните хидроксиди имат общи свойства, но последните проявяват и киселинни свойства, характерни за оксокиселините. Хидроксидите се получават от съответстващите оксиди – техни анхидриди или по други начини.

Повечето **соли** са твърди вещества с йонна кристална решетка. При кристализацията им от разтвори много от тях образуват кристалохидрати, често оцветени, както и повечето комплексни соли главно на **d**-елементите.

Свойствата на солите са твърде разнообразни. Те участват в редица йонообменни и окислително-редукционни реакции.

Известни са много методи за получаване на соли, използвани при производството на минерални торове, бои и други химични продукти с широко приложение в практиката.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

хидриди: солеобразни, газообразни, металообразни, качествени реакции; **оксиди:** пероксиди, йонни, йонно-ковалентни, ковалентни, амфотерни, киселинни, неутрални (инертни); оксидни руди; оксидни минерали; димери; **хидроксиди:** оксокиселини, основи, характер на хидроксидите, строеж на хидроксидите, основност на киселини, основни свойства, киселинни свойства, амфотерни свойства; **соли:** видове соли, кристалохидрати, електролитна дисоциация, хидролиза, електролиза, йонообменни реакции, окислително-редукционни реакции, минерали, руди

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Какъв е типът на връзката в различните видове хидриди?
2. На какво се дължи разликата при свързване на водорода с **s**-, **p**- и **d**-елементите и как се отразява тази разлика върху свойствата на образуваните хидриди?
3. Кой от химичните елементи **Cl**, **N**, **C** имат най-голяма активност спрямо водорода и защо? Какъв е характерът на хидридите им? Изразете получаването им с химични уравнения.
4. Означете получаването на водородните съединения на **K**, **Ba**, **P**, **S**, **Br** и други, като обясните вида на връзката в тях и отнасянето им към вода.
5. Означете с формули водородните съединения на химичните елементи от втори период. Сравнете ги по строеж и свойства. Обяснете различията между тях.
6. Означете с формули водородните съединения от **VA** група. Сравнете ги и обяснете различията в техния строеж и свойства.
7. Как ще разпознаете само с един реактив газообразните хидриди метан, амоняк и хлороводород?
8. Защо оксидите на **s**-елементите от една група в периодичната система имат сходни химични свойства? Дайте примери.
9. Защо висшите оксиди на **p**-елементите от една група имат еднакъв състав и сходен строеж? Как се изменя техният химичен характер с намаляване на електроотрицателността на съответните химични елементи в групата? Дайте примери с конкретни оксиди.
10. Как се изменят характерът на химичните връзки и свойствата на оксидите на елементите от трети период на периодичната система?
11. Защо повечето **p**-елементи образуват два и повече оксиди? Какви са различията в техния състав, строеж и свойства? Дайте примери.
12. Защо повечето **d**- и **f**-елементи образуват два и повече оксиди? Какви са различията в техния състав, строеж и свойства? Дайте примери.
13. Хромът и манганът проявяват следните степени на окисление спрямо кислорода (**Cr** +2, +3, +6) и (**Mn** +2, +3, +4, +7). Напишете формулите на съответстващите им оксиди и направете предположения за техния химичен характер.
14. С прибавянето на миний (**Pb₃O₄**) към блажната боя железните предмети се предпазват от корозия. Миният всъщност представлява два оксида **2PbO.PbO₂**. Определете степените на окисление на оловото в тези оксиди и обяснете разликата в техния химичен характер. Разгледайте по аналогичен начин **Fe₃O₄** (магнетит), който е черен минерал с метален блясък и магнитни свойства. Той е най-богатата на желязо руда. Защо пясъкът на бургаския плаж е черен?

15. Разработете съобщение, доклад или графичен проект за свойствата и приложения на отделни оксиди или групи от тях, като използвате предложените тук допълнения и информация от други източници, вкл. и от „Интернет“.

● Силициевият диоксид образува няколко полиморфни форми при различни температури и налягания, като най-стабилна при обикновени условия е кварцът. Пясъкът се състои главно от ситни кварцови кристали и се използва при производството на стъкло и цимент, в керамичната промишленост и в строителството за получаване на хоросан, бетон и др. По-едри прозрачни кристали от SiO_2 се ценят като скъпоценни камъни (виолетовите – аметист, черните – морион и др.) или като полускъпоценни камъни (ахат, опал, халцедон). Чрез хидротермален синтез при 400°C и налягане около 150 милиона Pa могат да се получат изкуствени монокристали от SiO_2 . Тези монокристали имат пиезоелектрични свойства и пластинки от тях се свиват и разширяват под действие на външно електрично поле, като излъчват вълни с точно определена честота. Затова те се използват в електрониката и електротехниката като електромеханични преобразуватели, модулатори и генератори на ултразвук и т. н. В различни оптични апарати се използват кварцови лещи и призми, поради тяхната прозрачност за видимата и ултравиолетова светлина.

● Оксидите на преходните метали имат интересни нетрадиционни приложения в съвременната техника и технология. Например:

– La_2O_3 влиза в състава на някои специални оптични стъкла;

– Y_2O_3 е суровина за лазери, луминофори и високотемпературни свръхпроводници;

– TiO_2 се среща в природата като минерала рутил и под формата на красиви черно оцветени кристали (с примеси на желязо), наречени нигрин. TiO_2 е съставна част на високотемпературното стъкло „Pyrex“. Използва се като пълнител при производството на пластмаси и каучук, като бяла боя с висока покривност и блясък, която за разлика от $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ не е отровна и не потъмнява на въздуха с времето;

– монокристали от ZrO_2 и HfO_2 се използват като лещи, освен това влизат в състава на стъкла за космически кораби и за други цели;

– Fe_2O_3 се използва като кафявочервена минерална боя (охра) и като полиращо средство. От много чист стопен Fe_2O_3 заедно с редкоземни елементи се получават монокристали, които са много ефективни твърдотелни лазери.

– CaO при затопяне със SiO_2 и Al_2O_3 образува различни пигменти, използвани в керамиката. Като минерална и маслена боя се използва кобалтовият цинкат (CoZnO_2) – турско зелено.

16. Изразете получаването на три оксида чрез: а) пряка синтеза; б) обезводняване на съответни хидроксиди; в) термично разлагане на карбонати, нитрати и други соли; г) окисляване на водородни и други съединения.

17. Изразете с уравнения възможните химични реакции между посочените оксиди и реагенти, като ги обозначите с „+“ в долната таблица. Допълнете я с други примери.

Реагенти	SO_2	MgO	HNO_3	NaOH	H_2O			
Оксиди								
K_2O								
CO_2								
ZnO								
BaO								
SO_3								
Al_2O_3								

18. Напишете структурните и електронни формули на основен, амфотерен и киселинен хидроксид (по избор) и определете типа на техните връзки.

19. Кои свойства на амфотерните хидроксиди са общи: а) с тези на оксидите и б) с тези на оксокиселините? Изразете общите им свойства с уравнения.

20. Проучете подходяща литература и разработете реферат на тема „Хидроксидите – приятели и врагове на човека“.

21. Съставете наименованията на солиге, изразени със следните формули:

KNO_2 , NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnS , MgCl_2 , CH_3COOK .

22. Според разтворимостта си солите биват: много разтворими, малко разтворими и практически неразтворими. Посочете по няколко примера от всяка група соли, като използвате таблицата за разтворимост.

23. Напишете формулите на няколко кристалохидрати на нитрати и сулфати.

24. Напишете формулите на няколко нормални, основни и хидрогенкарбонати.

25. Зеленият камък ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) се използва като микротор в селското стопанство. При нагриване той се обезцветява. Обяснете защо.

26. Обяснете образуването на сталактити и сталагмити в пещерите, на котлен камък в парните котли и чайници с разлагането на нетрайния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, съдържащ се във варовитата (твърда) вода. Той обуславя нейната временна твърдост, а постоянната ѝ твърдост зависи от разтворените калциеви и магнезиеви сулфати, хлориди и др.

● Отровното действие на сероводорода се дължи на активността му спрямо металите – той разрушава хемоглобина и превръща съдържащото се в него желязо в железен сулфид **FeS**. Затова при пропускане на сероводород през свежа кръв тя добива характерния за **FeS** мръснозелен цвят.

● В България **H₂S** съдържа водата в минералните извори в Кюстендил, Сапарева баня, Воняща вода – В. Търновско и др.

● Фосфорът има два фосфина – газообразния **PH₃** и течния **P₂H₄**, който се самозапалва на въздуха. Те се образуват понякога под действие на кисели почви върху фосфорни съединения на заровени животински трупове и горят с бледосин пламък. Това са тайнствените „блуждаещи огънове“, появяващи се над пресни гробове и в блатисти местности.

● При разтваряне на **HCl** във вода се получава солна киселина. Най-концентрираният ѝ разтвор е около 37%. В стомашния сок на човека има солна киселина с около 0,5% концентрация. Тя е една от най-силните киселини и се използва за получаване на хлориди, метали (**Ge, Sn, V, Mn** и др.) и други вещества, при производството на глюкоза от нишесте, на анилин, изкуствени прежди и други органични продукти, при пречистване на мазнини, мас, восък, **SiO₂** и други материали за керамиката.

● Борът образува цял ред водородни съединения – борани (**BH₃, B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₁₁** и др.). Бораните горят с отделяне на много топлина и се използват като ракетно гориво.

● Силицийт образува 8 хидрида с обща формула **Si_nH_{2n+2}**, наречени силани. Те са много по-реактивоспособни от аналогичните им алкани.

● Натриевият и калиевият хидрогенкарбонати се използват в сладкарството и домакинството като набухватели на тестени изделия, защото при нагряване са разлагат с отделяне на въглероден диоксид.

● Калиевият нитрат се използва за приготвяне на барут. Черният (обикновеният) барут е бил известен в Китай от XI в., а в Европа е разпространен в края на XVIII в. Той представлява смес от калиев нитрат, дървен въглен и сяра. При горенето му се получават газове, чийто обем е над 1000 пъти по-голям от този на самия барут. Това именно определя и взривните му свойства.

● Красивият зелен минерал малахит представлява основен меден карбонат **Cu(OH)₂·CuCO₃**. С подобен състав е и синият минерал азурит **2CuCO₃·Cu(OH)₂**. Нормален меден карбонат обаче не се среща в природата и не е получен лабораторно.

11.4. ХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Един от големите проблеми на съвременното човечество е тоталното замърсяване на околната среда.

Непрекъснатите промени в количествения и качествения състав на биосферата довеждат до сериозно нарушаване на околната среда и застрашават живота на нашата планета.

Когато в биосферата се съдържат вещества в количества, надхвърлящи определени допустими концентрации, се говори за *замърсители*. При нормални условия замърсителите във въздуха, водата и почвата са в определени граници.

Замърсителите на биосферата се разделят на две групи: естествени и изкуствени.

Естествените замърсители са съществували и преди появата на човека. Такова замърсяване се причинява от изригване на вулкани, от космическо лъчение, от земен прах, от вещества, отделящи се при гниене и др.

Изкуствените замърсители са резултат от антропогенната, т. е. човешката дейност.

Дейностите, които причиняват замърсяване на околната среда, се наричат *източници на замърсяване*.

Източниците на замърсяване на околната среда са химическата промишленост, металургията, енергетиката, селското стопанство, автомобилният транспорт и др.



Например при производството на 1 киловатчас енергия от въглища се отделят шлака, 80 g пепел, 1000 g CO_2 , 14 g SO_2 и 4 g азотни оксиди.

Изкуствените замърсители въздействат сериозно върху природата, при което се променя химичният състав на атмосферата, хидросферата и литосферата.

За характеризиране на замърсяванията са въведени следните основни *понятия*:

– **Емисия** – изхвърлянето на газообразни, течни и твърди вещества в околната среда. Измерва се в mg/m^3 за отпадните газове.

– **Имисия** – поемане на чужди вещества в един организъм в резултат на емисията на вредни вещества. Измерва се в mg/kg телесно тегло.

Емисиите и имисиите могат да заемат стойности, които се определят законодателно от всяка страна и се ограничават с така наречената **норма**. Нормата е качествено-количествен показател, третиращ замърсителите. Използват се следните норми:

елно допустима концентрация, която все още не влияе на здравето на

Максимално еднократна концентрация, която е най-високото съдържание на
редни вещества в интервал от 30 min.

Средноденоношна пределно допустима концентрация, която се получава като
средноаритметична стойност на концентрациите през фиксирани моменти от дено-
нощието.

Средногодишна концентрация е средната аритметична от средноденоношните
концентрации, регистрирани в продължение на 1 година.

Замърсяват се въздухът, водите и почвата, а в по-малка степен и живите орга-
низми.

Замърсители на **въздуха** са CO_2 , SO_2 , азотни оксиди, NH_3 , аерозолите на ме-
тални оксиди, прах, пепел, сажди, радиоактивни газове, и др.



През последните 100 години съдържанието на SO_2 е увеличено 15 пъти, на CO_2 – 30 пъти, на Pb – 20 пъти. Ежегодно се изхвърлят 1 млрд t аерозоли и сажди.

Източниците на замърсяване са металургичните и химични производства, ТЕЦ-
ове, транспорт и др. У нас най-замърсени са районите около Кремиковци, Кърджа-
ли, Златица-Пирдоп, Девня, Враца, Бургас, Русе и др. Въздушните течения са причи-
на за транспортирането на замърсяванията на по-големи разстояния. Отделеният
при производството на цветни метали CO_2 оказва отрицателно въздействие и върху
живите организми, като предизвиква заболявания на дихателните пътища. В стра-
ната се наблюдава известна тенденция към намаляване съдържанието на SO_2 в
атмосферния въздух, защото са спрени редица производства.

Замърсяването на **водите** е високо, поради изпускане на непречистени отпадни
води от населените места и животновъдни ферми, на промишлени води от различни
химични и металургични производства.



У нас дневно се изхвърлят 5,1 млн m^3 замърсени води. Само около 37% от тях
са пречистени в съответствие с държавните норми. В последно време се наблюда-
ва намаляване на замърсителите на природните води.

Степента на замърсяване на водата се характеризира с понятието *качество на водата*, което се определя от физични, химични, биологични и бактериологични по-
казатели. Въз основа на качеството водите се обособяват в три категории: за пи-
тейно водоснабдяване, за промишлено водоснабдяване и за напояване.

Най-честите замърсители на водите са хлориди, нитрати, нитрити, фосфати, сул-
фати, миешки препарати и др. поради прекомерната употреба на изкуствени торове,
което създава и риск за здравето на човека.

Почвата се замърсява при поливане с отпадни води от производството и бита,
наторяване с изкуствени торове, изхвърляне на битови и промишлени отпадъци и
др. В почвата се натрупват минерални торове, пестициди, тежки метали и др., които
променят химичния ѝ състав. Като основа за сравняване на съдържанието на еле-

менти с естествен произход в почвите и съдържанието на замърсители е въведено понятието **фон**.

В табл. 11.22. са дадени пределно допустимите средногодишни, средноденонощни и максимална еднократна концентрация на някои замърсители, според държавния стандарт в Република България.

Контролът върху качеството на въздуха, водата, почвата се осъществява чрез нормативна база, която включва различни документи: наредби, определящи имисионните норми на вредните вещества; норми за допустимите емисии на вредни вещества, замърсяващи атмосферата, хидросферата и литосферата.

Основна цел на всяка производствена технология е да не допуска замърсяване на околната среда, което може да се постигне чрез:

- използване на съоръжения за пречистване на отпадните продукти от тези технологии;
- поддържане на производствените инсталации;
- разработване на безотпадни и малкоотпадни технологии за по-пълно оползотворяване на органични и отпадъчни продукти;
- повишаване на екологичната култура на населението.

В промишлените предприятия се прилагат различни методи и се използват различни съоръжения за пречистване на отпадъчните продукти. Изборът на методи и съоръжения е в зависимост от вида и концентрацията на замърсителите, температурата, нормите за емисии и др.

За предпазване на **атмосферния въздух** от замърсители газовите потоци от производствата се освобождават от:

- *прахообразни замърсители* чрез прилагане на механични методи, осъществени в сухи или мокри **прахоуловители**;
- *газообразни замърсители*. Това са главно химични съединения – **SO₂**, **CO₂**, **H₂S**, азотни оксиди и др. За тяхното отстраняване се използват химични и физико-химични методи (абсорбция, химисорбция, адсорбция).



Например освобождаване от **SO₂** става чрез абсорбиране с варно мляко или адсорбиране от активен въглен. Азотните оксиди се разлагат до **N₂** в присъствие на катализатори.

Пречистването на отпадните води е в зависимост от това дали замърсителите са механични примеси или са под формата на обикновени разтвори, суспензии или емулсии.

Прилагат се:

- механични методи, при които отстраняването на замърсителите става чрез решетки, мрежи, утайители и филтри;
- физикохимични методи. Използват се йоннообменни смоли, коагулация и др.;
- химични методи – с помощта на различни реактиви замърсителите се превръщат в утайки. Когато водите са замърсени с киселини или основи, се прилага процесът неутрализация.

Табл. 11.22. ПРЕДЕЛНО ДОПУСТИМИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗА НЯКОИ ВРЕДНИ ВЕЩЕСТВА

Замърсяващи вещества	Концентрация, mg/m^3		
	средно годишна	средно- денонощна	максимално еднократна
Азотен диоксид	0,05	0,10	0,20
Амоняк	0,05	0,10	0,20
Амониев нитрат		0,30	
Арсен		0,003	
Живак		0,0003	
Манган и съединенията му		0,01	
Мед		0,01	
Никел		0,001	
Олово и съединенията му	0,001	0,001	
Сажди		0,05	0,15
Сярна киселина		0,1	0,3
Серен диоксид	0,05	0,15	0,50
Сероводород	0,008	0,008	0,008
Солна киселина		0,2	0,3
Хлор		0,03	0,1
Цинк		0,05	
Въглероден оксид		10,0	60,0

Пречистването на водите се осъществява в пречиствателни станции чрез комбиниране на изброените методи. Пречистените води се връщат отново в производството и така се постига затворен цикъл на водопотребление, което осигурява икономия на използваната вода.

Не по-малък проблем е възстановяването на почвите и отстраняване на замърсителите. Това е труден и бавен процес и се осъществява по естествен път.

Замърсители на околната среда са и преработените отпадъци. Обикновено в утайките от пречистването се намират определени количества суровини, които могат да се оползотворят чрез връщането им в технологичния цикъл или за получаване на друг вид химични вещества (напр. използването на полиметалните руди за получаване на редки метали).

Комплексната преработка на суровините, което е основен принцип при създаване на безотпадни или малкоотпадни технологии, е решение за опазване на околната среда от замърсители и отпадъчни продукти (напр. чрез обединяване на металургични с химични производства, на неорганични производства с производства на строителни материали и др.).

Основен фактор за замърсяване на околната среда е недостатъчната екологична култура на населението, както и неспазването на технологичния режим, и недоброто състояние на производствените инсталации.

Доброто познаване и прилагане на законите на химията и химичната технология е в състояние да осигури осъществяването на екологосъобразни производства, които гарантират високо качество на човешкия живот. Това зависи от образованието и екологичната култура на населението.

НАЙ-ВАЖНОТО ЗА ХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Химичните и металургични производства не трябва да замърсяват околната среда. Това се постига чрез комплексно използване на суровините, разработване и внедряване на безотпадни и малкоотпадни технологии, съобразяване със законите и нормативните документи.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

замърсители, пределно допустими концентрации, източници на замърсяване, максимално еднократна концентрация, емисии, среднонощна концентрация, имисии, фон на почвите, качество на водата

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Кои отрасли на промишлеността са най-големите замърсители на въздуха?
2. Има ли в близост пречиствателна станция за отпадъчни води? Разгледайте я!
3. Дайте предложения за пречистване на отпадъчен газ, съдържащ SO_2 !

ПРАКТИКУМ ВЪРХУ ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ОСНОВНИ КЛАСОВЕ НЕОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

ХИМИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ И ТЕХНИТЕ СВОЙСТВА

Практическо занятие

Изследване на неизучен химичен елемент

Разработете индивидуален или групов проект за пълна характеристика на неизучен химичен елемент и съединенията му въз основа на следните примерни показатели.

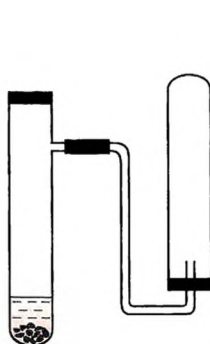
№	Показатели за характеристика	Забележки
01.	<i>Основни показатели</i>	
1.1.	Място в периодичната система	Z, група, период, съседни елементи
1.2.	Електронна конфигурация	Предположения въз основа на електронния строеж за химичните свойства на елементите
1.3.	Валентност или степен на окисление	
1.4.	Предполагам химичен характер и активност на елемента. Характерни реакции	
1.5.	Възможни химични съединения на елемента – състав, химичен строеж и химичен характер	Демонстрация на опити и образци
02.	<i>Допълнителни показатели</i>	
2.1.	Произход на наименованието на химичния елемент	Обзор на учебна, научнопопулярна и енциклопедична литература. Ползване на етимологични и други справочници.
2.2.	Сведения за откриването му	
2.3.	Разпространение на химичния елемент под формата на прости вещества и на химични съединения	Разработване на схеми, таблици и други нагледни материали.
2.4.	Значение и употреба	
2.5.	Получаване на прости вещества и съединения на елемента	

Експериментални задачи върху метали и неметали

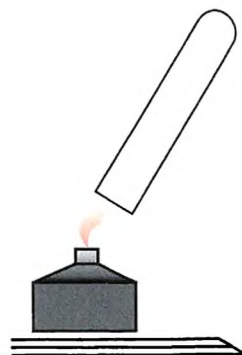
Необходими пособия, материали и химикали: статив с щипка и муфа, епруветка със страничен отвор и обикновена епруветка, запушалка, газоотводна тръбичка, каучукова свързка, права стъклена тръбичка, спиртна лампа, вана, часовникови стъкла, пипетка, чашка, микрошпатулка, лъжичка, памук, треска, кибрит, хартийка неутрален лакмус, цинк на зърна, KMnO_4 , 2М HCl (H_2SO_4), CuO , к. HCl , р-р на NaBr , р-р на NaI .

Задача 1. Получете и съберете водород.

Опит 1. В епруветка със страничен отвор поставете зърно цинк и залейте с 10–15 капки 2М р-р на HCl или H_2SO_4 . Затворете епруветката със запушалка и я свържете с тройно извита газоотводна тръбичка с изтеглен край. Върху тръбичката поставете празна епруветка (фиг. 1), която след малко насочете към пламъка на спиртна лампа (фиг. 2). Появяването на характерен тъп звук или пукот означава, че събраният водород не е чист. Повторете няколко пъти тази операция и когато се убедите в чистотата на водорода (няма пукот), го запалете накрая на тръбичката. Над пламъчето поднесете епруветка с малко вода.



Фиг. 1. Получаване на водород

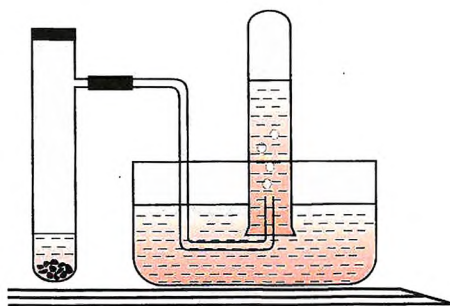


Фиг. 2. Проверяване чистотата на водорода

Какво се образува отвън на дъното на епруветката?

Изразете с уравнения реакциите на получаване на водород и на доказването му.

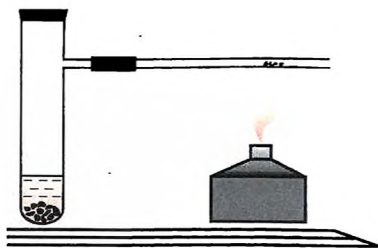
Опит 2. Потопете края на газоотводната тръбичка във вана с вода и съберете водорода чрез изместване на вода (фиг. 3).



Фиг. 3. Получаване и събиране на водород

Задача 2. Докажете редуccionните свойства на водорода.

Опит 1. След като проверите чистотата на получения водород, заменете газоотводната тръбичка с права тръбичка, в която предварително е поставен меден оксид. Загрявайте оксида (фиг. 4).



Фиг. 4. Редукция на меден оксид с водород



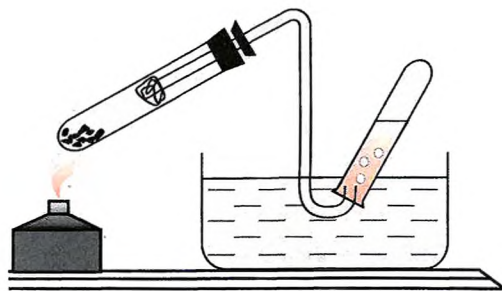
Какво наблюдавате? Изразете с химично уравнение редукцията на CuO с H_2 .



Изразете с химично уравнение редукцията на Fe_2O_3 с H_2 . Как може да се докаже, че при редукцията се получава желязо?

Задача 3. Получете и съберете кислород.

Опит 1. Поставете в епруветката 1–2 лъжички KMnO_4 , а в устието ѝ – неплътен тампон от памук и газоотводна тръбичка (фиг. 5).



Фиг. 5. Апаратура за получаване на газове, неразтворими във вода



Защо е необходимо поставянето на тампон от памук в епруветката?

Нагривайте внимателно в посока от отвора към дъното на епруветката. Съберете отделения кислород чрез изместване на вода. Изразете с химично уравнение получаването на O_2 от KMnO_4 .

Задача 4. Докажете, че кислородът поддържа горенето.

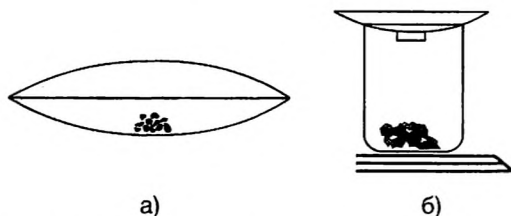
Опит 1. Извадете епруветката от ваната, обърнете я с отвора нагоре и поднесете към него тлееща треска.



Какво наблюдавате? Коя е причината за наблюдаваното явление?

Задача 5. Получете хлор.

Опит 1. В часовниковото стъкло (фиг. 6а) или ниска чашка (фиг. 6б) поставете на върха на микрошпатулката KMnO_4 и го залейте с 4–5 капки к. HCl . Веднага поставете второ часовниково стъкло, във вътрешната страна на което са залепени лакмусова хартийка и хартийки, напоени с NaBr и NaI . Така се затваря газовата камера. Опитът се извършва в камина.



Фиг. 6. Получаване на хлор



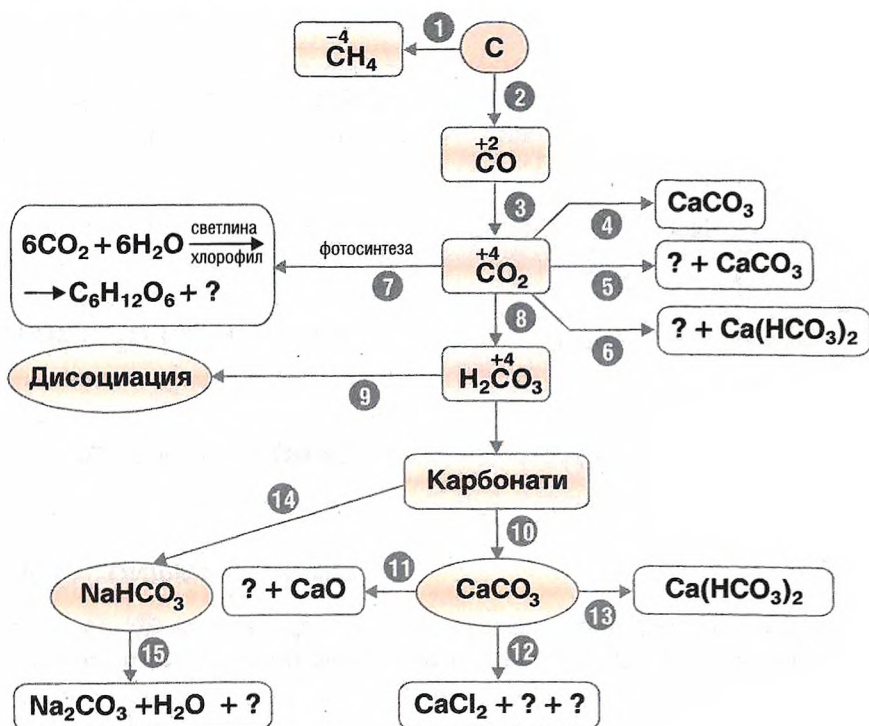
Какво наблюдавате? Опишете: цвят и миризма на хлора; промени в цвета на неутралния лакмус и на хартийките, напоени с NaBr и NaI . Изразете с химични уравнения реакциите за получаване на хлор и за промените в индикаторните хартийки.

Запомнете: 1. Замярсените от KMnO_4 съдове се почистват с разтвор на оксалова киселина $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

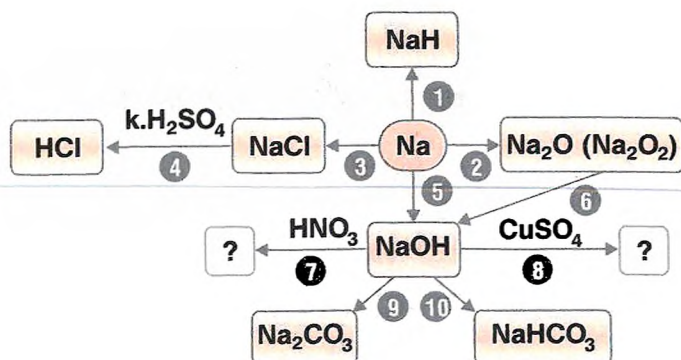
2. Обезвреждането на хлора се

Задача 5. Веществото **A** е метал. Неговите пари оцветяват пламъка в жълто. При взаимодействие на този метал с киселина **B** се получава солта **B**, която при контакт с бистра варна вода дава бяла утайка. Разтворът на **B** при взаимодействие с AgNO_3 не образува черна утайка, а при взаимодействието му със солна киселина се отделя газ. Кои са веществата **A**, **B** и **B**? Кои от протичащите процеси са окислително-редукционни?

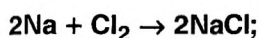
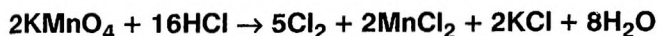
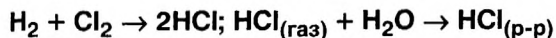
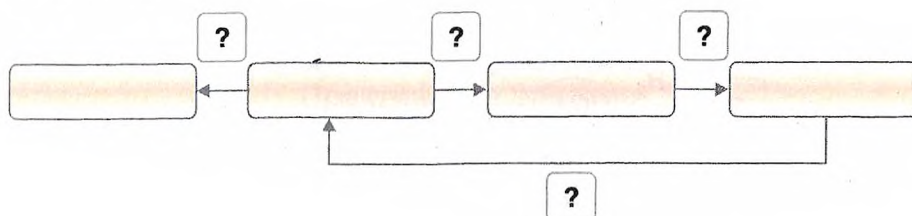
Задача 6. Като използвате схемата „Въглерод и съединенията му“, напишете уравненията на реакциите (1–15).



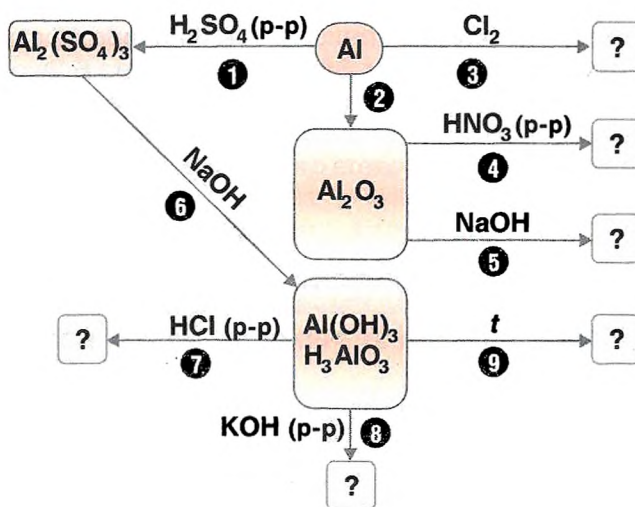
Задача 7. Като използвате схемата „Натрий и съединенията му“, напишете уравненията на реакциите (1–10).



Задача 8. Като имате предвид следните химични уравнения, попълнете празните места в схемата:

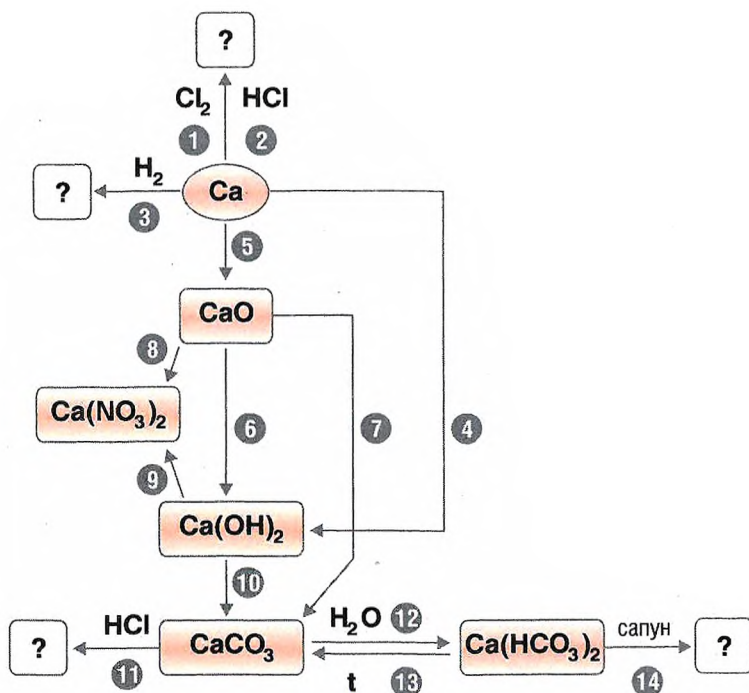


Задача 9. Като използвате схемата „Алуминий и съединенията му“, напишете уравнения на реакциите (1–9).



Задача 10. Съставете уравнения на реакции, при които от прости вещества се образуват сложни, формулите на които са: Li_2S , ZnS , H_2S , SO_2 , CS_2 и SF_2 . Какви свойства (окислителни или редуционни) проявява сярата в тези реакции?

Задача 11. Като използвате схемата „Калций и съединенията му“, напишете уравненията на реакциите (1–14).



Задача 12. Металът **A**, който се намира в трети период не взаимодейства с к. HNO_3 и с к. H_2SO_4 , а с разредена H_2SO_4 образува солта **Б**. Ако през воден разтвор на солта **Б** се пропусне H_2S , получава се бяла утайка от веществото **В**. Кой е металът? Къде е мястото му в периодичната система? Какъв е неговият химичен характер? Кои са веществата **A**, **Б** и **В**? Изразете с химични уравнения съответните реакции.

Практическо занятие

Изчислителни задачи върху метали и неметали

Съдържанието на сребро в сребърно-медните сплави се изразява с т. нар. „проба“. Тя показва колко тегловни части сребро се съдържат в 1000 части сплав.

Задача 1. Какво е % съдържание от сребро и от мед в сплав с проба 875?

Отг.: 87,5% Ag и 12,5% Cu

Съдържанието на злато в сплавите му се изразява с т. нар. „карати“. Чистото злато е 24 карата. Каратите показват колко двадесет и четвърти от сплавта е злато.

Задача 2. Колко злато (в %) съдържа сплав 8 карата, сплав 12 карата и сплав 3 карата?

Отг.: 33% Au; 50% Au; 12,5% Au.

ОСНОВНИ КЛАСОВЕ НЕОРГАНИЧНИ ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Практическо занятие

Получаване и опитно изследване на газообразни хидриди

Необходими пособия, материали и химикали: спиртна лампа, епруветки обикновени и със страничен отвор, запушалки, газоотводни тръбички, стъклени пръчки, микрошпатули, гутатори, чаша, фунийка, лакмусови и фенолфталеинови хартийки, прахообразна вар (Ca(OH)_2 и CaO), сяра на прах, парафин (от свещ), FeS , NaCl , NH_4Cl , CaC_2 , разтвори на HCl , H_2SO_4 , $\text{Pb(NO}_3)_2$, CuSO_4 , ZnCl_2 , CaCl_2 , AgNO_3 , KMnO_4 , бромна вода, к. H_2SO_4 , к. HCl , концентрирани разтвори на NH_3 и NaOH .

Задача 1. Припомнете си основните методи за получаване на газообразни хидриди. Дайте пример за получаване на CH_4 в природата и в лабораторията от Al_4C_3 и H_2O . Изразете реакцията с химично уравнение.

Задача 2. Получете H_2S и изследвайте свойствата му (*Внимание* – H_2S е отровен!).

Опит 1. Епруветка със смес от равни тегловни части сяра и парафин нагрейте на пламъка на спиртна лампа, като на отвора ѝ следете за отделяне на H_2S по миризмата му, с хартийка, напоена с разтвор на оловен ацетат или виолетова лакмусова хартийка.

Опит 2. В епруветка със страничен отвор и Г-образна газоотводна тръбичка поставете късче FeS и залейте с 1 ml р-р HCl или H_2SO_4 . Отворът на епруветката затворете плътно със запушалка, а краят на газоотводната тръбичка поднесете последователно над разтвори на различни соли ($\text{Pb(NO}_3)_2$, CuSO_4 , CdCl_2 и др.), поставени в отделни епруветки. Накрая потопете тръбичката в епруветка с малко вода, за да се разтвори напълно отделеният H_2S . Изразете протичащите реакции с уравнения.

Опит 3. Към получената от опит 2 сероводородна вода прибавете различни

окислителни (бромна вода или KMnO_4). Обяснете защо се получава мътилка от сяра и изразете окислително-редукционните реакции с уравнения.

Задача 3. Получете HCl и изследвайте свойствата му.

Опит 1. В епруветка със странична тръбичка поставете 2–3 микрошпатулки NaCl , към които добавете 1–2 ml к. H_2SO_4 . Разклатете сместа и слабо я нагрейте, а отделеният HCl съберете в епруветка с отвора нагоре за следващи изпитания. Изразете с уравнение протичащата реакция.

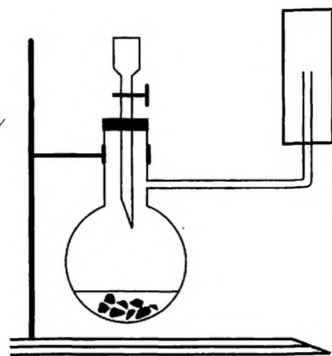
Опит 2. Събраения HCl изследвайте с влажна синя лакмусова хартийка. Поднесете към отвора на епруветката стъклена пръчка, предварително потопена в конц. разтвор на NH_3 . Образува се бял дим от NH_4Cl . Изразете реакцията с химично уравнение.

Задача 4. Получете NH_3 и изследвайте свойствата му.

Опит 1. В часовниково стъкло или върху стъклена плочка смесете равни части NH_4Cl или NH_4NO_3 и прахообразна гасена вар Ca(OH)_2 . Веднага ще усетите миризма на амоняк. Реагиращата смес покрийте със стъклена фуния или друго часовниково стъкло, на вътрешните стени на които са закрепени влажна

червена лакмусова и фенолфталеинова хартийки. През опашката на фунийката можете да капнете 1–2 капки к. HCl , за да се докаже образуването на NH_4Cl . Изразете реакциите с уравнение.

Опит 2. По-големи количества NH_3 можете да получите в епруветка или колба със странична тръбичка, заредени с амониева сол, върху която се капе разтвор на NaOH (фиг. 1).



Фиг. 1. Апаратура за получаване на амоняк

Практическо занятие

Получаване и опитно изследване на оксиди и хидроксиди

Необходими пособия, материали и химикали: епруветки, вана, спиртна лампа, пинцета, часовниково стъкло, бехерова чаша, лъжичка с дълга дръжка, микрошпатулка, цилиндър, покривно стъкло, индикаторни хартийки, памук, метална плас-тина, мрамор, KMnO_4 , сяра, Mg лента (стружки), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, разтвори на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaOH , NH_4OH , H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (бистра варна вода).

Задача 1. Получете MgO чрез пряка синтеза и установете химичния му характер.

Опит. Късче Mg лента или стружки внесете с пинцета в пламъка на спиртна лампа, а след приключване на реакцията пренесете белия остатък в часовниково стъкло или чаша. Прибавете малко вода и установете с индикатор химичния характер на получения хидроксид. Изразете с уравнения извършените реакции.

Задача 2. Получете SO_2 чрез пряка синтеза и установете химичния му характер.

Опит. В лъжичка с дълга дръжка поставете малко късче (прах) сяра и я внесете в пламъка на спиртна лампа до запалването ѝ със синкав пламък. Веднага прехвърлете лъжичката с горящата сяра

в цилиндър с кислород и след 10–15 s я загасете в чаша с вода. Затворете цилиндъра и внесете влажна лакмусова хартийка, а след това налейте малко вода и разклатете цилиндъра. Запазете разтвора и изразете реакциите с уравнения.

Задача 3. Получете CaO чрез термично разлагане на CaCO_3 и установете химичния му характер.

Опит. С пинцета (щипка) вземете малко късче мрамор (от мозайка) и го внесете в пламъка на спиртна лампа, така че да се нажежат до зачервяване някои от неговите връхчета или ръбчета. Пуснете късчето в чаша с малко вода и фенолфталеинова хартийка, която леко почервява при разклащане на чашата. Обяснете защо и изразете с уравнения извършените реакции.

Задача 4. Извършете *термично разлагане* на един от следните нитрати: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

Опит. В суха епруветка поставете 1/2 микрошпатула от солта и нагрейте в пламъка на спиртна лампа. След приключване на реакцията затворете епруветката или я поставете в камина. Кои оксиди се получават при тази реакция? Изразете я с уравнение.

Задача 5. Получете CuO , Fe_2O_3 или ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Опит. Към 1–2 ml разтвор на медна, желязна или цинкова сол прибавяйте на капки разтвор на NaOH или NH_4OH при непрекъснато разклащане на епруветката. Част от получената синя, кафява или

бяла утайка пренесете върху метална пластинка, която нагрейте силно. Изразете извършените реакции с уравнения.

Задача 6. Установете амфотерния характер на получения при предходния опит неразтворим хидроксид.

Опит. Разпределете останалото количество хидроксид в две епруветки и в тях прибавете съответно по 1 ml разтвор на NaOH и на H_2SO_4 . Изразете с уравнения наблюдаваните промени.

Задача 7. Извършете неутрализация на получената H_2SO_3 при задача 2.

Опит. Към разтвора на SO_2 прибавете разтвор на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – бистра варна вода. Изразете наблюдаваните промени с уравнения, като имате предвид, че SO_2 винаги е примесен с SO_3 .

Практическо занятие

Получаване и опитно изследване на соли

Необходими пособия, материали и химикали: хапан с пестик, микрошпатулка, часовниково стъкло, пипета, стъклена пръчка, чаша, спиртна лампа, епруветки, предметно стъкло, микроскоп (лупа), метална пластинка, фаянсова плочка, йод на кристали, метални прахове (Zn , Al , Mg , Fe), прах от метални оксиди (CuO , ZnO , MgO), разтвори на Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaOH , FeCl_3 , KSCN , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , натрий, FeS , CaCO_3 , NaHCO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Задача 1. Получете една от следните безкислородни соли:

1) ZnI_2 или AlI_3 ; 2) ZnS или Al_2S_3 .

Опит 1. Стрийте кристалчетата йод. Смесете по една микрошпатулка прахообразен йод и цинк (алуминий) върху часовниково стъкло или стъклена плочка. Прибавете 1–2 капки вода, разбъркайте добре сместа и бързо я похлупете с чаша. Изчакайте започването на екзотермична реакция. Изразете с уравнения съответните реакции. Опитите се извършват в камина.

Опит 2. Върху метална пластинка поставете в отношение 1:2 сяра и цинк на прах, отмерени и размесени с микрошпатулка. Нажежете обратния ѝ край и с него докоснете купчинката от сместа, като бързо се отдалечите. Започналата буйна реакция изразете с уравнение. По аналогичен начин се извършва и опитът с алуминиев прах и сяра. И в двата случая металната пластинка се поставя върху фаянсови плочки, ако плотът на масата не е покрит с тях (опасност от изгаряне на пластмасово покритие). Пре-

поръчва се опитът да се провежда в камина.

Задача 2. Получете соли по различни начини от съответни оксиди, хидроксиди и соли.

Onum 1. Получаване на соли от оксиди

В епруветка с 1/2 микрошпатулка метален оксид (меден, цинков, магнезиев и др.) прибавете 1–2 ml р. H_2SO_4 . След като разклатите и слабо нагреете епруветката, ще наблюдавате разтваряне на оксидите. Обяснете защо. Върху предметно стъкло изпарете бавно 1–2 капки от разтвора. Получените кристалохидрати наблюдавайте под микроскоп или с лупа.

Onum 2. Получаване на соли от неразтворими хидроксиди

В епруветка с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ прибавете на порции р. HCl или р. H_2SO_4 . Обяснете наблюдаваните промени и ги изразете с уравнения. Получете и наблюдавайте по описания вече начин съответните кристалохидрати.

Onum 3. Получаване на соли от други соли

В епруветка с по 1–2 ml от разтвори на различни соли прибавете на порции разтвори на други соли, подбрани така, че да протекат изразените необратими реакции:



Довършете уравненията. Според възможностите използвайте и други разтвори.

Задача 3. Получете соли от киселини.

Onum 1. Взаимодействие на киселини с метали

В епруветка с 1–2 ml к. HCl пуснете подсушено късче **Na** (с големина на лещено зърно). Наблюдавайте образуването на бели кристали от **NaCl**, падащи към

дъното, и отделянето на газови мехурчета, излитащи от разтвора. Докажете кой е газът и изразете реакцията с уравнение. Обяснете защо **NaCl** пада като утайка, макар да е разтворим във вода. По аналогичен начин получите соли от 2M HCl или 2M H_2SO_4 и метален прах (**Mg**, **Zn**, **Fe**) или стружки, докажете солите и изразете реакциите с електронно-ионни уравнения.

Onum 2. Взаимодействие на киселини със соли на по-слаби киселини (H_2S , H_2CO_3 и др.). Към разтвори на HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и др. киселини действайте със соли в твърдо или разтворено състояние (CaCO_3 , NaHCO_3 , **FeS** и др.). Изразете протичащите реакции с уравнения.

Задача 4. Определете качествения състав на синия или зеления камък ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Onum 1. Поставете по 1 микрошпатулка от всяка сол в две сухи епруветки, които нагрейте последователно в пламъка на спиртна лампа. Направете заключение от наблюдаваното.

Onum 2. Разтворете малко кристалче от син или зелен камък в 10–15 капки вода. Поставете по 2–3 капки от получения разтвор в две часовникови стъкла. Като използвате реактивите р-р на **NaOH** и р-р на **BaCl}_2**, докажете катионния и анионния състав на двете соли. Получените неразтворими хидроксиди са различно оцветени.

Задача 5. Получете комплексната сол $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ при доказване на Fe^{3+} .

Onum. В епруветка с 1 ml разтвор на **FeCl}_3** прибавете 2–3 капки разтвор на **KSCN**. Образуваното червено оцветяване се дължи на комплексната сол. Тази цветна качествена реакция е чувствителна и се използва за доказване на малки количества Fe^{3+} .

Изследване процеса на кристализация на соли

Необходими пособия, материали и химикали: микроскоп (лупа), лабораторни везни, спиртна лампа, термометър, бехерови чаши, фунийка, стъклени пръчки, гутатори, памук (филтърна хартия), KHSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4NO_3 и други по възможност цветни соли.

Задача 1. Получете двойни соли и ги наблюдавайте под микроскоп.

Onum. На предметно стъкло капнете разтвор на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и поставете малко кристалче от KHSO_4 . Изчакайте или съвсем слабо нагрейте стъклото (високо над пламъка на спиртната лампа). Започва образуване на добре оформени кристали от обикновена стипца $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. По аналогичен начин получите амониева стипца $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и други двойни соли. Наблюдавайте кристалите под микроскоп.

Задача 2. Извършете кристализация на 2М разтвори на различни соли и ги наблюдавайте под микроскоп.

Onum 1. С дестилирана вода пригответе 2М разтвори на различни соли. Концентрацията им отговаря на около 10 g сол в 100 ml разтвор, но е различна в зависимост от моларната маса на съответната сол.

Onum 2. Върху добре почистено и подсушено предметно стъкло поставете капка от разтвора. Кристализацията на солта започва след малко и се наблюдава под микроскоп или с лупа.

Задача 3. Получете монокристали от разтвори на различни соли.

Onum 1. Като използвате данните от табл. 6, дадена в приложението, и дестилирана вода, пригответе наситени разтвори (по 100 ml) с подходяща за дадена сол концентрация. Работете при температури от 30 до 50 °C. Филтрувайте наси-

тените горещи разтвори, охладете ги бавно до стайна температура в големи чаши (200–400 ml) с малък кристален зародиш в средата, който нараства до монокристал за 3 до 7 дни.

Задача 4. Получете кристални друзи от някои соли.

Onum 1. Получените монокристали пренесете в друга чаша с преситен при съответно подбраната температура разтвор. Отново изчакайте от 3 до 7 дни и повторете операцията с постоянно увеличаващи се количества преситен разтвор (200, 300 ml). Добре е преди пренасяне на зародишите, които се поставят на малки разстояния, за да се слепят при по-нататъшната кристализация, дъното и стените на чашите да се покрият с памук. Обяснете защо.

Onum 2. Съхранете получените кристални друзи, като ги промиете, изсушите и намажете с безцветен лак, който ги предпазва от изветряне (дехидратиране) и хидратиране.

Практическо занятие

Изучаване и разпознаване на минерали, руди и други полезни изкопаеми

Необходими пособия, материали и химикали: епруветки, порцеланова плоча, спиртна лампа, микрошпатулка, нож (пила), късче стъкло, каменни въглища (антрацитни, кафяви, черни, лигнитни), късчета мрамор, млечен кварц, оцет, NaNO_3 , KNO_3 , KCl , р-р BaCl_2 , р-р AgNO_3 , р. HCl .

Задача 1. Прочетете кои полезни изкопаеми се срещат в родния ви край. В България, в Европа и в света се срещат и други полезни изкопаеми. Разпространението им е отразено в географски кар-

ти със специални символични означения, а не с химични формули. Разпределете познатите ви полезни изкопаеми според вида им в следната таблица:

Видове полезни изкопаеми				
1. Скали	2. Минерали	3. Руди	4. Горива	5. Инертни материали
1.1. Гранит	2.1. Кварц	3.1. Сфалерит	4.1. Въглища	5.1. Пясък
1.2.	2.2.	3.2.	4.2.	5.2.
1.3.	2.3.	3.3.	4.3.	5.3.
1.4.	2.4.	3.4.	4.4.	5.4.
1.5.	2.5.	3.5.	4.5.	5.5.
1.6.	2.6.	3.6.	4.6.	5.6.

Задача 2. За обогатяване на училищната сбирка от полезни изкопаеми предоставяйте събраните образци при експедиции, пътувания и срещи с миньори, геолози и други специалисти.

Задача 3. За да се запознаете с богатите колекции от скали, минерали, руди и други полезни изкопаеми, при възможност, посетете природонаучен музей или сбирка, музея „Земята и хората“ в София и др. Много от полезните изкопаеми са твърди кристални вещества. Тяхната твърдост условно се оценява чрез десетична скала, предложена от Моос.

Минерали	Относителна твърдост	Действителна твърдост спрямо талка
Талк	1	1
Гипс	2	1,4
Калцит	3	10
Флуорит	4	27
Апатит	5	44
Ортоклаз	6	500
Кварц	7	1500
Топаз	8	5500
Корунд	9	36 000
Диамант	10	5 000 000

Таблица на Моос за относителната твърдост

Забележка. Съпоставянето на цифрите показва, че скалата за относителна твърдост на минералите всъщност е много ограничена. Например калцитът е 3 пъти по-твърд от талка, а действителната му твърдост е 10, за ортоклаза разликата е много по-голяма, а за диаманта е от порядъка на 5 милиона пъти спрямо талка.

Задача 4. Определете относителната твърдост на природните материали от училищната сбирка към кабинета по химия и биология, като драснете с тях някои от еталоните на Моос. Освен тях можете да използвате обикновен нож, който драска минерали с твърдост под 5, или пила, която драска минерали с твърдост под 7. Твърдост по оставена драскотина може да се определи и с късче стъкло, което драска минерали с относителна твърдост от 1 до 4, а то се драска от минерали с твърдост от 6 до 10. Този метод за определяне на твърдостта на природни и други материали е много прост, но е доста неточен и се използва само за ориентировъчно изследване.

Задача 5. Определете вида на каменните въглища, като драскате с образци от тях върху обратната, неглазирана страна на фаянсова плочка. Следите, които остават, са добре различими, докато по цвят и други външни белези, си приличат. Антрацитните и черните въглища оставят черна следа, кафявите – кафява, а лигнитните – сива.

Освен по физични свойства полезните изкопаеми се различават и по химични свойства, а това позволява те да бъдат разпознати чрез прости качествени реакции, даже при полеви или домашни условия.

Задача 6. По външен вид мраморът и млечният кварц се приличат. Как, освен по разликата в твърдостта им, можете да ги разпознаете, ако разполагате само с

един реактив, използван като подправка в домакинството? Какви други варовикови и кварцови вариации познавате?

Задача 7. Как без реактиви можете да разпознаете чилска селитра (NaNO_3) от индийска селитра (KNO_3), като имате предвид разликата в катионния им състав?

Задача 8. Докажете опитно, че дадената проба е от минерала силвин (KCl) като имате предвид неговия химичен състав.

Задача 9. Как ще разпознаете магнезиевите минерали магнезит (MgCO_3) и кизерит (MgSO_4), като имате предвид разликата в анионния им състав? Опитайте се да пригответе разтвори и действайте върху тях със съответни реактиви.

Тема 12. ОСНОВИ НА КАЧЕСТВЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

12.1. ЦЕЛИ, ЗАДАЧИ И МЕТОДИ НА КАЧЕСТВЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

На всички етапи от развитието на науката и производствената дейност на човека се отделя голямо внимание на въпроса за изследване състава на веществата. Те се характеризират с **качествен и количествен състав** и истинското разбиране на всяко природно явление и вникването в неговата същност са немислими без да се познават свързаните с него качествени и количествени промени.

Най-широкото определение на понятието вещество е: форма на съществуване на материята. Телата, които ни заобикалят, са изградени от различни вещества. Когато се изследва качествения и количествения им състав, телата най-общо могат да бъдат означени като **обекти на анализ**. От целия обект се взема малка част, която се означава като **проба за анализ**. Тя трябва да отговаря на определени изисквания, които са разгледани по-късно – при практическите занятия.

При изследване на качествения и количествен състав на веществата се провежда точно определена дейност, която се означава като **качествен и количествен анализ**. Теорията и практическото им приложение се разглеждат от **аналитичната химия**.

Най-важната задача при провеждане на качествен анализ **е да се установи атомите на кои химични елементи присъстват в анализираната проба и съответно в анализирания обект**. Резултатът от качествения анализ се представя с химичните символи на откритите при анализа елементи.



Например при изследване на качествения състав на почва в нея могат да бъдат открити химичните елементи **C, H, O, N, S, Si, Fe, Na, Mg, K** и др.

В някои случаи от качествения анализ може да се изисква да установи **пог формата на какви йони, функционални групи или химични съединения** са свързани атомите на химичните елементи.



Би представлявало интерес например да се установи дали в почвата някои от посочените химични елементи не са свързани като **-COOH; -OH; -SH; -CH₃; -NH₂; CO₃²⁻; SiO₃²⁻; CaCO₃; MgSO₄** и т. н.

Качественият състав на редица обекти като въздух, почва, природни води, скали, минерали и други е много подробно описан в справочници, което е резултат от многогодишни изследвания.

Задачата на количествения анализ е да се **установят количествата на идентифицираните при качествения анализ химични елементи, функционални групи или съединения** в претеглена проба за анализ.



Например съдържанието на азота в почва, установено чрез количествен анализ, може да се представи като 0,001 g/g почва или като 0,1%.

Когато в резултат от количествения анализ се установи съдържание на елементите, по-голямо от 1%, те се означават като **главни компоненти**, а когато съдържанието им е по-малко от 1% – като **второстепенни компоненти**.

В зависимост от големината на пробата за анализ се разграничават: **макроанализ** (проба от 1 до 10 g или разтвор от 10 до 100 ml), **полумикроанализ** (0,05–0,5 g или 1–10 ml) и **микроанализ** (проба, по-малка от 0,05 g или разтвор с обем по-малък от 1 ml).

Методите, които се използват в качествения и количествения анализ, се групират в 3 големи групи – **химични, физикохимични и физични методи**. Те се основават на разнообразни химични и физични свойства на веществата.

При химичните методи се провеждат химични реакции, свързани с изменението на характерни свойства, ефектът от които се наблюдава визуално.

При физикохимичните методи се наблюдават свойствата, които се определят главно от валентните електрони, като например оптични свойства (излъчване или поглъщане на светлина), електрохимични свойства (възникване на електроден потенциал, сила на тока, напрежение, съпротивление) и др.

Физичните методи се основават на някои характерни свойства на ядрата на атомите на химичните елементи (магнитни свойства, радиоактивност) или на свойства, които се определят от електроните, разположени в по-вътрешните слоеве на електронната обвивка на атома (напр. излъчване на рентгенови лъчи).

Физикохимичните и физичните методи за анализ в практиката се наричат още **инструментални методи за анализ**, тъй като с помощта на **аналитични прибори и апарати** се регистрират и измерват определени физични свойства.

12.2. ХИМИЧНИ МЕТОДИ ЗА КАЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

При химичните методи за качествен анализ химичните елементи или характерни групировки от техните атоми (например йони) се откриват като се превръщат с помощта на друго вещество или посредством определено въздействие в съединение с характерни, предварително известни и добре познати свойства. Химичното въздействие с второто вещество се нарича **аналитична реакция**, а веществото, с помощта на което тя се провежда – **аналитичен реактив** или само **реактив**. Най-характерните аналитични реакции в качествения анализ са **цветни***, **утаечни***, **микрокристалоскопски** и **реакции, при които се отделя газ**.

*Понятието „цветна реакция“ е исторически утвърдено и продължава да се използва, независимо то това, че отразява външния ефект от взаимодействието, а не неговата същност. Тя се състои в получаването на оцветени йони или молекули на химични съединения. По подобен начин се използва и понятието „утаечна реакция“.

По-голямата част от качествените реакции са цветни реакции. Оцветяването се дължи на поглъщане (абсорбция) на светлина във видимата област на спектъра. Човешкото око възприема допълнителния цвят на абсорбираната светлина (табл. 12.1).

Табл. 12.1. ЦВЕТОВЕ НА ВИДИМАТА СВЕТЛИНА

Наблюдавано оцветяване	Цвят на абсорбираната светлина или допълнителен цвят	Спектрален диапазон $\lambda(\text{nm})$
–	Ултравиолет	< 380
Жълтозелен	Виолетов	380–420
Жълт	Син	420–440
Оранжев	Зеленосин	440–470
Червен	Синьозелен	470–500
Пурпурен	Зелен	500–520
Виолетов	Жълтозелен	520–550
Син	Жълт	550–580
Зеленосин	Оранжев	580–620
Синьозелен	Червен	620–680
Зелен	Пурпурен	680–780
–	Близък до инфрачервена светлина	780



Например, ако към разтвор, който съдържа йоните Fe^{3+} , се прибави разтвор на реактив, съдържащ SCN^- , се появява червено оцветяване.

Като цветни реакции се означават и реакциите, при които изчезва оцветяването на разтвор на цветен реактив.



Червенокафявото оцветяване на разтвор на йод изчезва, ако той се прибави към разтвор на витамин С. По същия начин изчезва червеновиолетовото оцветяване на разтвор на KMnO_4 , ако той се прибави към разтвор, съдържащ йоните Fe^{2+} или $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Важно място в качествения анализ заемат утаечните реакции. Те се състоят в получаване на малко разтворими съединения – утайки с предварително добре изучени и познати за тях: условия за образуване, характерен външен вид и свойства като цвят и разтворимост в различни разтворители.



Ако към разтвор, който съдържа Ag^+ се прибави разтвор, съдържащ Cl^- , се получава бяла утайка от AgCl , а към разтвор, съдържащ Fe^{3+} се прибави разтвор, съдържащ OH^- , се получава ръждивокафява утайка от $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Качествените реакции, при които се отделя газ, имат относително по-малко приложение. Те се използват в случаите, когато отделяният се газ е с характерна миризма и цвят.

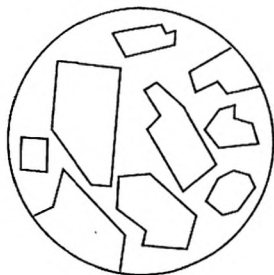


Когато към разтвор, който съдържа NH_4^+ , се прибави разтвор на NaOH и се нагрее, се отделя газ NH_3 с характерна миризма, каквато никой друг газ не притежава. Освен това NH_3 променя цвета на мокра лакмусова хартийка от червен в син.

Микрокристалоскопските реакции са утаечни реакции, които се извършват върху предметно стъкло и продуктите на реакцията се наблюдават под микроскоп.



При взаимодействие на разтвор на AgNO_3 с кристалчета от $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ се получават едри, рубиненочервени кристалчета от $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ под формата на ромбични плочки, призми или тънки пластинки (фиг. 12.1).



Фиг. 12.1. Кристали от $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

За да може едно химично превръщане да се използва за целите на качествения анализ, то трябва да отговаря на определени изисквания. Най-общо качествените аналитични реакции се характеризират с **чувствителност, специфичност и селективност**.

Чувствителността дава представа за най-малкото количество вещество от търсения компонент, което може да бъде открито. Мярка за чувствителността е **границата на откриване**, която често се представя в микрограмове ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{g}$). При извършване на реакцията в разтвор границата на откриване е свързана с **предельната концентрация**. Това е най-ниската концентрация, при която все още компонентът може да бъде открит със сигурност.

Друго изискване, на което трябва да отговаря качествената реакция, е тя да бъде **характерна** за търсения компонент. Най-благоприятен е случаят, когато даден реактив предизвиква оцветяване, образуване на утайка или отделяне на характерен газ само с един вид йони или молекули. Такива реакции се означават като **специфични**, но за съжаление те се срещат много рядко.



Специфично е например взаимодействието между йод и скорбяла, при което се получава синьо оцветено адсорбционно съединение.

Като **селективни** се означават реакциите, които са характерни за няколко вида йони или молекули при използване на един и същ реактив.



Селективно е взаимодействието на Cl^- с Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} , на SO_4^{2-} с Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} и на органичния реактив диметилглиоксим с Ni^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} .

Групови са реакциите, които са характерни за голям брой йони или молекули при използване на един определен реактив.



Простите йони на повече от 60 елемента от периодичната система взаимодействат с OH^- като образуват малко разтворими хидроксиди, а йоните на повече от 25 елемента взаимодействат с S^{2-} като образуват малко разтворими сулфиди.

В химичните методи за качествен анализ се използват предимно реакции на йони. Представа за *аналитичните свойства* на химичните елементи дават свойствата на образуваните от тях катиони или аниони. Повечето от химичните елементи, след подходящо разтваряне, във водна среда съществуват като катиони. Амфотерните елементи (**Al**, **Zn**, **Pb**) в кисела среда съществуват във вид на катиони, в неутрална среда се утаяват като хидроксиди, а в алкална среда образуват разтворими хидро-сокомплекси. Някои елементи, които притежават различни и достатъчно стабилни степени на окисление, могат да преминават от катионна в анионна форма и обратно.



Например **Mn** и **Cr** могат да съществуват във водни разтвори като Mn^{2+} , Cr^{3+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Йоните на химичните елементи могат да бъдат открити в разтвор чрез използване на много добре изучени и подробно описани аналитични качествени реакции.

12.3. АНАЛИТИЧНА КЛАСИФИКАЦИЯ НА НЯКОИ ПО-ЧЕСТО СРЕЩАНИ КАТИОНИ

Аналитичната класификация на някои по-често срещани катиони не е идентична с класификацията на съответстващите им елементи в периодичната система. В нашата страна се използва класификация, която се основава на различия в отнасянията на катионите към действието на четири **групови утайтели**: хлоридни йони в кисела среда, сулфидни йони в кисела среда, сулфидни йони в амонячна среда и карбонатни йони в амонячна среда. Катионите на по-често срещаните елементи се обособяват в **5 аналитични групи**, както е показано в табл. 12.2.

Табл. 12.2. КЛАСИФИКАЦИЯ НА КАТИОНИТЕ ПО ГРУПИ

Група катиони	Групов утаител	Йон	Отнасяне на йона спрямо груповия утаител
I	разредена солна киселина на студено	Pb^{2+} Hg_2^{2+} Ag^+	$PbCl_2$ – бяла кристална утайка Hg_2Cl_2 – бяла аморфна утайка $AgCl$ – бяла аморфна утайка
II	H_2S , тиацетамид в 0,3 M HCl	Hg^{2+} Cu^{2+} Pb^{2+} Bi^{3+} Cd^{2+} As^{3+}, As^{5+} Sb^{3+}, Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+}	HgS – черна утайка CuS – черна утайка PbS – черна утайка Bi_2S_3 – кафява утайка CdS – жълта утайка As_2S_3 – жълта утайка Sb_2S_3 – оранжева утайка SnS – кафява утайка SnS_2 – жълта утайка
III	$(NH_4)_2S + NH_4OH$	Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+}	$Al(OH)_3$ – бяла утайка $Cr(OH)_3$ – зелена утайка Fe_2S_3 – черна утайка FeS – черна утайка CoS – черна утайка NiS – черна утайка MnS – розова утайка ZnS – бяла утайка
IV	$(NH_4)_2CO_3$ в среда от NH_4OH	Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+}	$BaCO_3$ – бяла утайка $SrCO_3$ – бяла утайка $CaCO_3$ – бяла утайка
V	няма	Mg^{2+} Na^+ K^+ NH_4^+	

Първа група катиони има групов утаител Cl^- като се утаяват бели, малко разтворими във вода и разредена киселина хлориди: **$AgCl$, $PbCl_2$ и Hg_2Cl_2** . Хлоридите на останалите метали са разтворими при същите условия и катионите им остават в разтвора след центрофугиране или филтруване.

Катионите от втора група имат групов утаител S^{2-} и образуват малко разтворими в солно-кисела среда сулфиди. Концентрацията на **HCl** трябва да бъде 0,3–0,6 M. Получените утайки са: **PbS , HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS и SnS_2** . Като утаител се използва органичното вещество тиацетамид (ТАА), което при нагряване във воден разтвор дава S^{2-} и HS^- .

При условията на утаяване на II група в разтвора остават катионите на III, IV и V групи.

Групов утаител на катионите от III група е безцветният амониев сулфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амонячна среда. Получените утайки са: **NiS, CoS, FeS, Fe₂S₃, MnS, ZnS, Al(OH)₃ и Cr(OH)₃.**

Катионите от IV група имат групов утаител амониев карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в слабо амонячна или неутрална среда. Получават се утайките: **CaCO₃, SrCO₃ и BaCO₃**, като всички имат бял цвят.

Катионите от V група – **NH₄⁺, Na⁺, K⁺ и Mg²⁺** нямат групов утаител. Те се откриват с **единични реакции**.

12.4. АНАЛИТИЧНА КЛАСИФИКАЦИЯ НА НЯКОИ ПО-ЧЕСТО СРЕЩАНИ АНИОНИ

Аналитичната класификация на анионите не е толкова системна, както на катионите. Анионите се различават много по своите свойства, което, от една страна, затруднява класификацията им, но от друга – позволява доказването на даден анион в присъствие на други, без да е необходимо предварително разделяне.

Повечето от анионите имат сложен състав и свойствата им се променят рязко при различни количествени съотношения на съставлящите ги елементи, като например **SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ и SO₄²⁻**. Поради това те не могат да бъдат групирани **въз основа на мястото, което съответният елемент заема в периодичната система**.

Броят на по-често използваните аниони е голям, особено ако се включат и анионите на някои органични киселини – оцетна, лимонена, винена, оксалова и др.

Въз основа на еднакво отнасяне към разреден разтвор на **H₂SO₄**, разтвор, съдържащ **Ba²⁺** и (или) **Ca²⁺**, и разтвор, съдържащ **Ag⁺**, някои по-често срещани аниони са групирани в 4 аналитични групи:

I гр.: S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, CN⁻;

II гр.: SO₄²⁻, CrO₄²⁻, PO₄³⁻, BO₂⁻, SiO₃²⁻, F⁻, C₂O₄²⁻;

III гр.: Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻;

IV гр.: NO₃⁻, CH₃COO⁻, ClO₄⁻.

Анионите от I гр. образуват след прибавяне на разреден разтвор на **H₂SO₄** лесно летливи киселини като **H₂S** и **HCN** или киселини, които след това отделят оксиди: **H₂CO₃ → CO₂; H₂SO₃ → SO₂**. Анионите от II гр. са обединени в една група поради това, че могат да бъдат утаени като малко разтворими съединения с разтвор, съдържащ **Ba²⁺** и (или) **Ca²⁺**, като например **BaSO₄, Ca₃(PO₄)₂** и др.

Анионите от III група образуват с **Ag⁺** в азотнокисела среда малко разтворими съединения като **AgCl, AgBr, AgI, AgSCN** и др.

Анионите от IV група нямат общи аналитични реакции.

Изследването за наличие на аниони в даден разтвор много често предхожда съответното изследване за катиони, като се използват реакции със специфични и селективни реактиви.

НАЙ-ВАЖНОТО ЗА КАЧЕСТВЕНИТЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНИ И АНИОНИ

Веществата се характеризират с качествен и количествен състав. Чрез провеждане на качествен анализ се установява атомите на кои химични елементи, какви йони, функционални групи или химични съединения присъстват в анализирания обект. След провеждане на количествен анализ се намират абсолютните количества или количествените съотношения между компонентите, открити при качествен анализ в претеглена проба за анализ.

При химичните методи за качествен анализ се извършват химични реакции и ефектът от тях се наблюдава визуално. Реакциите се означават като цветни, утаечни, микрористалоскопски и реакции, при които се отделя газ. Качествените аналитични реакции се характеризират с чувствителност, специфичност и селективност. Представа за аналитичните свойства на химичните елементи дават свойствата на образуванияте от тях катиони или аниони.

Катионите на някои по-често срещани в практиката химични елементи са разделени в пет аналитични групи. Когато те присъстват в общ разтвор, могат да бъдат разделени на 5 групи чрез последователно утаяване: първа група с Cl^- в кисела среда; втора група с S^{2-} в солно-кисела среда (0,3–0,6 M HCl); трета група с S^{2-} в амонячна среда и четвърта група с CO_3^{2-} в амонячна или неутрална среда. Катионите от пета група нямат групов утаител. След разделянето на петте групи катионите от всяка група могат да бъдат открити с подходящи аналитични реакции (след разделяне един от друг или в присъствието на другите катиони).

Някои по-често срещани аниони са групирани в 4 аналитични групи.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

качествен и количествен състав, обекти на анализа, проба за анализ, качествен и количествен анализ, аналитична химия, главни и второстепенни компоненти, макроанализ, полумикроанализ, микроанализ; химични, физикохимични, физични методи за анализ; инструментални методи за анализ, аналитични прибори и апарати, аналитична реакция, аналитичен реактив; цветни, утаечни, микрористалоскопски реакции; реакции, при които се отделя газ; чувствителност, специфичност, селективност, граница на откриване, пределна концентрация, характерна реакция, групов реактив, аналитична класификация, групов утаител, аналитични групи, единични реакции

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Кои от изброените химични елементи според вас са главни и кои второстепенни в почвата: **C, Cu, O, S, H, Cl, N, P, Na, K, Mg, Fe, B, Al** и **Zn**?
2. Преценете дали след доставяне на проби от Луната е представлявало интерес да се открият колкото е възможно повече от присъстващите химични елементи (пълнен анализ) или да се установи наличието само на няколко елементи (частичен анализ).
3. Помислете присъствието на кои химични елементи и техни съединения би могло да се потърси във въздуха близо до: завод за торове, металургичен комбинат за черни и цветни метали, топлоелектрическа централа.

4. Като интензивни свойства или величини се означават тези, които не зависят от масата на веществата, а като екстензивни – тези, които зависят от нея. Преценете кои от следните величини са интензивни или съответно екстензивни: тегло, обем, дължина на вълната на излъчената светлина, интензитет на излъчената светлина, сила на тока, напрежение, съпротивление, електроден потенциал, количество топлина, отделено при реакцията, T_K , T_3 .

5. Ако водата се означава като вещество, от кои вещества може да бъде получена тя? Какви методи познавате за откриване на елементите, влизащи в състава на водата?

6. Помислете в кои други случаи, освен посочените в текста, може да се пристъпи директно към количествен анализ, без да се провежда качествен анализ.

7. Припомнете си какви прибори и апарати са разглеждани в изучавания от вас до сега учебен материал по химия и какво е тяхното предназначение.

8. Опитайте се да обясните причината за поява на цвета на съответното съединение въз основа на **електронните преходи**.

9. Преценете дали винаги при смесване на два разтвора, съдържащи йони, способни да образуват утайка, ще се образува такава.

10. Чрез строго контролиране на условията някои от селективните реакции могат да бъдат превърнати в специфични. Например органичният реактив диметилглиоксим взаимодейства с йоните на Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и др., докато в амонячна среда взаимодейства само с Ni^{2+} . Потърсете възможното обяснение.

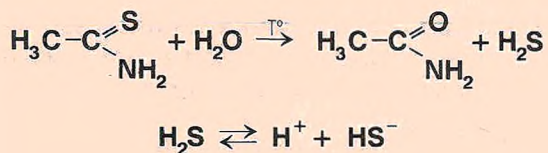
11. Помислете дали е един и същ подходът при качествен анализ на неорганични и органични вещества.

12. Йоните Fe^{3+} образуват с SCN^- едно неутрално съединение и 5 комплексни йони. Напишете техните формули! От какво зависи максимално колко SCN^- ще се свържат с Fe^{3+} ?

13. Какво обяснение бихте дали на факта, че йоните на живака Hg_2^{2+} и Hg^{2+} са в две различни групи?

14. Йоните Pb^{2+} са в първа и във втора група поради това, че $PbCl_2$ има не съвсем малка разтворимост във вода (в гореща вода се разтваря значително). При утаяване на I група Pb^{2+} не се утаяват пълно и след филтруване или центрофугиране част от Pb^{2+} преминават към II група.

15. При нагряване на водния разтвор на тиацетиламида протича хидролиза, която може да се представи по следния начин:



16. Катионите от II група могат да бъдат разделени на две подгрупи с помощта на реактива жълт амониев сулфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Този реактив има способността да разтваря сулфидите на арсена, антимона и калая и да не разтваря сулфидите на оловото, медта, живака, кадмия и бисмута.

17. Припомнете си какви качествени реакции сте изучавали или експериментално сте извършвали в лабораторията досега.

18. Можете ли да обясните защо Al^{3+} и Cr^{3+} се утаяват като $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а не като сулфиди, както останалите катиони от III група.

19. Определете степента на окисление на сярата в следните аниони: S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

20. Разгледайте периодичната система на елементите. Кой химични елементи образуват аниони?

21. Припомнете си единичните реакции на анионите на химичните елементи, които сте изучавали досега.

12.5. ХИМИЧНИ МЕТОДИ ЗА КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

Химичните методи за количествен анализ се основават на същите закони и теоретични постановки, на които се основава и качественият анализ. В голям брой случаи за количествено определяне се използват същите реакции, които се използват и при качествения анализ. При прилагането им за целите на количествения анализ има някои допълнителни изисквания. Към химичните методи за количествен анализ се причисляват **тегловният анализ и титриметричният (обемен) анализ**.



Забележка: В класическата аналитична химия понятието „тегло“ се отъждествява с понятието „маса“ независимо, че $p = mg$. Свързани с това понятие са редица други понятия като: тегловен анализ, тегловна форма, претегляне, теглилки и други, които продължават да се използват.

Тегловен анализ

При тегловния анализ количественото определяне на даден компонент се свежда до изолирането му под точно определена химична форма (химичен индивид) и следващо претегляне на **аналитична везна**. Най-разпространените аналитични везни позволяват претегляне на химичния индивид с точност $\pm 0,0001$ g.

В зависимост от начина на изолиране на химичния индивид тегловният анализ се разделя на **изпарителен, електротегловен и утаечен тегловен анализ**.

При изпарителния тегловен анализ изолирането на компонента се извършва чрез изпаряване на всички летливи компоненти, в това число и на разтворителя, и следващо претегляне на сухия остатък. Може да бъде приложен например за определяне на съдържанието на всички соли в природна или отпадъчна вода (виж при практическите упражнения).

Електротегловният анализ може да се причисли към инструменталните методи за анализ и ще бъде разгледан по-късно.

Най-широко приложение в практиката намира утаечният тегловен анализ. Основните етапи са: разтваряне на пробата (ако е твърдо вещество), утаяване на компонента като малко разтворимо съединение, изолиране на утайката от разтвора, изсушаване (при температура $105\text{--}110^\circ\text{C}$) или накаливане при много по-висока температура (например $800\text{--}1000^\circ\text{C}$), охлаждане и претегляне на аналитична везна на съответния химичен индивид.

Един от класическите примери за тегловен анализ е определянето на SO_4^{2-} (например в отпадъчна вода) чрез утаяването им като BaSO_4 с разтвор на BaCl_2 (виж при практическите упражнения). Формата, под която се утаява даден компонент (в случая BaSO_4), се нарича **утаечна форма**. Утайката се изолира от разтвора чрез филтруване през хартиен филтър от чиста целулоза (**количествен филтър**). Утайката върху филтъра се промива най-често с вода и след това се прехвърля с мокрия филтър в предварително нагривано и претеглено порцеланово тигелче. Филтърът се изгаря. Утайката се накалява при висока температура ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$). Тигелът се охлажда и се претегля на аналитична везна. Формата, под която се претегля даден индивид, се нарича **тегловна** (в случая BaSO_4). Утаечната и тегловната форма при

определянето на SO_4^{2-} съвпадат. Масата на SO_4^{2-} в изходната проба се изчислява като се има предвид стехиометричният състав на BaSO_4 .

Тегловният анализ се причислява към най-точните методи за количествен анализ. Грешката може да бъде сведена до 0,1%. Основният недостатък на тегловния анализ е, че е много трудоемък и бавен.

Титриметричен (обемн) анализ

Титриметричният (обемн) анализ се причислява също към класическите химични методи за количествен анализ. *Основава се на измерване на обема на разтвора на реактив с точно определена концентрация, който разтвор се изразходва за пълно взаимодействие с точно измерен обем от разтвора на анализираното вещество.* Разтворът на реактива се нарича **титрант** или **стандартен разтвор**. Прибавянето на нарастващ обем от реактива към разтвора на анализираното вещество се нарича **титруване**. То се извършва с **бюрета**, с помощта на която се измерва изразходваният обем от титранта. Титруването се извършва в **колба за титруване** (Ерленмайерова колба). То се прекратява тогава, когато взаимодействието между двете вещества е протекло пълно съгласно стехиометричното уравнение и се означава като **еквивалентен пункт (ЕП)**. Той се установява с помощта на **индикатори** или с физични методи. Количеството на анализираното вещество се изчислява като се знае: стехиометричното уравнение на взаимодействието, обемът на разтвора на анализираното вещество, обемът на разтвора на реактива и концентрацията на реактива.

За целите на титриметричния анализ се използват реакции, които отговарят на следните изисквания:

- да протичат докрай;
- да е известно точното стехиометрично уравнение на взаимодействието;
- голяма скорост на взаимодействието;
- лесно и точно определяне на ЕП;
- отсъствие на пречещи влияния от външни вещества.

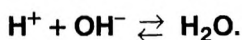
12.6. ОСНОВНИ МЕТОДИ НА ТИТРИМЕТРИЧНИЯ (ОБЕМН) АНАЛИЗ

В зависимост от химичната реакция, която лежи в основата на титруването, методите на обемния анализ се разделят на **киселинно-основно титруване (протонометрия)**, **комплексометрия**, **окислително-редукционен обемн анализ (редоксиметрия)** и **утаечен обемн анализ**.

Киселинно-основно титруване (протонометрия)

Киселинно-основното титруване може да се проведе във водна среда и в среда от неводен разтворител. Тук ще бъде разгледано само титруването във водна среда. Съгласно протолитната теория този раздел на титриметричния анализ се осно-

вава на процеса на обмен на протони между определяното вещество и титранта, а съгласно представите на Арениус – на взаимодействието:



Тези йони се получават при дисоциацията на киселините и основите във воден разтвор. Взаимодействието е известно още и като **неутрализация**, а титруването – като **неутрализационен анализ**.

Когато се титрува със стандартен разтвор на силна киселина във воден разтвор, могат да се определят основи, които не са много слаби, а когато се титрува със стандартен разтвор на силна основа, могат да се определят киселини, които не са много слаби.

Протолитните взаимодействия във воден разтвор отговарят на изискванията, които се предявяват към реакциите в титриметричния анализ.

При протонометрията в хода на титруването непрекъснато се променя стойността на рН на разтвора. В еквивалентния пункт тя е точно определена и зависи от естеството на киселините и основите, които се титруват.

Един от начините за определяне на еквивалентния пункт се основава на използването на **киселинно-основни индикатори** като **метилоранж**, **метилрот**, **фенолфталеин** и др. Те са органични вещества със сложен строеж, разтворими във вода. Способни са да оцветяват разтвора в различен цвят, в зависимост от това, дали в него присъства киселина или основа (двухцветни индикатори). Такива са например метилоранж и метилрот. В кисела среда те оцветяват разтвора червено, а в основна – жълто. Фенолфталеинът е едноцветен индикатор и оцветява разтвора червено-виолетово само в основна среда.

Незначителни количества от индикаторите предизвикват интензивно оцветяване на разтворите.

Като титранти при киселинно-основните титрувания се използват главно **HCl** и **NaOH** с концентрация около 0,1 N.



В аналитичната химия се допуска изразяване на концентрацията на разтворите с единицата **нормалност (N)**. Това понятие е свързано с понятието еквивалентна маса.

При киселинно основните взаимодействия еквивалентната маса е масата на химичното съединение, която по своето действие е еквивалентна на един протон.

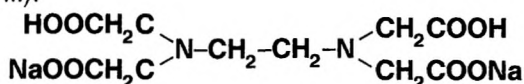
Еквивалентната маса се отнася за разтвор 1000 ml. Например 1 N разтвор на **HCl** означава, че в 1000 ml разтвор се съдържа един еквивалент **HCl**, т. е. 36,4 g, колкото е относителната молекулна маса на **HCl**. По същия начин 1 N разтвор **NaOH** съдържа 40,05 g **NaOH** ($M_r = 40,05$) в 1000 ml разтвор.

Представянето на концентрацията чрез нормалност има това предимство, че разтвори с еднаква нормалност реагират с равни обеми. Тази зависимост се представя с израза $V_1 N_1 = V_2 N_2$, където V_1 и N_1 са например обемът и нормалността на изследвания разтвор, а V_2 и N_2 са обемът и нормалността на стандартния разтвор.

Комплексометрично титруване

Комплексометричното титруване се основава на процеса на образуване на разтворими във вода стабилни комплексни съединения между определяните метални йони и стандартен разтвор на титрант, който съдържа комплексообразуващи лиганди. Едни от често използваните лиганди са тези на голяма група органични съе-

динения, наречени **комплексо**ни. Най-разпространеният техен представител е етилендиаминтетраоцетната киселина (комплексон II, ЕДТА) или нейната двунатриева сол (комплексон III):



ЕДТА образува със значителен брой метални йони стабилни, разтворими във вода **комплексонати**. Еквивалентният пункт се установява с помощта на индикатори, които се наричат или **металохромни** или **комплексометрични индикатори**. Те оцветяват разтвора различно. Титруването се провежда при постоянна стойност на рН, която се поддържа с **буферен разтвор**.

Едно от характерните приложения на комплексометрията е за определяне на твърдостта на вода.

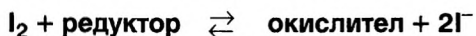
Окислително-редукционен обемен анализ

В хода на окислително-редукционното титруване се извършва обмен на електрони между определяното вещество и титранта. Ако определяното вещество в разтвора е редуктор, количеството му може да бъде определено чрез титруване със стандартен разтвор на окислител, например разтвор на **KMnO₄**, **K₂Cr₂O₇**, **I₂** и други. Когато определяното вещество е окислител, титруването се извършва със стандартен разтвор на редуктор – например разтвор на **Na₂S₂O₃**.

При титруването с разтвор на **KMnO₄** еквивалентният пункт се определя като се използва цвета на **MnO₄⁻** (без външен индикатор). При титруването на **I₂** с **Na₂S₂O₃** се използва специфичен индикатор – скорбяла. Във всички останали случаи се използват **редоксиметрични индикатори** или физични методи за определяне на еквивалентния пункт.

Съответните раздели на окислително-редукционния обемен анализ са: **перманганометрия** (титрува се със стандартен разтвор на **KMnO₄**), **хроматометрия** (титрува се с разтвор на **K₂Cr₂O₇**), **йодометрия** и други.

В йодометрията могат да се определят и окислителите, и редукторите. Основното уравнение в йодометрията е:

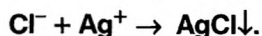


Взаимодействието протича в едната или в другата посока в зависимост от силата на окислителите и редукторите.

Утаечен обемен анализ

Този раздел на титриметричния анализ се характеризира с това, че в процеса на титруването се образува утайка – малкоразтворимо съединение.

Ако искаме например да определим съдържанието на хлоридни аниони (**Cl⁻**) във воден разтвор, те могат да бъдат титрувани със стандартен разтвор на **AgNO₃**:



Като индикатор при титруването се използват **CrO₄²⁻**. След като се свържат **Cl⁻** с **Ag⁺**, първата излишна капка от разтвора на **Ag⁺** оцветява разтвора керемиденочервено вследствие образуването на утайка от **Ag₂CrO₄**.

НАЙ-ВАЖНОТО ЗА ХИМИЧНИТЕ МЕТОДИ ЗА КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

Към химичните методи за количествен анализ се причисляват тегловният и титриметричният (обемн) анализи. При тегловния анализ количественото определяне на даден компонент се свежда до изолирането му под точно определена форма и следващо претегляне на аналитична везна. При титриметричния (обемн) анализ се измерва обема на разтвора на реактив с точно определена концентрация, който се изразходва за пълно взаимодействие с точно измерен обем от разтвора на анализираното вещество. При тегловния анализ грешката на анализа може да бъде сведена до 0,1–0,5%, а при обемния анализ – 0,5–1%.

Основните методи на титриметричния (обемн) анализ са киселинно-основното титруване, комплексометричното титруване, окислително-редукционният обемн анализ и утаечният обемн анализ. При киселинно-основното титруване се определя концентрацията на киселини и на основи. При комплексометричното титруване се определя концентрацията на метални йони чрез титруване с разтвор на лиганди с позната концентрация. С помощта на окислително-редукционния обемн анализ се определя концентрацията на окислител и на редуктори. Утаечният обемн анализ се прилага за определяне концентрацията на йони, чрез титруване с разтвор на утаител с позната концентрация.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

утаечна форма, тегловна форма, количествен филтър, аналитична везна, изпарителен тегловен анализ, електротегловен анализ, утаечен тегловен анализ, титрант (стандартен разтвор), титруване, бюрета, колба за титруване, еквивалентен пункт (ЕП), комплексометрия, окислително-редукционен обемн анализ (редоксиметрия), утаечен обемн анализ, киселинно-основно титруване (протонометрия), индикатори, метилрот, метилоранж, фенолфталеин, нормалност (N), комплексоци, ЕДТА, комплексонати, металохромни (комплексометрични) индикатори, буферен разтвор, редоксиметрични индикатори, перманганометрия, хроматометрия, йодометрия

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Утаечната форма при количествено определяне на Fe^{3+} е $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а тегловната форма – Fe_2O_3 . Утаечната форма при количественото определяне на Mg^{2+} е MgNH_4PO_4 , а тегловната форма е $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Помислете за други примери за възможни утаечни и тегловни форми – съвпадащи и несъвпадащи.

2. Колкото и малко разтворима да е дадена утайка, тя винаги има известна разтворимост. (Абсолютно неразтворими вещества не съществуват.) Между утайката, която е йонно-кристално вещество – силен електролит, и разтвора съществува равновесие, което се характеризира с константа, която се нарича „произведение на разтворимост“. Отбелязва се с K_s и за йонно-кристалната утайка **MA** се представя с израз:

$$K_s = C(\text{M}^+) \cdot C(\text{A}^-)$$



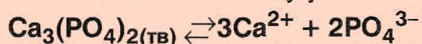
Например произведението на разтворимост на утайка от **ZnS** е равно на:

$$K_s = C(\text{Zn}^{2+}) \cdot C(\text{S}^{2-})$$



Напишете изразите за K_s за утайките от **AgCl**, **BaSO₄**, **PbS**.

За утайката от **Ca₃(PO₄)₂** изразът за произведението на разтворимост е по-сложен. Равновесието между утайката и разтвора е:



$$K_s = \text{C}(\text{Ca}^{2+})^3 \cdot \text{C}(\text{PO}_4^{3-})^2$$

За утайка от вида M_xA_y произведението на разтворимост е:

$$K_s = \text{C}(\text{M}^{y+})^x \cdot \text{C}(\text{A}^{x-})^y.$$

Стойностите на K_s се намират в справочни таблици.

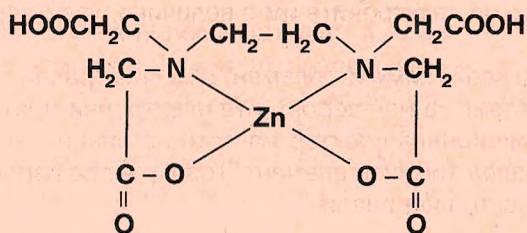
3. В обемния анализ е необходимо реакциите да протичат докрай. Такива са реакциите, при които се получава утайка, слаб електролит (много често H_2O) или се отделя газ, който излита.

4. Припомнете си протолитната теория на Брьонстед и Лаури и теорията на Арениус за киселините и основите.

5. Като буферни разтвори в аналитичната химия се означават разтворите, които се съпротивляват на опитите за промяна на стойността на pH на разтвора чрез прибавяне на малки количества силни киселини или силни основи. Буферните разтвори най-често се приготвят като се разтвори във вода слаба киселина и нейна сол или съответно слаба основа и нейна сол. В лабораторната практика често се използват ацетатен буфер (**CH₃COOH** и **CH₃COONa**) и амонячен буфер (**NH₄OH** и **NH₄Cl**). Те регулират pH в киселата и съответно в основната област.

6. Припомнете си как протича хидролизата на соли и каква е стойността на pH след хидролиза на различни соли.

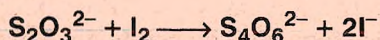
7. ЕДТА образува с Zn^{2+} разтворим цинков комплексонат със следната формула:



Комплексът се нарича хелатен комплекс.

8. Припомнете си окислително-редукционните реакции с участието на **MnO₄⁻** и **Cr₂O₇²⁻**. Напишете отново химичните уравнения за съответните реакции.

9. Направете електронен баланс и изравнете химичното уравнение на следната окислително-редукционна реакция:



Имайте предвид, че **S₂O₃²⁻** са едноелектронен редуктор.

10. Можете ли да обясните защо при титруването на **Cl⁻** с разтвор на **Ag⁺** при индикатор **CrO₄²⁻** най-напред се образува утайката от **AgCl** и след това от **Ag₂CrO₄**? Имайте предвид разтворимостта на двете вещества.

12.7. ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА КАЧЕСТВЕН И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

Като се използват някои физични свойства на атомите на химичните елементи или на молекулите на техните съединения, може да се проведе директен качествен или количествен анализ. В практиката се използват такива методи като **атомноемисионен спектрален анализ, атомноабсорбционен анализ, молекулен абсорбционен анализ, потенциометрия, електроанализ** и други, които се основават на емисия (излъчване на електромагнитно лъчение), на абсорбция (поглъщане) на електромагнитно лъчение, на електрохимични отнасяния на веществата и др.

Атомни спектрални методи.

Качествен атомноемисионен спектрален анализ

Качественият атомноемисионен спектрален анализ е един от най-широко използваните методи за едновременно откриване на голям брой химични елементи (главно с метален характер) в една и съща проба от разнообразни неорганични и органични вещества. Той се основава на изучаване на **емисионния спектър** на атомите на химичните елементи.

Когато едно твърдо вещество се загрее при висока температура, то излъчва бяла светлина. Тя има непрекъснат спектър, който се състои от електромагнитни колебания с най-различна дължина на вълната. Ако обаче веществата в твърдо и течно агрегатно състояние предварително се превърнат в газообразно и атомните пари се загреят при висока температура, атомите излъчват електромагнитни трептения с точно определена дължина на вълната. В този случай спектърът се състои от отделни линии. Тъй като атомите на различните химични елементи имат различен строеж, то и енергията на преходите на електроните им е величина, характерна за дадения вид атоми.

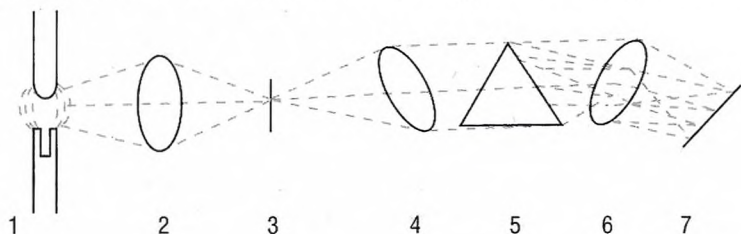
В емисионния спектър на всеки химичен елемент има спектрална линия или малък брой линии, които съответстват на най-вероятните електронни преходи. При фотографска регистрация на емисионния спектър мястото на линиите в спектъра е основна характеристика на даден химичен елемент. Този факт се използва от качествения атомноемисионен спектрален анализ.



Атомът на **Na** има електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При нагряване на атомите на **Na** електронът от 3s-ниво преминава на 3p-ниво. Той престоява 10^{-7} s и като се връща отново на 3s-ниво, се излъчва най-интензивната линия в емисионния спектър на натрия. Тя е във видимата област на спектъра и има дължина на вълната 589,9 nm. Тази линия е **аналитична спектрална линия**.

При качествения атомноемисионен спектрален анализ могат да бъдат разграничени следните етапи: превръщане на веществото в атомни пари (атомизиране на веществото); възбуждане на атомите и едновременно с това – излъчване на светлинни кванти с различни честоти; разлагане на излъчената светлина с помощта на кварцова призма или дифракционна решетка; регистриране на получения емисионен спектър (например върху фотографска плака) и идентифициране на линиите в спектъра.

За възбуждане на атомите се използват различни източници: пламък, електрична дъга или искра, лазер и др. Регистрирането на спектралните линии се извършва със специална апаратура, като например спектрограф. Принципната схема на призмения спектрограф с фотографска регистрация на спектъра е показана на фиг. 12.3. Разчитането на спектъра става като се използва за сравнение познат спектър, например спектъра на желязото. Това също става с прибор, който се нарича спектропроектор.



Фиг. 12.3. Принципна схема на призмения спектрограф с фотографска регистрация на спектъра.

1) електроди, 2) система за фокусиране на лъчението върху процепа, 3) процеп, 4) колиматорен обектив, 5) диспергираща призма, 6) камерен обектив, 7) фотографска плоча.

Количествен атомноемисионен спектрален анализ

Количественият атомноемисионен спектрален анализ се основава на зависимостта на интензитета на излъчената светлина от концентрацията на атомите $I = aC^b$, където I е интензитетът, C – концентрацията на атомите, a и b – константи. При фотографската регистрация на спектъра със спектрограф на по-голям интензитет на излъчената светлина съответства по-голямо **почерняване на линията**. То се измерва с прибор. След това почерняването на линията се сравнява с почерняването на същата линия, но в проба с позната концентрация на интересувания ни елемент (**стандартна проба**).

Количествен атомноабсорбционен анализ

Количественият атомноабсорбционен анализ се основава на селективна абсорбция на електромагнитно лъчение с определена честота от атомите на химичните елементи. Установено е, че атомите на химичните елементи поглъщат максимално светлина с тази дължина на вълната, която могат и да излъчат. Съответната честота на лъчението се нарича **резонансна честота**. Между количеството на абсорбираната светлина (A) и концентрацията на атомите (C) съществува следната зависимост:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kbc, \text{ където}$$

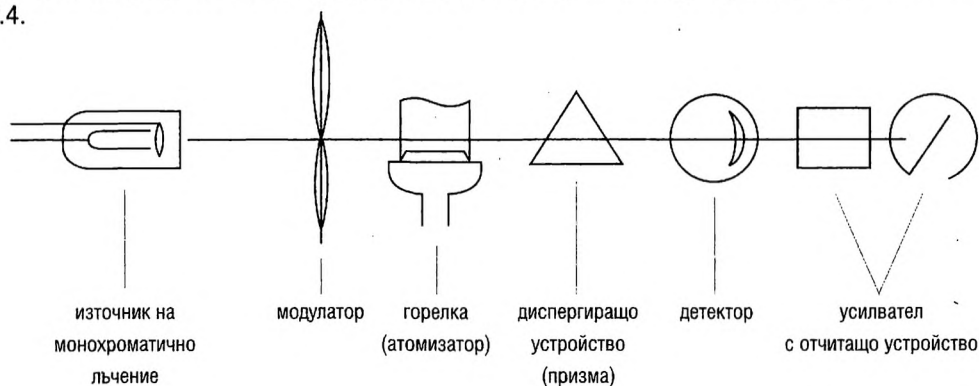
I_0 е интензитет на падащото върху атомите лъчение;

I – интензитет на преминалото лъчение;

k – коефициент, наричан атомна абсорбируемост и b – дължина на абсорбиращия слой.

При атомноабсорбционния анализ като източник на падащо лъчение (монохроматична светлина) служи кухокатодна лампа. Получаването на атомни пари на елементите се извършва или с пламък, или чрез нагряване в пещ. Преминалото лъчение се разлага с монохроматор (кварцова призма или дифракционна решетка). Регистрирането на светлината се извършва с **детектор** (фотоелемент, фотоклетка или фотоумножител). Абсорбцията на светлината от даден вид атоми в анализираната проба се сравнява с абсорбцията на същия вид атоми в проба с познато съдържание на определения елемент.

Атомноабсорбционният анализ се провежда с помощта на прибор, който се нарича атомно-абсорбционен спектрофотометър. Принципната му схема е посочена на фиг. 12.4.



Фиг. 12.4. Принципна схема на атомно-абсорбционен спектрофотометър

Фотометрични методи за количествен анализ

В основата на фотометричните методи за анализ (фотометрия) лежи явлението абсорбция (поглъщане) на монохроматична светлина с определена дължина на вълната (предимно във видимата или близката ултравиолетова спектрална област) от молекулите на веществото. Основен закон на фотометрията е **законът на Буге–Ламбер–Бер**:

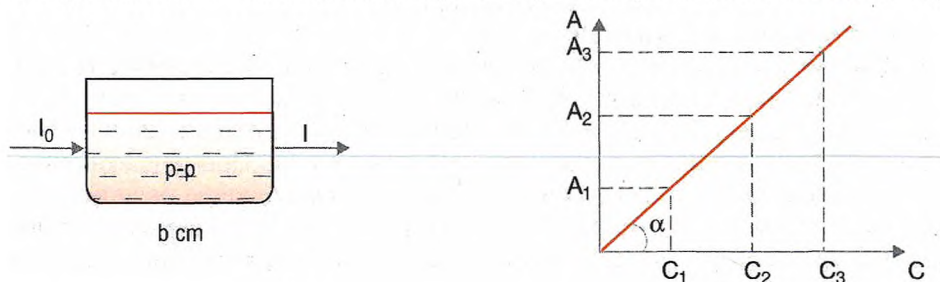
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abc, \text{ където}$$

A е количество на абсорбираната светлина, I_0 – интензитет на падащата светлина, I – интензитет на преминалата светлина, a – абсорбируемост (константа за даденото вещество), b – дебелина на абсорбиращия слой и c – концентрация на молекулите. Нагледно опитната постановка за абсорбцията на светлината може да се покаже със следния чертеж (фиг. 12.5):

В съдчето, което се нарича **абсорбционна кювета**, се налива разтворът на анализираното вещество.

Графично законът на Буге–Ламбер–Бер се представя с права линия, която трябва да преминава през началото на координатната система (фиг. 12.6).

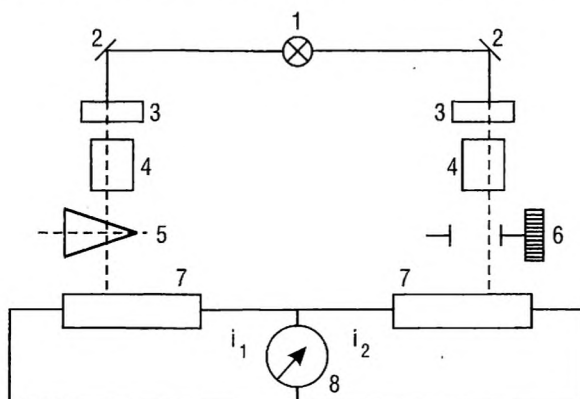
Количеството на анализираното вещество в кюветата се определя като се сравни абсорбцията на светлина от молекулите му с абсорбцията на светлина от разтвор, в



Фиг. 12.5. Абсорбционна кювета

Фиг. 12.6. Закон на Буге–Ламбер–Бер

който е известна концентрацията на веществото. Фотометричният анализ се извършва с прибори. Принципната схема на един от най-простите от тях е показана на фиг. 12.7.



Фиг. 12.7. Принципна схема на фотоелектричен колориметър

1) лампа, 2) огледала, 3) филтри, 4) кювети, 5) сив клин, 6) измеримо свиваема бледа, 7) фотоелемент, 8) галванометър

Потенциометрични методи за количествен анализ

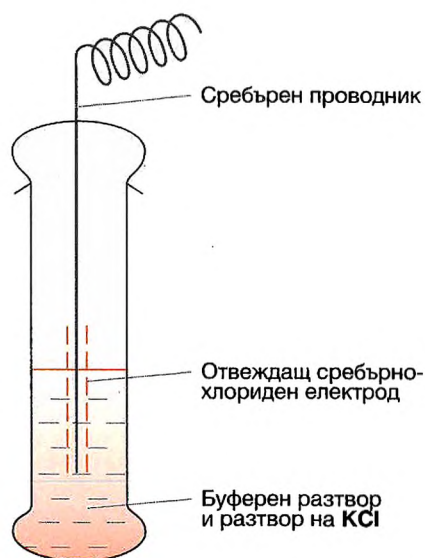
Потенциометричните методи за количествен анализ (**потенциометрията**) се основават на измерване на електродния потенциал на един **измервателен (индикаторен)** електрод, потопен в анализиращия разтвор спрямо друг – **сравнителен електрод**. Потенциометричните методи се провеждат в **електрохимична клетка**, върху която не се прилага електричен ток от външен източник.

Най-простият индикаторен електрод представлява метален проводник, потопен в разтвор, съдържащ собствените йони на метала, като например меден проводник, потопен в разтвор на CuSO_4 , или сребърен проводник, потопен в разтвор на AgNO_3 . На границата метал/разтвор възниква електроден потенциал.

Интересен електрод е **стъкленият електрод**, който се използва за измерване на концентрацията на H_3O^+ (pH) в разтвори (фиг. 12.8).

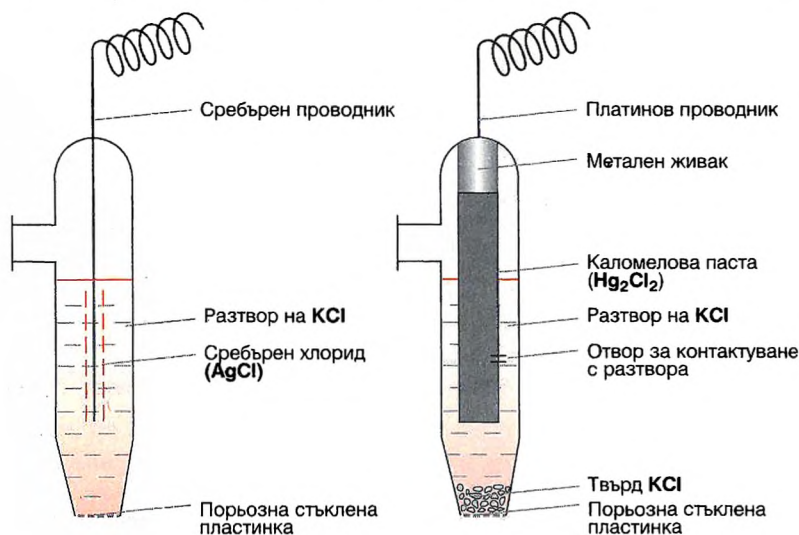
Балончето на стъкления електрод е изработено от специално стъкло, което съдържа Li_2CO_3 , CsNO_3 , MgO , La_2O_3 и др.

Както външната повърхност на балончето, така и вътрешната е обработена предварително с флуороводородна киселина. Тя е атакувала стъклото и е направила повърхността му грапава. Когато грапавата повърхност е в контакт с разтвор, тя набъбва и се превръща в



Фиг. 12.8. Стъклен електрод

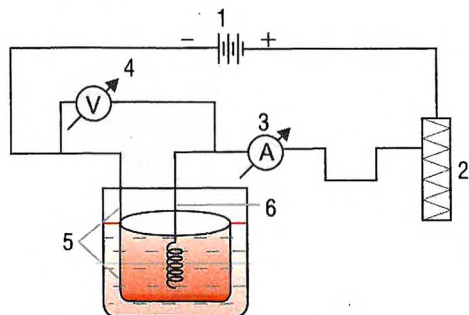
стъклен гел. Стъкленият гел може да обменя йоните, които са в стъклото с H_3O^+ от разтвора и по този начин възниква електроден потенциал. Стъкленият електрод се свързва с прибор, наречен **pH-метър**. За да се измери pH на разтвор, съдържащ H_3O^+ , стъкленият електрод се потапя в разтвора. В същия разтвор се потапя и един сравнителен електрод, например сребро-сребърнохлориден или каломелов електрод (фиг. 12.9).



Фиг. 12.9. Сребро-сребърнохлориден и каломелов електрод

Електротегловен анализ

Вече беше изяснено, че при електротегловния анализ (**електрогравиметрия**) определяният компонент се изолира от разтвора чрез **електролиза** върху предварително претеглен електрод (катод или анод). Електролизата се извършва в **електролизна клетка** под действието на **постоянен електричен ток**. След приключване на електролизата електродът отново се претегля и по разликата в двете тегла се изчислява масата на определяния компонент. Схемата на прибора е показана на фиг. 12.10.



Фиг. 12.10. Схема на прибор за бърза електролиза в електрогравиметрията

1) източник на постоянен електричен ток, 2) реостат, 3) амперметър, 4) волтметър, 5) мрежест платинов катод, 6) въртящ се платинов спираловиден анод

Електродите са изработени от платина. Катодът е най-често **мрежест платинов катод**, а анодът е **спираловиден**. Анодът може да се свърже с приспособление, което му предава въртливо движение за разбъркване на разтвора.

НАЙ-ВАЖНОТО ЗА ИНСТРУМЕНТАЛНИТЕ МЕТОДИ ЗА КАЧЕСТВЕН И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

При атомните спектрални методи най-напред веществото се превръща в атоми (атомизира се). След това, при качествения атомноемисионен спектрален анализ атомите се възбуждат и те излъчват светлина. Определя се мястото на линията в спектъра, което е свързано с дължината на вълната на излъчената светлина, т. е. и с природата на атомите. При количествения атомноемисионен спектрален анализ се определя интензитета на излъчената светлина, който е пропорционален на количеството на атомите. При количествения атомноабсорбционен анализ се измерва количеството на абсорбираната светлина, което също е пропорционално на количеството на атомите.

Количествените атомни спектрални методи се изпълняват винаги, като се използва разтвор или проба с известно количество на определяния елемент (стандартен разтвор или проба). Такива количествени методи се наричат „относителни методи“.

При фотометричните методи за количествен анализ се измерва количеството на абсорбираната от молекулите светлина, което е пропорционално на концентрацията на молекулите.

При потенциометричните методи за количествен анализ се измерва потенциалната разлика между един индикаторен и един сравнителен електрод. Тя зависи от концентрацията на потенциал определящите йони. Стъкленият електрод е индикаторен спрямо H_3O^+ и служи за измерване на рН на разтвори.

Електротегловният анализ е част от инструменталните методи за количествен анализ. При него чрез електролиза даден компонент се отделя върху предварително претеглен катод или анод. След електролизата катодът или съответно анодът отново се претеглят и по разликата се определя количеството на компонента.

Електротегловният анализ се характеризира с голяма точност. Например той е най-точният метод за определяне на количеството на мед в медни сплави.

КЛЮЧОВИ ДУМИ

емисионен спектър, аналитична спектрална линия, почерняване на линията, стандартна проба, резонансна честота, детектор, закон на Буге–Ламбер–Беер, абсорбционна кювета, потенциометрия, измерителен (индикаторен) електрод, сравнителен електрод, електрохимична клетка, стъклен електрод

рН-метър, електрогравиметрия, електролиза, електролизна клетка, постоянен електричен ток, мрежест платинов катод, спираловиден анод

ВЪПРОСИ, ЗАДАЧИ И ДОПЪЛНЕНИЯ

1. Припомнете си какво е рН и защо се въвежда.
2. Припомнете си какъв е съставът на обикновеното стъкло. С добавка на различни соли и оксиди стъклото придобива определена електропроводимост.
3. Помислете върху предимствата и недостатъците на стъкления електрод.
4. Със стъкления електрод се провежда т. нар. потенциометрично титруване. Еквивалентният пункт се определя с електроди. Помислете в какви случаи титруването е възможно и ефективно.
5. Припомнете си законите на Фарадей.
6. Какви процеси протичат на катода и съответно на анода при електролиза, ако изходният разтвор е например разтвор на CuSO_4 ?
7. Помислете по принцип какви пречещи влияния би имало при електролизата.

ПРАКТИКУМ ПО КАЧЕСТВЕН И КОЛИЧЕСТВЕН АНАЛИЗ

ВЗЕМАНЕ НА ПРОБА ЗА АНАЛИЗ

Основно изискване към пробата за анализ, както при качествения, така също и при количествения анализ е тя да съответства максимално на средния състав на обекта за анализ. Тя се нарича **представителна** или **средна проба за анализ**. Вземането на такава проба е специфичен проблем при анализ на твърди, течни или газообразни вещества.

Практическо занятие

Вземане на проба от почва с цел определяне на наличието на някои йони

Необходими материали и пособия: компас, дървени колчета, лопата (пластмасова или от неръждаема стомана), дървено чукче, брезент (полиетиленово платно), хартиен плик, сушилня, хаван, сито, стъклени банки със запушалки и лист филтърна хартия.

Както е известно почвата е най-горният слой от земната повърхност, състоящ се от минерални частици, органична материя, вода, въздух и организми. В резултат на човешката дейност почвата може да бъде замърсена с вредни вещества, които при повишена концентрация могат да преминат в растенията и животните, а с храната – и в човека и да проявят токсично действие. Замърсяването на почвата е сериозен екологичен проблем.

За вземане на проба от почва най-добре е да изберете терен с обработваема селскостопанска земя, по възможност в близост до промишлено предприятие. Определете посоката, в която най-

често духа вятърът от предприятието към терена. Вземането на проба може да се ограничи върху площ от 25 до 200 m² на пример. Застанете в центъра на определената площ и определете четирите посоки на света с компас. Очертайте 3–4 реални или въображаеми концентрични окръжности. Означете с колчета пунктовете, където тези окръжности се пресичат с посоките на света. На означените места, както и в центъра на терена, почистете растителните отпадъци (стъбла, листа, трева), по-едрият камъчета и др. С помощта на лопата разкопайте почвата на дълбочина до 25 cm. Отново почистете външните тела. От всички пунктове вземете по 2–3 лопати почва, изнесете я и я разстелете върху чиста площадка, която може да бъде застлана с брезент или полиетиленово платно. Разтрошете почвата добре с чукчето и я хомогенизирайте. Съберете почвата в центъра като оформите фигура – пресечен конус. Мис-

лено прекарайте два взаимно перпендикулярни диагонала, при което конусът се разделя на 4 части. Две от срещуположните части върнете към терена. Останалите 2 отново хомогенизирайте и повторете горната операция. Тя се нарича „квартуване“ и продължава дотогава, докато се получи проба 1–2 kg. Поместете я в чист хартиен плик и я пренесете в лабораторията. Изсушете я на въздуха или в сушилня при температура не по-висока от 40 °C. Из-

сушаването се извършва с цел прекратяване на биохимичните процеси в почвата. Квартуването в лабораторията можете да продължите върху лист хартия. Хомогенизирането се извършва най-добре в хапан. Почвата можете да пресеете през неметално сито. В зависимост от естеството и броя на анализите, които ще бъдат извършени, съхранете в стъклени банки от 50 до 500 g почва. Затворете стъклените банки с подходящи запушалки.

Практическо занятие

Вземане на проба за анализ от замърсена вода

Необходими материали: стъклени или пластмасови бутилки с обем 1–1,5l и само в специални случаи – батометър.

По принцип вземането на проба за анализ от течности е технически по-лесно, тъй като те са по-хомогенни, отколкото веществата в твърдо агрегатно състояние. Течността може да бъде в закрит или отворен съд. Тя може да бъде например течаща вода (дъждовна, речна, отпадъчна вода в канал) или стационарна (вода в басейн, езеро, язовир, море, океан). Във всички случаи взетата проба за анализ трябва да отговаря на средния състав на изследвания воден обект.

В проби от вода могат да се определят най-различни показатели: цвят, мирис, температура, прозрачност, рН, общ сух остатък след изпаряване, загуби при налягане на сухия остатък, суспендирани вещества, разтворен кислород, амоняк и амониеви соли, катиони и аниони на различни химични елементи, органични съединения и т.н. Замърсяването на природните води е сериозен екологичен проблем.

Пробите от вода могат да бъдат взети в

стъклени или пластмасови бутилки, в зависимост от анализа, който ще се провежда. Съдовете трябва да бъдат чисти и преди да се напълнят с водата за анализ се изплакват с нея.

Когато е необходимо да се вземе проба от вода на определена дълбочина се използва прибор **батометър**. Той се състои от бутилка, окачена на въже с тежест и с подвижна запушалка, към която е прикрепено допълнително въже. Запушалката се отваря и затваря, когато батометърът е спуснат на определена дълбочина с помощта на тежест.

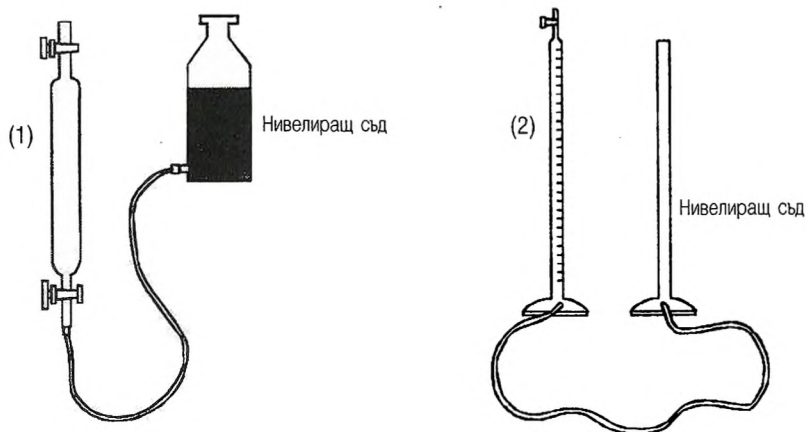
В конкретния случай изберете замърсена течаща или стационарна вода в населеното място. В тази проба в лабораторията ще бъде потърсено наличието на някои катиони и аниони и ще бъдат определени различни показатели, характеризиращи водата. Пробите от водата вземете в бутилки с обем от 0,5–1,5l. Пренесете ги в лабораторията. Към една от бутилките прибавете 5–10ml k. HNO_3 , за да „консервирате“ водата. Така тя може да бъде съхранена по-продължително време.

Вземане на проба от въздух с цел определяне на съдържанието на вредни газове

Необходими прибори и материали: газова пипета, нивелиращ съд, газова бюрета и каучуково маркуче.

Вземането на малка проба от въздух със сравнително високо съдържание на вредни газове не създава сериозни труд-

ности. Използват се **газови пипети**, а за измерване на обема на газа – **газови бюрети**. Необходимо е още **нивелиращ съд**, напълнен с течност, която не взаимодейства с газа, и еластична връзка (маркуче) (фиг. 1).



Фиг.1. Газова пипета (1) и газова бюрета (2)

Напълнете пипетата с течността като повдигате нивелиращия съд. Пренесете пипетата и нивелиращия съд в помещението, откъдето искате да вземете газова проба. Отворете крановете и като сваляте бавно нивелиращия съд, върнете течността в него. Освободеното място в пи-

петата се заема от заобикалящия я въздух. Затворете крановете. Пренесете пипетата в лабораторията. Там, като действате както е описано по-горе, можете да прехвърлите пробата от газа в друга пипета, в която например има подходящ сорбент, поглъщащ интересувания ви газ.

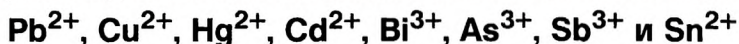


В епруветка капнете 2–3 капки от разтвора, съдържащ Hg_2^{2+} . Прибавете 2–3 капки разтвор на 2M HCl . Получава се бяла утайка от Hg_2Cl_2 . В практиката тази утайка се нарича „каломел“.

Забележка: Понеже Pb^{2+} се причислява и към I, и към II аналитична група, реакциите за доказване на Pb^{2+} са разгледани при II група.

Практическо занятие

Реакции за доказване на катиони от II аналитична група:



Необходими реактиви: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тиацетамид, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , NH_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SbCl_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 .

Обща реакция за всички йони е реакцията със S^{2-} в кисела среда. Изходните разтвори на катионите са приготвени в присъствие на HNO_3 , така че разтворите са кисели. В центрофужни епруветки извършете последователно реакцията с всички йони.



Капнете 2–3 капки от разтвора, съдържащ съответния катион в отделни епруветки и 5–6 капки разтвор на ТАА. Нагрейте на водна баня. Получават се следните утайки: PbS – черна; CuS – черна; HgS – черна; CdS – жълта; Bi_2S_3 – кафява; As_2S_3 – жълта; Sb_2S_3 – оранжева и SnS – кафява. Ако не се получи утайката от As_2S_3 , капнете една капка k. HCl и нагрейте отново.

За някои от катионите извършете допълнително и следните реакции:

Реакции за откриване на Pb^{2+}



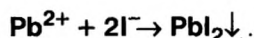
Към 4–5 капки от разтвора, съдържащ Pb^{2+} прибавете 3–4 капки разтвор на 2M HCl . Получава се бяла утайка от PbCl_2 :



Нагрейте на водна баня и охладете бавно. Получават се бели иглести кристалчета от PbCl_2 .



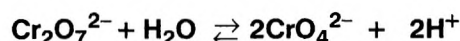
Към 2–3 капки от разтвора, съдържащ Pb^{2+} , прибавете 2–3 капки разтвор на KI . Получава се жълта утайка на PbI_2 :



Нагрейте, добавете няколко капки вода за пълно разтваряне на утайката. Охладете бавно. Получават се малки жълти кристалчета под формата на „златен дъжд“.



В 2 гнезда на капкова плоча поставете по 1–2 капки от разтвора, съдържащ Pb^{2+} . Прибавете към първото гнездо 1–2 капки разтвор на K_2CrO_4 , а към второто – 1–2 капки разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В двете гнезда се получава жълта утайка от PbCrO_4 . Причина за това е съществуващото равновесие:



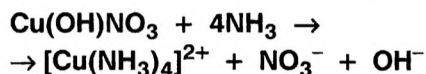
Реакции за доказване на Cu^{2+}



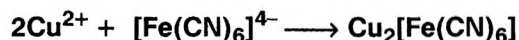
Капнете в епруветка 2–3 капки от разтвора, съдържащ Cu^{2+} . Прибавете 2–3 капки амоняк. Получава се утайка:



Прибавете още няколко капки амоняк до пълно разтваряне на утайката:



Към синьо оцветения разтвор прибавете няколко капки CH_3COOH до кисела реакция (проверка с лакмус). Прибавете 2–3 капки от разтвора на реактива $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Получава се червено-кафява утайка:

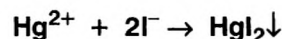


Тази реакция е най-чувствителната за доказване на Cu^{2+} .

Реакции за доказване на Hg^{2+}

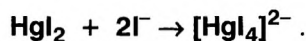


В епруветка капнете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Hg^{2+} . Прибавете 1–2 капки разтвор на KI . Получава се оранжево-червена утайка:



Прибавете още няколко капки от раз-

твора на KI до пълно разтваряне на утайката:

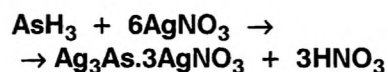
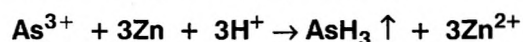


Към разтвора на този комплексен йон прибавете няколко капки к. KOH . Получава се разтвор, който се нарича „Неслеров реактив“. Той се използва за откриване присъствието на амоняк и NH_4^+ .

Реакция за доказване на As^{3+} (с повишена трудност)



Поставете в епруветка 2–3 капки разтвор, съдържащ As^{3+} . Прибавете 5–6 капки $6\text{M H}_2\text{SO}_4$ и 1–2 зърна Zn . Запушете горната част на епруветката с тампон от памук, напоен с $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ за задържане на евентуално отделящ се H_2S . Покрийте епруветката с филтърна хартия, напоена с разтвор на AgNO_3 . Нагрейте! Протичат процесите:



Филтърната хартия се оцветява в жълто. Тази реакция е много чувствителна и се използва за откриване на арсен във фармацевтични препарати, а също и в съдебната медицина за установяване на отравяне с арсен.

Практическо занятие

Реакции за доказване на катионите от III аналитична група:



Необходими реактиви: $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PbO_2 , H_2O_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_3 , NH_4SCN , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaOH , диметилглиоксим.



Извършете последователно реакцията между катионите и груповия реактив на III аналитична група $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – безцветен амониев сулфид в амониачна среда. За целта в центрофужната епруветка капнете по 2–3 капки от разтвора на съответния катион, добавете 2–3 капки от разтвора на $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и 2–3 капки 6М амониак. Нагрейте на водна баня. Получават се следните утайки: FeS – черна; Fe_2S_3 – черна; NiS – черна; CoS – черна; MnS – бледорозова; ZnS – бяла; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – бяла и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – зелена.

За някои от катионите извършете допълнително и следните реакции:

Реакции за откриване на Fe^{3+}

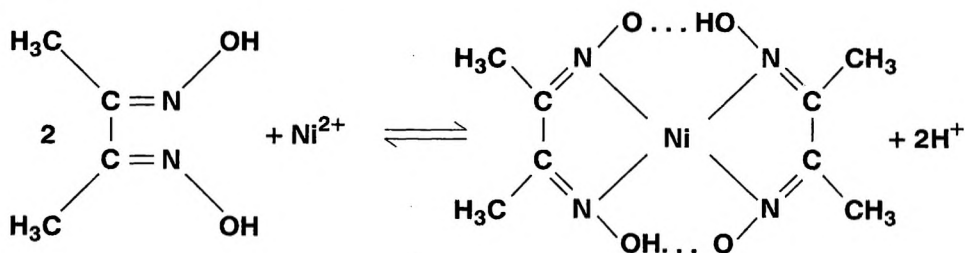


В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Fe^{3+} . Прибавете 2–3 капки 3М амониак.

Реакция за откриване на Ni^{2+}



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Ni^{2+} . Прибавете 2 капки алкохолен разтвор на органичния реактив диметилгли-



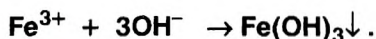
Реакция за откриване на Co^{2+}



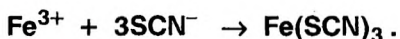
В гнездото на капкова плоча капнете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Co^{2+} . Прибавете 2 капки ацетонен разтвор на NH_4SCN . Получава се синьо оцветяване:



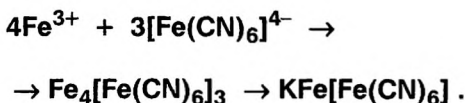
Получава се ръждивокафява утайка:



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Fe^{3+} . Прибавете 1–2 капки от разтвора на NH_4SCN . Получава се червено оцветяване:



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Fe^{3+} . Прибавете 1–2 капки разтвор на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Получава се тъмно синя утайка „берлинско синьо“:



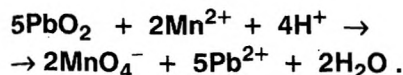
оксим и 2 капки разтвор на 2М амониак. Получава се малиненочервена утайка от бис-диметилглиоксимат на Ni^{2+} :

Реакция за откриване на Mn^{2+}



В центрофужна епруветка поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Mn^{2+} . Прибавете 1–2 капки к. HNO_3 и на върха на шпатулката – PbO_2 . Нагрейте на водна баня и оставете да ври няколко минути. Охладете и центрофугирайте.

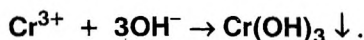
Разтворът се оцветява виолетово:



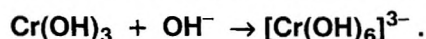
Реакции за откриване на Cr^{3+}



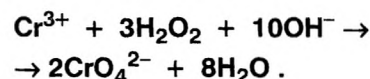
В центрофужна епруветка капнете 2–3 капки от разтвора, съдържащ Cr^{3+} . Прибавете първоначално 2–3 капки разтвор на **6M NaOH**. Получава се синьо-зелена утайка:



Прибавете още няколко капки **6M NaOH** до пълно разтваряне на утайката:



Прибавете 2–3 капки разтвор на H_2O_2 и нагрейте на водна баня докато изчезне синьо-зеленото оцветяване и се появи жълто оцветяване на разтвора:



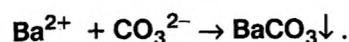
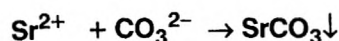
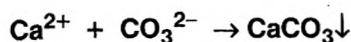
Практическо занятие

Реакции за доказване на катионите от IV аналитична група: Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}

Необходими реактиви: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_3 .



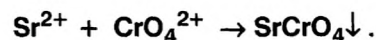
Извършете реакциите между катионите и груповия реактив $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. За целта поставете в отделна центрофужна епруветка 1–2 капки от разтворите, съдържащи катионите, и добавяйте 1–2 капки от разтвора на $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 1–2 капки **2M NH₃**. Във всички случаи се получават бели утайки:



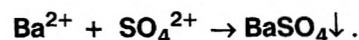
По аналогичен начин извършете реакциите между катионите и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Sr^{2+} . Прибавете 2–3 капки разтвор на K_2CrO_4 . Получава се жълта утайка:



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Ba^{2+} . Прибавете 1–2 капки **2M H₂SO₄**. Получава се бяла утайка:



Реакции за доказване на катионите от V аналитична група:



Необходими реактиви и пособия: $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, NaNO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, HClO_4 , NaOH , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Неслеров реактив, лакмусова хартийка, спиртна лампа, реотаново телче (платинов тел или магнезиална пръчица).

Реакции за откриване на Na^+



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Na^+ . Прибавете 2–3 капки от разтвора на реактив цинков уранилацетат. Получава се жълтозелена утайка от $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.



С реотаново телче, платинов тел или магнезиална пръчица внесете една капка от разтвора, съдържащ Na^+ , в безцветен пламък. Пламъкът се оцветява в интензивно жълт цвят. Реакцията е много чувствителна.

Реакции за откриване на K^+



В центрофужна епруветка капнете 1–2 капки разтвор на реактива $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Получава се жълта утайка от $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.



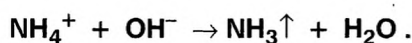
В центрофужна епруветка поставете 1–2 капки от разтвора, съдържащ K^+ . Добавете 2–3 капки разтвор на **6M** HClO_4 . Получава се бяла утайка от KClO_4 .

Реакции за откриване на NH_4^+



В епруветка капнете 2–3 капки раз-

твор, съдържащ NH_4^+ . Прибавете 2–3 капки к. **NaOH**. Нагрейте на водна баня. Отделя се NH_3 :



Амонякът може да откриете: по миризмата, по промяна на цвета на червена лакмусова хартийка в син и по появата на черно петно върху хартийка, напоена с разтвор на $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.



В епруветка капнете 1–2 капки от разтвора, съдържащ NH_4^+ . Прибавете 1–2 капки разтвор на Неслеров реактив (виж при Hg^{2+}). Получава се оранжево-червена утайка. Реакцията е много чувствителна и може да се използва за откриване на NH_4^+ във вода за пиене.

Реакции за откриване на Mg^{2+}



В епруветка капнете 1–2 капки от разтвора, съдържащ Mg^{2+} . Прибавете 2–3 капки разтвор на $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 2–3 капки наситен разтвор на NH_4Cl и няколко капки **6M** амоняк. Получава се бяла кристална утайка от MgNH_4PO_4 .



В епруветка капнете 2–3 капки от разтвора, съдържащ Mg^{2+} . Прибавете 2–3 капки наситен разтвор на $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Получава се бяла утайка от $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Единични реакции за доказване на аниони

Необходими реактиви: KNO_3 , KNO_2 , H_2SO_4 , дифениламин, NaOH , цинк на прах, Al или Девардова смес, CH_3COOH , реактив на Грис, неутрално червено.

При изучаване на реакциите за доказване на различни катиони бяха посочени реакции с участие на някои аниони като: S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , I^- , SCN^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. За лабораторната практика специален интерес представляват реакциите за доказване на йоните NO_3^- и NO_2^- . Повишеното съдържание на NO_3^- в питейната вода се дължи на замърсяване от промишлеността и селското стопанство. Високото съдържание на NO_3^- в питейната вода предизвиква цианоза у децата.

Попадналите в организма NO_2^- също проявяват токсично действие.

В аналитичните отнасяния на NO_3^- и NO_2^- има сходство.

Реакции за откриване на NO_3^-



В гнездото на капкова плоча поставете 1–2 капки от изследвания разтвор, съдържащ NO_3^- . Прибавете 4–5 капки разтвор на дифениламин в конц. H_2SO_4 . Появява се синьо оцветяване, което преминава през кафяво в жълто.



В центрофужна епруветка поставете 4–5 капки от разтвор, съдържащ NO_3^- . Прибавете 9–10 капки разтвор на к. NaOH и на върха на шпатулката цинк на прах, алуминий или Девардова смес. Нагрей-

те до кипене. От разтвора се отделя NH_3 , който може да бъде идентифициран по посочените вече начини. (Девардовата смес се състои от 50% мед, 45% алуминий и 5% цинк).

Реакции за откриване на NO_2^-

Извършете същата реакция с дифениламин, както е описано по-горе. Синьото оцветяване е много нетрайно.



Реакцията на Ас. Златаров с реактив неутрално червено може да бъде изпълнена като вземете 10 ml H_2O , в която са били потопени цветя в продължение на няколко дни. Поставете този или друг изследван разтвор, в центрофужна епруветка. Прибавете 15–20 капки воден разтвор на неутрално червено и 15–20 капки разтвор на H_2SO_4 (1:1). Червеният цвят на багрилото преминава в син.



В гнездото на капкова плоча поставете 2–3 капки от разтвора, съдържащ NO_2^- . Прибавете една капка ледена CH_3COOH и 2–3 капки реактив на Грис (смес на 1 % разтвор на сулфанилова киселина и 0,3% разтвор на нафтиламин в 30 % разтвор на CH_3COOH). Получава се червено оцветяване.

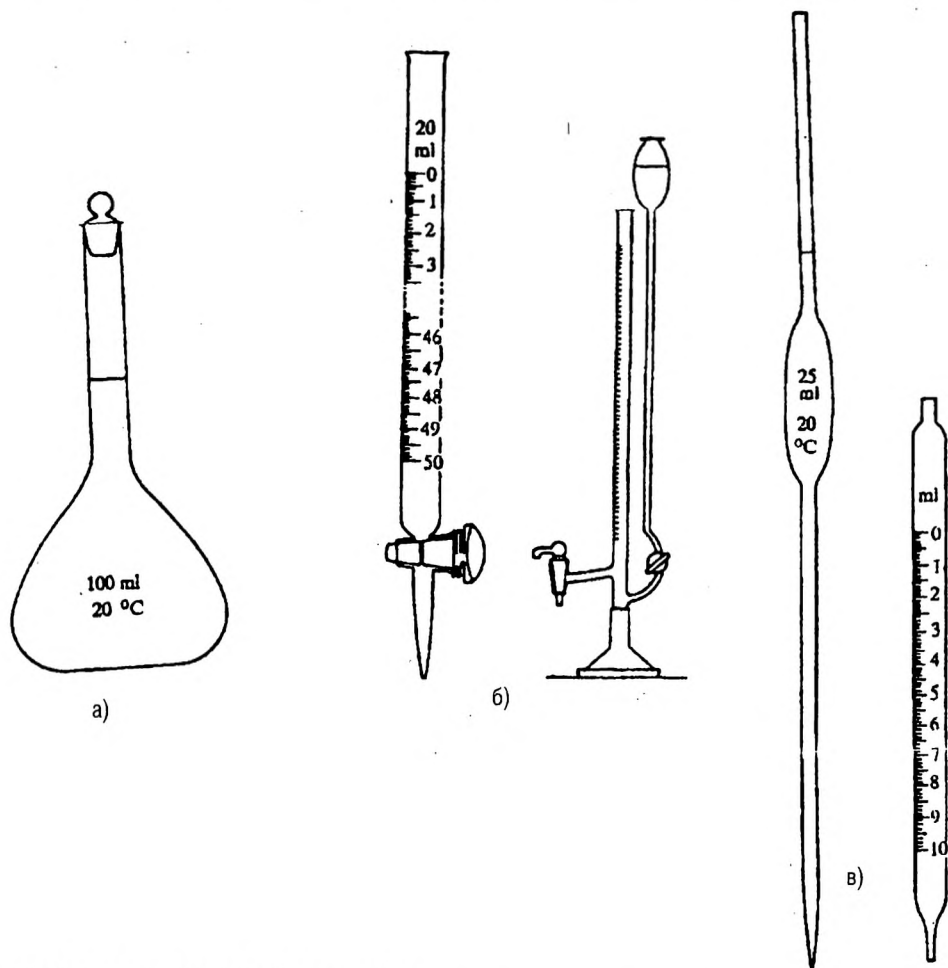
ТИТРИМЕТРИЧЕН (ОБЕМЕН) АНАЛИЗ

В титриметричния (обемн) анализ се използват прецизни мерителни съдове за измерване на обема от разтвора на анализираното вещество и на обема от разтвора на реактива (титрант). Мерителните съдове са колби, пипети и бюрети.

Мерителните колби представляват плоскодънни колби с тясна шийка, върху която е нанесен белег, до който колбата се пълни. Върху колбата е означена и температурата, при която трябва да става измерването. Пипетите са дълги, тесни стъклени тръби с определен диаметър. Когато са с разширение в средата и с един белег в горната стеснена част, пипетите се наричат „фол“, а когато са разграфени – „мес“ пипети.

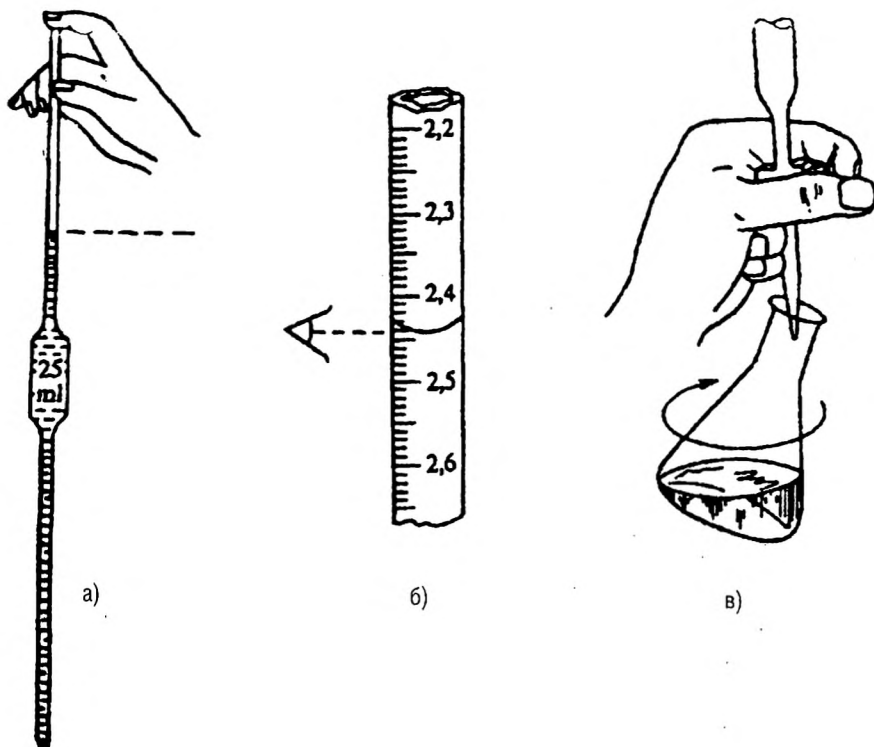
Бюретите представляват цилиндрични тръби, градуирани обикновено на милилитри и десети от милилитъра. В долния край имат кранче.

На фиг. 6 и 7 са показани съдовете, използвани в обемния анализ.



Фиг.6. Съдове, използвани в обемния анализ:

а) мерителна колба, б) бюрета и микробюрета, в) фол пипета и мес пипета



Фиг. 7. Работа със съдове, използвани в обемния анализ:

- а) -отпипетиране на обем с фол питета, б) положение на окото при отчитане на обем в бюретата, в) положение на лявата ръка при титруване

Практическо занятие

Киселинно-основно титруване във водна среда

Необходими реактиви (за цялата лаборатория): конц. HCl , безводен Na_2CO_3 , индикатор (метилрот или метилоранж, или фенолфталеин), кристална NaOH , к. NH_3 и оцет.

Необходими прибори (само за едно работно място): мерителен цилиндър, стъклена бутилка 1000 ml, часовниково стъкло, чашки с обем 25 и 50 ml, ерленмайерова колба, бюрета 50 ml, котлон, приборче за задържане на NH_3 , техническа везна.

Киселинно-основното титруване има два раздела – ацидиметрия и алкалиметрия. При ацидиметрията се определя концентрацията на алкално действащи вещества, като се титрува с разтвор на киселина с позната концентрация. Алкалиметрията се състои в определяне на концентрацията на киселинно действащи вещества, като се титрува със стандартен разтвор на основа.

Приготвяне на стандартен разтвор на HCl

Като имате предвид, че к. HCl съдържа около 36-38 % HCl, чрез разреждане на 9-9,5 ml к. HCl до 1000 ml пригответе разтвор на киселината с концентрация около 0,1 N. Разклатете бутилката. Точната концентрация определете с помощта на разтвор на Na₂CO₃, който разтвор се нарича *титроустановител*. Еквивалентната маса на Na₂CO₃ е:

$$E = \frac{M_r}{2} = \frac{105,96}{2} = 52,98$$

В часовниково стъкло на аналитична везна претеглете 0,5298 g Na₂CO₃. Разтворете в малка чашка и долейте в мерителна колба с обем 100 ml до мярката. Разклатете колбата. Този разтвор е с концентрация 0,1000 N. От разтвора вземете с фол пипета 20,00 ml и ги прехвърлете в ерленмайеровата колба. Прибавете 2-3 капки индикатор метилрот или метилоранж. Разтворът се оцветява в жълто.

Напълнете бюретата с разтвора на HCl. Титрувайте много внимателно до начало на промяна на цвета от жълт към червен. Около еквивалентния пункт провеждайте титруването капка по капка и разбърквайте чрез въртливо движение на колбата. Отчетете и запишете изразходвания обем (V_{HCl}). Проведете още 1-2 титрувания за получаване на възпроизводими резултати. Изчислете нормалността на разтвора на HCl по формулата:

$$N_{HCl} = \frac{20,00 \cdot 0,1000}{V}$$

Приготвяне на стандартен разтвор на NaOH

На техническа везна претеглете около 4 g NaOH и ги разтворете в малка чашка. Прехвърлете в стъклена бутилка с обем 1000 ml и долейте вода. Разклатете

бутилката. С фол пипета вземете 20,00 ml и ги прехвърлете в ерленмайеровата колба. Прибавете индикатор метилрот или метилоранж. Разтворът се оцветява в жълто. Напълнете бюретата с разтвора на HCl. Титрувайте, както беше описано по-горе. Отчетете V_{HCl}. Изчислете нормалността на разтвора на NaOH:

$$N_{NaOH} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{20,00 \text{ ml}}$$

N_{HCl} е определената по-горе стойност.

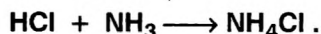
С така приготвените разтвори на HCl и NaOH можете да решавате различни задачи, като например да определите количеството на CH₃COOH в оцет, чрез титруване със стандартния разтвор на NaOH.

Определяне на NH₃ – опит с повишена трудност

Интересен би бил и следният пример за възможно определяне на количеството на NH₃ във въздуха.

В колбата на приборчето на фиг. 8 поставете с фол пипета 20,00 ml от стандартния разтвор на HCl. Едната тръбичка от колбата свържете с водна помпа.

Пуснете водната помпа. Към отвора на другата тръбичка за много кратко време поднесете отворено съдче с NH₃. Изключете помпата. Към разтвора на HCl в колбата добавете 1-2 капки индикатор метилрот (метилоранж). Разтворът трябва да се оцвети червено. В бюрета налейте стандартен разтвор на NaOH. Титрувайте до началото на забележима промяна на цвета на разтвора от червено към жълто. Количеството на задържания от HCl амоняк се определя като се има предвид реакцията:



Използвайте следните обозначения:

V_{HCl} = 20,00 ml;

N_{HCl} (определена предварително);

N_{NaOH} (определена предварително);

V_{NaOH} – измерен в бюретката при титруването.

Количеството на NH_3 =

$$= \frac{(V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}})}{1000} \cdot 17$$

Като се има предвид реакцията на взаимодействие на NH_3 със HCl

$$E_{\text{NH}_3} = M_{\text{NH}_3} = 17.$$

Ако трябва да определите количеството на NH_3 в замърсен въздух, е необходимо включването в системата на манометър за измерване на обема на пропускания въздух. Тогава количеството на NH_3 може да бъде изчислено в g/m^3 .

Замърсяването на въздуха с амоняк

над допустимата норма е екологичен проблем.



Фиг. 8. Апарат за вземане на определен обем въздух за определяне на съдържанието на амоняк в него

ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ, СВЪРЗАНИ С ЕКОЛОГИЧНИ ПРОБЛЕМИ

Практическо занятие

Определяне на стойността на pH на воден извлек от почва

Необходими прибори и реактиви: pH-метър, стъклен електрод, сребро – сребърно-хлориден или каломелов електрод; буферни разтвори, 2 чашки с обем от 25 ml, филтърна хартия, фунийка за филтруване, стъклена пръчица.

Запознайте се с инструкцията за работа с pH-метъра. Извършете операцията „калибриране“ като използвате два буферни разтвора съгласно инструкцията към прибора.

Оставете стъкления електрод потопен в дестилирана вода.

Вземете около 10 g от пробата на почвата, която предварително сте подготвили за анализ. Преместете я в чашка с обем 25 ml. Залейте с 20 ml дестилирана

вода. Оставете да престои 1 h като периодически разбърквайте със стъклена пръчица. Филтрувайте и съберете филтратата в чиста чашка. Потопете стъкления електрод и един сравнителен електрод (сребро – сребърнохлориден или каломелов). Измерете стойността на pH. Така измерената стойност на pH би била стойността на pH на чиста дъждовна вода, попаднала и просмукана през почвата в терена, откъдето е взета за анализ.

Практическо занятие

Определяне на стойността на рН на вода от естествен източник

Използвайте пробата от вода, която сте взели за анализ от съответния водоем и която не е консервирана. Филтрувайте 20–25 ml от водата в чиста чашка с обем 25 ml.

Ако е необходимо, калибрирайте отново рН-метъра.

Потопете стъкления и сравнителния електрод във водата. Измерете стойността на рН.

Практическо занятие

Определяне на общ сух остатък във вода

Необходими прибори и реактиви: проба от вода, мерителен цилиндър, чаша с обем 250–400 ml, порцеланово блюдо, сушилня, котлон, разреден разтвор на HCl и аналитична везна.

Филтрувайте взетата от вас проба от замърсена вода. В добре измита чаша, с помощта на прецизен мерителен съд, измерете обем от водата 100–500 ml. Пригответе достатъчно голямо порцеланово блюдо, като го измиете добре и го изсушете в сушилня при температура 105–110 °C. Претеглете го на аналитична везна. Запишете теглото му в лабораторната тетрадка.

Внимателно прехвърляйте от водата малки порции в порцелановото блюдо и го нагрявайте с нагревателен прибор, с

каквото разполагате. След изпаряване на целия измерен обем от водата, охладете блюдото. Навлажнете филтърна хартия с разреден разтвор на HCl и почистете външната част на блюдото. Изсушете го при 105–110 °C. Охладете го до стайна температура и го претеглете на аналитична везна. Запишете теглото. Разликата в двете тегла на блюдото дава съдържанието на сухия остатък в измерения обем от водата. Може да представите резултата като съдържание в g/l.

Практическо занятие

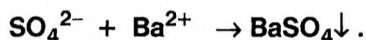
Тегловно определяне на количеството на SO_4^{2-} в проба от почва

Необходими прибори и реактиви: проба от почва, 2 чашки с обем 100–200 ml, филтър „синя лента“, фунийка за филтруване, чаша с обем 500 ml, пръскалка, к. HCl, стъклена пръчица, 10% разтвор на BaCl_2 , бюрета, часовниково стъкло, порцеланово тигелче, котлон, аналитична везна.

Претеглете на аналитична везна в малка чашка 2 g въздушно суха почва. В друга чашка смесете 15 ml к. HCl и 5 ml к. HNO_3 . Оставете така приготвената царска вода да престои 15 min. С нея залейте почвата. Нагрявайте внимателно в

продължение на 30 min. като не допускате пълно изпаряване на течността. Прибавете 15 ml дестилирана вода и нагрейте почти до кипене. Филтрувайте през филтър „синя лента“ като събирате филтрат в чаша с обем 250–400 ml. Измийте

неразтворения остатък върху филтъра със 150–200 ml гореща дестилирана вода, като събирате промивната течност в същата чаша. Прибавете 2 ml к. **HCl** и нагрейте почти до кипене. Потопете в чашата стъклена пръчица. При внимателно разбъркване, много бавно, капка по капка, прибавете 10 % разтвор на **BaCl₂** до пълно утаяване на **SO₄²⁻** (най-добре с помощта на бюрета):



Покрийте чашата с часовниково стъкло и я оставете до следващото лабораторно упражнение. През това време утайката „старее“ като дребните кристалчета се дехидратират и се слепват в по-едри.

Без да разбърквате проверете с една капка **BaCl₂** дали утаяването е пълно.

Пригответе фуния с количествен филтър „синя лента“. Без да разбърквате най-напред през филтъра филтрувайте бистрата течност. Накрая наведнъж прехвърлете утайката върху филтъра. Измийте добре чашата – по нея не трябва

да има полепнали кристалчета. Пригответе порцеланово тигелче като го нагрее при висока температура, след това го охладете и претеглете на аналитична везна.

Прехвърлете мокрия филтър с утайката в порцелановото тигелче. Много внимателно изгорете филтъра. Нагрейте тигелчето до възможно най-високата температура, каквато можете да постигнете в лабораторията. Охладете до стайна температура и претеглете тигелчето с утайката. Означете масата на утайката от **BaSO₄** с **a**. Изчислете количеството на **SO₄²⁻** в изходната проба по следния начин:

$$X = \frac{A}{M_r} \cdot a = \frac{95,96}{233,4} \cdot a = 0,4115 \cdot a$$

където **A** – относителна маса на **SO₄²⁻**, **M_r** – относителна молекулна маса на **BaSO₄**.

Като имате предвид масата на изходната проба от почвата, изчислете процентното съдържание на **SO₄²⁻**.

Практическо занятие

Фотометрично определяне на **Fe³⁺**

Необходими реактиви и прибори:

- стандартен разтвор, съдържащ **Fe³⁺** с приблизителна концентрация 0,025 g/l. (Можете да го пригответе като изчислите необходимото количество от солта **Fe(NO₃)₃·9H₂O** и го претеглете на аналитична везна. Разтворете във вода претегленото количество от солта, подкиселете с **HNO₃** и долейте до марката в колба, каквато сте избрали.)
- 10 % разтвор на сулфосалицилова киселина;
- мерителни колби с обем 50 ml – 6 бр.;
- кювети с дължина 3 cm – 3 бр.;
- бюрета с обем 25 ml;
- фотометър.

Фотометричното определяне на **Fe³⁺** може да бъде извършено с различни реактиви – разтвор на **NH₄SCN**, сулфосалицилова киселина, купферон и др.

Запознайте се с описаната възможност за определяне на **Fe³⁺** със сулфосалицилова киселина. Измерването трябва

да бъде направено в лаборатория, в която има прибор за измерване на абсорбцията на светлина във видимата област на спектъра. Една част от лабораторното упражнение може да бъде проведена чрез визуално отчитане на оцветяването.

Експериментална задача

Напълнете бюретката със стандартния разтвор, съдържащ Fe^{3+} . В 4 колбички поставете съответно 3, 6, 9 и 12 ml от него. В отделна колба учителят да ви приготви (**задача**) разтвор, съдържащ Fe^{3+} между 3 и 12 ml от стандартния разтвор. Към всяка колба прибавете по 5 ml сулфосалицилова киселина и по 2 ml 2M HNO_3 . Получава се червено-виолетов комплекс. Долейте с дестилирана вода до марката. В отделна колба пригответе разтвор, който се нарича сравнителен. За целта смесете 5 ml сулфосалицилова киселина, 2 ml 2M HNO_3 и долейте до марката. Сравнете оцветяването на разтвора в колбата (**задача**) и преценете между кои две стойности на концентрацията е оцветя-

ването в задачата. (Например: между 6 и 9ml)

При наличие на фотометър измерете абсорбцията (A) на изследваните разтвори спрямо сравнителния разтвор. Като означите концентрацията на разтвора, съдържащ Fe^{3+} в различните колбички със C_1, C_2, C_3 и C_4 , а съответното показание на прибора с A_1, A_2, A_3 и A_4 , постройте калибрационна графика. Тя трябва да бъде права линия, която преминава през началото на координатната система. Означете абсорбцията на разтвора (**задача**) с A_x и от графиката отчетете концентрацията C_x .

Сравнете получената от вас графика с графиката, показана в тема 12 – фотометрични методи за количествен анализ (фиг. 12.6).

ЛАБОРАТОРНО УПРАЖНЕНИЕ С ПОВИШЕНА ТРУДНОСТ. ОТКРИВАНЕ НА РАЗЛИЧНИ КАТИОНИ В ОБЩ РАЗТВОР

Необходими реактиви: всички реактиви, които са посочени в раздела 13.2

Разтвор, който съдържа различни катиони, може да пригответе по три различни начина:

1. В центрофужна епруветка капнете по 2-3 капки от разтворите, съдържащи NH_4^+ , K^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и Sr^{2+} .
2. В чиста чашка филтрувайте 20-30 ml от природна вода. Прибавете 4-5 капки K.HNO_3 .
3. Пригответе киселинен извлек чрез обработване на проба от почва с царска вода, както е описано при тегловното определяне на количеството на SO_4^{2-} в почва.

Доказване наличието на NH_4^+



От общия разтвор вземете 2-3 капки и ги поместете в епруветка. Прибавете 7-8 капки 2M NaOH . Проверете с лакмус дали средата е основна. Нагрейте на водна баня. Проверете дали се отделя NH_3 – по миризмата, с намокрена лакмусова хартийка, с хартийка, напоена с Неслеров реактив или с хартийка, напоена с разтвор на $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Доказване наличието на K^+ .



Капнете в епруветка 1-2 капки от общия разтвор. Прибавете 1-2 капки от прясно приготвен разтвор на $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Получаването на жълта утайка показва присъствието на K^+ .

Доказване наличието на Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и As^{3+} .



Налейте в центрофужна епруветка 4–5 ml от общия разтвор. Прибавете на капки **6M NH_3** до неутрална реакция (с лакмус). Прибавете 2 ml **2M HCl** , 15–20 капки ТАА (тиоацетамид) и нагрейте. Периодично разбърквайте със стъклена пръчица. Утайката е черна и съдържа катионите от II аналитична група. Разрежете с 2–3 ml вода, прибавете още 5–6 капки ТАА и отново нагрейте за да се постигне пълно утаяване на **CdS** . Центрофугирайте. Прехвърлете бистрата течност в чиста епруветка. Надпишете я и я запазете, тъй като в разтвора се съдържат катионите на III и IV аналитична групи.

Доказване наличието на As^{3+}



Към утайката, която съдържа (или евентуално съдържа) **PbS , CuS , CdS , HgS и As_2S_3** прибавете 1 ml **$(NH_4)_2S_x$** (реактив жълт амониев сулфид) и нагрейте на водна баня при температура 50–60 °C. Центрофугирайте. Отделете течността. Към нея прибавете 5–6 капки **CH_3COOH** (до кисела реакция). В присъствие на арсен се получава жълта утайка от **As_2S_3** .

Доказване наличието на Hg^{2+}



Към утайката от сулфидите **PbS , HgS , CuS и CdS** прибавете 2 ml **3M HNO_3** и нагрейте. В присъствие на **Hg^{2+}** на дъното на епруветката остава неразтворен **HgS** . Задоволете се само с тази реакция за откриване на живака. Центрофугирайте и запазете разтвора.

Доказване наличието на Pb^{2+}



Към разтвора, който съдържа **Pb^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+}** прибавете 2 капки к. **H_2SO_4** . В присъствие на **Pb^{2+}** се получава бяла утайка от **$PbSO_4$** . Центрофугирайте и отделете течността.

Доказване наличието на Cu^{2+}



Към разтвора, съдържащ **Cu^{2+} и Cd^{2+}** , прибавете к. **NH_3** , докато се усети миризмата му. В присъствие на **Cu^{2+}** разтворът се оцветява синьо от **$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$** . Разделете разтвора на две части и в едната още веднаж докажете **Cu^{2+}** като прибавите к. **CH_3COOH** (до кисела реакция) и разтвор на **$K_4[Fe(CN)_6]$** . В присъствие на **Cu^{2+}** се получава червено-кафяво оцветяване или утайка.

Доказване наличието на Cd^{2+}



Неутрализирайте разтвора, който съдържа **Cd^{2+} и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$** , с разтвор на **2M H_2SO_4** . Прибавете желязо на прах или железни стружки. Разбъркайте, докато изчезне синьото оцветяване. Центрофугирайте. Към бистрия разтвор прибавете 2–3 капки ТАА и нагрейте. В присъствието на **Cd^{2+}** се получава жълта утайка от **CdS** .

Доказване наличието на Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+}



Тъй като разтворът, който съдържа катионите на III и IV група, е доста разреден, концентрирайте го чрез изпаряване. Прибавете внимателно на капки **6M NH_4OH** , докато замирише на **NH_3** . При-

бавете 3–4 капки $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и нагрейте 2–3 min. Центрофугируйте. В течността се съдържат катионите на IV група, а в утайката евентуално Fe_2S_3 , NiS , CoS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Оставете утайката да престои 15 min. При това NiS и CoS се превръщат в трудно разтворими модификации.

Доказване наличието на Ni^{2+} и Co^{2+}



Залейте утайката в епруветката с 1,5 ml **2M HCl**. Разбъркайте. Сулфидите на никела и кобалта остават неразтворени, докато Fe_2S_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ се разтварят. Центрофугируйте. Отделете течността, която съдържа Fe^{3+} и Cr^{3+} . Към утайката от NiS и CoS прибавете 2–3 капки **HNO₃** (1:1) и 5–10 капки **HCl** (1:1). Нагрейте до пълно разтваряне на утайката. Разпределете разтвора в две епруветки.

Доказване присъствието на Ni^{2+}



Към едната епруветка прибавете **6M NH₄OH**, докато замирише на **NH₃**. Прибавете няколко капки алкохолен разтвор на реактива диметилглиоксим. В присъствие на Ni^{2+} се получава малиновочервено оцветяване или утайка от никелов диметилглиоксимат.

Доказване присъствието на Co^{2+}



Към другата епруветка прибавете ацетон и няколко капки разтвор на **NH₄SCN**. В присъствие на Co^{2+} се получава синьо оцветяване. Ако в разтвора случайно присъстват Fe^{3+} , те пречат при доказването на Co^{2+} като дават червено оцветяване. Пречещото влияние на Fe^{3+} се подтиска чрез прибавяне на малко **NaF**. При това Fe^{3+} образува с F^- стаби-

лен комплексен йон FeF_6^{3-} , който не взаимодейства с SCN^- .

Доказване присъствието на Fe^{3+} и Cr^{3+}



В течността, която съдържа евентуално Fe^{3+} и Cr^{3+} , присъствието им се доказва без да си пречат. Разделете течността в 2 епруветки. Към едната прибавете 3–4 капки разтвор на **K₄[Fe(CN)₆]**. В присъствие на Fe^{3+} се получава берлинско синьо. Към другата епруветка прибавете 3–4 капки **6M NaOH**. Получава се смесена утайка, която съдържа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Прибавете още няколко капки **6M NaOH**. Разтворът се оцветява синьо-зелено от $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Прибавете 2–3 капки **H₂O₂** и нагрейте. Синьо-зеленото оцветяване преминава в жълто поради получаването на CrO_4^{2-} .

Доказване наличието на Sr^{2+}



Разтворът, който съдържа Sr^{2+} и евентуално и други катиони от IV и V аналитична група, е значително разреден. Чрез изпаряване го концентрирайте. Прибавете 7–8 капки разтвор на **NH₄Cl** и 10–15 капки разтвор на **(NH₄)₂CO₃**. В присъствието на Sr^{2+} се получава бяла утайка от **SrCO₃**. Разтворете утайката с няколко капки **2M HCl**. Неутрализирайте с **2M NH₄OH** (с лакмус). Прибавете няколко капки **K₂CrO₄**. Получава се жълта утайка от **SrCrO₄**.

Заклучение

Лабораторното упражнение илюстрира много добре възможността за приложение на химичните методи за качествен анализ при откриването на някои тежки метали, замърсители на околната среда.

Тест 1.

Строеж на атома и периодичната система

1. От какъв порядък са размерите на атома?

- а) 10^{-15} m;
- б) 10^{-12} m;
- в) 10^{-10} m;
- г) 10^{-18} m.

2. Броят на протоните в ядрото е равен на:

- а) една втора от броя на неутроните;
- б) броя на протоните, които обикалят около ядрото;
- в) броя на валентните електрони;
- г) атомния номер на елемента.

3. Изотопите на даден химичен елемент имат:

- а) еднакви химични и физични свойства;
- б) еднакви химични свойства;
- в) еднакви физични свойства;
- г) различни химични свойства.

4. Броят на атомните s-, p- и d-орбитали е равен съответно на:

- а) 1, 2, 4;
- б) 2, 3, 5;
- в) 1, 5, 7;
- г) 1, 3, 5.

5. Електронният облак изобразява нагледно:

- а) електронната конфигурация на атома;
- б) валентността на електрона;
- в) електронното сродство на атома;
- г) атомната орбитала.

6. С увеличаването на сумата от главното квантово число (n) и орбиталното квантово число (l), енергията на атомната орбитала:

- а) нараства незначително;
- б) се увеличава;
- в) намалява;
- г) са изменя периодично.

7. Състоянието на електрона в атома е напълно определено, когато са известни стойностите на:

- а) неговата маса, заряд, спин и енергия;
- б) неговата маса, заряд, спин и главно квантово число на орбиталата, която заема;
- в) неговия заряд и спин, и главното и орбиталното квантово число на орбиталата, която заема;
- г) главното, орбиталното и магнитното квантово число на орбиталата, която заема, и ориентацията на неговия спин.

8. Съгласно принципа на Паули, върху една атомна орбитала не могат да се намират:

- а) два електрона с еднаква ориентация на спина;
- б) два електрона с противоположна ориентация на спина;
- в) по-малко от два електрона;
- г) по-малко от два валентни електрона.

9. В слоя M (n = 3) от електронната обвивка на атома могат да се намират най-много:

- а) девет електрона;
- б) деветнайсет електрона;
- в) осем електрона;
- г) осемнайсет електрона.

10. Химичните свойства на лантаноидите са много близки до тези на елемента:

- а) скандий;
- б) европий;
- в) хафний;
- г) индий.

11. Електронната конфигурация на силициевия атом в основно състояние е:

- а) $1s^2s^2p^62s^23p^4$;

- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$;
- в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^4$;
- г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

12. Първата йонизационна енергия на атома е равна на:

- а) енергията за откъсване на един електрон от атома;
- б) енергията, която се отделя при присъединяването на един електрон към атома в основно състояние;
- в) енергията за откъсване на един електрон от атома в основно състояние;
- г) енергията за откъсване на един електрон от еднократно йонизиран атом в основно състояние.

13. За да има един химичен елемент голяма електроотрицателност, необходимо е той да притежава:

- а) голяма йонизационна енергия;
- б) голямо отрицателно сродство към електрона;
- в) малка йонизационна енергия;
- г) голяма йонизационна енергия и голямо сродство към електрона.

14. В периодичната система елементите с най-голяма електроотрицателност се намират:

- а) във втория период;
- б) в IА група;
- в) в левия долен ъгъл;
- г) в десния горен ъгъл.

Тест 2.

Природа на химичната връзка и строеж на веществата

1. Каква е химичната връзка между калия и хлора в KCl ?

- а) ковалентно-полярна, защото K и Cl имат голяма разлика в електроотрицателността си;
- б) йонна, защото K и Cl имат близка електроотрицателност;
- в) йонна, защото K и Cl имат голяма разлика в електроотрицателността си;
- г) йонна, защото K и Cl са свързани чрез обща електронна двойка;

2. Колко е координационното число на йоните в ZnS ? Йонният радиус на Zn^{2+} е $0,024\text{ nm}$, а на S^{2-} – $0,184\text{ nm}$.

- а) 3; б) 8; в) 4; г) 6.

3. Между два йона с различен заряд действат само сили на:

- а) привличане;
- б) отблъскване;
- в) еластични сили;
- г) привличане и отблъскване.

4. Ковалентно-неполярна връзка се образува при свързването на:

- а) атоми с еднаква електроотрицателност;
- б) атоми на химични елементи само от един период;
- в) атоми на елементи от една главна група;
- г) метали и неметали.

5. Какъв вид е химичната връзка между атомите на водата?

- а) йонна;
- б) ковалентно-полярна;
- в) образувана по донорно-акцепторния механизъм;
- г) водородна.

6. Общата електронна двойка в молекулата на брома (Br_2) е образувана при припокриване на:

- а) $4s$ -атомните орбитали на бромните атоми;
- б) $5s$ -атомните орбитали на бромните атоми;
- в) $4p$ -атомните орбитали на бромните атоми;
- г) $4p$ и $4s$ -атомните орбитали на бромните атоми.

7. Как се изменя дължината и стабилността на химичните връзки в реда HF , HCl , HBr , HI ?

- а) дължината намалява, здравината нараства;
- б) дължината нараства, здравината нараства;
- в) дължината намалява, здравината намалява;
- г) дължината нараства, здравината намалява.

8. Колко хибридни орбитали се образуват при sp^3d^2 -хибридизацията на атомните орбитали на един атом?

- а) 3; б) 6; в) 4; г) 8.

9. На колко е равен валентният ъгъл $HBeH$ в BeH_2 ?

- а) 120° ; б) 60° ; в) 90° ; г) 180° .

10. Валентните ъгли в карбонатния анион са 120° . Какви връзки има в него?

- а) една двойна и две прости връзки;
- б) една тройна и две прости връзки;
- в) три прости и една локализирана π -връзка;
- г) три прости и делокализирана π -връзка.

11. Какъв вид химична връзка се образува при припокриване на р- и р-орбитали над и под мислената ос, свързваща атомните ядра, ако във всяка от тях има по един електрон?

- а) δ -връзка;
- б) π -връзка;
- в) σ -връзка;
- г) донорно-акцепторна връзка.

12. Между молекулите на кое от следните съединения се образуват водородни връзки?

- а) NaH ; б) CH_3OH ; в) H_3P ; г) CH_3F .

13. Колко и какъв вид молекулни орбитали се образуват при припокриване на 3s- и 3s-орбитала?

- а) една сигма свързваща (σ_{3s}) и една сигма антисвързваща (σ_{3s}^*);
- б) една сигма свързваща (σ_{3s}) и една несвързваща;
- в) не се образуват молекулни орбитали;
- г) две сигма свързващи (σ_{3s}).

14. Коя от показаните частици не може да се образува съгласно метода на молекулните орбитали?

- а) H_2 ; в) He_2 ;
- б) Li_2 ; г) H_2^- .

15. Каква е геометричната структура на SiH_4 ?

- а) тригонална;
- б) призматична;
- в) октаедрична;
- г) тетраедрична.

16. Веществата с йонна връзка при температура 25 °C и налягане една атмосфера са:

- а) газообразни или течни;
- б) твърди;
- в) твърди или течни;
- г) течни.

17. Какво е веществото, ако ширината на забранената му зона е 1,5 eV?

- а) проводник;
- б) полупроводник
- в) изолатор;
- г) проводник при ниска температура.

18. Какъв вид връзка се образува при свързване на H^+ с молекула вода ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$)?

- а) йонна;
- б) водородна;
- в) ковалентно-неполярна;
- г) полярна ковалентна връзка, образувана по донорно-акцепторния механизъм.

19. Каква е пространствената структура на нитратния йон (NO_3^-)?

- а) призматична;
- б) тетраедрична;
- в) равнинна;
- г) пирамидална.

20. Колко е зарядът на комплексния йон $[\text{PtCl}_4]$ и каква е хибридизацията на комплексообразувателя в него?

- а) +2 и sp^2d -хибридизация;
- б) -2 и sp^3 -хибридизация;
- в) -3 и sp^3d^2 -хибридизация;
- г) -2 и dsp^3 -хибридизация.

Тест 3.

Свойства на химичните елементи и химичните съединения

1. Кое от определенията за химичен елемент не е вярно?

- а) вид атоми, заемащи определено място в периодичната система;
- б) вид атоми с определена атомна маса и еднакви химични свойства;
- в) вид атоми с различен ядрен заряд;
- г) вид атоми или йони с еднакъв брой протони в ядрата им.

2. Какъв вид химични елементи според химичния им характер не съществуват?

- а) елементи с метален характер;
- б) елементи с двойствен характер;
- в) елементи с неметален характер;
- г) елементи с неутрален характер.

3. Електронна конфигурация на атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ притежава химичният елемент:

- а) манган;
- б) желязо;
- в) кобалт;
- г) азот.

4. Какво е характерно за s-елементите?

- а) проявяват се като силни окислители;
- б) водородните им съединения са твърди вещества;
- в) простите им вещества са неметали;
- г) образуват киселинни оксиди.

5. Какво е характерно за p-елементите?

- а) простите им вещества са метали;
- б) водородните им съединения са предимно твърди вещества;
- в) образуват основни оксиди;
- г) образуват оксокиселини.

6. Кои са най-разпространените химични елементи в приземните части на атмосферата?

- а) водород и кислород;
- б) азот и водород;
- в) азот и кислород;
- г) азот и въглероден диоксид.

7. Коя от изброените алотропни форми не бива да бъде в тази група?

- а) бял фосфор;
- б) диамант;
- в) карбин;
- г) поликумулен.

8. В кое взаимодействие не участват активните метали?

- а) с кислород;
- б) с неметали;
- в) с основи;
- г) с разредени киселини.

9. В кое от химичните уравнения е допусната грешка?

- а) $\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- б) $4\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$
- в) $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$
- г) $\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$

10. В кое взаимодействие не участват преходните метали?

- а) $\text{M} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{I}^\circ}$;
- б) $\text{M} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{I}^\circ}$;
- в) $\text{M} + \text{S} \xrightarrow{\text{I}^\circ}$;
- г) $\text{M} + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{I}^\circ}$.

11. Неметалните свойства на елементите в реда $\text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Cl}$:

- а) не се изменят;
- б) засилват се;
- в) отслабват;
- г) изменят се периодически.

12. Между кои от посочените двойки вещества не е възможно химично взаимодействие?

- а) $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$;
- б) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$;
- в) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$;
- г) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3$.

13. Кой от посочените оксиди няма редукционни свойства?

- а) SO_2 ;
- б) CO_2 ;
- в) PbO ;
- г) CO .

14. Най-силно изразени основни свойства има съединението:

- а) NaOH ;
- б) $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- в) RbOH ;
- г) CsOH .

15. Кое от твърденията за киселинните оксиди е вярно?

- а) при взаимодействието им с основи се извършва процесът неутрализация;
- б) взаимодействат с киселини;
- в) взаимодействат с вода, при което се получават основи;
- г) взаимодействат с основни оксиди и с основи.

16. При непълната неутрализация на двусловните оксокиселини се получават:

- а) нормални соли;
- б) комплексни соли;
- в) хидрогенсоли;
- г) двойни соли.

17. Солите на елементите с ясно изразен метален характер са:

- а) високомолекулни съединения;
- б) йонни съединения;
- в) молекулни съединения с ковалентни връзки;
- г) съединения с координативни връзки.

18. Коя от посочените химични реакции не е метод за получаване на соли?

- а) $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow$;
- б) $\text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$;
- в) $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$;
- г) $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow$.

19. Кои от солите са комплексни?

- А) $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ В) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
- Б) $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ Г) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- а) само Б;
- б) Б и В;
- в) А и Г;
- г) Б и Г.

20. В кое от химичните уравнения е допусната грешка:

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Тест 4.

Качествен и количествен анализ

1. Кой от изброените йони не може да се използва за доказване на присъствието на Pb^{2+} ?

- а) Cl^- ; б) SO_4^{2-} ; в) NO_3^- ; г) S^{2-} .

2. В коя аналитична група са катионите Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?

- а) първа група;
б) втора група;
в) трета група;
г) четвърта група;

3. Групов утаител на катионите от II аналитична група са:

- а) Cl^- в кисела среда;
б) CO_3^{2-} в неутрална или амонячна среда;
в) S^{2-} в кисела среда (0,3–0,6 М HCl);
г) S^{2-} в амонячна среда.

4. В коя група са следните аниони: S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- , CO_3^{2-} и CN^- ?

- а) първа група;
б) втора група;
в) трета група;
г) четвърта група.

5. Катионите Ag^+ са групов реактив за доказване на анионите от:

- а) първа група;
б) втора група;
в) трета група;
г) четвърта група;

6. Кое от посочените по-долу пет твърдения не е вярно?

Към реакциите, използвани в обемния анализ, се предявяват следните изисквания:

- а) реакцията да бъде обратима;
б) реакцията да протича докрай;
в) да е известно точното стехиометрично уравнение;
г) лесно и точно да се определя еквивалентния пункт;
д) реакцията да протича с голяма скорост.

7. Еквивалентният пункт при киселинно-основното титруване се определя:

- а) чрез измерване температурата на разтвора;
б) чрез измерване скоростта на реакцията;
в) чрез използване на киселинно-основни индикатори;
г) чрез измерване количеството на получената сол.

8. При окислително-редукционния обменен анализ се използват реакции, при които се обменят:

- а) протони;
б) лиганди;
в) йони;
г) електрони.

9. За измерване на обем в обемния титриметричен анализ се използват:

- а) мерителни цилиндри;
б) фол и мес пипети и бюрети;
в) капкови и капиларни пипети;
г) ерленмайерови колби.

10. Неслеровият реактив се използва за:

- а) измерване pH на разтвори;
б) доказване наличието на NH_3 и NH_4^+ ;
в) откриване на SO_4^{2-} в разтвори;
г) откриване на NO_3^- в разтвори.

11. Количеството на амоняк във въздуха може да се определи:

- а) с помощта на индикаторна хартийка;
- б) чрез пропускане на определен обем от въздуха през разтвор, съдържащ HCl с определена концентрация;
- в) чрез пропускане на определен обем от въздуха през разтвор, съдържащ NaOH с определена концентрация.

12. Стойността на рН на разтвор може да се измери с помощта на:

- а) фотометър;
- б) стъклен електрод, индикаторен спрямо концентрацията на водородните йони;
- в) меден електрод;
- г) спектрограф.

13. Квартуването е начин за вземане на средна (представителна) проба от:

- а) газове;
- б) течности;
- в) твърди вещества.

14. При качествения атомноемисионен спектрален анализ се изучава:

- а) мястото на линията в емисионния спектър;
- б) зависимостта на интензитета на излъчената светлина от концентрацията на атомите;
- в) зависимостта на количеството абсорбирана светлина от концентрацията на атомите;
- г) зависимостта на интензитета на излъчената светлина от времето на излъчване.

ОТГОВОРИ НА ТЕСТОВЕТЕ

Тест 1. Строеж на атома и периодичната система

Задача №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Отговори	в	г	б	г	г	б	г	а	г	б	г	в	г	г

Тест 2. Природа на химичната връзка и строеж на веществата

Задача №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Отговори	в	в	г	а	б	в	г	б	г	г	б	б	а	в

Задача №	15	16	17	18	19	20
Отговори	г	б	б	г	в	г

Тест 3. Свойства на химичните елементи и химичните съединения

Задача №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Отговори	в	г	б	б	г	в	а	в	г	б	б	а	б	г

Задача №	15	16	17	18	19	20
Отговори	г	в	б	г	г	в

Тест 4. Качествен и количествен анализ

Задача №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Отговори	в	г	в	а	в	а	в	г	б	б	б	б	в	а

Отговори на кръстословица „s-, p-, d-, f-“ – с. 169

s- 1. Литий. 2. Калций. 3. Радий. 4. Барий.

p- 5. Въглерод. 6. Алуминий. 7. Хлор.

d- 8. Молибден. 9. Волфрам. 10. Никел.

f- 11. Кюри. 12. Плутоний. 13. Торий.

При правилно решение: Кларк

Приложение 1

Основни правила за безопасна работа на учениците в кабинета по химия и химическата лаборатория

1. Учениците могат да започнат работа с подготвените реактиви, съдове и прибори само след разрешение на учителя, като изслушат или прочетат необходимите конкретни указания за местата и начинът на поддръждане на реактивите, съдовете за работа, средствата за лична защита и противопожарните прибори. Учениците се запознават с начина на работа на всеки нов прибор в лабораторията и работата с пожарогасителните средства.

2. Учениците трябва да работят внимателно, като пазят себе си и всички околни от поражения с химикали.

3. Всеки ученик поддържа ред и чистота на работното си място, като спазва всички изисквания за техника на безопасност.

4. При работа с веществата не се допуска пряк допир с тях – използват се пинцети, лъжички, гутатори, шпатули. Миризмата се установява внимателно чрез навяване с ръка, особено при непознати газове, а вкусът не трябва да се изпитва изобщо поради опасност от отравяне, изгаряне и др.

5. При нагряване на вещества отворът на съда не трябва да сочи към околните ученици. Експериментиращият ученик трябва да води наблюденията си отстрани, а не отгоре поради опасност от изпръскване.

6. Забранява се изхвърлянето на химически вещества и отпадъци в мивките или на пода. Всички отпадъчни разтвори на киселини и основи се събират в определени за целта съдове.

7. Преди да напусне лабораторията, всеки ученик почиства съдовете, поддържа работното си място и измива ръцете си.

8. При възникване на пожар най-напред се отстраняват причинителите (загасява се спиртната лампа), изнасят се леснозапалимите вещества, а след това се пристъпва към ликвидиране на пожара съобразно характера на горящото вещество:

– горящ бензин, бензен, етер, терпентин и други неразтворими във вода и по-леки от нея вещества се гасят с пожарогасител или чрез затрупване с пясък;

– горящ спирт и други разтворими във вода вещества, както и предмети се гасят с вода или пожарогасител.

9. При гасене на пожар не трябва да се отварят прозорците.

Приложение 2

Основни правила за оказване на първа помощ на пострадали в кабинета по химия

При всеки случай, когато има пострадал ученик, незабавно се търсят указанията на учителя и помощта на медицински лица. До идване на лекар или при леки случаи се спазват следните указания:

1. При топлинни изгаряния обгореното място се промива с 1% разтвор на калиев перманганат, след което се намазва с паста против изгаряния.
2. При заливане с киселини или основи мястото се почиства, като течността се попива леко с мека кърпа, а след това се облива обилно с вода, която се сменя със съответно противоположно действащи разтвори – на натриев хидрогенкарбонат или на оцетна (лимонена) киселина.
3. При изпръскване на киселина в очите се прави бързо промивка с вода, а след това с разреден разтвор на натриев хидрогенкарбонат.
4. При изпръскване на основи в очите се прави бързо промиване с вода, а след това с 3% разтвор на борна киселина или с разреден разтвор на оцетна киселина.
5. При изгаряне с бром мястото се промива с 1% разтвор на фенол.
6. При отравяния с алкални разтвори на основи и соли на пострадалия се дава да пие 3% разтвор на оцетна или лимонена киселина, без да се правят опити за предизвикване на повръщане.
7. При отравяне с киселини на пострадалия се дава да пие 3% разтвор на натриев хидрогенкарбонат или суспензия от магнезиев оксид, или утаен калциев карбонат, без да се правят опити за предизвикване на повръщане.
8. При отравяния със серен диоксид и азотен диоксид след изнасяне на чист въздух на пострадалия се дава да пие пряко мляко с натриев хидрогенкарбонат.
9. При отравяния с основи, медни и живачни съединения у пострадалия се предизвиква повръщане и му се дава вътрешно активен въглен и магнезиев сулфат като очистително средство.
10. При отравяне с хлор или с бром се вдишват пари на смес от равни части спирт и 25% разтвор на амоняк.
11. При изпадане в безсъзнание пострадалият се изнася на чист въздух и му се дава да вдишва амоняк, а при нужда се прави и изкуствено дишане.

Важни таблични данни

Таблица 1. ОСНОВНИ ЕДИНИЦИ СИ

Физична величина	Означение на величината	Наименование	Означение на единицата
Дължина	ℓ	метър	m
Маса	m	килограм	kg
Време	t	секунда	s
Големина на електрическия ток	I	ампер	A
Температура (Келвин)	T	келвин	K
Количество вещество	n	мол	mol
Сила на светлината	I_v	кандела	cd

Международната система единици **СИ** (Système International – SI) е утвърдена през 1960 г. от XI генерална конференция по мерки и теглилки. В системата СИ (SI) влизат седем основни величини и седем производни величини.

Таблица 2. ПРОИЗВОДНИ ЕДИНИЦИ СИ

Величина	Единица	Означение	Определение
Сила	нютон	N	kg.m/s^2
Работа, енергия	джаул	J	N.m
Мощност	ват	W	J/s
Налягане	паскал	Pa	N/m^2
Електрически заряд	кулон	C	A.s
Електрическо напрежение, потенциална разлика	волт	V	$\text{kg.m}^2/\text{s}^3$
Честота	херц	Hz	s^{-1}

Таблица 3. НЯКОИ ПРЕВОДНИ КОЕФИЦИЕНТИ

Величина	Наименование на единицата	Означение	Стойност в СП
Дължина	нанометър	nm	$10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$
Енергия	електронволт	eV	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
	калория	cal	$4,184 \text{ J}$
Налягане	атмосфера	atm	$1,0132 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2 (\text{Pa})$
Електричен заряд	електростатична единица		$3,334 \cdot 10^{-10} \text{ C}$
Диполен момент	дебай	D	$3,334 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Таблица 4. НЯКОИ УНИВЕРСАЛНИ КОНСТАНТИ

Наименование на константата	Значение	Стойност
Скорост на светлината във вакуум	c	$2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Елементарен електрически заряд	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Число на Авогадро	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Атомна единица за маса	u	$1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Маса на електрона в покой	m_e	$9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Маса на протона в покой	m_p	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Константа на Планк	h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Газова константа	R	$8,314 \text{ J/K.mol}$ $1,987 \text{ cal/K.mol}$ $0,08205 \text{ l.atm/K.mol}$
Моларен обем	V_m	$22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

Таблица 5. ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ ОТ А ГРУПИТЕ И НА НЯКОИ ЕЛЕМЕНТИ ОТ Б ГРУПИТЕ

nomor ↓	1	H 2,1																						
	2	Li 1,0	Be 1,5																	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
	3	Na 0,9	Mg 1,2																	Al 1,5	Si 1,8	P 2,0	S 2,5	Cl 3,0
	4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8						
	5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5						
	6	Cs 0,7	Ba 1,9																	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	
	7	Fr 0,7	Ra 1,9																					

Важни таблични данни

Таблица 1. ОСНОВНИ ЕДИНИЦИ СИ

Физична величина	Означение на величината	Наименование	Означение на единицата
Дължина	ℓ	метър	m
Маса	m	килограм	kg
Време	t	секунда	s
Големина на електрическият ток	I	ампер	A
Температура (Келвин)	T	келвин	K
Количество вещество	n	мол	mol
Сила на светлината	I_v	кандела	cd

Международната система единици **СИ** (Système International – SI) е утвърдена през 1960 г. от XI генерална конференция по мерки и теглилки. В системата СИ (SI) влизат седем основни величини и седем производни величини.

Таблица 2. ПРОИЗВОДНИ ЕДИНИЦИ СИ

Величина	Единица	Означение	Определение
Сила	нютон	N	kg.m/s^2
Работа, енергия	джаул	J	N.m
Мощност	ват	W	J/s
Налягане	паскал	Pa	N/m^2
Електрически заряд	кулон	C	A.s
Електрическо напрежение, потенциална разлика	волт	V	$\text{kg.m}^2/\text{s}^3$
Честота	херц	Hz	s^{-1}

Таблица 6. РАЗТВОРИМОСТ НА НЯКОИ СОЛИ ВЪВ ВОДА

Сол	Кристали- зационна вода	Молярна маса	Разтворимост на някои безводни соли в 100 г вода при 25 °C										
			0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
CuSO ₄	5H ₂ O	249,69	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	47,1	55	64,2	75,4
FeSO ₄	7H ₂ O	278,06	15,65	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6	—	50,9	43,6	37,3	—
KAl(SO ₄) ₂	12H ₂ O	474,39	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,1	10,0	—
K ₂ CrO ₄	—	194,26	58,2	60,0	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	70,4	72,1	73,9	75,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	294,21	5,0	8,5	13,1	18,2	29,2	37,0	50,5	61,5	73,0	92,6	102,0
MgSO ₄	7H ₂ O	246,36	—	30,9	35,5	40,8	45,6	—	—	—	—	—	—
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	12H ₂ O	453,12	2,72	4,81	7,17	10,1	14,2	19,1	26,8	37,7	53,2	98,2	220,7
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	—	252,10	18,26	—	35,6	46,5	58,5	71,4	86,0	—	115,0	—	155,6
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	152,06	70,6	73,0	75,4	78,0	81,0	—	88,0	—	95,3	—	103,3
Na ₂ CO ₃	10H ₂ O	286,01	7,0	12,5	21,5	38,8	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ Cr ₂ O ₇	2H ₂ O	298,02	163,0	170,2	180,1	196,7	220,5	248,4	283,1	223,8	385,4	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	18H ₂ O	666,14	31,3	33,5	36,2	40,4	45,7	52,2	59,2	66,2	73,1	86,8	89,0
Na ₂ B ₄ O ₇	10H ₂ O	381,43	2,9	4,1	6,0	8,8	12,9	15,16	16,89	22,1	—	—	—
NiSO ₄	7H ₂ O	280,87	27,22	32,0	—	42,46	—	—	—	—	—	—	—
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	329,25	30,00	36,6	42,9	—	61,3	—	—	—	—	—	117,6

Таблица 7. РАЗТВОРИМОСТ НА НЯКОИ КИСЕЛИНИ, ОСНОВИ И СОЛИ ВЪВ ВОДА

Йони	Наименование	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻	хидроксидни	Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	нитратни	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	сулфидни	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	сулфитни	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	—	—	—	Н	М	—	—
SO ₄ ²⁻	сулфатни	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	карбонатни	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
SiO ₃ ²⁻	силикатни	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
PO ₄ ³⁻	фосфатни	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	флуоридни	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	М	Н	М	Р	Р
Cl ⁻	хлоридни	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
Br ⁻	бромидни	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
I ⁻	йодидни	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р
CrO ₄ ²⁻	хроматни	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	М
CH ₃ COO ⁻	ацетатни	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р разтворими

М малкоразтворими

Н неразтворими

— разлагат се във вода или не съществуват

Таблица 8. РЕД НА ОТНОСИТЕЛНА АКТИВНОСТ НА НЯКОИ МЕТАЛИ И ТЕХНИТЕ ЙОНИ

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au,
Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, H⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Ag⁺, Au³⁺

Таблица 9. РЕД НА ОТНОСИТЕЛНА АКТИВНОСТ НА НЯКОИ АНИОНИ

• • S²⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻ • •

Таблица 10. СТОЙНОСТИ НА ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТТА НА НЯКОИ ЕЛЕМЕНТИ

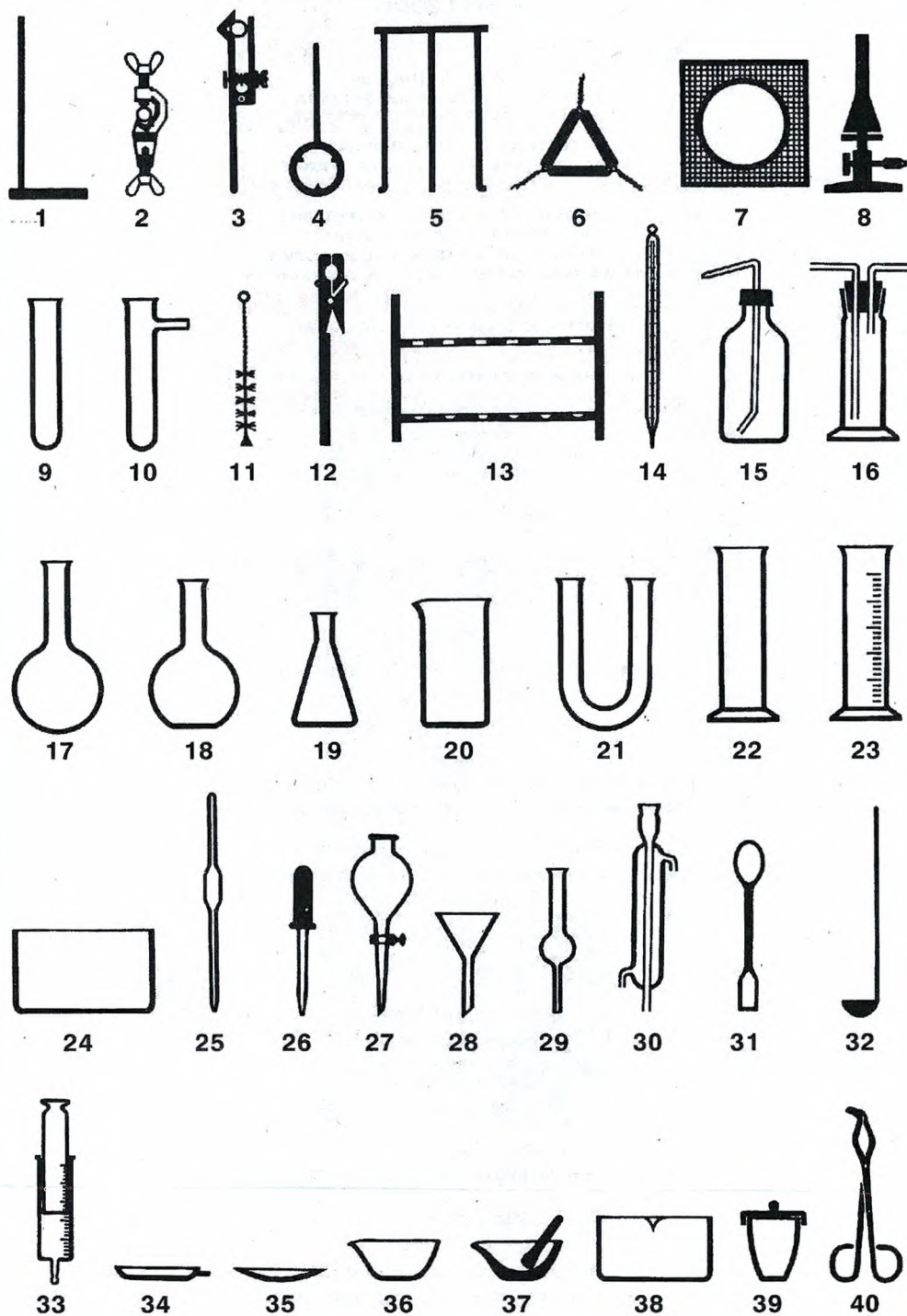
F	O	N	Cl	Br	C	S	I	H	Cu	Zn	Fe	Pb	Al	Mg	Na	Ca	Ba	K
4.10	3.50	3.07	2.83	2.74	2.50	2.44	2.21	2.20	1.75	1.66	1.64	1.55	1.47	1.23	1.01	1.00	0.97	0.91

Лабораторни прибори

Приложение 4



- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1 – статив; | 22 – цилиндър; |
| 2 – муфа за статив; | 23 – мерителен цилиндър; |
| 3 – клемна за статив; | 24 – вана; |
| 4 – метален пръстен; | 25 – фолпипета; |
| 5 – триножник; | 26 – капкомер; |
| 6 – порцеланов триъгълник; | 27 – делителна фуния; |
| 7 – азбестирана мрежа; | 28 – фуния; |
| 8 – газова горелка; | 29 – тръбичка за изсушаване на газове; |
| 9 – епруветка; | 30 – либихов хладник; |
| 10 – епруветка със страничен отвор; | 31 – лъжичка с шпатула; |
| 11 – четка за епруветки; | 32 – метална лъжичка за изгаряне; |
| 12 – щипка за епруветки; | 33 – прибор за вземане на течни проби; |
| 13 – статив за епруветки; | 34 – порцеланово блюдо; |
| 14 – термометър; | 35 – часовниково стъкло; |
| 15 – пръскалка; | 36 – изпарително блюдо; |
| 16 – промивна стъкленица; | 37 – хаванче с пестик; |
| 17 – облодънна колба; | 38 – съд за кристализация; |
| 18 – плоскодънна колба; | 39 – порцеланов тигел; |
| 19 – ерленмайерова колба; | 40 – щипка за тигли. |
| 20 – бехерова чаша; | |
| 21 – U-видна тръба; | |





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 контакти:

Офис: 1505 София, ул. „Васил Друмев“ 36

тел.: (02) 8061 300, факс: 8061 313

e-mail: bulvest@bulvest2000.com

Търговски отдел: бул. „Проф. Цв. Лазаров“ 18, ет. 2

тел./факс: 978 34 69

www.bulvest.com

ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

учебник за 11. клас

профилирана подготовка

Автори

проф. д-р Георги Нейков, проф. д-р х. н. Огнян Пешев,
проф. д-р х. н. Стоян Александров, доц. д-р Свобода Бенева, Любомира Станоева

Рецензенти на издателството

доц. д-р Йордан Петков, Тодорка Страхилова
Иван Марков

Редактор

доц. д-р Йордан Петков

Езиков редактор

Даниела Кръстева

Графичен дизайн

Ивац Христов

Българска. Първо издание

Формат 70х100/16. Печатни коли 19,25

Издателство

Булвест 2000

1505 София, ул. „Васил Друмев“ 36

тел.: (02) 8061 300, факс: (02) 8061 313

Печат

БУЛВЕСТ – СОФИЯ АД, печатница „Вулкан“

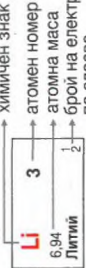
Периоди	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		B	
1	(H)												H 1.0079 Водород		He 4.0026 Гелий			
2	Li 6.94 Литий		Be 9.01 Бериллий		B 10.81 Бор		C 12.01 Въглерод		N 14.01 Азот		O 15.99 Кислород		F 18.99 Флуор		Ne 20.18 Неон			
3	Na 22.99 Натрий		Mg 24.30 Магнезий		Al 26.98 Алуминий		Si 28.09 Силиций		P 30.97 Фосфор		S 32.06 Сяр		Cl 35.45 Хлор		Ar 39.94 Аргон			
4	K 39.09 Калий		Ca 40.08 Калиций		Sc 44.96 Скандий		Ti 47.88 Титан		V 50.94 Ванадий		Cr 51.99 Хром		Mn 54.94 Манган		Fe 55.85 Желязо		Co 58.93 Кобалт	
5	Rb 85.47 Рубидий		Sr 87.62 Стронций		Y 88.91 Итрий		Zr 91.22 Цирконий		Nb 92.91 Ниобий		Mo 95.94 Молибден		Tc [97] Технеций		Ru 101.07 Рутений		Rh 102.91 Родий	
6	Cs 132.9 Цезий		Ba 137.3 Барий		La* 138.9 Лантан		Hf 178.5 Хафний		Ta 180.9 Тантал		W 183.8 Волфрам		Re 186.2 Рений		Os 190.2 Осмий		Ir 192.2 Иридий	
7	Fr [223] Франций		Ra [226] Радий		Ac** [227] Актиний		Th [232] Торий		Pa [231] Протактиний		U [238] Уран		Np [237] Нептуний		Pu [244] Плутоний		Am [243] Америций	

*Лантаноиди

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce 140.1 Церий	Pr 140.9 Празеодим	Nd 144.2 Неодим	Pm [145] Прометий	Sm 150.4 Самарий	Eu 151.9 Европий	Gd 157.2 Гадолиний	Tb 158.9 Тербий	Dy 162.5 Диспросий	Ho 164.9 Холий	Er 167.3 Ербий	Tu 168.9 Тулий	Yb 173.0 Итербий	Lu 174.9 Лютеций

**Актиноиди

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th 232.0 Торий	Pa 231 Протактиний	U 238.0 Уран	Np [237] Нептуний	Pu [244] Плутоний	Am [243] Америций	Cm [247] Кюрий	Bk [247] Берклий	Cf [251] Калифорний	Es [254] Аншайний	Fm [257] Фермий	Md [258] Менделеев	No [259] Нобелий	Lr [260] Лоуренсий



s - элементы
p - элементы
d - элементы
f - элементы

IА	IIА	IIIА	IVА	VА	VIА	VIIА	VIIIA	IXA	XА	IB	IIБ	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ	IXB	XБ																																								
1 H 1,0079 1s ¹ водород	2 He 4,00260 1s ² гелий	3 Li 6,941 2s ² 2s ¹ бериллий	4 Be 9,01218 2s ² литий	5 Na 22,98977 3s ² 3s ¹ натрий	6 K 39,098 4s ² 4s ¹ калий	7 Rb 85,4678 5s ² 5s ¹ рубидий	8 Cs 132,9054 6s ² 6s ¹ цезий	9 Fr [223] 7s ² франций	10 Ba 137,34 6s ² барий	11 La 138,9055 5d ¹ 5d ¹ лантан	12 Ce 140,12 4f ¹ 4f ¹ церий	13 Pr 140,91 4f ² 4f ² протактиний	14 Nd 144,24 4f ³ 4f ³ неодим	15 Pm [145] 4f ⁴ 4f ⁴ прометий	16 Sm 150,4 4f ⁵ 4f ⁵ самарий	17 Eu 151,96 4f ⁶ 4f ⁶ европий	18 Gd 157,25 4f ⁷ 4f ⁷ гадолиний	19 Tb 158,9254 4f ⁸ 4f ⁸ тербий	20 Dy 162,50 4f ⁹ 4f ⁹ диспрозий	21 Ho 164,9304 4f ¹⁰ 4f ¹⁰ холийм	22 Er 167,26 4f ¹¹ 4f ¹¹ эрибий	23 Tm 168,9342 4f ¹² 4f ¹² тулий	24 Yb 173,04 4f ¹³ 4f ¹³ итербий	25 Lu 174,967 4f ¹⁴ 4f ¹⁴ лютеций	26 Sc 44,9559 3d ¹ 3d ¹ скандий	27 Ti 47,90 3d ² 3d ² титан	28 V 50,9415 3d ³ 3d ³ ванадий	29 Cr 51,996 3d ⁵ 3d ⁵ хром	30 Mn 54,9380 3d ⁵ 3d ⁵ марганец	31 Fe 55,847 3d ⁶ 3d ⁶ железо	32 Co 58,9332 3d ⁷ 3d ⁷ кобальт	33 Ni 58,69 3d ⁸ 3d ⁸ никель	34 Cu 63,546 3d ¹⁰ 3d ¹⁰ медь	35 Zn 65,38 3d ¹⁰ 3d ¹⁰ цинк	36 Ga 69,72 4s ¹ 4s ¹ галлий	37 Ge 72,59 4s ² 4s ² германий	38 As 74,9216 4s ² 4s ² арсен	39 Se 78,96 4s ² 4s ² селен	40 Br 79,904 4s ² 4s ² бром	41 Kr 83,38 4s ² 4s ² криптон	42 Xe 131,30 5s ² 5s ² ксенон	43 Rn [222] 6s ² 6s ² радон	44 Po [209] 6s ² 6s ² полоний	45 At [210] 6s ² 6s ² астат	46 Bi 208,9804 6s ² 6s ² висмут	47 Th 232,04 6d ² 6d ² торий	48 Pa 231,04 5f ² 5f ² протактиний	49 U 238,029 5f ³ 5f ³ уран	50 Np 237,04 5f ⁴ 5f ⁴ нептуний	51 Pu 244,06 5f ⁶ 5f ⁶ плутоний	52 Am 243,06 5f ⁷ 5f ⁷ америций	53 Cm 247,07 5f ⁷ 5f ⁷ курий	54 Bk [247] 5f ⁹ 5f ⁹ берклий	55 Cf [251] 5f ¹⁰ 5f ¹⁰ кальфорний	56 Es [254] 5f ¹¹ 5f ¹¹ энштейний	57 Fm [257] 5f ¹² 5f ¹² фермиум	58 Md [258] 5f ¹³ 5f ¹³ менделеевium	59 No [259] 5f ¹⁴ 5f ¹⁴ нобелий	60 Lr [260] 5f ¹⁴ 5f ¹⁴ лоуренсий

*лантаноиды

**актиноиды