

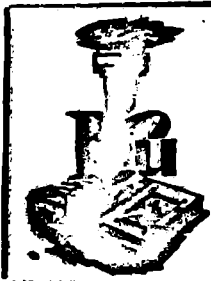
IV 516640
C

NICULAE POPA

CHIMIE GENERALĂ

Editura Universității din București

- 2 0 0 0 -



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
București

Cota *N 516.640*
C 20002119
Inventar

215055

NICULAE POPA

CHIMIE GENERALA

Editura Universității din București
– 2000 –

Referenți științifici: Prof. dr. **Angela KRIZA**
Conf. dr. **Tudor ROȘU**

Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

Tehnoredactare computerizată: Constanța TITU

B.C.U. București



C20002119

Tiparul s-a executat sub cda 522
la Tipografia Editurii Universității din București

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
POPA, NICULAE**

**Chimie generală / Niculae Popa / București: Editura
Universității din București, 1999**

312p.: 28 cm

Bibliogr.

ISBN 973-575-387 1

54(075.8)

CUPRINS

PREFAȚA

CAPITOLUL I. TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

	<u>Pag.</u>
1.1. Dezvoltarea chimiei	11
1.2. Începuturile chimiei moderne	15
1.2.1. Legile chimiei. Fundamentarea teoriei atomice	15
1.2.2. Legea volumelor constante. Teoria atomo-moleculară	18
1.2.3. Valenta elementelor	19
1.2.4. Clasificarea elementelor. Izotopi. Elemente chimice	20
1.3. Mase (greutăți) atomice și moleculare	21
1.3.1. Mase (greutăți) atomice și moleculare relative	21
1.3.2. Mase (greutăți) atomice absolute	22
1.3.3. Molul. Volumul molar	22
1.4. Substanțe și formule chimice	23
1.4.1. Substanțe chimice	23
1.4.2. Separarea și purificarea substanțelor	24
1.4.2.1. Separarea substanțelor	24
1.4.2.2. Purificarea substanțelor	24
1.4.3. Formule chimice	27
1.4.4. Structura chimică a moleculelor. Izomeri	27
1.5. Reacții chimice. Ecuatii chimice. Calcule stoichiometrice	29
1.5.1. Reacții cu modificarea stării de oxidare a elementelor	30
Stare de oxidare. Potențiale standard de oxido-reducere	30
1.5.1.1. Reacții redox de combinare	35
1.5.1.2. Reacții redox de descompunere	36
1.5.1.3. Reacții de disproporționare	38
1.5.1.4. Reacții redox de înlocuire (substitutie)	39
1.5.1.5. Reacții redox de schimb	40
1.5.1.6. Reacții redox de interionice (în faza omogenă)	40
1.5.1.7. Reacții redox cu formare de ioni complecși	40
1.5.2. Reacții fără modificarea stării de oxidare a elementelor	41
1.5.2.1. Reacții de combinare	41
1.5.2.2. Reacții de descompunere	41
1.5.2.3. Reacții ionice	42
1.5.2.4. Reacții de substituție	45
1.5.2.5. Reacții de condensare	46
1.5.2.6. Reacții de polimerizare	47
1.6. Elemente de termodinamică și cinetica a reacțiilor chimice	48
1.6.1. Considerente termodinamice. Funcții termodinamice	48
1.6.1.1. Entalpia	48
1.6.1.2. Entropia	53
1.6.1.3. Entalpia liberă	55

1.6.2. Consideratii cinetice. Viteza reacțiilor chimice	57
1.6.2.1. Viteza de reacție. Ordin de reacție	58
1.6.2.2. Molecularitatea reacțiilor. Mecanisme de reacție	62
1.6.2.3. Activarea moleculelor în reacțiile chimice	63
1.7. Echilibre fizice și chimice.....	65
1.7.1. Echilibre fizice. Legea fazelor.....	66
1.7.1.1. Echilibre în sisteme unare (intre faze "pure").....	66
1.7.1.2. Echilibre în sisteme binare	68
1.7.2. Echilibre chimice. Legea Guldborg - Waage	71

CAPITOLUL 2. STRUCTURA ATOMILOR

2.1. Teoria electronică a materiei. Modele atomice precuantice	74
2.1.1. Modelul atomic static al lui J.J. Thomson.....	74
2.1.2. Modelul atomic al lui E. Rutherford	74
2.2. Cuantificarea stărilor energetice ale atomilor. Dovezi experimentale.....	76
2.2.1. Spectrul de emisie al hidrogenului atomic	76
2.2.2. Teoria cuantelor.....	77
2.2.3. Emisia fotoelectronica (efectul fotoelectric).....	78
2.3. Modelul atomic al lui Niels Bohr (pentru atomul de hidrogen).....	79
2.3.1. Interpretarea spectrului de emisie al hidrogenului atomic	82
2.3.2. Raze X. Spectrul de raze X. Interpretarea spectrului	84
2.3.3. Potențiale critice	85
2.3.4. Limitele modelului atomic al lui Niels Bohr.....	86
2.3.5. Modelul atomic Bohr - Sommerfeld	87
2.3.5.1. Introducerea numărului cuantic secundar	87
2.3.5.2. Efectul Zeeman și efectul Stark. Momentul magnetic orbital	88
2.3.5.3. Momentul cinetic și magnetic de spin.....	90
2.3.5.4. Nivelele de energie permise în atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi (in limitele modelului Bohr-Sommerfeld)	90
2.4. Modelul vectorial al atomilor multielectronici	91
2.4.1. Cuplaj j-j	92
2.4.2. Cuplaj Russel - Saunders (cuplaj L - S, cuplaj normal)	92
2.4.3. Spectrele atomilor polielectronici	95
2.5. Modelul atomic al hidrogenului în limitele mecanicii ondulatorii	96
2.5.1. Orbitali atomici.....	99
2.6. Configurația electronică a atomilor izolați, în stare fundamentală.....	104
2.7. Nucleul atomic. Izotopi. Izotoni. Izobari	110
2.7.1. Radioactivitatea naturală	111
2.7.2. Radioactivitatea artificială.....	113
2.7.3. Reacții nucleare	113
2.7.4. Particule elementare	114
2.7.5. Modele nucleare	116

CAPITOLUL 3. CLASIFICAREA ELEMENTELOR. LEGEA PERIODICITĂȚII. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR ȘI COMPUȘILOR ACESTORA

3.1. Corelarea poziției elementelor în sistemul periodic cu configurația electronică a atomilor acestora	122
3.1.1. Clasificarea elementelor în funcție de configurația electronică.....	123
3.1.2. Lipsuri ale sistemului periodic	124
3.2. Proprietățile elementelor. Periodicitatea proprietăților elementelor.....	124
3.2.1. Periodicitatea proprietăților fizice ale elementelor	124
3.2.1.1. Raza atomică	124

3.2.1.2. Volumul atomic.....	125
3.2.1.3. Raza ionică	126
3.2.1.4. Spectrele de emisie atomică	126
3.2.1.5. Energia (potențialul) de ionizare.....	126
3.2.1.6. Afinitatea pentru electroni.....	128
3.2.2. Periodicitatea proprietăților chimice	129
3.2.2.1. Caracterul electrochimic	129
3.2.2.2. Starea (numărul) de oxidare.....	130
3.2.3. Asemănarea între elementele învecinate în sistemul periodic	132
3.2.4. Răspândirea elementelor în natură	134
3.3. Compuși binari. Proprietăți generale. Periodicitatea proprietăților	136
3.3.1. Compoziția și proprietățile hidrurilor.....	136
3.3.1.1. Hidruri ionice	136
3.3.1.2. Hidruri moleculare tipice	137
3.3.1.3. Hidruri moleculare specifice.....	139
3.3.1.4. Hidruri interstițiale.....	140
3.3.2. Compoziția și proprietățile oxizilor.....	140
3.3.3. Compoziția și proprietățile compuşilor cu carbonul	144
3.3.3.1. Carburi ionice.....	144
3.3.3.2. Carburi covalente	145
3.3.3.3. Carburi, boruri și nitruri interstițiale.....	145
3.3.3.4. Carburile elementelor tranziționale de tip "f"	146
3.3.4. Azoturi (nitruri) metalice.....	146
3.4. Compuși ternari.....	146
3.4.1. Oxizi dubli	146
3.4.2. Hidroxicompuși și oxihidroxicompuși	147
3.4.2.1. Teorii asupra acizilor și bazelor	149
3.4.2.2. Hidroxicompuși cu caracter bazic. Hidroxizi. Proprietăți generale.....	157
3.4.2.3. Oxihidroxicompuși. Oxiacizi. Proprietăți generale.....	158
3.4.2.4. Hidroxicompuși cu caracter amfoter. Proprietăți specifice.....	159
3.4.2.5. Oxihidroxizi	160
3.4.2.6. Săruri bazice.....	160

CAPITOLUL 4. LEGĂTURA CHIMICĂ

4.1. Legătura ionică (electrovalentă).....	162
4.1.1. Energia de rețea	162
4.1.2. Ciclul F. Haber - M. Born.....	163
4.1.3. Configurații electronice ionice stabile.....	164
4.1.4. Polarizatia (polarizarea) ionilor.....	164
4.1.4.1. Influența polarizației ionilor asupra tipului de rețea.....	166
4.1.4.2. Influența polarizatiei ionilor asupra temperaturii de topire	166
4.1.4.3. Influența polarizatiei ionilor asupra disocierii termice a compuşilor	166
4.1.4.4. Influența polarizatiei ionilor asupra culorii compuşilor	168
4.1.5. Proprietăți generale conferite de legătura ionică.....	169
4.1.6. Teoria Kossel asupra stabilității ionilor complecși	170
4.1.7. Teoria câmpului cristalin.....	170
4.1.7.1. Efectul câmpului octaedric (Oh).....	171
4.1.7.2. Efectul câmpului tetraedric (Td).....	173
4.1.7.3. Energia de stabilizare a combinațiilor complexe (ESCO).....	174
4.1.7.4. Considerații asupra spectrului de absorbție al combinațiilor complexe	174
4.2. Legătura covalentă	175
4.2.1. Teoria electronică precuantică.....	175
4.2.2. Teorii mecanic cuantice.....	178

4.2.2.1. Metoda legăturii de valența (MLV)	178
4.2.2.2. Stereochimia substanțelor	182
4.2.2.3. Metoda orbitalilor moleculari (MOM).....	207
4.2.2.4. Teoria campului liganzilor (TCL).....	217
4.2.3. Parametrii legăturilor covalente localizate.....	219
4.2.3.1. Polaritatea moleculelor. Momentul de dipol.....	219
4.2.3.2. Lungimea legăturilor. Raze covalente.....	221
4.2.3.3. Energia de legătură.....	221
4.3. Legături intermoleculare	222
4.3.1. "Legături" prin forțe van der Waals	222
4.3.1.1. Efectul Keesom	222
4.3.1.2. Efectul Debye.....	222
4.3.1.3. Efectul London.....	223
4.3.2. Legătura de hidrogen.....	224
4.4. Legătura metalică. Starea metalică	228
 CAPITOLUL 5. STARILE DE AGREGARE	
5.1. Starea gazoasă	235
5.2. Starea lichidă.....	235
5.3. Starea solidă	236
5.3.1. Structura internă a cristalelor ideale.....	237
5.3.1.1. Stabilirea structurii cristalelor.....	238
5.3.2. Clasificarea rețelelor.....	239
5.3.2.1. Rețele ionice.....	241
5.3.2.2. Rețele atomice.....	245
5.3.2.3. Rețele moleculare.....	246
5.3.2.4. Rețele cu structuri intermediare	246
5.3.3. Cristale reale.....	247
5.4. Cristale lichide	248
 CAPITOLUL 6. SISTEME DISPERSE	
6.1. Dispersii grosiere	249
6.2. Dispersii coloidale.....	249
6.2.1. Structura micelară a sistemelor coloidale.....	250
6.2.2. Proprietăți generale ale sistemelor coloidale.....	251
6.3. Dispersii omogene. Soluții lichide.....	252
6.3.1. Soluții de gaze în lichide	252
6.3.2. Soluții de lichide în lichide.....	253
6.3.3. Soluții de solide în lichide	253
6.3.4. Definierea compoziției soluțiilor.....	253
6.3.5. Soluții de neelectroliți	254
6.3.5.1. Presiunea de vapori a soluțiilor diluate	254
6.3.5.2. Osmoza.....	255
6.3.6. Soluții de electroliți. Disocierea electrolică	256
6.3.6.1. Gradul de disociere (α)	256
6.3.6.2. Constanta de disociere. Legea diluției a lui Ostwald.....	256
6.3.6.3. Activitatea ionica	257
6.3.7. Echilibre ionice în sisteme omogene lichide.....	257
6.3.7.1. Echilibrul protolitic al apei	257
6.3.7.2. Echilibre protolitice de acizi și baze	259
6.3.7.3. Hidroliza sărurilor	261
6.3.7.4. Soluții tampon	263

CAPITOLUL 7. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE SUBSTANȚELOR

7.1. Spectre de absorbție	264
7.1.1. Spectre de microunde (rotație)	265
7.1.2. Spectre în infraroșu (rotație - vibrație)	265
7.1.3. Spectre în vizibil și ultraviolet.....	266
7.1.3.1. Culoarea substanțelor (atomilor, moleculelor și ionilor)	267
7.2. Refracția specifică și moleculară	269
7.3. Activitatea optică	269

CAPITOLUL 8. PROPRIETĂȚI ELECTRICE SI MAGNETICE ALE SUBSTANȚELOR

8.1. Proprietăți electrice	271
8.2. Proprietăți magnetice	273
8.2.1. Proprietăți magnetice determinate de învelișul electronic	274
8.2.1.1. Substanțe diamagnetice. Diamagnetism	275
8.2.1.2. Substanțe paramagnetice. Paramagnetism	275
8.2.1.3. Magnetismul substanțelor cu momente magnetice proprii ordonate	276
8.2.2. Proprietăți magnetice nucleare. Magnetismul nuclear	278

CAPITOLUL 9. CHIMIA ELEMENTELOR

9.1. Metode generale de obținere a elementelor	279
9.1.1. Separarea elementelor prezente în stare liberă.....	279
9.1.2. Obținerea elementelor din compuși.....	279
9.1.2.1. Metode chimice	280
9.1.2.2. Metode electrochimice	280
9.2. Proprietăți generale ale elementelor de tip "s"	282
9.2.1. Hidrogenul	283
9.2.1.1. Hidrogenul molecular.....	284
9.2.1.2. Hidrogenul atomic.....	285
9.2.1.3. Hidrogenul în stare născândă	285
9.2.2. Metalele alcaline.....	286
9.2.3. Metalele alcalino-pământoase	289
9.2.4. Rolul fiziologic al elementelor de tip "s"	292
9.3. Proprietăți generale ale elementelor de tip "p"	293
9.3.1. Elemente cu caracter nemetalic	293
9.3.2. Elemente cu caracter metalic.....	298
9.4. Proprietăți generale ale elementelor tranziționale de tip "d"	302
9.5. Proprietăți generale ale elementelor tranziționale de tip "f"	306
9.5.1. Seria lantanidelor (seria tranziționalelor 4f).....	307
9.5.2. Seria actinidelor (seria tranziționalelor 5f).....	310
BIBLIOGRAFIE	312

PREFAȚA

Manualul de față, ca orice lucrare de proporții restrânse, a trebuit să ia în considerare o selectare a materialului prezentat, în funcție de categoria de cititori căreia i se adresează și scopul urmărit.

Autorul a considerat că este util ca beneficiarii acestei lucrări să dispună, în primul rând, de o prezentare a bazelor teoretice ale chimiei, înainte de a fi aduși în față chimiei descriptive. În acest sens, s-a luat în considerare integrarea într-un material, ce s-a dorit unitar, a unui quantum de cunoștințe care, printr-o prezentare accesibilă, să permită înțelegerea fenomenelor, a proprietăților elementelor și compușilor acestora, pe baza corelării chimiei descriptive cu principiile teoretice și îndeosebi cu teoria structurii atomice și moleculare.

Conceptual, manualul a fost astfel structurat, încât adoptarea unor metode deductive să permită, pe baza unor legi și teorii, însușirea în cadrul unor caracterizări generale adecvate, a unui quantum de cunoștințe necesar orientării științifice în mulțimea de date și informații ale chimiei moderne.

O tratare științifică a noțiunilor fundamentale de chimie generală a impus o succintă tratare a structurii atomului. Nivelul abordării acestui capitol, practicat de manualele de chimie universitară, permite o interpretare modernă a modului de formare a legăturilor chimice, a proprietăților elementelor și compușilor acestora și nu în cele din urmă dezvoltarea capitolelor de chimie descriptivă în cadrul unor caracterizări generale ale elementelor.

Abordarea "chimiei descriptive" în limitele unor caracterizări generale s-a dorit să reprezinte o metodă care să permită, prin extrapolare, stabilirea principalelor proprietăți ale unui element și ale compușilor acestuia.

Autorul va primi cu interes și recunoștință observațiile critice și sugestiile ce-i vor fi transmise de către cititori.

Autorul

Capitolul 1

TEORIA ATOMO - MOLECULARĂ

Universul este format din **materie** în mișcare, într-o varietate de forme și transformări.

Materia ca realitate obiectivă, ale cărei proprietăți fundamentale sunt mișcarea și transformarea (în spațiu și timp) se manifestă sub două forme și anume: substanță și câmp, forme strâns interconectate și interconvertibile. Ambele forme au masă și energie, dar cu o preponderență diferită.

Substanța este considerată acea formă a materiei caracterizată prin particule cu masa de repaus în diferite trepte de organizare și mai puțin prin energie. Una dintre proprietățile importante ale unei substanțe este masa.

Masa, mărime caracteristică a unei forme concrete de existență a materiei - substanța, este o măsură a inerției și capacității unui corp de a crea câmpuri gravitaționale. În concepția lui I. Newton (1642-1727), masa reprezintă sau măsoară cantitatea de materie conținută într-un corp. Masa (m) este o mărime scalară și are ca unitate de măsură în S.I. kilogramul (kg).

Câmpul este forma de materie care se evidențiază mai ales prin **energie**, mai degrabă decât prin masă (deși îi este caracteristică și această mărime). Practic, câmpul reprezintă regiunea din spațiu caracterizată în fiecare punct de o mărime scalară (**câmp scalar**) sau de una vectorială (**câmp vectorial**).

Energia definește mărimea ce caracterizează capacitatea unui sistem de a efectua un lucru mecanic. Energia, care se definește prin efectul acesteia, se manifesta sub forme ca : **energia atomică** (energia degajată într-o reacție nucleară), **energia mecanică (energia cinetică** - energia unui corp, dată de lucrul mecanic necesar pentru a-l scoate din repaus și a-l aduce în stare de mișcare, cu viteza v , energie intrinsecă a unui corp în mișcare, **energia potențială** - energia acumulată de un corp în urma unei deplăsări într-un câmp de forțe, în urma unei deformări. etc.), **energia radiantă** (energie care se propagă în spațiu sub formă de radiație), ș.a.m.d.

Chimia, una din principalele științe ale naturii, are în vedere studiul structurii și proprietăților substanțelor, a vitezei transformărilor, cât și a energiei implicate în aceste transformări.

1.1. DEZVOLTAREA CHIMIEI

Ca și celelalte științe, chimia a apărut și s-a dezvoltat în activitatea practică a oamenilor. Egiptul antic, avansat din punct de vedere tehnic, este considerat de mulți istorici ca locul de origine al științei transformărilor - "chimia". De altfel, chiar numele științei de "chimie" provine de la "Chemi" - numele grecesc al vechiului Egipt, unde se desfășurau în mod obișnuit acest gen de îndeletniciri. Chimia era considerată însă (în această epocă) de esența divină - "arta sfântă".

Din antichitate și până astăzi, concepțiile asupra materiei au fost determinate de stadiul în care se află cunoașterea umană. Din acest punct de vedere, dezvoltarea chimiei poate fi raportată la cinci mari epoci :

- epoca veche (chimeotica) care datează din preistoric până în jurul anului 300 e.n.
- epoca alchimistă care se extinde cu aproximativ între anii 300 și 1500
- epoca iatrochimică datată cu aproximativ între 1500 și 1650
- epoca flogistică datată cu aproximativ între anii 1650 și 1750
- epoca modernă considerată că începe după anul 1750.

Chimeotica

Din timpuri preistorice s-au pus bazele proceselor de obținere și folosire a unor substanțe chimice. Astfel, există dovezi certe că înaintea erei noastre :

- în Egipt se cunoștea și se utiliza cuprul (aprox.500 î.e.n.), metalurgia cuprului și obținerea bronzului din oxid de cupru și casiterita dezvoltându-se în mileniul IV î.e.n.
- în Mesopotamia se obținea alcool prin fermentație (aprox.4000 î.e.n.)
- din melcul *Murex brandoris* fenicienii obțin pentru prima dată un colorant purpuru (aprox.3600 î.e.n.)
- din nisip, var și sodă egiptenii obțineau sticla (aprox.3400 î.e.n.)
- în Egipt și Babilonia se folosea bitum pentru izolarea clădirilor (aprox. 3000 î.e.n.)
- în Mesopotamia se construiau curent cuptoare pentru obținerea varului (aprox. 2500 î.e.n.)
- regele sumerian Dungi înființează un "oficiu" pentru controlul greutăților și etaloanelor (2300 î.e.n.)
- pe coastele de est ale Marii Mediterane se cunoșteau plumbul, cuprul, bronzul și fierul (mileniul III î.e.n.)
- în Egipt se răspândește obținerea varului și a mortarului (mileniul II î.e.n.). Există date că în această perioadă egiptenii cunoșteau săpunul și utilizau sulful în scopuri medicale.
- în India și în China se obțineau oțeluri de înaltă calitate (mileniul II î.e.n.)
- fenicienii obțin pentru prima dată mercurul (aprox.1700 î.e.n.)
- papyrusurile din Theba, pe lângă rețetele pentru imitarea aurului și pietrelor prețioase, pentru prima oară, amintesc de utilizarea parfumului (250 î.e.n.)
- într-un manuscris chinez se prezintă pentru prima oară forajul în scopul exploatarei țiteiului (221 î.e.n.)
- Pliniu descrie procedeul de obținere a săpunului din grăsime animală și leșie cât și obținerea aliajului de lipit format din zinc și staniu (sec.I î.e.n.)
- în China începe să se obțină hârtie (sec.I î.e.n.)

Toate aceste cunoștințe (prezentate în modul cel mai succint) dezvoltate mai ales în Orient, au fost preluate de civilizația egipteană, sumeriană și caldeeană. Egiptenii au adus la un asemenea nivel aceste preocupări, încât, deși unele procese erau cunoscute și în alte centre vechi, acestea sunt atribuite adesea tot Egiptului antic.

Procedeele perfecționate ale egiptenilor au fost preluate de greci și, prin ei, de romani. În Europa occidentală cunoștințele egiptenilor au parvenit prin arabi, după cucerirea Egiptului. Arabii au schimbat denumirea originală de "chimie" în "alchimie", prin adăugarea prefixului "al", specific limbii arabe.

Preocupați de probleme filozofice, "gânditorii" din antichitate au făcut primele tentative de înțelegere a materiei. Se detașează, în acest sens, ideile lui Mochus din Sidon (sec.XII î.e.n.) cât și cele ale "înțeleptului" indian Kanada (sec.X î.e.n.). Grecia antică a lăsat însă o filozofie a naturii, pe baza căreia s-a înălțat mai târziu edificiul științei moderne.

Filozofii greci Thales din Milet (575 î.e.n.), Leucip (440 î.e.n.) și Democrit (420 î.e.n.) sunt considerați cei care au făcut primele speculații asupra naturii discontinue a materiei.

Deși din lucrările lui Democrit au rămas doar fragmente, ideile lui principale au fost reținute în lucrările lui Epicur (341 - 270 î.e.n.), fondator al scolii epicuriene. Astfel, se poate arăta din aceste lucrări că Democrit a anticipat cu mai mult de două milenii legea conservării masei. "Nimic nu vine din nimic, nimic nu se pierde în nimic" spunea acest mare filozof, adept al structurii corpusculare a materiei. Conform doctrinei sale filozofice, materia ar fi formată din particule extrem de mici, indivizibile, pe care le-a numit atomi (atomos - indivizibil). Deosebirea dintre corpuri era legată de dimensiunile, forma și "mișcarea" atomilor.

Ipoteza, de fapt o doctrină filozofică, deși nu a avut la bază un suport experimental, a reprezentat un triumf al gândirii filozofice, argumentată experimental după douăzeci și cinci de secole de către J.Dalton (1805).

Acestei doctrine filozofice înaintate îi urmează neașteptat un declin, datorat ignorării observației și experienței, care a condus la instaurarea idealismului lui Platon ca doctrină oficială. Elev al lui Platon, marele filozof Aristotel (384 - 322 î.e.n.), educatorul și prietenul lui Alexandru Macedon a oscilat între materialism și idealism.

Epoca alchimistă

Această epocă considerată "chimia Evului Mediu" a fost marcată de ideea predominantă a existenței unui agent misterios - "piatra filozofală", capabil să transforme metalele comune în aur și argint. Metalele comune erau considerate "bolnave" deoarece prin încălzire se transformau în cenușă (oxizi). Numai aurul era considerat perfect ("sănătos") pentru că rezista focului. Piatra filozofală era considerată de alchimiști agentul material al transmutației, "leacul" împotriva bolii metalelor comune. Pentru bolile omului alchimistii căutau un echivalent al "pietrei filozofale", denumit "elixirul vieții".

Deși în această epocă magia și astrologia nu erau despărțite de chimie, în căutarea pietrei filozofale și a elixirului vieții alchimistii au pus la punct numeroase procese și operații chimice. Astfel, de la Zosimos (sec.III - IV) au rămas primele descrieri ale cuptoarelor, ale instalațiilor de distilare și sublimare, iar de la Olympidor ale proceselor de macerare și concentrare a minereurilor.

În etapa arabă se detașează prin descrierile sale, debarasate de aspectele mistice, Djabir Ibn Gayyan, cunoscut în Europa sub numele de Geber (721 - 815). Acest mare alchimist, care a descoperit acidul azotic și apă regală, a descris proprietățile unor elemente, oxizi, acizi, baze și săruri, cât și operații ca sublimare, calcinare, solubilizare, etc.

În etapa latină a acestei epoci s-au pus la punct metode noi pentru obținerea acizilor minerali, hârtiei, sticlei, oglinzilor, s-a folosit praful de pușcă. În 1150 s-a înființat școala din Palermo și apoi Facultatea de Medicină din Montpellier (1210), Universitățile din Paris și Oxford (1220) și, ceea ce este foarte important, s-a realizat "împrișneria" (1450).

Alchimiștii, adepți ai unui limbaj criptic, bazat pe prescurtări, au reluat asocierea făcută în antichitate între metale și corpurile cerești și au introdus primele simboluri ale elementelor sub forma semnelor astrologice de natură grafică, corespunzător asocieriiilor :

- aur - Soare
- argint - Luna
- mercur - Mercur
- cupru - Venus
- fier - Marte
- plumb - Saturn, ș.a.m.d.

Etapa iatrochimică

În această perioadă ideile alchimiste au fost părăsite și chiar uneori ironizate. Principalii reformatori ai "alchimiei" au fost T.Paracelsus (1493 - 1541) și G.Agricola (1495 - 1555).

Medicul T.Paracelsus a orientat preocupările chimiei în scopuri terapeutice. Paracelsus considera că îmbolnavirea este legată de un anumit dezechilibru între diverse săruri în organism. În acest sens se consideră că boala putea fi combătută prin administrarea de substanțe (medicamente) chimice, de unde și denumirea ce s-a dat acestei etape de iatrochimie (în limba greacă "iatros" înseamna medic).

Succesul acestei noi metode de tratament, prin folosirea de compuși anorganici (în locul unor extracte de compuși organici folosite anterior în mod exclusiv) a crescut interesul medicilor pentru procesele chimice. Practica medicală a determinat astfel o dezvoltare calitativ superioară a chimiei. În această etapă au apărut o serie de aprecieri asupra unor procese chimice, s-au introdus și s-au reconsiderat concepte și noțiuni apărute anterior. Astfel:

- T.Paracelsus considera aerul un participant la arderi. A folosit pentru prima dată termenul de reducere arătând că metalele "moarte" (oxizi) pot fi reduse la metal cu cărbune

- G.Agricola, reformator în domeniul metalurgiei, a scris o carte despre metale. Rețetele din această carte au fost folosite până în zilele noastre

- J.R.Glauber (1604 - 1668) un mare experimentator lucrează în domeniul sticlei și coloranților. A descoperit metoda de obținere a acidului clorhidric din clorura de sodiu și acidul sulfuric și respectiv sulfatul de sodiu (sare ce-i poartă, de altfel, numele)

- R.Boyle (1627 - 1691), profesor la Oxford, a studiat aerul, gazele obținute în reacția dintre acizi și metale, cât și metodele de aurire. În 1661, definește elementul chimic ca "substanță care nu poate fi descompusă în alte substanțe mai simple"

- N.Lemery scrie primul curs de chimie în care pentru prima dată clasifică substanțele în substanțe de origine minerală, animală și vegetală.

Epoca flogisticului

Explicarea fenomenului de ardere preocupă din ce în ce mai mult. Limitele cunoașterii acestui proces sunt conturate de teoria eronată a flogisticului care a marcat mai mult sau mai puțin această etapă.

Astfel, în jurul anului 1700, medicul german E.Stahl (1660-1743), pe baza datelor acumulate în domeniul metalurgiei, elaborează o teorie a combustiei. În acord cu această teorie, toate substanțele capabile de combustie sau "ardere" conțin o "substanță specială inflamabilă" (un "principiu inflamabil") denumită "flogiston", care se pierde prin combustie sau ardere.

După E.Stahl metalele sunt compuse dintr-un principiu inflamabil flogiston sau flogistic și materie pământoasă (cenușa, varuri, etc.). În teoria flogisticului, calcinarea metalelor (arderea) era considerată o descompunere. Metalul pierde flogisticul rămânând varuri. Ideea era argumentată de faptul că cenușa metalului (de fapt oxizii metalului) prin calcinare cu substanțe bogate în flogiston (cărbune sau hidrogen - considerat flogiston pur) regenerează metalele, deoarece cenușa metalului înglobează flogistonul. Cântărind metalul și cenușa rezultată la combustie, adepții acestei teorii au constatat că cenușa este mai grea decât metalul (așa zisul corp compus din flogistic și cenușa sa). Această contradicție i-a determinat să admită că flogistonul ar avea greutate negativă și, deci, prin pierderea lui, corpurile devin mai grele.

Confuză și eronată, teoria flogisticului nu a influențat major importanțele descoperiri din această etapă, descoperiri ce au determinat saltul la chimia modernă. Cercetarile în domeniul gazelor, din această etapă, au avut un rol important în marginalizarea și, apoi, înlăturarea teoriei flogisticului. Astfel :

- H.Cavendish (1731-1810) studiind gazele a perfecționat tehnica manipulării lor. A preparat hidrogenul prin acțiunea acizilor asupra unor metale (reacție observată de Paracelsus). A indicat azotul ca fiind un element chimic, prevăzând în 1785 existența argonului (descoperit abia în 1894). Impreună cu J.Watt a făcut sinteza apei în eudiometru.

- J.Priestley (1733 - 1804) a descoperit oxigenul, denumindu-l "aer deflogisticat". A studiat gazele ușor solubile ca amoniacul, dioxidul de carbon, oxidul de carbon, oxidul de diazot, etc.

- Farmacistul K.W.Scheele (1741 - 1787), un mare experimentator al acestei epoci, a făcut un număr mare de descoperiri importante, cu mijloace rudimentare.

1.2. ÎNCEPUTURILE CHIMIEI MODERNE

1.2.1. LEGILE CHIMIEI. FUNDAMENTAREA TEORIEI ATOMICE.

Epoca modernă începe cu stabilirea uneia dintre legile importante ale chimiei, **legea conservării masei**, lege care a avut în prima fază un important rol în interpretarea fenomenului de ardere. Legea, intuită de Empedocles și Democrit, a fost evidențiată de M.V.Lomonosov (1748), dar demonstrată și fundamentată experimental de A.L.Lavoisier (1743 - 1794).

Enunțată inițial, "**nimic nu se pierde, nimic nu se câștigă, ci totul se transformă**", legea conservării masei reformulată (Lavoisier, 1772) stabilește că **într-o reacție chimică "suma maselor substanțelor care intră în reacție este egală cu suma maselor substanțelor care rezultă din reacție"**.

Legea conservării masei (ea însăși rezultatul unor analize cantitative) a stat ulterior la baza interpretării cantitative a reacțiilor chimice, ceea ce a condus la dezvoltarea analizei cantitative. Lavoisier a demonstrat astfel, prin analiza cantitativă, că arderea nu este o reacție de descompunere în care se pierde "flogiston" (așa cum se admitea eronat în teoria flogisticului) ci este o combinație cu oxigenul din aer, iar reducerea, o reacție prin care oxidul pierde oxigenul.

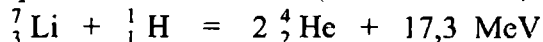
Lavoisier a stabilit compoziția aerului și a apei. A adoptat noțiunea de element (publicând prima listă a elementelor cunoscute în 1787) și a conturat noțiunile de oxid, acid, bază și sare, fiind preocupat de introducerea unei nomenclaturi cu caracter științific.

Legea conservării masei, astfel exprimată, nu are o valabilitate absolută, deoarece masa m_v , variază față de masa de repaus, m_0 , în funcție de viteza v și cea a luminii în vid, c , conform relației lui Einstein :

$$m_v = m_0 / (1 - v^2/c^2)^{1/2}$$

Masa și energia, conform teoriei relativității restrânse, sunt proprietăți ale materiei legate prin relația $E = mc^2$. Conform acestei relații, degajarea de căldură în unele reacții chimice este implicit însoțită de o pierdere de masă, $\Delta E = \Delta mc^2$. Calcule riguroase au arătat însă că, în reacțiile chimice, degajându-se energie doar de ordinul 10^5 cal/mol, pierderile de masă sunt infime (circa $3 \cdot 10^{-9}$ g) imposibil de decelat. Din acest motiv, legea conservării masei în forma enunțată este valabilă la reacțiile chimice obișnuite. Într-o reacție nucleară

însă, unde energia degajată este de ordinul zecilor de MeV ($1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$; $1 \text{ eV} = 23060 \text{ cal}$) are loc o micșorare importantă a masei totale (deficit de masă). Astfel în reacția :



are loc o micșorare a masei totale de :

$$7,01600 \text{ g} + 1,007897 \text{ g} - 2 \cdot 4,00260 \text{ g} = 0,018697 \text{ g}$$

masa decelabilă experimental, care corespunde energiei degajate, de 17,3 MeV.

În acest sens, Legea conservării masei și energiei, universal valabilă este : **"Suma maselor reactanților și produșilor de reacție și suma energiilor interconvertibile, într-un sistem închis este constantă"** sau **"suma masei reactanților este egală cu a produșilor de reacție plus deficitul de masă (Δm), dat de relația lui Einstein .**

J.B.Richter și K.F.Wenzel, prin **Legea proporțiilor echivalente** (1791) anticipau, într-o formă particulară, **Legea proporțiilor definite**. Legea echivalențelor, care stabilește că **"Masele substanțelor simple și compuse care se combină sau se înlocuiesc reciproc sunt proporționale cu echivalenții lor chimici"** a fost argumentată de date experimentale riguroase. S-a dovedit, astfel, experimental, că la formarea apei raportul de combinare hidrogen : oxigen este de 1 : 8; la formarea metanului, raportul de combinare hidrogen : carbon este de 1 : 3; la acidul clorhidric raportul de combinare hidrogen : clor este de 1 : 35,45, ș.a.m.d.. Datele experimentale au scos astfel în evidență faptul ca întotdeauna o aceeași cantitate de hidrogen se combină cu cantități diferite din alte substanțe simple, respectiv cu 8 g de oxigen, 3 g de carbon și 35,45 g clor care, din punct de vedere al activității lor chimice față de hidrogen, sunt echivalente între ele.

Asemănător, s-a dovedit că la formarea oxidului de magneziu raportul de combinare oxigen: magneziu este de 8 : 12,15, pentru oxidul de calciu 8 : 20, pentru dioxidul de carbon 8 : 3, pentru dioxidul de sulf 8 : 8 ș.a.m.d. Și în acest caz, din punct de vedere al comportării față de oxigen, 12,15 g de magneziu, 20,04 g de calciu, 3 g de carbon și 8 g de sulf sunt echivalente.

Aceleași considerente le regăsim în cazul tuturor reacțiilor. Astfel, de exemplu, 32,7 g zinc sau 27,9 g fier reacționează cu aceeași cantitate de acid clorhidric de 36,46g, formând clorurile respective și aceeași cantitate de hidrogen (1 g). Prin urmare, din punct de vedere al activității lor chimice, 32,7 g zinc și 27,9 g fier sunt echivalente, substituind aceeași cantitate de hidrogen.

Numărul care arată câte grame dintr-o substanță simplă se combina cu 1 g hidrogen (exact 1,0078 g) sau 8 g oxigen (sau înlocuiesc aceleași cantități de hidrogen sau oxigen în combinațiilor lor) s-a denumit echivalent chimic.

În acest sens, echivalentul hidrogenului este 1,0078, al oxigenului 8, al carbonului 3, al magneziului 12,15, al calciului 20,04, al zincului 32,7, al fierului 27,9, al acidului clorhidric 36,46, ș.a.m.d.

Din cele arătate, reiese ca echivalentul unui element este dat de raportul dintre masa sa atomică și valență. Când un element formează combinații în care prezintă valențe diferite, echivalenții chimici au valori diferite.

În mod asemănător cu echivalentul unei substanțe simple, echivalentul unei substanțe compuse este definit prin numărul care arată câte grame din acea substanță reacționează cu 1,0078 g hidrogen (sau 8 g oxigen) sau, în general, cu un echivalent al oricărei substanțe.

S-a stabilit astfel, ca toate substanțele reacționează între ele în raporturi de masa proporționale cu echivalenții lor chimici; legea proporțiilor echivalente a condus la introducerea conceptului de echivalent gram sau val. Echivalentul gram (sau valul) al unei substanțe simple sau compuse reprezintă cantitatea de substanță, în grame, numeric egală cu echivalentul ei chimic, sau, ceea ce este același lucru, cantitatea dintr-o substanță (în grame) care interacționează sau substituie 1,0078 g hidrogen sau 8 g oxigen.

Legea proporțiilor definite sau **Legea compoziției constante** a fost elaborată în urma unei dispute științifice de lungă durată (1803 - 1807) între J.Proust și C.L.Berthollet. Controversa a apărut pe o problemă esențială. Berthollet era adeptul unor compoziții a substanțelor ce pot varia în funcție de cantitățile de substanțe care iau parte la reacție și de condițiile de reacție. Proust era adeptul unor compoziții constante a substanțelor urmare a proprietății substanțelor de a se combina în proporții bine definite, dependente de natura lor. Chimistii au acceptat punctul de vedere al lui Proust, al compoziției constante a compușilor și, respectiv, a modului de **combinare în proporții definite**, de altfel argumentat experimental. Astfel a fost elaborată a treia lege fundamentală a chimiei: **Legea compoziției constante** care stabilește ca fiecare compus chimic are o compoziție fixă și constantă, care nu depinde de metoda de obținere.

La peste un secol de la acceptarea legii lui Proust, lucrările lui Kurnakov (1910 - 1914) asupra sistemelor intermetalice au stabilit ca în cazul acestor sisteme se pot forma :

- compuși intermetalici cu compoziție bine definită, denumiți **compuși daltonidici**, dar și

- compuși intermetalici cu compoziție variabilă, denumiți **compuși bertholidici**.

Prin lucrările ulterioare ale lui Schottky și Wagner (1930) asupra termodinamicii statistice a cristalelor reale s-a admis existența defectelor de rețea a cristalelor reale. Aceste imperfecțiuni structurale ale cristalelor reale au permis explicarea apariției în faza solidă (în unele cazuri) a unor raporturi de combinare diferite de cele stabilite de legea compoziției constante.

Din aceste considerente compușii au fost împărțiți în :

- **compuși stoichiometrici**, care respectă legea lui Proust, a compoziției constante și

- **compuși nestoichiometrici (nonstoichiometrici)**, care sunt rezultatul particularităților lor de interacție în sistemele intermetalice sau apariției unor imperfecțiuni structurale (defecte de rețea) la formarea rețelelor cristaline.

Considerentele prezentate pot fi privite ca o completare a legii proporțiilor definite în vederea justificării unor abateri aparente de la această lege. Argumentele lui Berthollet, din disputa amintită, au fost astfel explicate științific, pe baza unor date experimentale riguroase.

În perioada disputei Berthollet - Proust, John Dalton (1766 - 1844) elaborează (1804) **Legea proporțiilor multiple**, lege care, într-o anumită măsură, a influențat acceptarea ideilor lui Proust. Legea stabilește faptul că, *"la combinarea a două elemente care formează mai mulți compuși, diferitele cantități dintr-un element care se combină cu aceeași cantitate din al doilea element se află între ele în raporturi de numere întregi și mici"*.

Fundamentarea teoriei atomice, bazele teoriei atomice moderne sunt puse de către John Dalton în lucrarea "Un nou sistem al filozofiei chimice" (1808). În această lucrare Dalton admite că atomii sunt cele mai mici particule, "indestructibile", ale unui element, individualitatea acestora manifestându-se prin masă, aceeași pentru toți atomii unui element (în prezent se cunoaște că numai 20 de elemente prezintă aceeași masă pentru toți atomii lor, restul au mai mulți izotopi) și prin capacitatea de a se combina fără a-și modifica masa.

Ipoteza atomică a permis lui Dalton explicarea însușirii atomilor de a se combina între ei conform cu legile conservării masei (materiei), proporțiilor definite și proporțiilor multiple. Raportul de combinare bine definit dintre masele diferitelor elemente a fost legat practic de raportul dintre masele atomilor aflați în interacție și compoziția constantă a substanțelor. Dalton consideră, astfel, ca un "corp simplu" este format din atomi identici, rezultatul combinării dintre corpurile simple fiind un "atom compus", de compoziție constantă.

Interpretarea legilor chimiei în limitele teoriei sale atomice l-a determinat pe Dalton să introducă și să folosească conceptul de "greutate atomică relativă" pentru care a luat hidrogenul ca unitate de referință. Legile chimiei au devenit astfel suportul experimental al acceptării realității atomice.



Dalton a introdus și un nou sistem de simboluri al elementelor (\ominus - pentru hidrogen, \circ - pentru oxigen, \bullet - pentru carbon, s.a.m.d.). Acesta nu s-a impus deoarece nu prezenta nici o asociere logică cu denumirea dată elementului chimic, fiind practic inoperabil.

1.2.2. LEGEA VOLUMELOR CONSTANTE. TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

Dezvoltarea teoriei atomice a continuat cu lucrările chimistului și fizicianului francez Gay-Lussac (1778 - 1850), lucrări care l-au condus (în colaborare cu von Humbold) la elaborarea **legii volumelor constante** (1808). Această lege stabilește că **într-o reacție chimică volumele tuturor produșilor gazoși sau reactanților gazoși, măsurate la aceeași presiune și temperatură, se află între ele în raporturi de numere întregi și mici.**

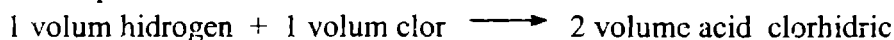
Interpretarea legii volumelor constante în limitele teoriei atomice a lui Dalton, pe baza ipotezei lui Berzelius, conform căreia volume de gaze elementare conțin, la aceeași temperatură și presiune, același număr de atomi, s-a dovedit a fi în dezacord cu datele experimentale.

Astfel, de exemplu, în reacția dintre un volum de hidrogen și un volum de clor ar trebui să se obțină, în acord cu ipoteza lui Berzelius, un volum de acid clorhidric, însă experimental se obțin două volume. În cazul reacției dintre un volum de azot și trei volume de hidrogen, în acord cu aceeași ipoteză a lui Berzelius, ar trebui să se obțină un volum de amoniac, însă experimental se obțin două volume. Discrepanțe similare cu datele experimentale au fost găsite și în cazul altor reacții asemănătoare.

Pentru a pune în acord datele experimentale cu teoria atomică, Amedeo Avogadro (1776 - 1856) a formulat în 1811 ipoteza conform căreia "**volume egale de gaze, la aceeași temperatură și presiune, conțin același număr de molecule**".

Avogadro acceptă astfel că molecula este cea mai mică particulă a unei substanțe care poate exista în stare liberă și care își păstrează proprietățile substanței respective. Raționamentele care s-au impus pentru explicarea legii volumelor constante, l-au determinat pe Avogadro să conchidă ca substanțele simple ca hidrogenul, clorul, oxigenul, azotul sunt constituite din doi atomi formând molecule diatomice.

În acord cu această ipoteză, reacțiile discutate anterior pot fi interpretate ca reacții între moleculele respective. Astfel :



este interpretată ca reacția dintre :

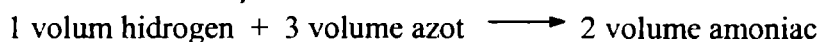


respectiv :

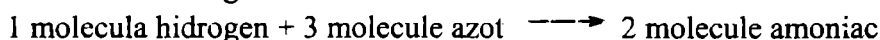


Din legea conservării masei (atomilor) rezultă că moleculele de hidrogen și clor sunt molecule diatomice.

Asemănător reacția dintre :



este interpretată ca reacția dintre :



Și în acest caz legea conservării masei (atomilor) ne conduce la concluzia că moleculele de azot și hidrogen sunt molecule diatomice.

Rezultatele experimentale obținute și în cazul altor interacții, explicate similar, au confirmat ipoteza lui Avogadro.

Cu toată rigurozitatea acestor interpretări, Berzelius (creatorul teoriei dualiste asupra legăturii chimice), convins ca numai atomii diferiți, care pot deveni purtători de sarcini electrice de semn contrar, pot interacționa, nu a acceptat ideea că doi atomi de același fel se pot combina pentru a forma o moleculă. Prestigiul de necontestat al profesorului suedez Jons Jacob Berzelius (1779 - 1884) a condus astfel la o anumită rețineră și, chiar, o respingere a ipotezei lui Avogadro.

În anul 1858, însă, chimistul italian Stanislao Cannizzaro (1826 - 1910), elev al lui Avogadro, ce a avut o contribuție importantă la stabilirea maselor atomice și formulelor chimice, argumentă într-un articol că "masele atomice ale elementelor care formează combinațiile volatile pot fi stabilite prin aplicarea ipotezei lui Avogadro". De altfel, la congresul de la Karlsruhe (1860) a susținut cu fermitate și a argumentat ipoteza lui Avogadro. Deși puțini au fost chimiștii care au aderat inițial la ideile susținute de Cannizzaro (printre care s-au aflat însă D.I.Mendeleev, aflat la perfecționare în Germania și profesorul Lothar Mayer), noile idei s-au impus prin argumentarea clară a acestora. Astfel, la numai câțiva ani după congres profesorul german L.Mayer (1814 - 1878) prezintă și argumentează în detaliu, în tratatul "Teoria modernă a chimiei", teoria atomo-moleculară.

Studiul elementelor a fost înlesnit în această etapă prin introducerea de către Berzelius a unei noi nomenclaturi chimice cât și prin înlocuirea de către acesta (1813) a simbolurilor vechi ale elementelor (simbolurile alchimiste fuseseră înlocuite de Dalton cu simboluri grafice practic și ele inoperabile) cu simboluri literare. Aceste simboluri, folosite și în prezent, provin de la inițialele denumirii elementelor în limba latină. Berzelius a stabilit formulele multor substanțe chimice, iar în anul 1826 a dat un tabel cu masele atomice relative ale elementelor.

Plecând de la concepția că toate substanțele sunt formate din atomi a definit **elementul chimic** o substanța formată din atomi de același fel, iar o **combinație chimică** o substanța formată din atomi diferiți. Aceasta definiție mult mai riguroasă față de cea dată de R.Boyle în 1621 a fost ulterior îmbunătățită, după apariția conceptului de izotopie.

1.2.3. VALENȚA ELEMENTELOR

Vastul material experimental acumulat, contura faptul că atomii elementelor se combină între ei în mod selectiv. Pentru a caracteriza această capacitate diferită de combinare a diversilor atomi Berzelius a propus introducerea noțiunii de "valență" ("valentia" semnifică tărie în limba latină). Conceptul de valență a devenit, însă, operabil în chimie abia după 1852 prin aportul lui E.Frankland, F.A.Kekule și A.W.Kolle.

Capacitatea selectivă de combinare a unui element a fost stabilită prin referință la atomii elementelor "monovalente", deci la atomii care nu se pot lega decât de cel mult un atom al altui element. Valența a fost în acest sens definită de numărul de atomi "monovalenți" (s-a ales hidrogenul) cu care atomul altui element se poate combina sau îl poate substitui dintr-o substanță.

Din formulele chimice atribuite metanului (CH_4), amoniacului (NH_3), apei (H_2O), hidracizilor (HX unde X este halogen) și altor substanțe s-a dedus ca elementul carbon este tetravalent, azotul trivalent, oxigenul divalent iar halogenii sunt toți monovalenți.

În cazul elementelor ai căror compuși cu hidrogenul erau necunoscuți sau greu de purificat și analizat, s-a dedus valența din formulele compușilor cu unul din elementele de mai sus. Astfel, din formule ca: Al_2O_3 , AlCl_3 , SiCl_4 , SiO_2 , PCl_5 ș.a.m.d. s-a stabilit că aluminiul este trivalent, siliciul este tetravalent iar fosforul este pentavalent.

Extinderea conceptului de valență și asupra unor grupări de atomi care compun moleculele substanțelor a reprezentat un pas important în elucidarea unor noi formule prin extrapolarea definiției inițiale. Astfel, de exemplu, în cazul acidului sulfuric (H_2SO_4), gruparea SO_4 care este legată de doi atomi de hidrogen a fost considerată "divalență" și astfel s-au stabilit formulele compușilor în care intră această grupare. Gruparea OH din apă este legată de un atom de hidrogen deci este monovalență s.a.m.d.

Folosirea noțiunii de valență a permis stabilirea formulelor chimice și chiar structura unora din compușii mai simpli, prin folosirea pentru descrierea dispunerii atomilor din acești compuși a "liniutei de valență".

Conceptul de valență s-a dovedit, însă, cu timpul, prea simplist iar uneori chiar eronat. Astfel, de exemplu, se admitea că azotul în clorura de amoniu (NH_4Cl) formată dintr-un atom de azot și cinci atomi monovalenți, este pentavalent, ceea ce nu era riguros. Mai imprecis devenea conceptul de valență când a fost extins la molecule mai complicate, mai ales la combinații complexe.

Stabilirea naturii legăturii chimice a condus la introducerea noțiunii de covalență și electrovalență corespunzător celor două moduri limită de legare a atomilor între ei, prin legătura covalență sau ionică. Mai bine definit, mai riguros și mai util s-a dovedit a fi conceptul de stare de oxidare, care se folosește în prezent.

Un moment important în descrierea proceselor chimice l-a avut în această perioadă și introducerea de către J.B.Dumas (1800 - 1884) a ecuațiilor chimice, care a permis să se treacă la o nouă etapă în descrierea proceselor chimice.

1.2.4. CLASIFICAREA ELEMENTELOR. IZOTOPI. ELEMENTE CHIMICE.

Mulțimea datelor experimentale acumulate impunea introducerea în chimie a unei sistematizări a elementelor și compușilor acestora. Preocupările chimiștilor pentru stabilirea unui sistem unitar de clasificare a elementelor au culminat cu evidențierea și formularea în anul 1869, de către D.I.Mendeleev (1834 - 1907) a uneia din legile fundamentale ale naturii, legea periodicității proprietăților elementelor în funcție de masa atomică. Legea a stat la baza primei clasificări științifice a elementelor de către Mendeleev într-un "tabel periodic al elementelor".

Sistemul periodic a avut un rol important în dezvoltarea chimiei. Astfel, locurile rămase libere în sistem, cu precizarea proprietăților elementelor ce urmează a fi descoperite, au reprezentat un punct de plecare pentru descoperirea noilor elemente și evidențierea fenomenului de izotopie.

Rutherford și Soddy au considerat că și elementele rezultate în urma transformărilor radioactive trebuie să aibă un loc bine definit în sistemul periodic. Pentru aceste elemente nu s-au găsit, însă, poziții libere corespunzător masei lor atomice. În această situație, Soddy a emis în anul 1912 ideea neomogenității elementelor și a introdus noțiunea de izotop ("izos" = același, "topos" = loc, în limba greacă) pentru elementele cu același număr de ordine, mase atomice diferite și proprietăți chimice identice. Se dă, astfel, definiția riguroasă a elementului chimic că o specie de atomi având același număr de ordine, deci același număr atomic.

Sistemul periodic a reprezentat chiar mai mult pentru știință. Așa cum arata Rutherford acesta a fost un imbold în direcția cercetării structurii atomului. Revenirea periodică la proprietăți asemănătoare scotea în evidență existența unei periodicități a anumitor "însușiri" ale atomilor. De altfel, chiar Mendeleev în lucrarea sa "Bazele chimiei" (1871) anticipa divizibilitatea atomilor. Mendeleev scria: "Este ușor de presupus, dar nu este posibil să dovedim încă faptul ca atomii sunt formați prin adunarea unor părți mai mici. Aceștia rămân indivizibili doar față de forțele chimice obișnuite".

Acumularea de noi date experimentale a condus cu timpul la îmbunătățirea și consolidarea conceptelor și noțiunilor introduse determinând abordarea la un nivel științific ridicat al proceselor chimice.

1.3. MASE (GREUTĂȚI) ATOMICE SI MOLECULARE

1.3.1. MASE (GREUTĂȚI) ATOMICE SI MOLECULARE RELATIVE

Masele (greutățile) atomice și moleculare absolute sunt extrem de mici (de ordinul 10^{-27} kg) pentru a se putea opera cu ele. Din acest motiv, s-a recurs (chiar de la începuturile fundamentării teoriei atomice) la folosirea maselor atomice relative, exprimate în unități atomice de masă (a.m.u. - Atomic Mass Unity).

Inițial, că baza a scării sale de "greutăți atomice", Dalton a ales ca unitate atomică de masa pentru referință, masa (greutatea) atomică a celui mai ușor atom, hidrogenul, căruia i-a atribuit arbitrar valoarea 1. Chimistul suedez J.J.Berzelius a folosit valoarea 100 pentru oxigen (care nu s-a impus), iar chimistul belgian J.S.Stass (1813 - 1891) - pe baza multor analize cantitative ale compușilor - a propus valoarea 16 pentru oxigen (amestecul natural de izotopi); această bază a rămas în vigoare mulți ani (unitatea atomică de masă fiind considerată 1/16 din masa atomului de oxigen și astfel, greutatea atomică a hidrogenului devenea 1,008) în limitele așa numitei scări chimice a maselor atomice.

După descoperirea spectrometriei de masă (care a evidențiat ca oxigenul este un amestec de trei izotopi) masele atomice au fost exprimate în paralel pe o scară (numită scara fizică) care avea la bază valoarea 1/16 din masa izotopului $16({}_8^{16}\text{O})$ al oxigenului; unitatea de greutate atomică chimică era astfel de 1,000272 ori mai mare decât unitatea fizică atomică de masă. Această perioadă de confuzie s-a terminat în 1961 când I.U.P.A.C. a convenit să adopte (ca scară unică, folosită și în prezent) valoarea de 1/12 din masa izotopului 12 al carbonului (${}_6^{12}\text{C}$) ca unitate comună atât pentru masa atomică, cât și pentru masa nucleidică.

Masele atomice relative s-au stabilit astfel prin raportul dintre masa atomică a elementului respectiv și masa celei de-a doisprezecea părți (1/12) din masa atomică a izotopului 12 al carbonului (unitate atomică de masă numită **dalton**, cu o valoare absolută de $1,6603 \cdot 10^{-27}$ kg).

Prin extrapolarea conceptului de masă atomică relativă s-a introdus și conceptul de masă moleculară relativă care este practic egală cu suma maselor atomice relative.

Masa moleculară relativă poate fi, astfel, definită ca raportul dintre masa moleculară a substanței respective și unitatea atomică de masă (daltonul - d, care reprezintă 1/12 din masa ${}_6^{12}\text{C}$).

Cantitățile relative ale diferitelor substanțe care intră sau rezultă dintr-o reacție pot fi calculate din numărul atomilor diferitelor elemente și masele atomilor lor. Dacă un element este prezent ca un amestec de izotopi se ia în considerare masa atomică medie. Tocmai această masă atomică medie este cea care poartă denumirea uzuală de "masa atomică". Vechea denumire de greutate atomică se folosește încă alături de cea de masă atomică (mai ales în cazurile în care elementele se prezintă ca amestecuri de izotopi naturali).

1.3.2. MASE (GREUTĂȚI) ATOMICE ABSOLUTE

Experimental s-a stabilit ca un echivalent gram din orice substanță este pus în libertate prin electroliză de aceeași cantitate de electricitate $F = 96.500 \text{ C}$ (exact $96.487,5 \text{ C}$). Cum fiecare sarcină elementară "e" neutralizează un ion purtător al unității de sarcină "e", înseamnă ca cei 96.500 C neutralizează sarcina a N ioni purtători ai unității de sarcină dintr-un echivalent gram. Deci :

$$96.500 \text{ C} = N \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

de unde :

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ ioni.}$$

Cum o cantitate de electricitate de 1 F (96.500 C) pune în libertate, în timpul electrolizei, la catod, $1,0078 \text{ g}$ hidrogen, înseamnă că masa absolută a atomilor de hidrogen este dată de raportul :

$$1,0078/6,023 \cdot 10^{23} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g/atom}$$

iar unitatea atomică de masă (u.a.m.) are valoarea de :

$$1,673^{-24}/1,0078 = 1,6603 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6603 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Considerente asemănătoare au condus la aceeași valoare a unității atomice de masa și în cazul altor elemente.

Din cele prezentate se poate vedea ca produsul dintre valoarea absolută a maselor atomice (stabilite în raport cu valoarea absolută a unității atomice de masă) și numărul $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ ne dă valoarea masei atomice relative exprimată în grame. S-a putut astfel stabili că, masa în grame corespunzătoare masei atomice relative corespunde practic masei a $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ atomi din elementul respectiv.

Aceste considerente au condus la introducerea conceptului de mol și volum molar ca unitate de masă și volum în chimie, mărimi pe baza cărora s-au dezvoltat calculele stoichiometrice.

1.3.3. MOLUL. VOLUMUL MOLAR

Pentru a ne raporta la cantitățile de substanțe care intră și ies din reacțiile chimice, s-a introdus ca unitate o mărime care, indiferent de substanță, să prezinte același număr de molecule (sau atomi - în cazul substanțelor monoatomice).

Această unitate este **molul**. Un mol reprezintă cantitatea de substanță în grame numeric egală cu masa moleculară (sau atomică) relativă a substanței respective (exprimată în unități atomice de masa "u.a.m."). Astfel, un mol de hidrogen corespunde la $2,016 \text{ g}$, iar un kmol la $2,016 \text{ kg}$, un mol de acid clorhidric la $36,45 \text{ g}$, iar un kmol la $36,45 \text{ kg}$, s.a.m.d.

Numărul moleculelor (atomilor - în cazul gazelor rare) dintr-un mol, numit "numărul lui Avogadro", (N), se poate stabili prin raportul dintre masa unui mol de "m" grame și masa absolută a moleculelor (sau atomilor - în cazul gazelor rare). Deci :

$$N = m/m \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 1/1,66 \cdot 10^{-24} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}$$

sau pentru un kmol ($1/1,66 \cdot 10^{-27}$) = $6,023 \cdot 10^{26}$ molecule kmol⁻¹

Numărul moleculelor dintr-un mol (kmol) este o constantă cu valoarea $6,023 \cdot 10^{23}$ ($6,023 \cdot 10^{26}$) aceeași pentru orice substanță.

Numărul lui Avogadro (N) se definește riguros ca numărul de atomi cuprinși exact în 12 g de izotop 12 al carbonului. Valoarea acestui număr, stabilită cu mare precizie (pe diamant) este de $(6,022 + 0,00028) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Cu ajutorul numărului lui Avogadro a fost definit **molul** ca o **cantitate de substanță care conține N unități structurale, ca, de exemplu: molecule, atomi, ioni sau electroni.**

Conceptul de mol (kmol) a avut o extindere bine venită de la substanțe care se prezintă sub formă moleculară, la substanțe ionice, extinzându-se la atomi liberi, la ioni și chiar la particule elementare ca electronii.

Astfel, așa cum vorbim despre un mol (sau Kmol) de hidrogen, oxigen, azot, metan, acid clorhidric ș.a.m.d., tot așa putem vorbi despre un mol de clorură de sodiu, un mol de atomi de heliu, neon, oxigen, hidrogen, un mol de ioni (de Na^+ sau Cl^-), un mol de electroni (care reprezintă $6,023 \cdot 10^{23}$ electroni). Spunem astfel că un mol de clorură de sodiu este format dintr-un mol de ioni de Na^+ și un mol de ioni Cl^- , un mol de acid clorhidric este format dintr-un mol de atomi de hidrogen și un mol de atomi de clor, ș.a.m.d.

Un mol dintr-o substanță, în starea de gaz ideal, (sau cât mai aproape de acesta) și condiții normale (0°C și 1 atm - 760 mm col Hg) s-a stabilit că ocupă un volum de 22,4 l, volum definit ca **volum molar**.

Legea lui Avogadro a stabilit că un volum egal de gaze, conține, la aceeași presiune și temperatură, un număr egal de molecule. Este evident că acest număr de molecule, pentru un mol, nu variază cu starea de agregare. Numărul de molecule dintr-un mol al unei substanțe este o constantă universală care a fost numită **numărul lui Avogadro (N)**. Evident că în 22,4l dintr-o substanță gazoasă (aflată în condiții normale), volum ocupat de un mol al oricărei substanțe gazoase se găsesc $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule. De altfel, acest număr egal de molecule dintr-un volum molar explică valoarea constantă a acestuia.

1.4. SUBSTANȚE SI FORMULE CHIMICE

1.4.1. SUBSTANȚE CHIMICE

Prin substanță definim orice varietate omogenă de materie cu compoziție chimică definită, constantă și invariabilă.

O substanță pură are o compoziție bine determinată, totdeauna aceeași, indiferent de modul de obținere și **proprietăți fizice** invariabile. Insușirile fizice ale unei substanțe sunt redate prin mărimi numerice, numite constante fizice. Descrierea însușirii substanțelor de a interacționa, în anumite condiții, cu alte substanțe cu formarea de combinații face obiectul **proprietăților chimice**. Aceste proprietăți sunt direct influențate de compoziția și particularitățile structurale ale substanțelor.

În funcție de compoziție, substanțele se împart în :

- substanțe simple (substanțe elementare)
- substanțe compuse (sau combinații)

Substanța simplă sau elementară este acea substanță care este compusă din atomii unui singur element. Substanțele simple sau elementare reprezintă practic formele de existență în stare liberă a elementelor.

În funcție de proprietățile pe care le prezintă substanțele simple acestea pot avea caracter metalic sau nemetalic, deci pot fi metale sau nemetale (clasificare făcută inițial de A.L.Lavoisier).

Nemetalele sunt substanțe solide sau gazoase la temperatura camerei, cu excepția bromului care este lichid. Nemetalele în stare solidă nu au luciu metalic, sunt fărâmițoase și rele conducătoare de caldură și electricitate (cu excepția grafitului și fullerenelor).

Metalele sunt substanțe solide la temperatura camerei (cu excepția mercurului), cu luciu metalic caracteristic, opacitate, conductibilitate electrică și termică.

Substanțele rezultate la combinarea a două sau mai multe substanțe simple se numesc **substanțe compuse** sau **combinații**. În substanța compusă nou formată nu se mai regăsesc caracteristicile substanțelor simple care au interacționat. Deci, o substanța compusă este alcătuită din elemente și nu din substanțe simple.

În funcție de particularitățile structurale și, respectiv, de proprietățile lor generale, combinațiile aparțin la diferite clase de **compuși anorganici** (hidruri, oxizi, carburi, acizi, baze, săruri, etc.) sau **organici** (hidrocarburi, derivați halogenați, alcooli, fenoli, eteri, amine, compuși carbonilici, acizi carboxilici, aminoacizi, etc.)

Din grupa substanțelor compuse s-a desprins, datorită particularităților și importanței lor, o clasă de substanțe numite **combinații complexe** sau **coordinative**.

Combinațiile complexe sunt combinații definite care se formează prin coordinarea unor molecule sau ioni (ce poartă denumirea de liganzi) în jurul unor cationi sau chiar atomi (aparținând mai ales metalelor tranzitionale). Ionii complecși formați, cu sarcină pozitivă sau negativă (sau moleculele complexe) pot exista atât în stare solidă cât și în soluție.

Legătura dintre liganzii care coordonează și ionii metalici (sau atomi) fiind de natură covalent - coordinativă, aceste substanțe se mai numesc și combinații coordinative.

Compoziția substanțelor simple sau compuse se redă prin formulele lor chimice. Pentru stabilirea formulelor chimice, substanțele se separă, se purifică și, ulterior, se supun analizelor calitative și cantitative, cât și analizelor fizico - chimice.

1.4.2. SEPARAREA SI PURIFICAREA SUBSTANȚELOR

1.4.2.1. SEPARAREA SUBSTANȚELOR

Substanțele se separă din amestecurile găsite în natură sau din amestecul de compuși rezultat în procesul de sinteză. Operația de separare este urmată de o purificare a acestora pentru îndepărtarea substanțelor străine (așa numitele impurități).

Pentru separarea din amestecuri eterogene se folosesc trei tehnici fundamentale: decantarea, filtrarea și centrifugarea.

Decantarea este operația de eliminare a fazei lichide (decantat) separată de faza solidă (precipitat) în urma fenomenului de sedimentare (separare amestec lichid-solid, pe baza diferenței de densitate în câmp gravitațional).

Filtrarea este o operație de separare a fazei solide de cea lichidă (filtrat) la trecerea suspensiei printr-un material poros (material filtrant).

Centrifugarea este operația de separare a fazelor componente ale unei suspensii, în funcție de densitate, în câmp centrifugal.

Aceste operații sunt precedate de procesul de cristalizare al substanței, proces ce se poate realiza din soluții suprasaturate sau în topiturile subrăcite.

1.4.2.2. PURIFICAREA SUBSTANȚELOR

O serie de metode folosite în purificarea substanțelor se aplică și pentru separarea substanțelor.

Recristalizarea. Proprietatea substanțelor de a nu integra substanțe străine în momentul formării rețelei lor cristaline permite ca prin recristalizarea unei substanțe să se realizeze o purificare a acesteia de impurități, care rămân în solvent (lichid rezidual) sau în topitura reziduală când recristalizarea se face din topitură.

Când prin acest procedeu se purifică un singur compus operația este numită **recristalizare simplă**, iar când se separa mai mulți componenți din amestec, **recristalizare fracționată**.

Topire zonală. Această metodă modernă care se realizează tot printr-un proces de cristalizare se bazează pe faptul că, practic, în majoritatea cazurilor, impuritățile formează cu substanța predominantă cantitativ eutectice cu punct de topire mai scăzut. Din cauza punctului de topire mai scăzut al eutecticului, impuritățile tind să se acumuleze în topitură. Făcând ca topitura să se deplaseze de-a lungul unei probe, ea va transporta impuritățile spre capătul probei (aflat în direcția de deplasare a zonei topite). Porțiunea finală (în care s-au acumulat impuritățile) din probă este îndepărtată ulterior mecanic.

În principiu, topirea zonală echivalează cu o recristalizare a produsului principal dintr-o cantitate foarte mică de lichid (eutecticul format). Impuritățile care formează soluții solide, teoretic nu pot fi separate prin topire zonală. Totuși, în mod practic, este posibilă o separare și în asemenea cazuri. Astfel, dacă impuritățile scad punctul de topire (ca în cazul eutecticului) ele vor migra în sensul deplasării zonei topite, iar dacă impuritatea ridică punctul de topire - în sens contrar deplasării zonei topite.

Din punct de vedere tehnic, această operație se realizează prin trecerea probei (introdusă într-un tub de sticlă vidat) de-a lungul unui cuptor care încălzește proba pe o multitudine de zone înguste. Acest mod de încălzire permite substanței să se topească și apoi să cristalizeze imediat, operația repetându-se de-a lungul întregii probe prin deplasarea acesteia în interiorul cuptorului cu o viteză foarte mică. Metoda se aplică, în special, pentru obținerea unor elemente de înaltă puritate, cum sunt siliciul sau germaniul, dar și pentru o serie de alte substanțe.

Distilarea este o operație ce permite separarea sau purificarea unei substanțe pe baza diferenței de volatilitate a componentilor. **Distilarea simplă** permite separarea (de obicei incompletă) a componentului volatil de cel (cei) mai puțin volatili printr-o succesiune a proceselor de vaporizare și condensare. Dacă această succesiune de etape se repetă de mai multe ori, realizându-se în același aparat (pe coloane adecvate) un număr mare de echilibre lichid - vapori, operația (de regulă foarte eficace) se numește **rectificare** sau **distilare fracționată**. Produsul ușor volatil, obținut într-o distilare sau rectificare se numește **distilat**, iar produsul greu volatil care rămâne, de obicei, în aparatul de distilare se numește **reziduu** (termenul de reziduu nu are înțelesul de deseu, întrucât, de foarte multe ori, componentul purificat rezultă ca reziduu al distilării).

Sublimare. Sublimarea definește una din următoarele operații :

- vaporizarea directă a unui solid fără apariția fazei lichide (transformare solid \longrightarrow gaz)
- condensarea directă în faza solidă a vaporilor unei substanțe, fără apariția intermediară a fazei lichide (transformare gaz \longrightarrow solid, numită și **desublimare**)
- vaporizarea unui solid urmată de condensarea directă a vaporilor în fază solidă fără apariția stării lichide (transformare solid \longrightarrow gaz \longrightarrow solid).

Substanța care sublimă se numește sublimant, iar produsul obținut - sublimat.

Operația de sublimare se folosește cu rezultate bune pentru purificarea solidelor care au aceasta proprietate - de a sublima.

Difuziunea prin pereți poroși. Această metodă se aplică pentru separarea amestecurilor de substanțe care au viteze de difuziune diferite.

Extracția. Prin aceasta operație, unul sau mai mulți componenți ai unei faze (lichide sau solide) sunt transferați într-o altă fază (lichidă) nemiscibilă (sau numai puțin miscibilă) adusă în contact cu prima. De exemplu, o soluție apoasă de anilină se agită cu eter într-o

pâlnie specială, prevăzută cu un robinet. Prin deschiderea robinetului se separă cele două straturi de lichid. Anilina, care s-a extras în eter, se separă din soluția eterică prin distilarea acestei faze.

Cromatografia. Metodele cromatografice, metode eficace de separare și purificare, în diferitele lor variante, se bazează pe repartiția moleculelor componentilor între o fază staționară și una mobilă, respectiv, pe adsorbția amestecului de substanțe pe un adsorbant (solid sau lichid) și desorbția succesivă și selectivă a fiecărui component al amestecului adsorbit.

După natura solidă (S), lichidă (L) sau gazoasă (G) a acestor faze se disting tehnici cromatografice de tip S-L, L-L și S-G.

În funcție de afinitatea față de faza staționară și cea mobilă, moleculele diferitelor substanțe sunt antrenate cu viteze diferite prin deplasarea fazei mobile, realizându-se separarea acestora.

Cromatografia cu fază mobilă lichidă.

- **cromatografia pe coloană închisă** constă, în esență, în introducerea amestecului de substanțe într-o coloană umplută cu un adsorbant potrivit (silicagel, oxid de aluminiu, etc.). Amestecul de substanțe este adsorbit la început în porțiunea superioară a coloanei. Prin introducerea unui solvent adecvat ("eluent") componentele amestecului se desorb ("eluează") din partea superioară a coloanei, adsorbându-se din nou în zonele următoare, unde migrează, însă, cu viteze diferite. Apar, astfel, pe coloana cromatografică mai multe zone ce conțin, fiecare, câte un component al amestecului. Continuând procesul de eluare, soluțiile componentelor amestecului ("eluatele") părăsesc pe rând coloana. Metoda este dificil de aplicat la substanțele incolore. Se poate, însă, realiza și în asemenea cazuri, o vizualizare a diferitelor zone cu ajutorul fluorescenței. Separarea perfectă a componentelor se verifică prin diferite analize (constante fizice, spectre, etc.).

- **cromatografia pe coloana deschisă (cromatografia pe hârtie și cromatografia în strat subțire)**. În acest caz, faza staționară este un adsorbant dispus în suprafață. Acesta poate fi o foaie de hârtie adsorbantă (cromatografie pe hârtie) sau un strat subțire de adsorbant (alumina sau silicagel) depus pe un suport plan din sticlă sau metal (cromatografia în strat subțire). Faza mobilă, "eluentul" circulă, de obicei, ascendent, prin capilaritate. Solventul, cu care se intră în contact la partea inferioară a suprafeței, eluează cu viteze diferite componentii amestecului adsorbit inițial la partea inferioară a plăcii cu adsorbant sau a hârtiei de filtru. La acest gen de cromatografie, componentii rămân pe hârtie (sau pe placă), metoda având rol de identificare a componentilor, finalizată sub forma unor spoturi distincte.

Cromatografia cu faza mobilă gazoasă. Această metodă se folosește pentru analiza sau separarea de substanțe volatile. Coloana cromatografică conține umplutură solidă activă (cărbune activ, silicagel, etc.) - pentru procedeele G - S sau un solid poros inert impregnat cu faza staționară lichidă (ulei de silicon, esteri ai alcoolilor superiori, etc.) în procedeele G-L. Coloana este plasată într-un cuptor termostatat a cărui temperatură constantă poate fi fixată, în funcție de proba, între cca 40 și 400°C. Amestecul de substanțe se introduce la începutul coloanei într-un evaporator (prin injectarea cu o seringă specială), vaporii fiind preluați de curentul de gaz purtător, inert (H₂, N₂, He, Ar, etc.). Acesta antrenează componentii de-a lungul coloanei, cu viteze diferite, în funcție de coeficienții de repartiție.

Componentul mai volatil, sau cu afinitate mai mică față de faza staționară, deplasându-se cu viteză mai mare, după ce trece de detector, părăsește coloana. Se poate considera că gazul purtător "eluează" fiecare component adsorbit și îl deplasează spre alte straturi de adsorbant unde este fixat din nou ș.a.m.d. În acest mod, se stabilesc câteva sute sau chiar mii de echilibre care permit o separare totală a componentilor. Detectoarele acestor aparate măsoară cantitativ una din proprietățile gazului purtător inițial și a gazului încărcat cu o

substanță străină (de exemplu, diferența între conductibilitățile termice ale celor două gaze). Rezultatele acestor măsurători sunt înregistrate de dispozitive electronice, obținându-se "cromatograma" amestecului respectiv. În această diagramă, fiecărui component din amestec îi corespunde un maxim ("pic"). Aria de sub fiecare pic este proporțională cu concentrația componentului, iar distanța dintre picuri caracterizează timpul de reținere al acestuia pe substrat, în condițiile de realizare a determinării. Acest parametru depinde nu numai de natura componentului dar și de natura umpluturii, temperatură, lungimea coloanei, debitul gazului purtător și de viteza de deplasare a hârtiei de înregistrare.

Pe același principiu funcționează și aparatele cromatografice care să permită colectarea componentelor în stare pură.

Electroliza reprezintă ansamblul transformărilor chimice care apar, la trecerea curentului electric printr-un electrolit, în spațiul catodic și anodic. Acest proces stă la baza obținerii și purificării unor substanțe.

1.4.3. FORMULE CHIMICE

Compoziția unei substanțe se redă prin simbolurile chimice ale atomilor elementelor componente, numărul acestora notându-se cu un indice, scris jos la dreapta simbolului elementului. Pentru compușii stoichiometrici acești indici sunt totdeauna numere întregi. Compușii nestoichiometrici se redau adesea prin indici fracționari (de exemplu, $\text{Fe}_{0.88}\text{S}$ – $\text{Fe}_{0.99}\text{S}$) pentru a indica absența din rețeaua cristalină, sub care se prezintă, a unor cationi sau anioni (deci prezența unor "vacanțe" cationice sau anionice) sau a unui excedent al unor cationi sau anioni în interstițiile rețelei, cât și alte defecte ale rețelei cristaline.

Această reprezentare prin simbolurile elementelor a compoziției unei substanțe constituie **formula chimică**.

Formula brută (empirică)

Formula chimică care indică speciile de atomi ale elementelor componente și raportul numeric între acești atomi se numește *formula brută* sau *empirică*.

Analiza calitativă și cantitativă a unei substanțe permite stabilirea procentului din fiecare element ce intră în compoziția substanței analizate. Raportarea acestor procente la masele atomice ale elementelor conduce la stabilirea numărului de moli de atom ai fiecărui element existenți în 100 grame substanță. Prin raportul acestora la valoarea cea mai mică se obține formula brută, respectiv raportul dintre atomii elementelor componenți ai substanței.

Formula moleculară

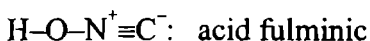
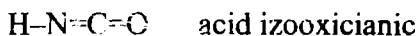
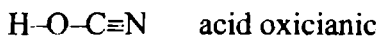
Formula moleculară indică felul și numărul speciilor de atomi care constituie molecula.

La baza stabilirii formulei moleculare stă formula brută (care poate fi identică cu cea moleculară doar într-un număr foarte redus de cazuri) de la care, ținând cont de valoarea masei moleculare sau de alte date experimentale care ne dau informații asupra numărului unor atomi în moleculă, se poate ajunge la formula moleculară.

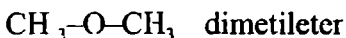
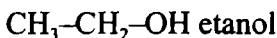
1.4.4. STRUCTURA CHIMICĂ A MOLECULELOR. IZOMERI.

În cele mai multe cazuri, formula moleculară nu este suficientă pentru identificarea și, respectiv, individualizarea unei substanțe. Aceeași formulă moleculară poate corespunde la mai mulți "compuși izomeri" (izos = aceleași, meros = părți). De exemplu :

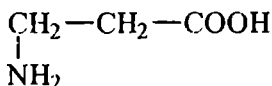
– la formula HCNO corespund izomerii:



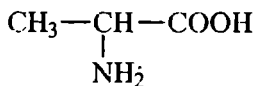
– la formula C₂H₆O corespund izomerii:



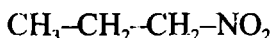
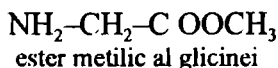
– la formula C₃H₇O₂N corespund izomerii



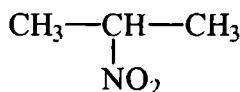
acid β-aminopropionic
(β-alanina)



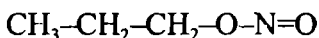
acid α-aminopropionic
(α-alanina)



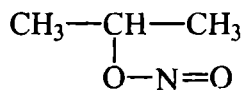
1-nitropropan



2-nitropropan



azotit de propil



azotit de isopropil

Existența izomerilor este datorată faptului că atomii (așa cum rezultă din exemplele anterioare) se pot lega între ei în moduri diferite, cu influențe directe asupra proprietăților entității structurale respective. În acest sens, structura chimică a unei molecule reprezintă cadrul cel mai caracteristic și mai definitoriu al caracterizării acesteia, deoarece ea determină proprietățile sale generale; orice modificări aduse structurii chimice determină o serie de modificări ale proprietăților.

Deci, un anumit compus are o configurație care îl caracterizează și care se reprezintă prin **formula de structura**, care ne prezintă modul de legare al atomilor în substanța respectivă.

Astfel, luând în considerare ultimul exemplu, se poate vedea că o modificare structurală profundă, când cei doi atomi de oxigen se leagă de atomul de carbon (α și β alanina, esterul metilic al glicinei și sarea de amoniu a acidului acrilic) sau de atomul de azot (1 și 2-nitropropan și azotitul de propil și izopropil) proprietățile fizice și chimice vor fi net diferite (aparținând la clase de compuși diferiți).

Dacă în cazul modificărilor structurale profunde proprietățile sunt modificate esențial, în cazul unei modificări structurale cu o regrupare mai puțin esențială a atomilor au loc mici modificări ale proprietăților (de obicei, fizice). Astfel, în cazul celor doi aminoacizi, deplasarea grupării aminice din poziția β în α determină o modificare a punctelor de topire de la 200°C (pentru β-alanina) la 295°C (pentru α-alanina). De asemenea, această modificare a poziției grupării aminice din β în α conduce și la apariția activității optice (α-alanina este optic activă). Proprietățile chimice generale sunt însă tot cele ale aminoacizilor. Asemănător,

în cazul celor doi nitroderivați, deplasarea grupei nitro nu schimbă natura chimică a compușilor ci le modifică unele proprietăți fizice (astfel, punctul de fierbere al 1-nitropropanului este de 131°C, iar cel al 2-nitropropanului de 115°C).

Relația reciprocă structură-proprietăți stă la baza descrierii proprietăților generale ale unei substanțe a cărei structură este stabilită și, invers, permite deducerea structurii chimice prin cunoașterea proprietăților acesteia.

Stabilirea structurii chimice a moleculelor

Metode chimice

- Identificarea, cu ajutorul unor reactivi specifici a unor grupări de atomi (a unor funcțiuni) care, în anumite limite, permite deducerea modului de organizare în moleculă a unor grupări de atomi, mai ales clasa de compuși din care face parte

- Descompunerea unei substanțe cu structură mai complicată (necunoscută), în substanțe cu structură cunoscută:

- Interacția substanței necunoscute cu reactivi cu structură cunoscută, urmată de analiza produșilor de reacție

- Sinteza substanțelor cercetate pornind de la substanțe cu structuri și proprietăți bine definite.

Acestor metode chimice (folosite încă din secolul trecut pentru determinarea structurii substanțelor) li s-au adăugat, odată cu dezvoltarea științei, metodele fizice, cu deosebire cele care au în vedere proprietățile optice (spectrele substanțelor), electrice și magnetice ale substanțelor.

Metode fizice

După (și uneori înainte de) determinările chimice și, uneori, a temperaturii de topire sau fierbere a compusului studiat, acestuia i se cercetează proprietățile electrice, magnetice și spectrale care-l caracterizează. Un loc important îl are în prezent studiul cu raze X al structurii. Toate aceste date, corelate, stau la baza definirii structurii chimice a substanțelor.

1.5. REACȚII CHIMICE. ECUAȚII CHIMICE. CALCULE STOICHIOMETRICE

Substanțele, sub acțiunea unor energii de natură mecanică, calorică, electrică, electromagnetică sau chimică, pot suferi transformări fizice sau chimice.

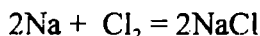
În **transformările fizice** se modifică temporar proprietățile fizice ale substanțelor, sub acțiunea unor factori externi (de exemplu, topirea, lichefierea, dilatarea, etc.). Aceste transformări se mențin cât timp acționează forțele exterioare, după încetarea cărora substanțele revin la starea inițială. Aceste proprietăți sunt caracterizate prin constantele fizice ale substanțelor.

În **transformările chimice**, substanțele se transformă în alte substanțe cu proprietăți fizice și chimice noi. Procesele în urma cărora substanțele se transformă în alte substanțe se numesc **reacții chimice**. Substanțele care intră în reacție se numesc **reactanți**, iar cele care rezultă **produși de reacție**. Varietatea lor este imensă. Ele se desfășoară în tot cuprinsul existenței materiale, de la transformările celor mai simple substanțe, până la procese chimice de o complexitate greu de intuit. Procesul de obținere a substanțelor compuse din substanțe elementare (sau a substanțelor complicate din cele simple) se numește sinteză. Transformarea

inversă este **descompunerea**. Descompunerea în substanțe mai simple, sau chiar elementare, în vederea determinării lor calitative și cantitative, se numește **analiză**.

Reacțiile chimice pot fi *omogene*, dacă decurg într-un mediu uniform (gazos, lichid sau solid), sau *eterogene*, dacă decurg în medii neomogene, adică dacă substanțele se află în stări de agregare diferite. În acest caz, reacția are loc la interfața fazelor.

Reacțiile chimice se reprezintă pe baza formulelor chimice ale reactanților și produșilor de reacție, cu ajutorul **ecuațiilor reacțiilor chimice**, ecuații care respectă legea conservării masei și atomilor. În orice ecuație chimică, numărul de atomi de fiecare fel, din membrul drept este egal cu numărul atomilor din membrul stâng. Această lege a conservării atomilor stă la baza stabilirii coeficienților unei ecuații chimice și a calculelor stoichiometrice. O asemenea ecuație chimică, de exemplu :



are următoarea semnificație cantitativă: 2 moli de atomi de sodiu reacționează cu un mol de molecule de clor, conducând la 2 moli clorura de sodiu, respectiv, 45,979 g Na ($2 \times 22,989\text{g}$) reacționează cu 70,906 g clor (sau cu un volum, în condiții normale, de 22,41 l clor), conducând la 116,886 g clorura de sodiu ($2 \times 58,443\text{g}$).

Reacțiile chimice, în funcție de domeniul de bază al chimiei căruiua îi aparțin sunt :

- reacții organice care se raportează la transformările compușilor organici și
- reacții anorganice în care au loc transformări ale compușilor anorganici.

Reacțiile anorganice, la rândul lor, se pot împărți, în funcție de două criterii : criteriul chimic și criteriul fizic.

O clasificare a reacțiilor după criteriul fizic se raportează la aspecte legate de mediul de reacție, viteza reacției și considerente energetice.

În limitele criteriului chimic, putem raporta reacțiile anorganice la o clasificare care să ia în considerare modificarea stării de oxidare a elementelor. În acest sens, putem vorbi de reacții ce au loc cu modificarea sau fără modificarea stării de oxidare a elementelor, reacții care, la rândul lor, se raportează la anumite tipuri de interacții :

a. Reacții cu modificarea stării de oxidare a elementelor

- Reacții de combinare
- Reacții de descompunere (termică, electrochimică, fotochimică)
- Reacții de disproporționare
- Reacții de înlocuire
- Reacții interionice (fază omogenă)
- Reacții cu formare de complecși

b. Reacții fără modificarea stării de oxidare a elementelor

- Reacții de combinare
- Reacții de descompunere
- Reacții ionice
- Reacții de condensare
- Reacții de polimerizare

1.5.1. REACȚII CU MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ELEMENTELOR. STARE DE OXIDARE. POTENȚIALE STANDARD DE OXIDO-REDUCERE.

Oxidarea este fenomenul în care atomii unui element cedează unul sau mai mulți electroni, iar reducerea - fenomenul în care atomii unui element acceptă unul sau mai mulți electroni. Pot suferi procese de oxidare atomii metalelor, anionii, cationii unor elemente sau moleculele neutre; se pot reduce nemetalele, cationii sau moleculele neutre.

Orice proces de oxidare este însoțit de un proces de reducere. Cele două fenomene se implică reciproc într-un proces unitar numit proces de oxido-reducere. Reactantul care se oxidează (cedând electroni oxidantului) este un **agent reducător**; reactantul care se reduce (acceptând electronii reducătorului) este un **agent oxidant**. O reacție de oxido-reducere constă, practic, într-un transfer de electroni de la agentul reducător la o cantitate echivalentă de agent oxidant. În câmpul electric creat de doi electrozi într-un electrolit, migrarea ionilor spre aceștia (corespunzător sarcinilor transportate) este urmată de reducere la polul negativ (catod), donor de electroni, și, concomitent, oxidare la polul pozitiv (anod), acceptor de electroni.

Starea de oxidare a unui element este redată prin **numărul de oxidare**. Pentru un element în stare atomică sau moleculară, numărul de oxidare este zero. Pentru compușii ionici, numărul de oxidare este dat de numărul de electroni cedați sau primiți în procesul de formare al ionilor, respectiv, de sarcină electrică (în unități "e") a acestora. Numărul de oxidare al fiecărui atom implicat în legături covalent - polare (deci cu alți atomi) se stabilește în funcție de numărul electronilor proprii cu care participă la legături. Acest număr este asociat cu sarcina pozitivă sau negativă, în funcție de caracterul electrochimic al elementului. În funcție de acesta, densitatea electronică va fi mai mică pe un atom (caruia i se atribuie un număr de oxidare pozitiv) și mai mare pe celalalt (sau ceilalți) atom de care se leagă (cărui i se atribuie număr de oxidare negativ).

Numărul de oxidare al atomului unui element într-un compus se stabilește pe baza sumei algebrice a numerelor de oxidare a celorlalți atomi componenți, deoarece suma numerelor de oxidare ale tuturor atomilor componenți ai unei molecule trebuie să fie egală cu zero (moleculele fiind neutre din punct de vedere electric).

Fără a intra prea mult în amănunte, trebuie menționat (și justificat) faptul că, evoluția (într-un sens sau altul) a proceselor de oxido-reducere poate fi stabilită pe baza potențialelor de electrod.

Electrodul (în cazul unei pile electrice) reprezintă, practic, un sistem format dintr-un conductor electronic și un electrolit în care acesta este imersat. Un astfel de electrod este format, practic, dintr-o placă de metal imersată într-o soluție care conține ionii acestuia sau din plăci de metale "inerte" (de platină sau aur) cufundate într-o soluție care conține ionii compușilor în care elementele se află în stări de oxidare diferite. Între conductorul electronic (placa de metal) și electrolitul în care este imersat se stabilește o diferență de potențial, numită potențial de electrod, care este dependent de tendința mai mare sau mai mică de a se produce fenomenul de oxidare sau reducere în sistemul respectiv. Cum valoarea absolută a potențialului de electrod nu poate fi determinată, s-a folosit, ca mărime operabilă, forța electromotoare care se crează într-o pilă formată din electrodul respectiv și un același electrod de referință. Ca electrod de referință a fost ales electrodul normal de hidrogen (în care presiunea H_2 este de 1 atm, iar activitatea ionilor de hidrogen (a_{H^+}) din soluție egală cu unitatea) al cărui potențial standard a fost considerat (arbitrar) egal cu zero. Electrodul normal de hidrogen, standard pentru determinarea potențialelor altor electrozi (prin intermediul forței electromotoare), nu este folosit în determinările experimentale curente. În locul acestuia se folosesc uzual electrozi de referință (ca electrodul de calomel) ale căror potențiale standard au fost stabilite față de electrodul normal de hidrogen.

Potențialele de oxidare și reducere standard sunt o măsură a tendinței de cedare sau de acceptare a electronilor, deci o măsură a acțiunii reducătoare sau oxidante. Astfel, cu cât potențialul de oxidare standard este mai pozitiv, cu atât caracterul reducător este mai pronunțat și cu cât este mai negativ, cu atât caracterul oxidant este mai puternic, respectiv, cu cât potențialul de reducere standard este mai negativ, cu atât caracterul reducător este mai

pronunțat și, cu cât este mai pozitiv, cu atât caracterul reducător este mai slab. Variația acestor potențiale standard (soluție 1M, temperatura 25°C) este prezentată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1.

Potențiale normale standard (25°C, conc.1M) ale câtorva sisteme redox

Forma oxidată	Forma redusă	Reacția	Potențial standard de reducere E°_{red} (V)	Potențial standard de oxidare E°_{ox} (V)
Li^+	Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,024	+3,024
Rb^+	Rb	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2,295	+2,295
Cs^+	Cs	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-2,920	+2,290
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,900	+2,900
Sr^{2+}	Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2,890	+2,890
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,870	+2,870
Na^+	Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,710	+2,710
Ce^{3+}	Ce	$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	-2,480	+2,480
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,340	+2,340
Th^{4+}	Th	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1,900	+1,900
Be^{2+}	Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1,850	+1,850
Tl^{3+}	Tl	$Tl^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tl$	-1,750	+1,750
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,660	+1,660
Zr^{4+}	Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1,530	+1,530
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,180	+1,180
H_2O	H_2/HO^-	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2HO^-$	-0,830	+0,830
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,760	+0,760
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,710	+0,710
Ga^{3+}	Ga	$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	-0,520	+0,520
U^{4+}	U^{3+}	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0,510	+0,510
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,440	+0,440
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,400	+0,400
Tl^+	Tl	$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0,340	+0,340
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,280	+0,280
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,250	+0,250
Mo^{3+}	Mo	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0,200	+0,200
NO_2^-	NH_3	$NO_2^- + 6e^- + 5H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 7HO^-$	-0,160	+0,160
AgI	Ag	$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0,150	+0,150
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 3e^- + 2H_2O \rightleftharpoons NO + 4HO^-$	-0,140	+0,140
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,140	+0,140
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,126	+0,126
H^+	Pt, H_2	$H^+ + e^- \rightleftharpoons Pt, H_2$	0,000	0,000
$AgBr$	Ag	$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$	+0,095	-0,095
$CuCl$	Cu	$CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	+0,137	-0,137
S	H_2S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0,140	-0,140
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,150	-0,150
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,160	-0,160
SbO^+	Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons H_2O$	+0,210	-0,210
$AgCl$	Ag	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222	-0,222
BiO^+	Bi	$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$	+0,230	-0,230

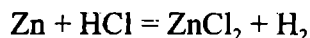
Hg ₂ Cl ₂	Hg	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg + 2Cl ⁻	+0,250	-0,250
HAsO ₂	As	HAsO ₂ + 3H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ As + 2H ₂ O	+0,250	-0,250
Cu ²⁺	Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,340	-0,340
[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻ + e ⁻ ⇌ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,360	-0,360
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ag	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag + 2NH ₃	+0,370	-0,370
Co ³⁺	Co	Co ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Co	+0,430	-0,430
BrO ₃ ⁻	Br ₂	2BrO ₃ ⁻ + 6H ₂ O + 10e ⁻ ⇌ Br ₂ + 12HO ⁻	+0,510	-0,150
Cu ⁺	Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	+0,520	-0,520
I ₂	I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,540	-0,540
Cu ²⁺	CuCl	Cu ²⁺ + Cl ⁻ + e ⁻ ⇌ CuCl	+0,560	-0,560
H ₃ AsO ₄	HAsO ₂	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,560	-0,560
PbO ₂	Pb	PbO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Pb + 2H ₂ O	+0,670	-0,670
O ₂	H ₂ O ₂	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	+0,680	-0,680
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,770	-0,770
NO ₃ ⁻	NO ₂	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e ⁻ ⇌ NO ₂ (g) + H ₂ O	+0,780	-0,780
Hg ₂ ²⁺	Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	+0,790	-0,790
Ag ⁺	Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,800	-0,800
Hg ₂ ²⁺	Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	+0,860	-0,860
Cu ²⁺	CuI	Cu ²⁺ + I ⁻ + e ⁻ ⇌ CuI	+0,880	-0,880
NO ₃ ⁻	NO	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ NO(g) + 2H ₂ O	+0,960	-0,960
ClO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,000	-1,000
Br ₂	Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,070	-1,070
Pt ²⁺	Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	+1,200	-1,200
O ₂	H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,230	-1,230
MnO ₂	Mn ²⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,280	-1,280
ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 8H ₂ O	+1,340	-1,340
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,360	-1,360
Cl ₂	Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,360	-1,360
BrO ₃ ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,440	-1,440
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	+1,440	-1,440
ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,450	-1,450
PbO ₂	Pb ²⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,460	-1,460
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,500	-1,500
BrO ₃ ⁻	Br ₂	2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ ⇌ Br ₂ + 6H ₂ O	+1,520	-1,520
Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co ²⁺	+1,840	-1,840
F ₂	F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,850	-2,850

Diferența algebrică a potențialelor de reducere standard a celor doi electrozi reversibili ai pilei electrice, care corespunde, practic, cu suma dintre potențialul de oxidare standard și potențialul de reducere standard, ne dă, practic, forța electromotoare, E, a pilei electrice cu electrozi aparținând celor două sisteme. Din cele arătate mai sus rezultă că o valoare pozitivă a forței electromotoare corespunde unei reacții în sensul luat în discuție, iar dacă valoarea este negativă, sensului opus.

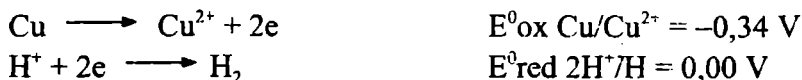
De exemplu, pentru a stabili dacă reacția dintre zinc și acid clorhidric are loc se vor lua în considerare procesele redox:



Forța electromotoare fiind 0,76 V (0,76 + 0,00), deci pozitivă, reacția va avea loc cu oxidarea zincului pe semna reducerii protonului de hidrogen cu formare de hidrogen molecular:



În cazul acțiunii acidului clorhidric asupra cuprului, se vor lua în considerare procesele redox similare:

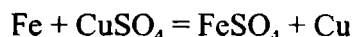


Forța electromotoare fiind de -0,34 V (-0,34 + 0,00), deci negativă, această reacție nu va avea loc, caracterul reducător al hidrogenului fiind mai pronunțat decât al cuprului.

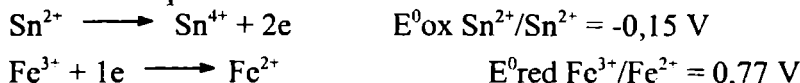
Pentru a stabili dacă fierul reacționează cu sulfatul de cupru, se consideră procesele redox:



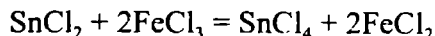
Forța electromotoare de 0,78 V (0,44 + 0,34) ne arată că reacția va decurge cu oxidarea fierului pe seama reducerii ionilor de Cu^{2+} ;



Asemănător, pentru a stabili dacă clorura de fier(III) poate reacționa cu clorura de staniu(II), se vor considera procesele redox:



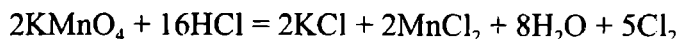
Forța electromotoare este de 0,62 V (-0,15 + 0,77), deci pozitivă, înseamnă că va avea loc reacția:



Mult mai operativ se poate aprecia evoluția unui proces de oxido-reducere numai pe baza potențialelor standard de reducere (practice în majoritatea manualelor) ale sistemelor de ioni implicate în proces.

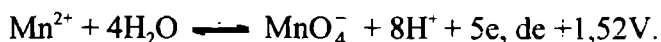
Astfel, pentru exemplul de mai sus, potențialul standard de reducere pentru sistemul $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ mai mic (+0,15V) față de cel al sistemului $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (+0,77V) ne indică tendința mai mare a ionilor Sn^{2+} de a reduce ionii de Fe^{3+} , decât cea a ionilor Fe^{2+} de a reduce Sn^{4+} , deci sensul reacției conform cu ecuația de mai sus.

În mod asemănător, acidul clorhidric va reacționa reducător asupra permanganatului de potasiu



deoarece potențialul standard al sistemului:

$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2e$, de +1,36 V, este mai mic decât potențialul standard de reducere al sistemului:



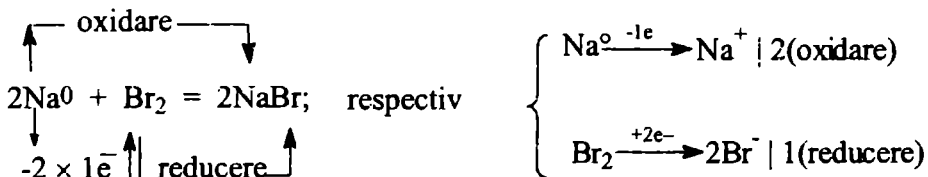
Acest mod de interpretare a proceselor de oxido-reducere se face cu rezultate bune, practic, pentru toate sistemele, folosind datele din tabelul 1.1.

În cazurile în care abaterile față de condițiile standard (concentrație 1M și temperatura 25°C) sunt pronunțate, această interpretare nu mai poate fi extrapolată cu aceeași rigurozitate.

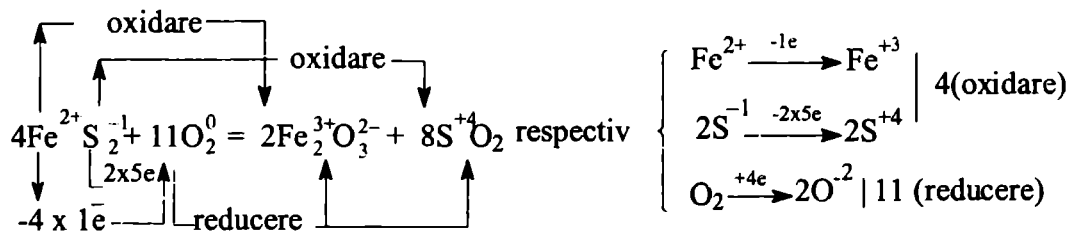
1.5.1.1. REACȚII REDOX DE COMBINARE

Reacțiile de combinare sunt reacțiile în care din doi sau mai mulți reactanți se obține o singură combinație. Producții rezultați pot fi compuși ionici sau covalenți, aceștia din urmă putând avea structura polară sau nepolară. Aceste reacții se pot produce între:

– două substanțe simple



– o substanță compusă și una simplă:



– două substanțe compuse:

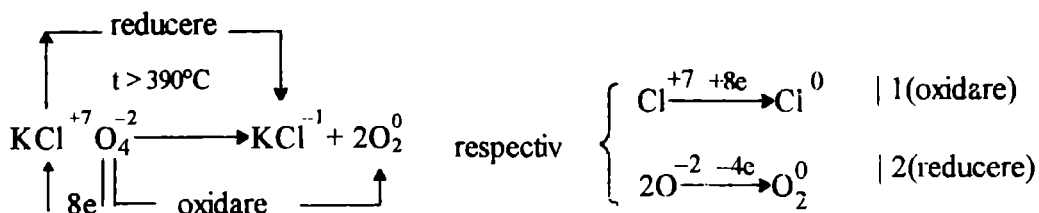
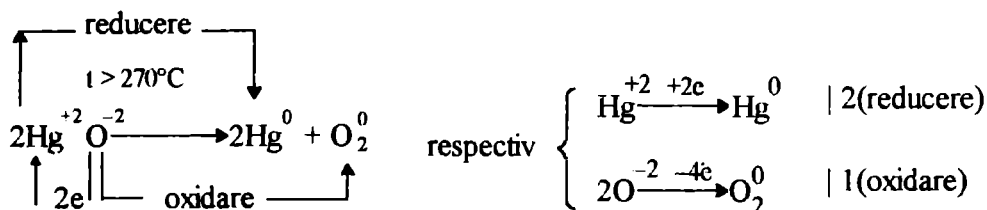


1.5.1.2. REACȚII REDOX DE DESCOMPUNERE

Descompunerea este reacția inversă reacției de combinare și constă în scindarea în substanțe simple (elementare) și substanțe compuse mai simple.

În funcție de modul de inițiere al procesului de oxido-reducere distingem:

a) - **Descompunerea termică**, oxido-reducere intramoleculară inițiată termic.



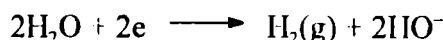
b) - **Descompunerea electrochimică**

b₁ - **Procese inițiate la electrozi**

Descompunerea electrochimică este un proces de oxido-reducere inițiat în cazul electroliților (în topitură și în soluție) în câmpul electric creat de doi electrozi (catod și anod). Fenomenul constă în migrarea ionilor pozitivi către catod unde se reduc și a ionilor negativi spre anod unde se oxidează, transformându-se în atomi sau radicali. Atomii se pot depune ca atare pe electrod sau pot reacționa între ei, cu moleculele dizolvantului sau cu electrodul, când acesta nu este inert. Radicalii interacționează între ei cu formare de produși. Acest fenomen complex de descompunere electrochimică se numește **electroliză**.

În procesul de electroliză, la catod se vor reduce ionii cu potențialul standard de reducere cel mai puțin „negativ” și la anod se vor oxida anionii cu potențialul standard de oxidare cel mai puțin „negativ” (comparate față de electrodul standard de hidrogen).

Cunoașterea potențialilor standard a permis să se prevadă și să se explice procesele de electroliză. Astfel, în cazul cunoscutului proces de electroliză a soluției de clorură de sodiu, la catod va trebui să se reducă apa, care are un potențial standard de reducere (-0,83 V) mai puțin negativ decât ionii de sodiu (-2.71 V), cu formarea de hidrogen molecular și ioni de hidroxil, conform ecuației:



ceea ce, de altfel s-a și dovedit experimental. Conform potențialelor standard de reducere sau oxidare al ionilor de clor ($2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e$; $E_{\text{red}}^0 = 1,36 \text{ V}$ și $E_{\text{ox}}^0 = -1,36 \text{ V}$) și al apei ($2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e$; $E_{\text{red}}^0 = +1,23 \text{ V}$ și $E_{\text{ox}}^0 = -1,23 \text{ V}$), ar fi trebuit ca apa, (cu potențialul standard de oxidare cel mai puțin negativ) să se oxideze la anod cu formare de oxigen molecular și ioni de hidrogen. Experimental, s-a constatat că în spațiul anodic se formează clor molecular în urma oxidării ionilor de clor, deși potențialul standard nu indică posibilitatea unui astfel de proces.

Neconcordanțele, constatate și în cazul altor procese de electroliază, au fost justificate prin faptul că la trecerea curentului electric se schimbă condițiile de echilibru electrochimic, ceea ce duce la modificarea potențialelor de electrod (în multe cazuri cu valori semnificative).

Electrozii scoși din starea de echilibru se numesc **electrozi polarizați**.

Polarizarea electrozilor

Cauzele care produc modificări ale potențialelor de electrod pot fi de natură foarte diferită, însă ele sunt însoțite practic de apariția unei forțe contraelectromotoare. În funcție de modul cum acționează fenomenele de electrod care duc la polarizarea acestora, se deosebesc două feluri de polarizare: **polarizare electrochimică și polarizare de concentrație**.

Apariția celor două forme de polarizare conduce evident și la o modificare a potențialului de descărcare spre valori mai negative la catod și spre valori mai pozitive la anod.

Polarizarea electrochimică, care are rol predominant, apare în procesele de electrod care nu decurg cu o viteză satisfăcătoare, precum și în cazul când se formează substanțe care modifică potențialul electrodului (polarizarea prin gaze, în special hidrogenul și oxigenul). Apariția polarizării electrochimice se datorește faptului că însuși procesul electrochimic de descărcare a ionilor are loc cu o viteză mică; pentru a mări această viteză, și a asigura o anumită densitate de curent, este nevoie de o energie suplimentară tradusă în a **supratensiunea** ce trebuie introdusă.

Tensiunea de descompunere, deci tensiunea minimă la care apar fenomene vizibile și continue de electroliază, trebuie să fie teoretic egală cu forța electromotoare a pilei formate, a cărei valoare este egală cu diferența algebrică a potențialelor celor doi electrozi reversibili ai pilei ($E_d = E_c^0 - E_a^0$; unde E_c^0 și E_a^0 sunt potențialele de descărcare ale cationului și anionului, date de potențialele standard de reducere).

Apariția fenomenelor de polarizare electrochimică și de concentrație, la trecerea curentului, a impus și tehnica experimentală de determinare a tensiunii de descompunere.

b₂ - Legile electrolizei

Observațiile inițiale ale lui Michael Faraday (1791-1867) asupra proceselor de electroliază, confirmate și completate ulterior, au permis stabilirea legilor cantitative ale electrolizei. S-a stabilit, astfel, că între cantitatea de electricitate care trece prin soluția unui electrolit și cantitatea de electrolit descompus există dependențe cantitative semnificative și anume:

– **cantitatea "m" de electrolit descompusă (respectiv, cantitatea de substanță depusă sau dizolvată la un electrod) la procesul de electroliază este proporțională cu cantitatea Q de electricitate ($Q = I \cdot t$ unde I este intensitatea în amperi, iar t este timpul în secunde) trecută prin sistem, respectiv (1.1):**

$$m = KQ = Kit \quad (1.1)$$

Factorul de proporționalitate K din relația (1.1) reprezintă cantitatea dintr-un electrolit descompus (respectiv cantitatea de substanță depusă sau dizolvată la un electrod) de o cantitate de electricitate (C), cantitate numită echivalent electrochimic.

– **cantitățile de substanțe formate la electrozi (în procesul de electroliază) sunt direct proporționale cu echivalenții chimici ai substanțelor respective.**

Constatarea că raportul dintre echivalentul-gram ($E(g)$) și electrochimic (K) al unui electrolit sau element este totdeauna constant și egal cu aproximativ 96500 C (de exemplu, pentru hidrogen $1,008/0,00010446 = 96496$ C, pentru argint $107,8/0,001118 = 96494$ C, pentru cupru $31,78/0,00032935 = 96493$ C ș.a.m.d.) a condus la stabilirea faptului că:

– pentru descompunerea unui echivalent-gram de electrolit sunt necesari 96500 C, respectiv ca 96500 C pun în libertate 1 echivalent-gram hidrogen (sau metal) la catod și la anod un echivalent-gram oxigen (sau metaloid). Cantitatea de 96500 C (exact $96483 + 0,5 \text{ C}$) notată cu F, s-a numit constanta lui Faraday ($1F = 96500 \text{ C} = 96500 \text{ amper/secundă} = 26,8 \text{ amper/ora}$).

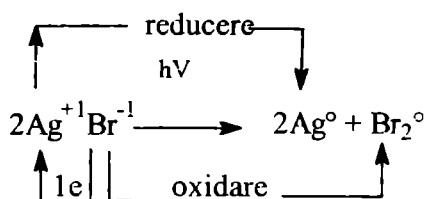
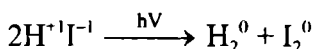
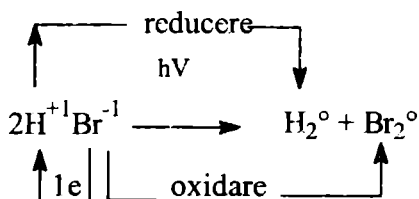
Cum $K = E_{(g)}/F$, iar $E_{(g)} = A/n$, unde A este masa atomică, iar n numărul de electroni implicați în procesul de oxido-reducere (egal cu sarcina ionului redus sau oxidat la electrod, deci cu electrovalența) $K = A/nF$; rezultă că masa depusă la electrozi va fi (1.1')

$$m = (A/nF) \cdot I \cdot t \quad (1.1')$$

care este legea generală a electrolizei.

c) - Descompunerea fotochimică

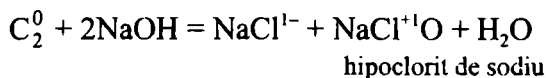
Prin absorbția radiațiilor electromagnetice de o anumită energie, o serie de substanțe se descompun în atomi sau radicali liberi prin recombinarea cărora se formează substanțe simple noi. În aceste reacții, provocate de lumină, numite reacții fotochimice, moleculele care au absorbit cuantele de lumină trec în stări excitate electronic. Aceste molecule excitate pot suferi transformări fizice (efecte calorice sau luminoase, fluorescență) sau transformări chimice. De exemplu:

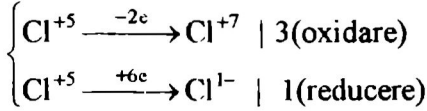
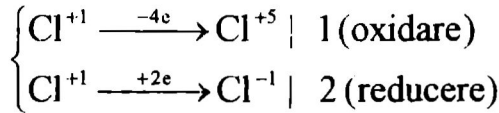
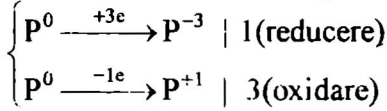
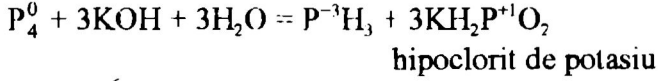
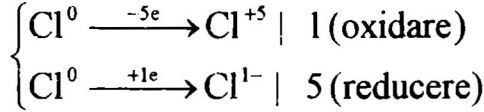
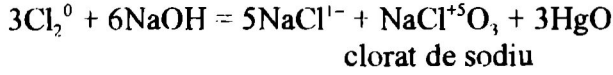
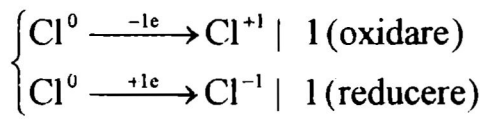


Ultima reacție are importanță în tehnica fotografică, fiind pelicula fotosensibilă de pe banda de celuloză a filmului sau a hârtiei fotografice. În timpul operației de fotografiere, lumina este reflectată de pe corpul supus acestei operații, pe suprafața filmului impresionând bromura de argint. Bromura de argint este activată în fiecare punct impresionat (mai mult sau mai puțin, în funcție de cantitatea de lumină care a ajuns în punctul respectiv).

1.5.1.3. REACȚII DE DISPROPORȚIONARE

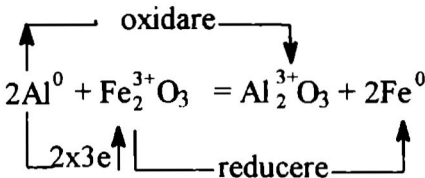
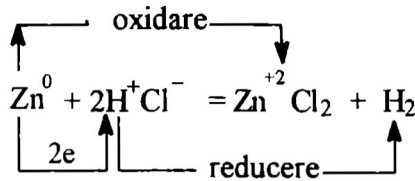
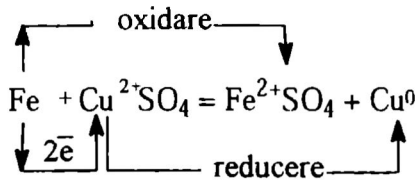
În aceste reacții, un element sub formă de substanță simplă sau aflat în constituția unei substanțe compuse suferă atât procesul de oxidare, cât și pe cel de reducere. Pentru substanțele compuse, reacția de disproporționare poate fi privită și ca o reacție de descompunere în alte substanțe compuse. Astfel:





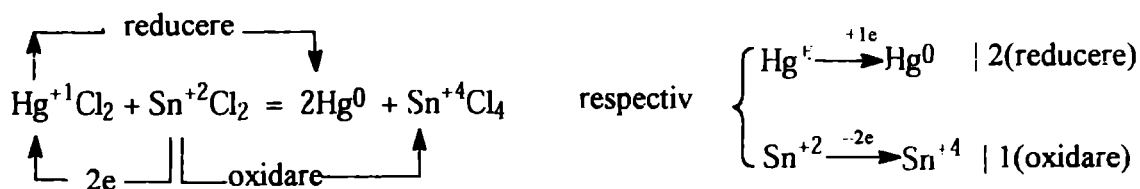
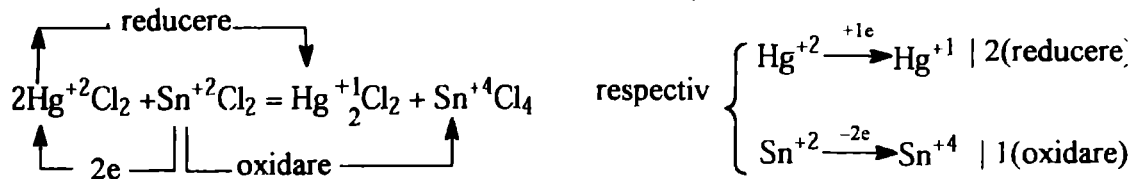
1.5.1.4. REACȚII REDOX DE ÎNLOCUIRE (SAU SUBSTITUȚIE)

Reacția chimică în care o substanță simplă înlocuiește un element chimic dintr-o substanță compusă se numește reacție de înlocuire sau de substituție.



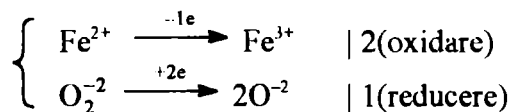
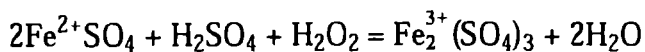
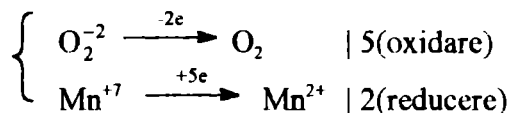
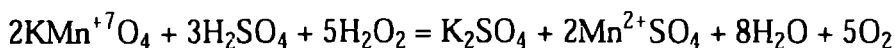
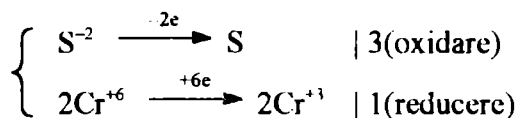
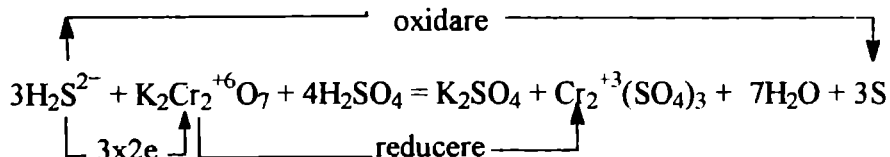
1.5.1.5. REACȚII REDOX DE SCHIMB

Reacțiile de schimb pot avea loc și cu transfer de electroni. De exemplu, reducerea ionului de mercur(II) cu clorura de Sn(II), în două etape:



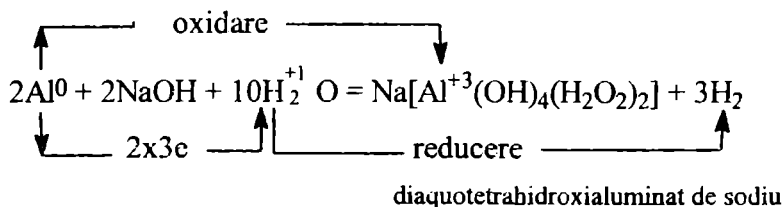
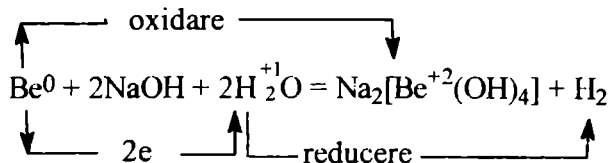
1.5.1.6. REACȚII REDOX INTERIONICE (în faza omogenă)

Aceste reacții au loc în soluție unde ionii agentului oxidant interacționează cu cei ai agentului reducător. Astfel, de exemplu:



1.5.1.7. REACȚII REDOX CU FORMARE DE IONI COMPLECȘI

Aceste reacții sunt specifice metalelor ai căror compuși hidroxilici au caracter amfoter, de exemplu:

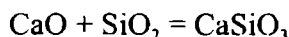
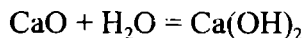


1.5.2. REACȚII FĂRĂ MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ELEMENTELOR

In acest tip de reacții nici unul din elemente nu-și modifică starea de oxidare. Acest tip de reacții sunt de mai multe feluri.

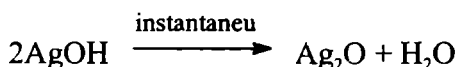
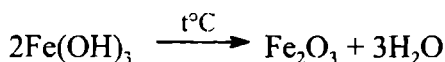
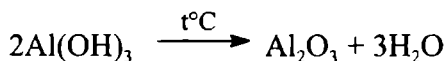
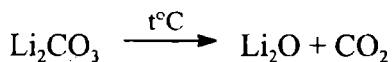
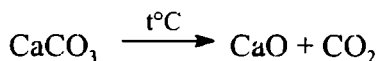
1.5.2.1. REACȚII DE COMBINARE

In această reacție din două substanțe compuse diferite se obține o singură substanță, compușii aparținând altei clase de compuși, deci cu proprietăți diferite:



1.5.2.2. REACȚII DE DESCOMPUNERE

Unele substanțe compuse se pot descompune, prin încălzire, în două substanțe compuse mai simple, aparținând la clase de compuși diferiți, deci cu proprietăți diferite între ele și față de substanța compusă inițială. De exemplu



Cu cât acțiunea polarizantă a cationului (deci sarcina acestuia mai mare și raza mai mică) asupra oxigenului grupei hidroxil este mai pronunțată, cu atât temperatura de descompunere este mai mică.

1.5.2.3. REACȚII IONICE

Acest tip de reacții constau în esență într-un schimb de ioni. În funcție de natura ionilor care interacționează (deci de raza și sarcina acestora, respectiv de acțiunea polarizantă a cationilor și de deformabilitatea anionilor) reacțiile ionice se pot grupa în mai multe tipuri:

A - Reacții ionice de dublu schimb. Schimbători de ioni.

Practic, în acest caz în care acțiunea de polarizare și deformabilitatea ionilor nu diferă semnificativ, în soluție avem un echilibru al ionilor respectivi. Prin răcire, se pot separa produșii, pe baza diferențierii de solubilitate.

Astfel, de exemplu prin amestecarea soluțiilor apoase de azotat de potasiu și clorura de sodiu, aflate în cantități echivalente (soluții în care cele două substanțe ionice sunt disociate în ionii de K^+ , NO_3^- și, respectiv Na^+ și Cl^-) se poate lua în considerare următorul proces de schimb ionic:



Prin scăderea temperaturii, cristalizează clorura de potasiu - cu solubilitate mai redusă - și echilibrul se deplasează spre formarea azotatului de sodiu.

Acest proces își găsește aplicații practice în reacția inversă, pentru separarea azotatului de potasiu, în cazul reacției de schimb ionic:



Creșterea temperaturii conduce, în acest sistem, la creșterea solubilității azotatului de potasiu (azotatul de sodiu fiind mult mai solubil ca azotatul de potasiu, până la o anumită temperatură), în timp ce solubilitatea clorurii de sodiu rămâne practic aceeași (și mult mai redusă decât a celorlalți compuși ionici), ceea ce determină deplasarea echilibrului spre formarea azotatului de potasiu.

Din cele prezentate, rezultă că deplasarea echilibrelor într-un sens sau altul poate fi influențată de diferența dintre solubilitatea diferitelor substanțe. Apariția în sistem a fazei solide necesită, evident, o anumită concentrație limită a soluțiilor.

Schimbători de ioni

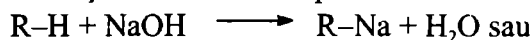
Procese asemănătoare de schimb ionic se realizează și în cazul folosirii unor substanțe (mai ales solide anorganice și organice) care au proprietatea de a face schimb de ioni cu un electrolit dintr-o soluție cu care vin în contact. Acești compuși se numesc schimbători de ioni. După cum schimbătorul de ioni și electrolitul își schimbă între ei cationul sau anionul, se diferențiază:

– schimbători de cationi (cationiți), notați cu RH sau RK

– schimbători de anioni (anioniți) notați cu R'OH sau R'A.

unde R este un macroanion, R' un macrocation, H protonul de hidrogen, K cationul monovalent, A anion și OH anionul hidroxil.

Cationiții pot da reacții de schimb de tipul:



iar anioniții:



Schimbătorii de ioni sunt folosiți la purificarea apei și în separări analitice.

B. Reacții ionice de deplasare (ireversibile sau „totale”)

Dacă unul din compușii reacției:



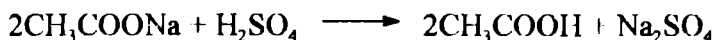
nu se regăsește în soluție sub forma de ioni, înseamnă că ionii reactanților din soluție s-au unit, spre a forma un compus cu grad de ionicitate foarte redus. În această interacție concentrația acestor ioni va scădea continuu și echilibrul se va deplasa în sensul în care rezultă compusul respectiv (al cărui grad de disociere în ioni este foarte redus) până la consumarea practic totală a ionilor din care se formează.

După natura compușilor rezultați în urma schimbului de ioni, reacțiile ionice de deplasare sunt de mai multe tipuri:

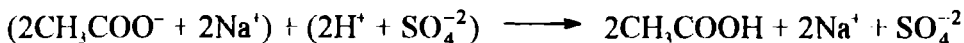
b₁ – Reacții ionice cu formare de acizi și baze slabe (substanțe compuse cu grad de ionizare scăzut).

Acizii tari și bazele tari (cu disociere în ioni practic totală în soluții) deplasează (din considerentele de mai sus) acizii și bazele slabe din sărurile acestora.

Pe această reacție se bazează una din metodele de obținere a acizilor slabi și bazele slabe din sărurile lor. Reacția se deplasează în sensul formării acidului slab sau a bazei slabe, deoarece acestea sunt puțin disociate și, deci, cu tendința mare de a fixa ionii de tip H⁺ și, respectiv, HO⁻. De exemplu, în soluții apoase:

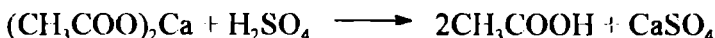


sau, ionic:



În acest caz, acidul acetic având grad de disociere foarte redus (acid slab) echilibrul se deplasează, după cum arată și ecuația reacției, spre formarea acidului acetic.

În cazul în care, alături de acidul slab (în cazul de mai sus - acidul acetic) rezultă și un alt produs cu grad de disociere redus deplasează echilibrul spre formarea acestui acid este și mai pronunțată. Astfel, de exemplu:



sau ionic:

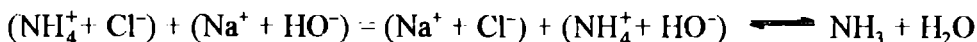


Formarea sulfatului de calciu, alături de acidul acetic, ambele substanțe compuse cu grad de disociere foarte redus, determină deplasarea pronunțată a echilibrului spre formarea acidului acetic (acid slab).

Asemănător, bazele tari găsindu-se practic total sub formă de ioni în soluție apoasă, deplasează bazele mai slabe din săruri, prin schimb ionic. De exemplu:



sau ionic:

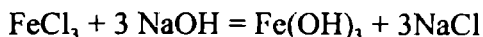


În această reacție particulară, echilibrul se deplasează spre dreapta datorită particularității de disociere a hidroxidului de amoniu într-o substanță gazoasă (NH₃):

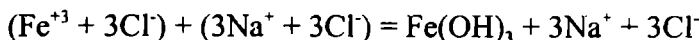


Dacă hidroxidul de amoniu (NH₄OH) nu ar fi avut această proprietate (datorată particularităților sale structurale) caracterul sau bazic pronunțat nu ar fi facilitat o astfel de reacție ionică de deplasare.

În afara acestui caz particular (al hidroxidului de amoniu), justificat mai sus, reacțiile ionice de deplasare explică deplasarea din săruri a bazelor mai slabe de către bazele mai tari. De exemplu:



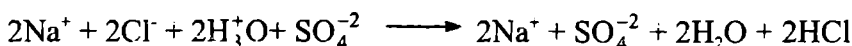
sau ionic:



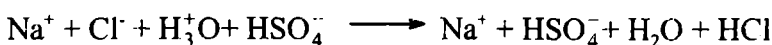
b₂ - Reacții ionice cu formare de compuși gazoși

Reacțiile în care unul din produșii rezultați se află în stare gazoasă (sau se descompune, pe măsură ce se formează, într-o substanță gazoasă) decurg cu deplasarea echilibrului spre formarea acestuia.

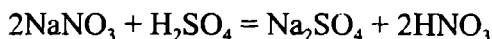
Astfel acidul sulfuric, lichid greu volatil (punct de fierbere 338°C), în stare pură și sub formă de soluții concentrate, deplasează din cloruri acidul clorhidric, gaz la temperatura obișnuită. La încălzire, reacția are loc practic total cu formarea de acid clorhidric:



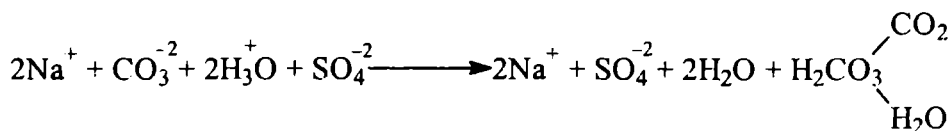
La temperatura obișnuită, reacția decurge conform ecuației:



Pe baza acestei diferențe de volatilitate este deplasat de acidul sulfuric și acidul azotic din azotați:

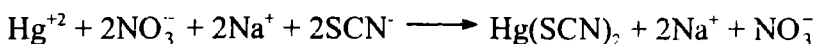
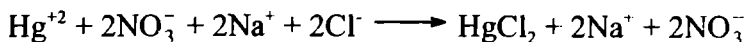


La acidularea soluțiilor de carbonat, formarea acidului carbonic, acid slab, puțin disociaat și foarte instabil, reacția evoluează spre formarea compusului gazos (CO₂) și a celui practic nedisociaat (H₂O), în care se descompune acidul carbonic:



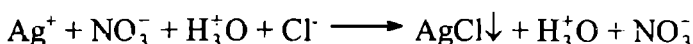
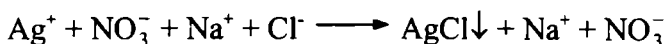
b₃ - Reacții ionice cu formare de compuși cu gradul de disociere foarte scăzut

Reacțiile de formare a halogenurilor și pseudohalogenurilor (cianuri și sulfocianuri) foarte puțin diasociate, deplasează sistemul ionic spre formarea acestora. De exemplu:



b₄ - Reacții ionice cu formare de compuși greu solubili (cu solubilitate foarte redusă - precipitate)

Între ionii din soluție pot avea loc reacții cu formarea unor substanțe greu solubile care, precipitând din sistemul ionic determină deplasarea echilibrului spre formarea acestora. De exemplu:



Parametrul care indică gradul de separare a precipitatului este solubilitatea. Cu cât un precipitat este mai greu solubil cu atât reacția de formare a acestuia este mai completă.

Solubilitatea precipitațiilor se exprima prin produsul de solubilitate al acestora, mărime constantă pentru fiecare compus la o temperatură constantă.

Produsul de solubilitate (P_s) al unui electrolit în soluție saturată este dat de produsul activității ionilor lui. Cum în cazul precipitatelor greu solubile, concentrațiile ionilor precipitatului în soluție sunt foarte mici, tăria ionică a soluției tinde către zero și astfel, activitățile ionilor se pot înlocui prin concentrațiile molare.

Atunci când în soluție sunt numai ionii care participă la reacții de precipitare în raport stoichiometric, neexistând efecte secundare (exces de ioni comuni, pH, ioni străini, etc.), pentru un electrolit greu solubil $B_m A_n$, produsul de solubilitate este dat de relația (1.2):

$$P_s = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (1.2)$$

Un compus chimic precipită atunci când produsul ionilor sau este mai mare sau cel puțin egal cu produsul de solubilitate.

Astfel, de exemplu, dacă într-un sistem în care sunt aduși în interacție ioni de PO_4^{-3} în concentrație de $5 \cdot 10^{-3}$ moli ioni l^{-1} cu ioni de Ag^+ în concentrație $5 \cdot 10^{-3}$ moli ioni l^{-1} , va precipita Ag_3PO_4 , deoarece produsul de solubilitate $P_s(Ag_3PO_4) = 1,3 \cdot 10^{-20}$ este depășit de produsul concentrațiilor ionilor aduși în interacție:

$$[PO_4^{-3}][Ag^+]^3 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} = 6,25 \cdot 10^{-14}$$

C. Reacții ionice cu schimb de protoni

Reacțiile ionice în care unul dintre ionii participanți la schimbul ionic este H^+ sunt denumite reacții protolitice.

Din reacțiile cu schimb de protoni fac parte:

- echilibrul protolitic al apei,
- reacțiile de ionizare ale acizilor, sărurilor acide și bazelor,
- reacțiile de neutralizare și
- reacțiile de hidroliză.

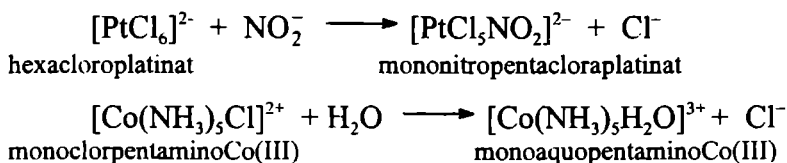
Aceste reacții, urmare a particularităților pe care le prezintă, sunt tratate în capitolul "echilibre în sisteme omogene".

1.5.2.4. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

Acest tip de reacții se întâlnesc în cazul combinațiilor complexe unde liganzii se substituie între ei în funcție de intensitatea interacției dintre ionul central și "donor". Pentru o serie de liganzi, intensitatea acestei interacții, deci tăria legăturii covalent-coordinativă, $M \leftarrow L$ prezintă ordinea:

$Br^- < Cl^- < F^- < HO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < \text{piridina(py)} = NH_3 < \text{etilendiamina(en)} < \text{dipiridil(dipy)} < \text{fenantrolina(phen)} < NO_2^- < CN^-$

Se pot substitui, de exemplu, liganzii anionici cu alți liganzi anionici, cu molecule de apă (aquațizare) sau alți liganzi sub formă moleculară:



1.5.2.5. REACȚII DE CONDENSARE

Elemente cu caracter nemetalic din grupele principale IV-VII, cu excepția celor din perioada a 2-a, formează oxiacizi de forma H_nEO_4 , cu n cuprins între 1 și 4, în funcție de starea de oxidare a elementului. De exemplu, $HClO_4$ (grupa a VII-a), H_2SO_4 (grupa a VI-a), H_3PO_4 (grupa a V-a), H_4SiO_4 (grupa a IV-a). Datorită hibridizării sp^3 a orbitalelor, legăturile elementului central (Cl, S, P, Si), situat în centrul unui tetraedru regulat sunt orientate spre vârfurile acestuia.

Condensările ce au loc în cazul acidului sulfuric, acidului fosforic, dar mai ales în cazul acidului ortosilicic, prin eliminarea apei între două sau mai multe grupări hidroxilice, conduc la o varietate mare de acizi și, respectiv, de ioni corespunzători.

În cazul condensării printr-un vârf participă numai două molecule și se formează acidul piro sulfuric ($H_2S_2O_7$), acidul pirofosforic ($H_4P_2O_7$) și, respectiv, acidul piro silicic ($H_6Si_2O_7$), de la care derivă ionii piro sulfat ($S_2O_7^{2-}$), pirofosfat ($P_2O_7^{4-}$) și piro silicat ($Si_2O_7^{6-}$).

Astfel, de exemplu, acidul piro silicic se obține în urma condensării (fig. 1.1)

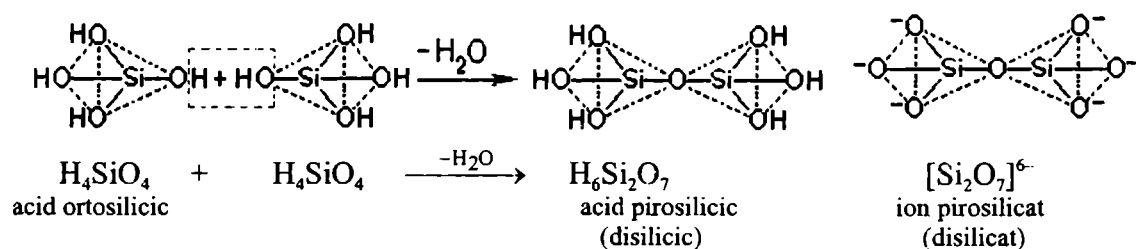


Fig. 1.1. Condensarea printr-un vârf a două molecule de acid ortosilicic.

Condensarea limitată prin două vârfuri duce la compuși ciclici și la structuri în lanț, în cazul condensării infinite. De exemplu, în urma condensării prin două vârfuri a trei molecule de acid ortosilicic se obține acidul trimetasilicic - $H_6(SiO_3)_3$ - de la care derivă ionul trimetasilicic: $(Si_3O_9)^{6-}$ (fig. 1.2)

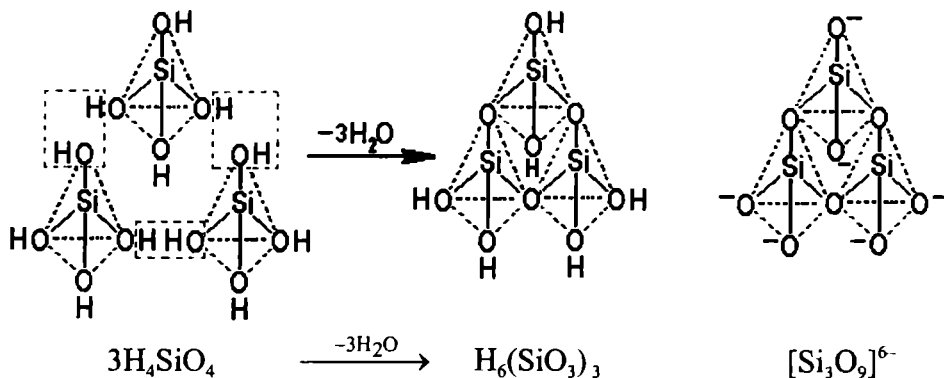


Fig. 1.2. Condensarea prin două vârfuri a trei molecule de acid ortosilicic

Prin condensarea a patru molecule de acid ortosilicic se obține acidul tetra-metasilicic, ș.a.m.d.

În cazul condensării unui număr infinit de „n“ molecule de acid ortosilicic, prin câte două vârfuri, se obține acidul polimetasilicic - $(H_2SiO_3)_n$ - cu structura lineară, acid de la care derivă ionul polimetasilicat, $(SiO_3^{2-})_n$ (fig. 1.3)

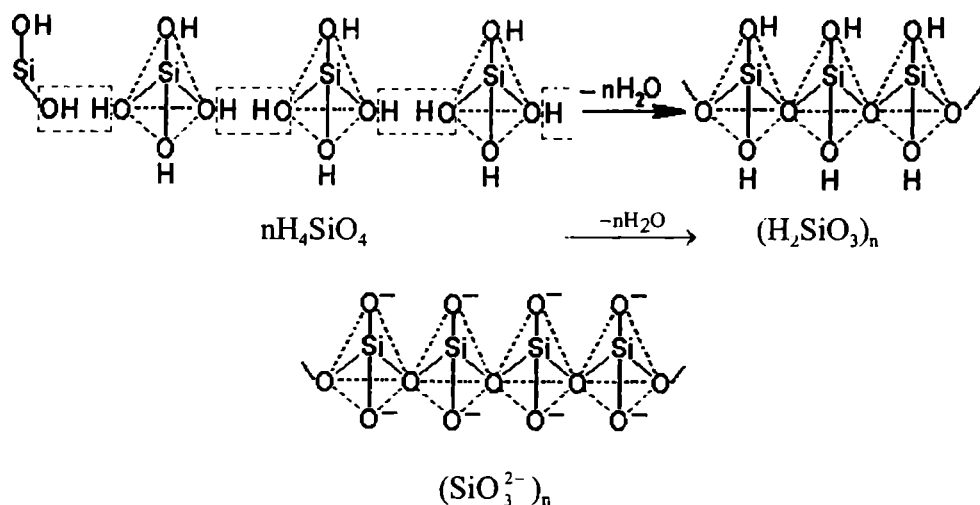
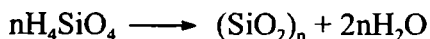


Fig. 1.3. Condensarea prin două vârfuri a n molecule de acid ortosilicic

Condensarea prin trei vârfuri conduce, în cazul siliciului, la structuri sub formă de lanțuri duble, triple sau mai complexe.

În cazul acidului ortosilicic se poate produce condensarea prin toate vârfurile cu obținerea SiO_2 cu structură tridimensională:



1.5.2.6. REACȚII DE POLIMERIZARE

Polimerizarea în chimia organică este legată de tendința de formare a unor legături între compuși bine definiți. Pentru ca un astfel de proces să se producă, este necesar ca în molecula respectivă să existe cel puțin o pereche de electroni liberi, pe de o parte, și deficit de electroni, pe de altă parte. Acest proces are loc, practic, în cazul moleculelor deficitare în electroni.

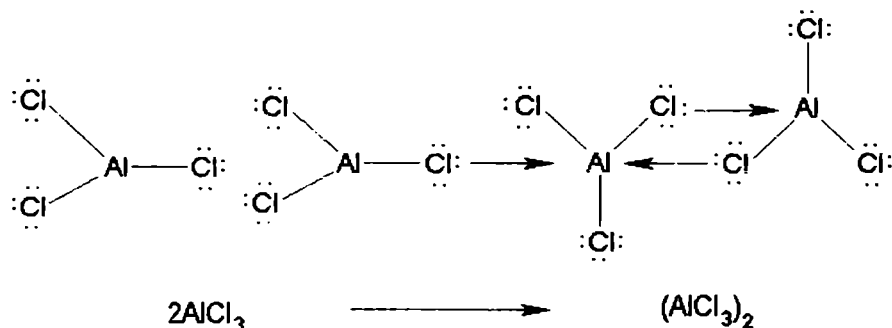


Fig. 1.4. Dimerizarea clorurii de aluminiu.

1.6. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ ȘI CINETICĂ A REACȚIILOR CHIMICE

1.6.1. CONSIDERENTE TERMODINAMICE. FUNCȚII TERMODINAMICE

Experimental, s-a constatat că schimbul de materie care are loc în reacțiile chimice este însoțit și de o variație de energie. Ca urmare, s-a acceptat că fiecărei substanțe îi este caracteristic un anumit conținut energetic, numit **energie internă**.

Cum valoarea absolută a energiei interne, o sumă a energiei cinetice (energie de translație și rotație a moleculelor, de vibrație a atomilor, de excitare a electronilor), energiei potențiale, energiei chimice, etc., practic nu putea fi determinată s-a luat în considerare variația acestei energii la trecerea dintr-o stare (cu o anumită energie) în altă stare (cu o altă energie internă).

Un rol important în elucidarea aspectelor energetice ale proceselor chimice l-a avut J.R. Mayer, care acceptând (1842) căldura ca o formă de energie, a determinat lărgirea sensului conservării energiei din mecanică prin **legea generală a conservării energiei** (von Helmholtz, 1847). Unitatea de măsură a căldurii a fost aleasă caloria (cantitatea de căldură care ridică temperatura unui gram de apă de la 14,5 la 15,5°C la 1atm). 1cal = 4,1868 J.

1.6.1.1. ENTALPIA

În conformitate cu legea generală a conservării energiei, întreaga energie schimbată de un sistem sub formă de căldură (Q), cât și de lucru mecanic de expansiune ($L = -p\Delta V$), duce la o variație a energiei interne ΔU (1.3)

$$\Delta U = Q - p\Delta V \quad (1.3)$$

În reacțiile ce au loc la volum constant (pentru care $\Delta V = 0$), variația energiei interne (ΔU) va fi dată de căldura schimbată de sistem (Q_v), respectiv:

$$Q_v = \Delta U$$

În cazul reacțiilor obișnuite, care se desfășoară la presiunea atmosferică (deci în condiții izobare) căldura schimbată de sistem conduce la variația (1.3')

$$Q_p = \Delta(U + pV) \quad (1.3')$$

Suma din paranteza relației de mai sus (1.3'), deci suma dintre energia internă și lucrul mecanic de expansiune efectuat de sistem pentru ocuparea volumului său propriu, la presiune constantă a reacției, definește mărimea termodinamică numită **entalpie** H ($H = U + pV$) sau „conținut caloric“ („entalpein”, în limba greacă, înseamnă „a încălzi”). Deci:

$$Q_p = \Delta H, \text{ respectiv} \quad (1.4)$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1.4')$$

Când la reacții iau parte numai substanțe lichide sau solide, variația de volum este practic nulă, încât termenul $p\Delta V$ (din relația 1.4') poate fi neglijat. În aceste cazuri, ΔU și ΔH pot fi considerate practic egale.

Dacă la reacții participă și gaze iar procesele decurg cu o varietate a numărului de moli (de substanță gazoasă) între ΔU și ΔH apar diferențe apreciabile. La o variație Δn a numărului de moli și un volum V al unui mol de gaz, variația totală a volumului în cursul reacției fiind $V \cdot \Delta n$, variația de entalpie va fi (1.5):

$$\Delta H = \Delta U + pV\Delta n \quad (1.5)$$

sau, luând în considerare o comportare cât mai apropiată de a gazului ideal (pentru care $pV = RT$), variația de entalpie devine (1.6):

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad (1.6)$$

Dacă reacțiile decurg fără o variație a numărului de moli ($\Delta n = 0$), variația de entalpie ΔH va fi egală cu variația energiei interne ($\Delta U = \Delta H$).

Deci, pentru reacțiile care se desfășoară la presiune constantă, fără o variație de volum, căldura de reacție (Q_p) corespunde variației de entalpie (ΔH) a sistemului, respectiv diferenței dintre entalpia finală și cea inițială a sistemului (1.7):

$$\Delta H = \sum n_p H_p^0 - \sum n_r H_r^0 \quad (1.7)$$

unde H_r^0 și H_p^0 sunt entalpiile reactanților și ale produșilor de reacție (în condiții standard), iar n_r și n_p numărul de moli corespunzători reactanților și produșilor de reacție.

Din punct de vedere termochimic reacțiile se pot defini în raport cu mediul exterior sau în raport cu sistemul.

Astfel, dacă în timpul unei reacții chimice se cedează mediului exterior o cantitate Q de căldură, deci mediul primește căldura, efectul termic se consideră pozitiv, fiind trecut cu semnul plus în membrul al doilea al ecuației termochimice. Aceste reacții se numesc **reacții exoterme** sau **reacții exoenergetice**. Dacă mediul exterior cedează energie sistemului, respectiv sistemul absoarbe căldură din mediul exterior, efectul termic este considerat negativ, iar reacțiile se numesc **reacții endoterme** sau **endoenergetice**.

În cazul în care se apreciază schimbul de căldură în raport cu sistemul, **variația de entalpie** este considerată **pozitivă** ($\Delta H > 0$, deci entalpia totală a produșilor de reacție mai mare decât entalpia totală a reactanților) când sistemul absoarbe căldura, deci **reacția** este **endoterma**. În același sens, **variația de entalpie** este considerată **negativă** ($\Delta H < 0$, deci entalpia totală a produșilor de reacție este mai mică decât entalpia totală a reactanților) când sistemul cedează căldura, deci **reacția** este **exotermă**. Diferența de entalpie dintre cele două stări corespunde căldurii de reacție.

Entalpia molară standard de formare (Căldura de formare).

Variația de entalpie, la sinteza unui mol de substanță din elementele componente, reprezintă **căldura** sau **entalpia de formare**. Cum condițiile în care se găsește substanța cât și elementele influențează direct valoarea acestei mărimi termodinamice, aceasta se raportează la condiții standard (298°K, presiunea - 1atm, în cazul soluțiilor concentrația- 1M). Entalpia de formare se reprezintă prin simbolul $\Delta H_{f,298}^0$ (indicele 0 se referă la presiunea standard iar 298 la temperatura absolută de 298°K). Prin convenție, entalpia unui element este considerată zero.

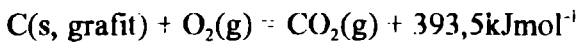
În tabelul 1.2 sunt prezentate căldurile de formare standard (ΔH_f^0 , la 25°C, respectiv 298°C) pentru câteva substanțe.

Căldura de formare, $\Delta H_{f,298}^0$

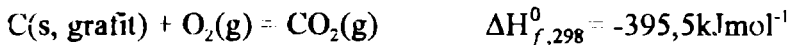
Substanța	ΔH_f^0 (kJmol ⁻¹)	Substanța	ΔH_f^0 (kJmol ⁻¹)
C ₂ H ₂ (g)	226,70	HCl(g)	-92,30
NH ₃ (g)	46,19	HF(g)	-268,60
C ₆ H ₆ (l)	49,04	HI(g)	25,90
CaCO ₃ (s)	-1207,10	CH ₄ (g)	-74,85
CaO(s)	-635,50	CH ₃ OH(l)	-238,60
CO ₂ (g)	-393,50	C ₃ H ₈ (g)	-103,83
CO(g)	-110,50	AgCl(s)	-127,00
C(s)diamantat	1,90	NaHCO ₃ (s)	-947,70
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	NaCl(s)	-411,00
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,70	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130,90
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) (glucoză)	-1260,00	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (zaharoză)	-2221,00
C ₂ H ₄ (g)	52,30	H ₂ O(l)	-285,80
HBr(g)	-36,23	H ₂ O(g)	-241,80

Ecuatii termochimice

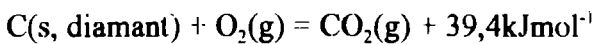
Formarea unei substanțe este descrisă prin intermediul **ecuațiilor termochimice** în care se indică fie căldura molară de formare, fie entalpia molară de formare, cât și starea de agregare (prin simboluri s-solid, g-gaz) și, unde este cazul, și modificarea alotropică. Astfel, de exemplu, formarea dioxidului de carbon din elemente este redată de ecuațiile termochimice:



sau indicând variația de entalpie (entalpia molară de formare):



Din diamant:

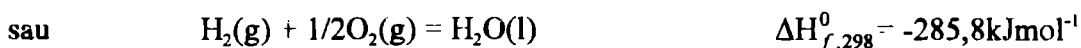
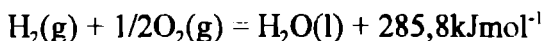
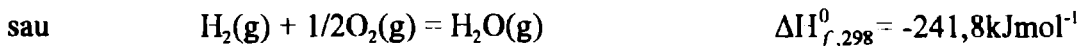
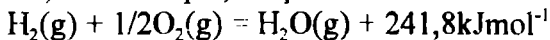


sau, indicând variația de entalpie:



Diferența dintre entalpiile de formare a dioxidului de carbon din cele două modificaliți alotropice ale carbonului, corespunde entalpiei standard de conversie a C(grafit) → C(diamant), de +1,9 kJmol⁻¹.

Asemănător, în cazul apei, ecuațiile termochimice sunt:



Diferența între entalpia de formare a apei în stare lichidă și cea în stare de vapori (-44 kJmol^{-1}) corespunde entalpiei standard de formare a unui mol de vapori de apă.

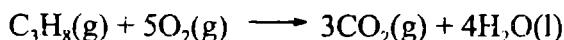
Din cele două exemple se evidențiază clar că valorile entalpiilor de reacție depind de starea fizică a substanțelor.

Pe baza entalpiilor de formare se pot face aprecieri asupra stabilității substanțelor, respectiv asupra forțelor de interacție existente între atomii componenți. O substanță este cu atât mai stabilă, cu cât entalpia sa de formare are o valoare mai negativă, deoarece cu cât se cedează o cantitate mai mare de căldură, cu atât energia potențială a sistemului scade și, conform principiului minimului de energie, sistemului trece într-o stare mai stabilă.

Entalpia standard de reacție

Cunoașterea entalpiilor standard de formare a reactanților și a produșilor unei reacții permite calcularea entalpiilor de reacție standard. Astfel:

- pentru reacția de ardere a propanului



$$\Delta H_r^0 = [3\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 4\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) + 5\Delta H_f^0(\text{O}_2)]$$

Introducând în relația de mai sus valorile entalpiilor standard cunoscute, avem:

$$\Delta H_r^0 = [3\text{mol}(-393,5 \text{ kJmol}^{-1}) + 4\text{mol}(-285,8 \text{ kJmol}^{-1})] - [1\text{mol}(-103,85 \text{ kJmol}^{-1}) + 5\text{mol}(0 \text{ kJmol}^{-1})] = [-2324\text{kJ}] - [-103,85\text{kJ}] = -2220 \text{ kJ}.$$

Valoarea numerică a entalpiei standard de reacție (ΔH_r^0) fiind negativă, reacția este exotermă.

- pentru reacția de descompunere a carbonatului de calciu



$$\Delta H_r^0 = [\Delta H_f^0(\text{CaO}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^0(\text{CaCO}_3)]$$

Introducând valorile entalpiilor standard cunoscute se obține:

$$\Delta H_r^0 = [-635,5\text{kJ} - 393,5\text{kJ}] - [-1207,1\text{kJ}] = 178,1\text{kJ}$$

Cum entalpia standard de reacție are o valoare numerică pozitivă, reacția este endotermă.

Evident că în cazul în care se cunosc (în urma determinărilor experimentale) valorile entalpiilor standard de reacție, se pot determina entalpiile standard de formare pentru unul dintre reactanți sau produșii de reacție.

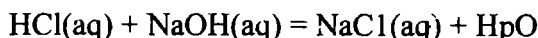
Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice sunt, în principal, datorate (în cele mai multe cazuri) scindării legăturilor dintre atomii reactanților și formării de către aceștia a noilor legături chimice în produșii de reacție. La scindarea legăturilor chimice, în general, se produce absorbție de energie, deci procesul este endoterm. Formarea legăturilor chimice are loc cu degajare de energie, deci procesul este exoterm. În acest sens, variația de entalpie ΔH a unei reacții chimice poate fi stabilită și ca diferență dintre suma tuturor energiilor legăturilor care se scindează. Pentru moleculele poliatomice, energia de legătură este dată de valoarea medie a energiilor de disociere.

Determinarea experimentală a entalpiilor de formare standard și a entalpiilor de reacție standard.

Determinarea căldurii de reacție se realizează prin două metode, una directă, alta indirectă.

Prima metodă (**metoda directă**) constă în efectuarea reacției într-un calorimetru (adaptat pentru reacția studiată) și determinarea diferenței de temperatură Δt , respectiv a cantității de căldură q ce însoțește interacția masei m de substanță ($q = m \cdot C \cdot \Delta t$, unde C este căldura specifică).

Astfel, pentru a stabili valoarea căldurii molare de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxidul de sodiu, se amestecă într-un calorimetru, de exemplu, 50 ml soluție HCl 0,1 M cu 50 ml soluție NaOH 0,1 M. Soluția rezultată în urma reacției, cu un volum de 100 ml, va prezenta o temperatură, de exemplu, cu 6,5°C mai mare. Considerând că absorbția căldurii de către calorimetru este neglijabilă, că densitatea celor 100 ml soluție rezultată este de 1,0 g/ml și căldura specifică a acesteia egală cu 4,18 J/g°C (1 cal), calcularea variației de entalpie pentru reacția:



se face în felul următor:

$$q_r = -\Delta H = -(100\text{g}) \cdot (4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C}) \cdot (6,5^\circ\text{C}) = -2700 \text{ J} = -2,7\text{kJ}$$

Semnul minus se introduce, deoarece, degajându-se căldura, procesul este exoterm.

Cum în 50 ml (0,05 l) soluție acid clorhidric se găsesc 0,05 moli HCl, iar în 50 ml soluție hidroxid de sodiu 0,05 moli NaOH, înseamnă că rezultă 0,05 moli NaCl, astfel ca entalpia molară de reacție, deci căldura molară de neutralizare va fi:

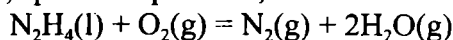
$$-2,7 \text{ kJ}/0,05 \text{ moli} = -54 \text{ kJ/mol}$$

Metoda indirectă constă în determinarea căldurii molare de ardere (entalpiei de ardere) a unui mol de substanță într-o bombă calorimetrică, cufundată într-un calorimetru cu apă, cu ajutorul relației:

$$\Delta H = \frac{\Delta t \times C \times M}{m}$$

unde C este capacitatea calorică totală a calorimetrului, iar m - cantitatea de substanță supusă arderii.

Să considerăm, spre exemplificare, combustia cu oxigen a 1 gram de hidrazină:

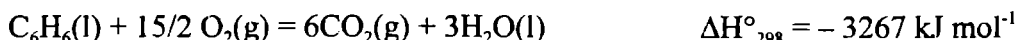


rezultă $\text{N}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, iar temperatura calorimetrului (cu o capacitate calorică $C = 5,51 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$) crește cu 3,51 °C,

$$\Delta H = (3,51 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 5,51 \text{ kJ/}^\circ\text{C} \cdot 32\text{g/mol}) / 1\text{g} = -618 \text{ kJ/mol N}_2\text{H}_4$$

Pentru determinarea entalpiei de formare a unei substanțe se practică determinarea entalpiilor de ardere pentru elementele componente și pentru substanța respectivă.

Astfel, în cazul benzenului:



Entalpia de formare a benzenului va fi data de:

$$\Delta H^\circ_{\text{ardere}}(\text{C}_6\text{H}_6) = [6\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6) + 15/2 \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)]$$

$$-3267\text{kJ} = [6(-393,5 \text{ kJ}) + 3(-285,8)] - [\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6) + 0]$$

de unde:

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6) = [6(-393,5\text{kJ mol}^{-1}) + 3(-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})] + 3275 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 49,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Legile termochimiei

Stabilirea entalpiilor de formare și a entalpiilor de reacție se bazează îndeosebi pe legea conservării energiei și, deci, pe principiul I al termodinamicii. Pe același principiu au fost formulate două legi ale termochimiei:

- Pe baza observațiilor, Lavoisier și Laplace au enunțat (1870) legea conform căreia: **cantitatea de căldură consumată la descompunerea unei substanțe în elementele componente este egală cu cantitatea de căldură degajată la formarea aceleiași substanțe din elemente.** Căldura de descompunere a unei substanțe este, deci, numeric egală cu căldura sa de formare, dar cu semn opus (cele două procese fiind inversate).

- Conform cu principiul I al termodinamicii, variația energiei interne a unui sistem este independentă de calea prin care se ajunge de la starea inițială la cea finală; căldura de reacție rămâne aceeași. Acest fapt l-a condus pe Hess (1840) la emiterea legii: **Căldura acceptată sau cedată în cursul transformării chimice este aceeași, indiferent dacă reacția se produce direct sau prin mai multe stadii.** Căldura de reacție depinde deci numai de starea inițială și finală și nu de stările intermediare prin care se poate ajunge la același sistem. Prin urmare, pentru o reacție chimică, căldura de reacție este aceeași, fie că reacția decurge direct, fie prin etape intermediare.

Astfel, de exemplu, entalpia de formare standard a dioxidului de carbon

$\Delta H_{f,298}^0 = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, indiferent dacă oxidarea carbonului se face direct la dioxid de carbon:



sau dacă mai întâi se formează oxid de carbon, care se oxidează apoi la dioxid de carbon:



Căldura de formare standard a dioxidului de carbon se stabilește ca sumă a celor două procese, în care oxidul de carbon trece în continuare la dioxid de carbon. Deci:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-283,0 \text{ kJ mol}^{-1}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ecuatiile termochimice ale eventualelor stări intermediare permit ca efectele termice să fie însumate algebric (Legea lui Hess). Trecerea termenilor dintr-o parte a ecuației în alta, cu schimbare de semn, permite stabilirea indirect, prin calcul, a entalpiilor substanțelor, care nu pot fi măsurate experimental.

1.6.1.2. ENTROPIA

Variația entalpiei unui sistem (ΔH), lasă să se înțeleagă faptul ca un proces are loc spontan când energia sistemului scade; sistemul pierde energie (pe care o cedează vecinătății) trecând într-o stare mai săracă în energie și, deci, mai stabilă. Experimental, s-a evidențiat că scăderea energiei unui sistem nu explică sensul tuturor proceselor spontane, mai ales al celor care au loc fără un schimb semnificativ de energie (ca, de exemplu amestecarea a două gaze și chiar a două lichide). Există, astfel, numeroase reacții chimice în care, deși $\Delta H > 0$, reacțiile decurg spontan. De exemplu, interacția dintre carbon și vaporii de apă, deși este un proces endoterm, decurge spontan cu formarea gazului de apă ($\text{CO} + 2\text{H}_2$). Practic, în acest sistem, atomii de carbon aflați într-o stare ordonată (în rețea), în interacție cu atomii moleculelor de apă trec într-un amestec de gaze (CO și H_2) care au o libertate de mișcare mare, deci un grad de dezordine mare.

Analizând o multitudine de sisteme similare, s-a stabilit existența unei a doua tendințe naturale, care contribuie, alături de descreșterea energiei (care este un factor important în determinarea sensului în care decurg procesele chimice) la sensul în care se desfășoară procesele spontane: tendința oricărui sistem de a se deplasa spre o stare de dezordine, cu o mai mare probabilitate de existență. Ireversibilitatea unui proces devine astfel, rezultatul celor două tendințe naturale.

Tendința sistemelor de a evolua spontan spre starea cea mai probabilă, se exprima printr-o mărime caracteristică fiecărui sistem izolat (aflat într-o anumită stare), numită **entropie S** (când este raportată la un mol). Entropia, ca măsură a probabilității (P) este corelată cu numărul de aranjări microscopice echivalente, pe care le adoptă particulele la realizarea unei stări, deci cu gradul de dezordine la un moment dat și este dată de relația (1.9):

$$S = k \ln P \quad (1.9)$$

unde: k este constanta lui Boltzmann, egală cu $R/N = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (raportul dintre constanta R a gazelor și numărul N al lui Avogadro, deci, practic, k este constanta gazelor raportată la o moleculă).

Entropia stării gazoase este mai mare decât a stării lichide, iar a stării lichide mai mare decât a stării solide (în stare gazoasă mișcarea moleculelor este mai dezordonată decât în stare lichidă și în stare lichidă decât în cea solidă). În stare solidă, entropia stării amorfe este mai mare decât în stare cristalizată (cu o distribuție ordonată). Entropia gazelor monoatomice este mai mare decât a moleculelor.

Prin combinarea atomilor entropia descrește; combinațiile chimice au, deci, entropii mai mici decât atomii sau ionii din care sunt compuse.

Entropia substanțelor crește la vaporizarea, sublimarea, cât și dizolvarea în solvenți a acestora (când substanțele sunt lichide sau solide) și scade la dizolvarea substanțelor gazoase într-un solvent, când se reduce gradul de dezordine. Entropia scade, de asemenea, pe măsură ce tăria legăturilor este mai pronunțată.

Conform teoriei lui W. Nernst (1906) entropia oricărei substanțe solide pure tinde către zero când temperatura tinde către zero absolut. În acest sens, la calcularea entropiei se iau în considerare și transformările de fază de la 0°K la temperatura T, pentru care se determină entropia.

Variația de entropie ΔS pentru un sistem se stabilește plecând de la ecuația diferențială (1.10) corespunzătoare schimbului reversibil al unei cantități infinite de mici de căldură, dQ, la temperatura T a sistemului:

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad (1.10)$$

Dacă sistemul absoarbe căldura $dQ > 0$ (pozitiv), iar dacă cedează $dQ < 0$ (negativ), semne care corespund și variației infinitezimale a entropiei sistemului, dS. Această dependență se explică prin variația energiei de mișcare a moleculelor și atomilor în molecule (deci a gradului de dezordine), când sistemul absoarbe căldură sau cedează căldură.

Pentru un proces reversibil, izoterm, finit, care se desfășoară la presiune constantă (pentru care $Q_p = \Delta H$), prin integrarea relației (1.10) pentru stările 2 și 1 se obține pentru variația de entropie ΔS relația (1.11):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q_p/T = \Delta H/T \quad (1.11)$$

Ținând cont că $Q_p = \Delta H = C_p \cdot \Delta T$ (unde C_p este capacitatea calorică molară), pentru o astfel de transformare la presiune constantă, variația de entropie ΔS la trecerea de la temperatura inițială T_1 la temperatura finală T_2 este dată de relația (1.12):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln(T_2/T_1) \quad (1.12)$$

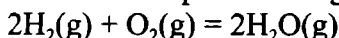
relație obținută prin integrarea $C_p dT/T$ între T_1 și T_2 .

Variația de entropie se stabilește, ca și în cazul entalpiei, luându-se în considerare entropiile standard S_{298}^0 (temperatura 25°C și presiunea 1atm pentru gaze, și concentrații 1M pentru soluții) ale produșilor de reacție (S_p^0) și reactanților (S_r^0), cât și numărul molilor acestora și este dată de relația (1.13):

$$\Delta S = \sum n_p S_p^0 - \sum n_r S_r^0 \quad (1.13)$$

Luând în considerare numai variația entropiei (deci neluând în considerare și variația de entalpie) ar trebui ca atunci când $\Delta S > 0$ (deci are valori pozitive) reacția să fie spontană (ireversibilă), adică să se producă în sensul în care a fost calculată variația de entropie. Dacă $\Delta S < 0$ (deci are valori negative) se poate atribui procesului spontan sens invers.

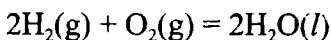
Astfel, pentru procesul de formare a apei în stare gazoasă:



variația de entropie, conform relației (1.13), este:

$$\Delta S^0 = 2S^0(\text{H}_2\text{O},\text{g}) - [2S^0(\text{H}_2,\text{g}) + S^0(\text{O}_2,\text{g})] = 2 \cdot 188,55 - [2 \cdot 130,6 + 205] = -88,9 \text{ Jgradmol}^{-1}$$

În cazul în care considerăm formarea apei în stare lichidă, deci luăm în considerare ecuația termochimică:



variația de entropie va fi:

$$\Delta S^0 = 2S^0(\text{H}_2\text{O},\text{l}) - [2S^0(\text{H}_2,\text{g}) + S^0(\text{O}_2,\text{g})] = 2 \cdot 69,8 - [2 \cdot 130,6 + 205] = -326,18 \text{ Jgradmol}^{-1}$$

Din punct de vedere al variației entropiei molare standard, care este negativă ($\Delta S^0 < 0$, în ambele cazuri) am putea trage concluzia că reacția decurge spontan în sensul descompunerii apei, cu formare de hidrogen și oxigen, caz în care entropia crește.

Într-un sistem izolat, transformările spontane (ireversibile) corespund unei creșteri a entropiei, menținerea constantă a entropiei fiind specifică proceselor reversibile

1.6.1.3. ENTALPIA LIBERĂ

Utilizarea entropiei pentru aprecierea caracterului spontan sau de echilibru al unui proces presupune condiții izobare pentru sistemul respectiv. Această condiție nu este îndeplinită nici pentru cazurile uzuale care se realizează la temperatura și presiune constantă, deoarece un astfel de sistem nu este perfect izolat; acesta formează cu vecinătatea un sistem mai general.

Considerăm un astfel de sistem care se afla în starea I. Printr-o conversie reversibilă sistemul trece în starea F, pentru care presiunea și temperatura sunt identice cu presiunea și temperatura inițială (deci a stării I). Această conversie reversibilă include un transfer de căldură Q_{rev} din regiunea inconjurătoare către sistem (la o temperatură T fixată) și o efectuare de lucru L_{rev} asupra sistemului ($p\Delta V$ se neglijează). Va avea loc o variație de entalpie (1.14):

$$\Delta H = H_F - H_I = Q_{\text{rev}} + L_{\text{rev}} \quad (1.14)$$

Variația de entropie a mediului inconjurător este $-Q_{\text{rev}}/T$, iar cea a sistemului este $S_F - S_I$, a căror sumă, conform legii a doua a termodinamicii, este egală cu zero (relația 1.15):

$$-Q_{\text{rev}}/T + S_F - S_I = 0 \quad (1.15)$$

din care se obține relația (1.16):

$$Q_{\text{rev}} = T(S_F - S_I) \quad (1.16)$$

Introducând această valoare a lui Q_{rev} , în funcție de variația de entropie, în relația care ne dă variația de entalpie a sistemului, obținem relația (1.17):

$$L_{\text{rev}} = H_F - H_I - T(S_F - S_I) \quad (1.17)$$

pe care o mai putem scrie sub forma (1.18):

$$L_{rev} = (H_F - TS_F) - (H_I - TS_I) \quad (1.18)$$

sau, notând diferențele $H_F - TS_F$ cu G_F și $H_I - TS_I$ cu G_I , relația devine (1.18'):

$$L_{rev} = G_F - G_I \quad (1.18')$$

Noua funcție termodinamică, notată cu G , a fost numită **entalpie liberă** și reprezintă partea din caldura de reacție care poate fi valorificată sub formă de lucru util.

Entalpia liberă, $G = H - TS$, ia în considerare interdependența dintre tendința sistemelor de a trece către un minim de energie și un maxim de dezordine.

Descrescerea entalpiei libere (G) pentru un sistem corespunde deci lucrului util (mecanic, caloric, etc) pe care îl poate produce sistemul în cursul unui proces ce decurge la presiune și temperatură constantă.

În mod asemănător cu entalpia, nu se pot măsura valorile absolute, G , ale entalpiilor libere ci numai variația ΔG a acestora, care, în cazul unui proces izoterm, corespunde expresiei (1.19):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.19)$$

Ecuția entalpiei libere (1.19) leagă contribuția termenului entalpic ΔH (sau energetic, ΔE) și a termenului entropic $T\Delta S$. Cedarea unei cantități de căldură $Q = T\Delta S$ este însoțită de scăderea gradului de dezordine al sistemului, deci de creșterea gradului de organizare al sistemului. În acest sens, factorul entropic ($T\Delta S$) reprezintă practic energia de organizare a sistemului.

Variația de entalpie liberă care însoțește un proces chimic (la presiune și temperatură constantă) reprezintă, practic, diferența dintre variația de entalpie ΔH a sistemului și energia de organizare - $T\Delta S$ - a particulelor acestuia. Variația entalpiei libere într-o reacție chimică are la bază, deci, relația (1.20):

$$\Delta G = (\sum n_p H_p^0 - \sum n_r H_r^0) - T(\sum n_p S_p^0 - \sum n_r S_r^0) \quad (1.20)$$

respectiv (1.21):

$$\Delta G = \sum n_p G_p^0 - \sum n_r G_r^0 \quad (1.21)$$

Și în acest caz ne raportăm la entalpiile libere standard (presiune 1 atm, temperatura 25°C și soluții 1M).

Sistemele naturale tind spre o stare a cărei entalpie liberă ΔG să fie minimă. Pentru atingerea acestei stări, sistemele tind spre micșorarea entalpiei ΔH (pentru procese ce au loc la presiune constantă) sau a energiei interne ΔU ($\Delta U = \Delta H - p\Delta V$, pentru procese ce au loc la volum constant) și spre mărirea entropiei ΔS .

Contribuția fiecăruia din cei doi termeni, ΔH și ΔS , depinde de temperatura la care se desfășoară procesul. Astfel, la temperatura joasă, termenul entalpic, ΔH , determină sensul proceselor, în timp ce, la temperatura înaltă, termenul entropic joacă un rol din ce în ce mai mare. Când T este mic, $T\Delta S$ este, de asemenea, mic și semnul lui ΔH determină semnul lui ΔG . Când T este mare, semnul lui ΔG , deci sensul în care decurge procesul spontan, este determinat de termenul entropic, $T\Delta S$.

Dacă, într-o reacție chimică entalpia liberă a produșilor de reacție este mai mică decât entalpia liberă a reactanților ($\Delta G < 0$), reacția se va deplasa în sensul formării produșilor de reacție. Dacă după un anumit timp, în evoluția reacției, suma entalpiilor libere ale produșilor de reacție devin egală cu suma entalpiilor libere ale reactanților, se atinge starea de echilibru, când $\Delta G = 0$.

Prin urmare, o reacție chimică decurge, spontan în sensul în care $G_F^0 < G_I^0$, cât timp $\Delta G < 0$, deci cât timp este însoțită de o descreștere a energiei libere a sistemului.

Din relația care ne dă variația entalpiei unui sistem se poate conchide că decurg spontan:

- toate reacțiile pentru care $\Delta H < 0$ și $\Delta S > 0$, la care, indiferent de temperatura, $\Delta G < 0$;

- reacțiile pentru care $\Delta H < 0$ și $\Delta S < 0$, dar numai până la o anumită temperatură (T) până la care $\Delta G < 0$;

- reacțiile în care $\Delta H > 0$ și $\Delta S > 0$, dar numai peste o anumită temperatură, de la care termenul entropic (TΔS) devine mai mare ca termenul entalpic (ΔH) și peste care $\Delta G < 0$.

În cazul în care, pentru o reacție, $\Delta H > 0$ și $\Delta S < 0$, indiferent la ce temperatură are loc reacția, $\Delta G > 0$ și, deci, reacția nu va putea fi spontană (ireversibilă).

1.6.2. CONSIDERAȚII CINETICE. VITEZA REACȚIILOR CHIMICE

Din elementele de termodinamică prezentate în modul cel mai succint posibil în capitoul anterior se poate vedea că, pe baza funcțiilor termodinamice introduse, putem stabili numai sensul în care un sistem trece de la starea sa inițială la cea finală. Termodinamica chimică nu face referiri asupra naturii transformărilor suferite de moleculele reactanților la trecerea în producții de reacție (deci, asupra mecanismului de reacție) și nici asupra vitezei cu care au loc aceste transformări.

Fiecare reacție chimică necesită, însă, un anumit timp. Unele reacții sunt foarte rapide, iar altele foarte lente. Există, astfel, reacții care sunt termodinamic posibile, dar care decurg cu viteze atât de mici, încât rămân fără importanță. De aceea, cunoașterea vitezei unei reacții chimice (în condiții date) este indispensabilă pentru cunoașterea unui proces chimic.

Moleculele multor substanțe opun rezistență față de transformările posibile din punct de vedere termodinamic; acestea sunt **inerte chimic**. Un exemplu de reacție care se petrece extrem de încet, la temperatura camerei, este cea dintre hidrogen și oxigen, sau dintre azot și oxigen (care practic putem considera că nu reacționează, la această temperatură). Asemănător, la temperatura camerei, combustibilii (solizi, lichizi sau gazoși) se conservă în contact cu oxigenul din aer, datorită inerției chimice a moleculelor lor.

Vitezele foarte reduse de desfășurare a proceselor termodinamic posibile, în unele cazuri, au o importanță deosebită (de exemplu, procesele de oxidare extrem de lente ale alimentelor, mai ales la temperaturi scăzute).

Reacțiile foarte rapide, deci reacțiile care au loc cu viteze foarte mari, sunt instantanee. Viteza acestor reacții, printre care se numără reacțiile dintre ioni în soluție, (de exemplu, reacția de neutralizare) și unele reacții între molecule la temperaturi foarte ridicate, este determinată practic numai de viteza cu care reactanții vin în contact, moment în care interacționează instantaneu.

Reacțiile lente, deci reacțiile care decurg cu viteze foarte mici (măsurabile), sunt în general reacțiile în care se desfac și se refac legăturile covalente, cu formare de specii noi de molecule. Viteza acestor reacții depinde de viteza cu care se desfac și se refac aceste legături.

Cinetica chimică (care, în sens restrâns, are ca obiect de studiu viteza și mecanismul reacțiilor chimice) a stabilit că cele mai multe reacții chimice sunt procese complexe, ce decurg prin mai multe etape consecutive, așa numitele **reacții elementare**. Suma acestor etape intermediare consecutive într-o transformare chimică, constituie **mecanismul de reacție**.

În acest sens, ecuațiile chimice obișnuite pentru multe reacții chimice, ne indică, practic, numai raportul stoichiometric între substanțele aflate în starea inițială și substanțele obținute, în starea finală.

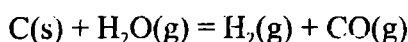
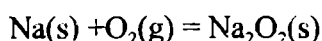
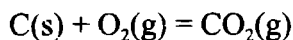
Experimental, s-a stabilit că viteza reacțiilor chimice depinde de natura substanțelor participante la reacție și concentrația acestora, de starea lor fizică, de temperatură și presiune, cât și de alte condiții de reacție.

O reacție care are loc într-un sistem omogen (constând dintr-o singură fază) se numește **reacție omogenă**. Acest tip de reacții se pot realiza în faza gazoasă, lichidă sau solidă, corespunzător stării de agregare a reactanților.

În faza gazoasă pot avea loc reacții de combinare, de descompunere sau de substituție, iar în faza solidă, reacții de descompunere sau de combinare.

În faza lichidă pot avea loc reacții acido-bazice, reacții ionice de schimb și reacții de hidroliză.

Reacțiile eterogene (neomogene) sunt reacțiile care se produc la interfața solid-gaz, ca, de exemplu:



sau la interfața solid-lichid, unde se pot iniția atât reacții de schimb, cât și reacții de substituție.

1.6.2.1. VITEZA DE REACȚIE. ORDIN DE REACȚIE

Ca măsură pentru desfacerea în timp a unei reacții chimice se folosește **viteza de reacție, v**.

Procesele chimice, prin complexitatea lor, fac ca analiza vitezelor, în foarte multe cazuri, să fie dificilă. Astfel pe măsură ce o reacție chimică se desfășoară, substanțele care reacționează își scad concentrația, formându-se altele noi; temperatura sistemului se poate schimba prin căldura cedată sau absorbită de reacție. Sunt cazuri, cum ar fi explozia unui amestec gazos (H_2 și O_2 , CH_4 și O_2 într-un anumit raport) pentru care analiza vitezelor de reacție este foarte dificilă, datorită variațiilor mari ale temperaturii și presiunii.

Analiza vitezei pentru o reacție eterogenă, de asemenea, este în multe cazuri dificilă. Un reactant se poate epuiza în vecinătatea interfeței, iar reacția încetinește. Reacția poate fi accelerată, în acest caz, prin adăugarea unei noi cantități de reactant care, prin amestecare, să ajungă în regiunea de reacție. Creșterea vitezei de reacție în sistemele eterogene se poate, de asemenea, asigura și prin mărirea suprafețelor de contact.

Viteza de reacție, v , exprimă practic descreșterea concentrației c (de obicei exprimată în moli la litru) a reactanților în unitatea de timp. Deoarece acest raport (cantitate de reactant transformat/timp) variază cu concentrația, în funcție de tipul reacției, pentru definirea vitezei se folosește valoarea sa limită, respectiv derivată în raport cu timpul a concentrației descreșcătoare a reactantului (sau a unuia din reactanți) sau derivată concentrației crescătoare, x , a unuia din produși în raport cu timpul. Deci, pentru viteză se poate scrie relația (1.22):

$$v = -dc/dt = dx/dt \quad (1.22)$$

Acest mod de exprimare a vitezei de reacție se bazează pe considerentele cinetice, conform cărora, viteza de reacție este proporțională cu numărul ciocnirilor în unitatea de timp, care, la rândul lui, este proporțional cu concentrația reactanților.

Ordinul de reacție definește numărul speciilor de reactanți care iau parte la reacție. În funcție de acest număr de reactanți, reacțiile sunt: de ordinul I, II, III, ș.a.m.d.. Fiecărui ordin de reacție îi corespunde o ecuație cinetică.

Pentru **reacția de ordinul I**, în care A, de concentrație molară [A] trece în produși ($A \longrightarrow$ produși), ecuația cinetică va fi (1.23):

$$v = -d[A]/dt = k_1[A] \quad (1.23)$$

În cazul unei **reacții de ordinul II**, când interacționează doi reactanți: A – de concentrație [A] și B – de concentrație [B], descreșterea concentrației lui A fiind egală cu cea a lui B (reacția decurgând mol la mol) ecuația cinetică va fi (1.24):

$$v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k_2[A][B] \quad (1.24)$$

Cum $[A] = [B] = C$ se poate scrie relația (1.25):

$$v = -dC/dt = k_2C^2 \quad (1.25)$$

Viteza de reacție se exprimă prin aceasta relație și pentru reacții de tipul (1.26):



Similar, se pot scrie ecuațiile cinetice și pentru reacții de ordin superior.

Astfel, în cazul unei **reacții de ordinul III**, pentru care forma generală a reacțiilor este (1.27, 1.28, 1.29):



unde A, B, C sunt reactanții, iar P este produsul de reacție sau produși de reacție, ecuațiile cinetice vor fi (1.30, 1.31, 1.32):

$$-d[A]/dt = k_3[A][B][C] \quad (1.30)$$

$$-d[A]/dt = k_3[A]^2[B] \quad (1.31)$$

$$-d[A]/dt = k_3[A]^3 \quad (1.32)$$

Pentru cazul unei **reacții de ordinul n**, ecuația cinetică va avea expresia (1.33)

$$-d[R]/dt = k_n[R]^n \quad (1.33)$$

unde [R] este concentrația molară a reactantului (reactanților).

Constanta de proporționalitate, **k**, din ecuațiile cinetice este numită **constantă de viteză**. Aceasta reprezintă viteza reacției pentru cazul în care concentrația reactantului este egală cu unitatea (1M), de unde și denumirea de **viteză specifică**.

Constanta de viteză, mărime independentă de concentrație, este o proprietate caracteristică a unei reacții. Stabilă pentru aceeași temperatură și același mediu de reacție, stă la baza comparării vitezelor diferitelor reacții și a ordinului acestora.

a. Reacții de ordinul I ($A \longrightarrow P$, produs sau produși)

Presupunem că, inițial, ($t = 0$), avem c moli din substanța A și că la momentul t s-au transformat x moli din substanța A în produs sau produși (P). La timpul inițial $t = 0$ avem c moli din substanța A și 0 moli din substanța P, iar la timpul t avem c - x moli din substanța A și x moli din substanța P.

Viteza de transformare a substanței A în P va fi dată, la momentul t, de expresia ecuației cinetice (1.34):

$$v = dx/dt = k_1(c - x) \quad (1.34)$$

unde k_1 este constanta de viteză.

Prin separarea variabilelor ecuației cinetice (1.34) și integrarea ecuației obținute între momentul inițial ($t = 0$) și timpul t , corespunzător unei variații a lui x între zero și x (relația 1.35)

$$\int_0^x \frac{dx}{(c-x)} = k_1 \int_0^t dt \quad (1.35)$$

se obține (după integrare) ecuația cinetică integrată (1.36):

$$\ln[c/(c-x)] = k_1 t \quad \text{sau} \quad \ln[(c-x)/c] = -k_1 t \quad (1.36)$$

pe baza căreia se leagă cantitatea x de constanta de viteză (1.37):

$$c-x = ce^{-k_1 t} \quad \text{sau} \quad x = c(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.37)$$

Aflarea constantei de viteză permite, deci, stabilirea cantității x din substanța **P** care se formează la orice moment t .

Pentru calculul constantei de viteză, ecuația cinetică integrată este trecută în logaritmi zecimali (1.38):

$$k_1 = (1/t) \ln[c/(c-x)] = (2,303/t) \lg [c/(c-x)] \quad [t^{-1}] \quad (1.38)$$

timpul t putând fi măsurat în secunde, minute sau ore.

La reprezentarea în forma linearizată a ecuației cinetice integrate (1.39):

$$\lg(c-x) = \lg c - (k_1 t)/2,303 \quad (1.39)$$

se obține o dreaptă al cărui coeficient unghiular este $\text{tg}\alpha = -k_1/2,303$.

Reprezentarea grafică (fig. 1.5) permite determinarea pe cale grafică a constantei de viteză.

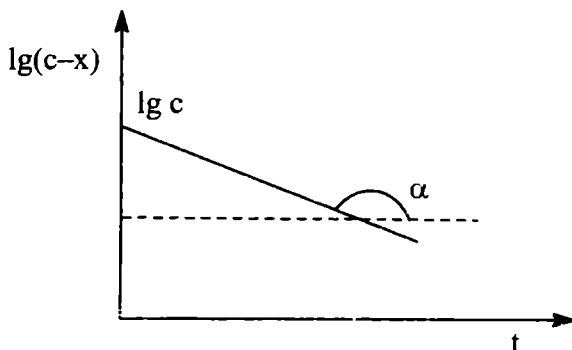


Fig. 1.5 Variația logaritmului concentrației în funcție de timp, la o reacție de ordinul I.

Timpul de înjumătățire, proprietate caracteristică a reacțiilor de ordinul I, reprezintă timpul în care se consumă jumătate din reactant. Expresia (1.40) a timpului de înjumătățire ($t_{1/2}$) se obține din expresia ecuației de viteză (1.36), în relațiile (1.40 și 1.40')

$$\ln[c/(c-x)] = \ln[c/(c/2)] = k_1 t_{1/2}$$

$$\ln 2 = k_1 t_{1/2} \quad \text{sau} \quad (1.40)$$

$$t_{1/2} = 0,693/k_1 \quad (1.40')$$

unde $t_{1/2}$ este timpul de înjumătățire care depinde numai de constanta de viteză, ceea ce permite calcularea constantei de viteză și pe această cale.

b. Reacții de ordinul II ($A + B \longrightarrow P$, produs sau produși)

Presupunem că inițial ($t = 0$) avem c_A moli din substanța **A** și c_B moli din substanța **B** și că la moment t s-au transformat x moli din substanța **A** și x moli din substanța **B**; expresia ecuației cinetice devine (1.41):

$$v = dx/dt = k_2(c_A - x)(c_B - x) \quad (1.41)$$

Prin integrarea ecuației cinetice (1.41) între zero și x și între zero și t , pentru t , se obține ecuația (1.42):

$$k_2 = [1/t(c_B - c_A)] \ln[c_A(c_B - x)/(c_B(c_A - x))] \quad (1.42)$$

sau, trecând la logaritmi zecimali, relația (1.43)

$$k_2 = [2,303/t(c_B - c_A)] \lg(c_A[c_B - x]/c_B(c_A - x)) \quad (1.42)$$

În cazul în care $c_A = c_B = c$, ecuația cinetică a reacției devine (1.44):

$$v = dx/dt = k_2(c - x)^2 \quad (1.44)$$

care, integrându-se, după separarea variabilelor (1.45):

$$\int_0^x dx/(c - x)^2 = k_2 \int_0^t dt \quad (1.45)$$

conduce la ecuația integrată (1.46):

$$1/(c-x) - 1/c = k_2 t \quad (1.46)$$

din care se obține expresia constantei de viteză (1.47):

$$k_2 = (1/t) \cdot x / [c(c - x)] \quad (1.47)$$

Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) se obține înlocuind valoarea lui x cu $c/2$ în expresia constantei de viteză (1.47), obținându-se relația (1.48):

$$k_2 = (1/t_{1/2}) \cdot [(c/2)/c(c - c/2)] \quad (1.48)$$

Plecând de la această relație se obține pentru timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ expresia (1.49):

$$t_{1/2} = 1/(k_2 c) \quad (1.49)$$

care, spre deosebire de reacțiile de ordinul I, depinde nu numai de constanta de viteză, ci și de concentrația inițială, c .

Din expresia constantei de viteză (1.47) se stabilește valoarea concentrației x din substanța P (sau substanțele P), care se formează la momentul t (1.49')

$$1/(c - x) = (1/c) + k_2 t \quad (1.49')$$

$$(c - x) = c/(1 + ck_2 t) \quad (1.50)$$

expresie (1.50) din care se poate scoate valoarea concentrației x (1.51)

$$x = c^2 k_2 t / (1 + ck_2 t) \quad (1.51)$$

Reprezentând forma linearizată a ecuației cinetice integrate, se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular, $\tan \alpha = k_2$. Reprezentarea permite aflarea constantei de viteză pe cale grafică (fig. 1.6)

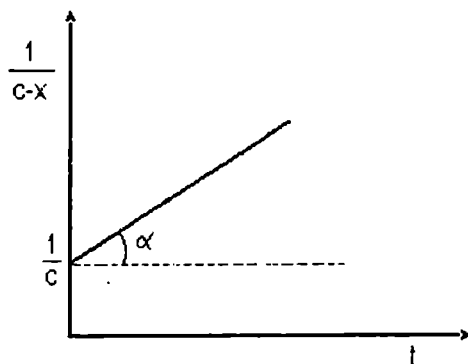


Fig. 1.6. Variația inversului concentrației funcție de timp, la o reacție de ordinul II.

În mod asemănător, se pot lua în discuție reacțiile de ordinul III și superior. Ecuațiile cinetice sunt, firește, mai complicate.

Determinarea constantei de viteză și a ordinului de reacție

Constanta de viteză și ordinul de reacție pot fi determinate pe baza unor determinări experimentale a concentrației x , pentru câte o temperatură dată, la diferite intervale de timp. Valorile găsite se introduc în expresia constantei de viteză pentru diferite ordine de reacție. Se stabilește astfel, prin încercări, ecuația constantei de viteză, a cărei formă integrată dă pentru k o valoare constantă. Dacă se obțin valori constante pentru k_1 , reacția este de ordinul I, ș.a.m.d. (Ordinul de reacție se stabilește cu rezultate bune pe această cale, dacă reacția se cercetează pentru variații de concentrații relativ mari). Stabilirea ordinului de reacție este mai riguroasă dacă datele experimentale, stabilite pe baza desfășurării reacției în timp, se introduc în ecuațiile integrate și se caută ecuația a cărei reprezentare grafică corespunde unei drepte. Coeficientul unghiular al dreptei dă valoarea cea mai corectă a constantei de viteză.

Alături de cele două metode descrise, se poate lua în considerare pentru aceste determinări, metoda prin care se compară timpurile de injumătățire la diferite concentrații inițiale. Pentru aceasta este necesar să se efectueze un mare număr de măsurători, variind concentrațiile inițiale pe un domeniu cât mai mare.

Reacții reversibile.

În general, reacțiile nu decurg total, ci evoluează până la atingerea unui echilibru, dependent de condițiile de reacție. În aceste reacții când concentrația produsilor de reacție atinge o anumită valoare limită începe procesul de reformare a reactanților. Astfel, în cazul reacției generale de ordinul I (1.52):



(unde k_1 și k_{-1} sunt constantele de viteză ale celor două reacții opuse) la echilibru, viteza de reacție, măsurată macroscopic, este nulă, deci putem scrie (1.53):

$$k_1[A]_{\text{echil}} = k_{-1}[B]_{\text{echil}} = 0 \quad (1.53)$$

ceea ce conduce la expresia constantei de echilibru (1.54):

$$[B]_{\text{echil}}/[A]_{\text{echil}} = k_1/k_{-1} = K_c \quad (1.54)$$

Ajungerea la valoarea zero pentru viteza reacției nu înseamnă că reacția directă și reacția inversă s-au oprit ci faptul că cele două procese au ajuns la un echilibru dinamic. Cunoscând constantele la echilibru se poate stabili constanta de echilibru K .

Fiecare reacție chimică necesită un anumit timp pentru a atinge echilibrul. Acest timp diferă de la o reacție la alta și este influențat de condițiile de reacție (temperatură, presiune, catalizatori, etc.).

1.6.2.2. MOLECULARITATEA REACȚIILOR. MECANISME DE REACȚIE

Transformarea substanțelor inițiale în produși de reacție nu se face direct decât într-un număr limitat de cazuri. În general, inițial se formează produșii intermediari, care se consumă în etape ulterioare ale reacției, trecând în final în produșii de reacție. Reacția globală (redată prin ecuația stoichiometrică) nu redă însă această succesiune de reacții parțiale, denumite reacții elementare. Succesiunea acestor reacții elementare care concură la obținerea produsului final, se prezintă prin **mecanismul de reacție**.

Reacțiile elementare, care stau la baza obținerii produsului final, au fiecare, în parte, viteză de reacție și ordin de reacție proprii. În acest sens, este evident, că reacția elementară cu viteza cea mai mică va influența viteza întregului proces de transformare (reacții determinate de viteză). Studiul cinetic al reacțiilor, în special determinarea ordinului de reacție, este un

prim pas în stabilirea mecanismului probabil de reacție. Astfel, de exemplu, în reacția de ordinul II ($A + B \longrightarrow C$) se poate presupune cu foarte mare probabilitate că reacția se desfășoară prin ciocniri dimoleculare între moleculele reactantului A și reactantul B. Numărul de particule care, prin ciocnire eficace, inițiază o reacție elementară a fost numit molecularitate. În acest sens, deosebim reacții monomoleculare, dimoleculare, trimoleculare. În multe reacții există o neconcordanță (fundamentată teroretic) între ordin de reacție și molecularitate. Molecularitatea nu trebuie confundată cu ordinul de reacție (ale căror valori pot fi egale în multe cazuri, mai ales pentru reacții simple). Ordinul de reacție se referă la reacția globală, în timp ce molecularitatea se referă la desfășurarea reală a unei reacții elementare, care inițiază sau participă la succesiunea de reacții a procesului global. Sesizarea acestei diferențieri între ordinul de reacție și molecularitate a deschis calea descifrării mecanismelor de reacție. Din acest punct de vedere, ecuația globală a unei reacții chimice poate fi considerată ca o rezultată a cineticilor particulare ale tuturor reacțiilor elementare, fiecare cu viteza, ordinul de reacție și molecularitatea sa proprie. Schema simplă care împarte ecuațiile cinetice în ordinul I, II, III, etc., rămâne valabilă doar pentru reacții globale simple și pentru reacțiile elementare. Când ecuațiile cinetice din succesiunea de reacții care conduc la produsul final, au ordine de reacție diferite, ecuația cinetica globală poate fi de ordin fracționar.

1.6.2.3. ACTIVAREA MOLECULELOR ÎN REACȚIILE CHIMICE

Conform teoriei cinetico-moleculare, moleculele substanțelor se află într-o continuă mișcare. În limitele acestei teorii, scindarea și refacerea legăturilor au loc în urma ciocnirilor dintre particulele reactante.

Mărirea vitezei de reacție la creșterea temperaturii (constatată experimental în majoritatea reacțiilor) s-a atribuit creșterii numărului de ciocniri între molecule, urmare a creșterii energiei cinetice cu creșterea temperaturii.

Teoria ciocnirilor moleculare explică asemănător creșterea vitezei de reacție cu mărirea concentrației. Creșterea concentrației reactanților (sau numai a unuia din reactanți) conduce la o creștere a numărului particulelor din unitatea de volum, iar probabilitatea ca acestea să se ciocnească în unitatea de timp devine mult mai mare. De altfel, această influență a concentrației reactanților stă la baza stabilirii ecuațiilor cinetice.

Faptul că reacții diferite, care la aceeași temperatură se desfășoară cu viteze diferite, ne arată că nu toate ciocnirile dintre particulele reactante sunt eficace (neelastice). În funcție de natura lor, ciocnirile dintre particule devin eficace numai dacă acestea au o anumită energie cinetică, altfel toate reacțiile în fază gazoasă ar trebui să se petreacă într-un timp inimaginabil de scurt, de ordinul 10^{-10} secunde. În acest sens, S. Arrhenius a emis ipoteza că în orice sistem reactant, există molecule cu o energie cinetică medie și molecule "activate", între care există un echilibru dinamic.

Moleculele activate posedă o energie mai ridicată față de energia medie a celorlalte molecule. Dacă particulele care se ciocnesc ajung la o anumită valoare a acestei energii, denumită **energie de activare** (E_a), ciocnirile devin eficace. În urma ciocnirii (dacă este satisfăcută condiția de energie și cea de orientare favorabilă) se formează o asociație temporară între particulele care se ciocnesc, o stare de tranziție bogată în energie, denumită și **complex activat**. Practic, în urma ciocnirii eficace o parte din energia cinetică se transformă în energie potențială (E_p) a complexului activat. Complexul activat are starea energetică (energie potențială E_p^*) cea mai ridicată în sistemul de reacție, indiferent dacă reacția este endo- sau exoenergetică (fig. 1.7 și 1.8), atât față de energia reactanților - E_r cât și față de cea

a produșilor de reacție - E_p (coordonata de reacție este dată de sensul evoluției reacției de la reactanți la produși de reacție).

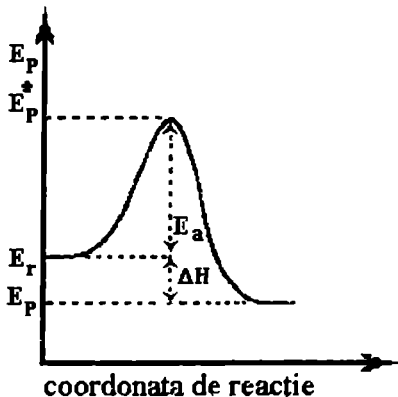


Fig. 1.7. Variatia E_p în reacțiile exoterme ($\Delta H < 0$)

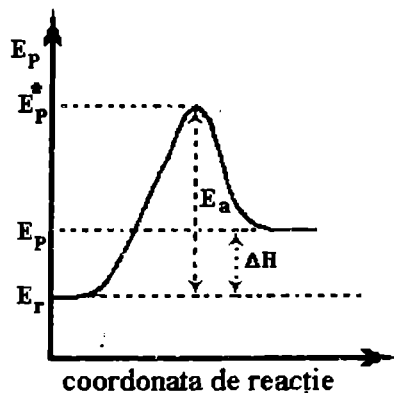


Fig. 1.8. Variatia E_p în reacțiile endoterme ($\Delta H > 0$)

Particulele activate din complexul activat fac ca această stare de tranziție să aibă o viață foarte scurtă. Ca urmare, trec spontan, cu degajare de energie, în produșii de reacție cu energie mai mică decât a reactanților ($\Delta H < 0$) sau cu energie mai mare decât a reactanților ($\Delta H > 0$) sau chiar în reactanții inițiali.

Viteza unei reacții chimice este dependentă de temperatură, dependență dată de relația lui Arrhenius (1.55):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1.55)$$

sau, în forma sa logaritmată (1.56):

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (1.56)$$

în care k este constanta de viteză, A este așa-numitul "factor preexponențial" (constantă caracteristică a unei reacții, reprezentând constanta de viteză pentru o energie de activare zero, când toate ciocnirile sunt eficace), iar $e^{-E_a/RT}$ este factorul Boltzman în care E_a este energia de activare.

Reprezentarea grafică a lui $\ln k$ funcție de $1/T$ (ecuația 1.56) conduce la o dreaptă. Din panta drepte se determină energia de activare E_a , $\text{tg} \alpha = E_a/R$ (Fig. 1.9). Reprezentarea permite, de asemenea, determinarea constantelor de viteză la diferite temperaturi.

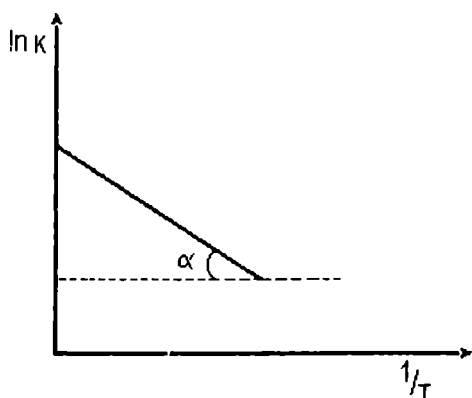


Fig. 1.9. Variația logaritmului constantei de viteză cu inversul temperaturii.

Valoarea energiei de activare depinde de natura reactanților, variind de la o reacție la alta. Cu cât această energie este mai mică, numărul moleculelor activate este mai mare și, deci, viteza de reacție este mai mare. Astfel, dacă în cazul reactanților gazoși pentru moleculele cărora energia de activare este mare (și numai un număr redus de molecule sunt activate) viteza reacțiilor este mică, la interacția dintre ioni, care au energie de activare practic nulă, viteza reacțiilor este mare. În acest ultim caz, toate ciocnirile dintre ioni sunt eficace.

Deoarece în cazul unor molecule mai complexe, probabilitatea unor ciocniri eficace este dependentă și de o orientare avantajoasă a acestora, în constanta de viteză se ia în considerare și entropia de activare (1.55')

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{\Delta S_a/R} \quad (1.55')$$

În relația constantei de viteză ($1.55'$) valoarea lui Z dă numărul de ciocniri într-o secundă, T este temperatura absolută, R - constanta gazelor și e , baza logaritmilor naturali.

Influența catalizatorilor asupra reacțiilor chimice.

Substanța (sau amestecul de substanțe) care introduse într-un sistem format din unul sau mai mulți reactanți determină o reacție ce nu are loc în absența acesteia (acestuia) sau care mărește viteza unei reacții ce are loc și în absența acesteia (acestuia) dar cu o viteză mai mică a fost denumită, de către Berzelius, **catalizator**.

Catalizatorii, care se regăsesc cantitativ după terminarea reacției în aceeași stare inițială, determină sau accelerează numai reacțiile termodinamic posibile. Substanțele cu rol catalitic intervin în cinetică și, deci, în mecanismele de reacție fără a influența echilibrele, deci cantitatea de echilibru. Catalizatorii măresc, însă, viteza reacției dintre reactanți și, în aceeași măsură, și a reacției inverse - dintre produși. În acest fel, modifică timpul de atingere a echilibrului dinamic.

Există date în sprijinul faptului că anumiți catalizatori au o structură care conduce la o interacție cu complexul activat și la o interacție slabă cu reactanții și produșii de reacție. Interacțiunea cu complexul activat duce la o scădere a energiei de activare și, deci, la o creștere a vitezei de reacție.

Se consideră, de asemenea, că unii catalizatori acționează prin efectul de apropiere a moleculelor și menținerea lor în configurații favorabile pentru interacție.

Precizarea riguroasă a modului de acțiune a unui anumit catalizator este posibilă doar în măsura în care se cunoaște exact mecanismul reacției, deci a reacțiilor elementare ale procesului. Cum, în foarte multe cazuri, mecanismele probabile sunt greu de stabilit alegerea catalizatorilor se face prin încercări sistematice. Pe baza acestor încercări, corelate într-o măsură mai mare sau mai mică cu mecanismele probabile ale reacțiilor, se stabilește **selectivitatea** unui catalizator, deci capacitatea acestuia de a influența anumite tipuri de reacții dintre mai multe posibile. Asemănător se stabilește și **specificitatea catalizatorilor**, deci capacitatea acestora de a acționa asupra anumitor substraturi sau grupări funcționale. În funcție de starea în care se află catalizatorul și sistemul catalizat, distingem:

- **cataliza omogenă**, când catalizatorul se găsește în aceeași stare de agregare ca și sistemul catalizat, cataliză care se realizează în faza gazoasă sau lichidă, și

- **cataliza eterogenă**, când catalizatorul se găsește în altă stare de agregare ca sistemul catalizat. Când catalizatorul se formează în sistem în cursul reacției, dacă este chiar unul din produșii de reacție, reacția se numește **autocatalitică**.

Un loc important în procesele catalitice îl are **biocataliza**, deoarece practic toate procesele biochimice care se desfășoară în organismele vii sunt catalizate. Rolul de biocatalizatori revine aici enzimelor, hormonilor și vitaminelor.

1.7. ECHILIBRE FIZICE ȘI CHIMICE

În funcție de natura proceselor care ajung la o stare de echilibru, distingem:

- echilibre fizice (în care substanțele din compoziția sistemului nu reacționează între ele, în condițiile date) și
- echilibre chimice (caz în care, pentru condițiile date au loc interacții chimice).

Starea de echilibru (fizic sau chimic) corespunde unor procese permanente care se desfășoară cu viteze egale în sensuri opuse. Condițiile în care un sistem este scos din acest echilibru dinamic, deci condițiile deplasării unui echilibru în direcția unuia din procese, de

către factorii externi, sunt conturate în principiul general enunțat de Henry Le Chatelier (1850 - 1936).

Acest principiu arată că *"un sistem în echilibru va suferi, sub acțiunea unor factori externi acea transformare care tinde să atenueze (micșoreze) efectul acestei acțiuni"*. Astfel, în cazul creșterii temperaturii, se va produce în sistem un proces endoterm, deci un proces care tinde să atenueze creșterea temperaturii sistemului (prin consumul energiei termice care i-a fost transferat). Asemănător, la creșterea presiunii se va produce în sistem procesul ce are ca urmare o micșorare a volumului.

La creșterea concentrației se va produce procesul care are ca efect scăderea concentrației. În toate cele trei cazuri are loc o deplasare a echilibrului în sensul indicat. Evaluarea cantitativă a deplasării echilibrului se face pe cale termodinamică sau cinetică.

1.7.1. ECHILIBRE FIZICE. LEGEA FAZELOR

În condiții izoterme și izobare, cele mai importante echilibre fizice sunt transformările de stări fizice, de faze.

Prin **faza** "F" definim orice porțiune omogenă dintr-un sistem, în care proprietățile fizice, chimice și termodinamice sunt identice în toate punctele sale. O fază este separată de alte părți ale sistemului prin suprafețe definite, în dreptul cărora are loc o variație bruscă a proprietăților.

În funcție de numărul fazelor, sistemele pot fi omogene (formate dintr-o singură fază) și eterogene (formate din două sau mai multe faze).

Fiecare fază este formată dintr-unul sau mai mulți componenți C (constituenți variabili în mod independent). De exemplu, pentru sistemul apă avem un singur component (H_2O) pe care îl putem întâlni într-o singură fază (lichidă, solidă sau gazoasă), două faze (lichid-solid, lichid-gaz sau solid-gaz), cât și în cele trei faze concomitent..

Numărul maxim de parametri variabili (temperatură, presiune, concentrație) care trebuie fixați pentru ca echilibrul unui sistem să fie definit, ne dă **varianța** sau **gradele de libertate** (L) ale unui sistem.

Relația dintre numărul fazelor (F), componentelor (C) și numărul gradelor de libertate (L), cunoscută sub denumirea de **legea fazelor** sau regula fazelor, a lui J.W.Gibbs (1876) este, pentru două variabile de stare P și T (1.57):

$$F + L = C + 2 \quad (1.57)$$

Dacă una din variabile este constantă (deci, P sau T), regula fazelor devine (1.58):

$$F + L = C + 1 \quad (1.58)$$

care este operabilă în cazul proceselor de solidificare sau topire care decurg la presiune constantă.

În funcție de numărul componentelor dintr-un sistem, avem: sisteme unare, binare, ternare, polinare.

1.7.1.1. ECHILIBRE ÎN SISTEME UNARE (între faze "pure")

Sistemele care conțin în echilibru două faze, ale aceleiași substanțe pure, sunt univariante ($L = 1$). În acest caz, pentru fiecare temperatură există o anumită presiune de echilibru (și invers). După natura fazelor care coexistă la echilibru, presiunea de echilibru este: presiune de vapori (lichid-vapori), presiune de sublimare (solid-vapori), presiune de topire (solid-lichid).

Diagramele care redau variația acestor presiuni de echilibru în funcție de temperatură se numesc **diagrame de fază**. Curbele care redau aceste echilibre de fază se numesc: curbe de

vaporizare, curbe de sublimare și, respectiv, curbe de topire. În cazul în care se iau în considerare cele trei procese pentru o substanță pură, de exemplu apă, așa cum se vede din Fig. 1.10, curbele respective delimitează domeniile de existență pentru fiecare fază, domeniul în care sistemul este divariant, adică $L = 2$.

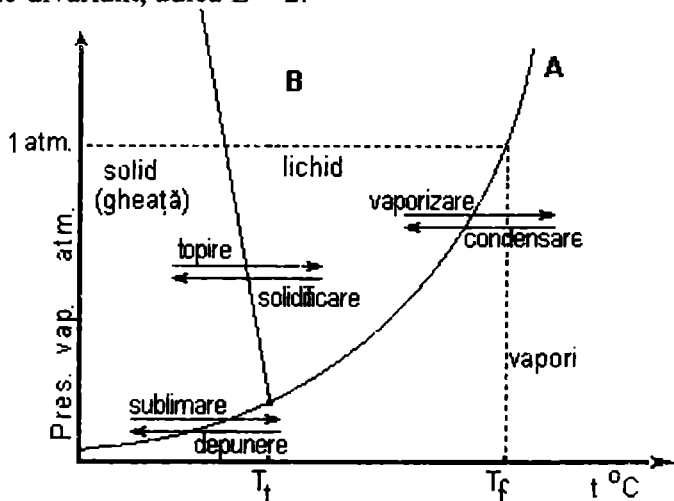


Fig. 1.10. Diagrama de echilibre fizice ale apei.

Intersecția izobarei de la o anumită presiune (în fig. 1.10, 1 atm) cu curbele de topire și vaporizare permite stabilirea temperaturilor de topire și, respectiv, de fierbere corespunzătoare presiunii respective.

Cele trei curbe care reprezintă echilibrele (solid-gaz, OC; lichid-gaz, OA și solid-lichid, OB) se întâlnesc în punctul O, numit punct triplu, în care coexistă cele trei stări (solidă, lichidă și gazoasă). La punctul triplu, sistemul este invariant ($L = 0$), deci corespunde unei presiuni și temperaturi bine definite. Orice modificare a unuia din acești parametri scot sistemul din această stare de echilibru.

Cunoașterea diagramelor de echilibru, a punctului triplu a acestora, prezintă o importanță deosebită, mai ales pentru substanțele al căror punct triplu se află la o presiune mai mare decât cea atmosferică. Aceste substanțe nu se topesc la presiune normală ci sublimă, deci trec direct în stare gazoasă. Un astfel de exemplu îl întâlnim în cazul dioxidului de carbon, care are punctul triplu la 5,1 atm și $-56,8^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1.11).

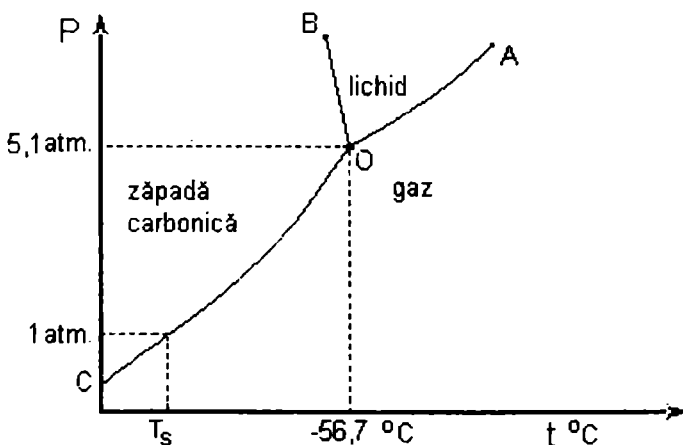


Fig. 1.11. Diagrama de echilibre fizice a dioxidului de carbon.

Izobara corespunzătoare presiunii de 1 atm intersectează, în acest caz, numai curba de sublimare, de aceea, la presiune normală nu se pot găsi în echilibru decât faza solidă (zăpada carbonică) cu cea gazoasă. Din acest motiv, la scoaterea dioxidului de carbon din butelie (unde se află sub formă de lichid la o presiune de circa 60 atm), o parte se evaporă, determinând răcirea sistemului, care trece în stare solidă, cu formarea de zăpadă carbonică.

Pornind de la faptul că, la starea de echilibru oricărei modificări a entalpiei libere ΔG_1 a unui proces trebuie să-i corespundă o modificare de aceeași mărime ΔG_2 a procesului invers (deci $\Delta G_1 = \Delta G_2$) se obține relația lui Clausius - Clapeyron (1.59):

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/[T(V_2 - V_1)] \quad (1.59)$$

unde ΔH poate fi entalpia de vaporizare ΔH_v (căldura latentă) sau entalpia de sublimare ΔH_s , V_2 volumul vaporilor, iar V_1 volumul lichidului sau solidului care, în general, se neglijează față de volumul vaporilor. Cu ajutorul relației Clausius-Clapeyron se pot calcula varianțele presiunii de echilibru pentru procesele de vaporizare, sublimare, topire și transformării polimorfe.

a. Echilibre de vaporizare

Echilibrul de vaporizare se stabilește în sistemele ce conțin un lichid în contact cu vaporii săi saturați. Presiunea de echilibru a vaporilor saturați se mai numește **tensiune de vapori**.

Calitativ, principiul lui Le Chatelier prevede că, în acest caz, la creșterea temperaturii se favorizează producerea fenomenului endoterm de vaporizare, deci de creștere a tensiunii de vapori. Căldura latentă de vaporizare (ΔH_v) se calculează cu ajutorul ecuației Clausius-Clapeyron, măsurând tensiunea de vapori la diferite temperaturii.

Similar, se poate discuta de **echilibrul de sublimare**, cât și de cel de topire. Conform principiului lui Le Chatelier, și în acest caz, creșterea temperaturii favorizează producerea fenomenului endoterm, deci de sublimare și, respectiv, de topire.

b. Echilibre polimorfe

O serie de substanțe se prezintă în mai multe forme cristaline, proprietate numită **polimorfism** sau, în cazul substanțelor simple - **alotropie**.

Aceste substanțe pot suferi următoarele transformări polimorfe:

- **transformări monotrope**, atunci când o formă instabilă trece ireversibil în formă stabilă și
- **transformări enantiotrope**, reversibile, în care fiecare formă este stabilă pe un anumit interval de temperatură.

În fiecare transformare polimorfă, trecerea de la o stare mai nestabilă la una mai stabilă se face cu degajare de căldură, iar a celei stabile în cea nestabilă cu absorbția unei cantități egale de căldură (căldură latentă de transformare polimorfă).

1.7.1.2. ECHILIBRE ÎN SISTEME BINARE

În sistemele formate din doi componenți, numărul maxim al fazelor care pot coexista pentru o varianță zero a sistemului poate ajunge la patru ($F + L = 2 + 2$)

Dacă cele două componente le regăsim la echilibrul a **trei faze**, sistemul este **univariant** ($3 + L = 2 + 2$). În cazul în care cele două componente le regăsim la echilibrul a **două faze** sistemul este **divariant** ($2 + L = 2 + 2$), iar pentru două componente și o **fază** sistemul este **trivariant**.

a. Echilibre binare solid-lichid și gaz-lichid (echilibre de dizolvare)

La dizolvarea unei substanțe solide într-un solvent, concentrația soluției nu crește nelimitat. Peste o anumită limită, substanța nu mai trece în soluție ci se depune ca atare. Concentrația maximă care se atinge într-un astfel de sistem la echilibru se numește solubilitate. Solubilitatea unei substanțe se exprimă uzual în grame solid/100 g H₂O sau moli/l pentru o temperatură dată (25°C).

Solubilitatea depinde de natura componentelor soluției și de temperatură. Variația solubilității substanțelor cu temperatura este datorată faptului că la dizolvarea cristalelor se produc două procese termodinamic opuse, și anume: un proces endoterm, de dislocare a particulelor din rețeaua cristalină și unul exoterm, de solvatare a particulelor (ioni sau molecule) ajunse în soluție. Efectul termic global (determinat experimental) reprezintă suma celor două efecte contrarii. În cazul în care procesul exoterm de solvatare al ionilor care ajung în soluție depășește efectul endoterm de la scindarea rețelelor, procesul final este exoterm. În general, la sărurile anhidre predomină efectul exoterm de solvatare, iar la cristalohidrați cel endoterm de la scindarea rețelei, procesul final fiind exoterm.

În cazul în care substanțele care se dizolvă într-un solvent sunt gaze, concentrația gazului dizolvat în soluție crește proporțional cu presiunea sa parțială de deasupra soluției (lege enunțată de Henry: $c_x = kP_x$, unde c_x este concentrația gazului x în soluție, P_x presiunea lui parțială deasupra soluției, iar k constanta de proporționalitate).

La aceeași concluzie se ajunge dacă luăm în considerare principiul Le Chatelier. Astfel, la creșterea presiunii în sistem, va avea loc procesul care conduce la scăderea presiunii de deasupra soluției, deci trecerea unei cantități de gaz în soluție. Concentrația va crește, deci, odată cu creșterea presiunii. Procesul decurge până când lichidul nu mai poate absorbi fizic gaz în plus, adică până la saturare cu gaz, când practic s-a atins starea de echilibru gaz-lichid (pentru temperatura respectivă).

Deoarece procesul de dizolvare a unui gaz într-un lichid este totdeauna exoterm, solubilitatea gazului va scădea totdeauna cu creșterea temperaturii.

Solubilitatea gazelor depinde, în afară de parametrii termodinamici, într-o măsură importantă de natura chimică a gazului.

b. Echilibre în amestecuri binare lichid-lichid

În cazul acestor amestecuri se disting situațiile în care lichidele sunt complet miscibile, parțial miscibile sau nemiscibile, cu echilibrele corespunzătoare.

c. Echilibrul lichid-vapori la lichide miscibile în orice proporții

Într-un astfel de sistem avem două lichide complet miscibile (deci o fază) în echilibru cu vaporii (a doua fază) adică un sistem de doi componenți și două faze.

Varianța sistemului, conform regulii fazelor este 2 (respectiv $2 + L = 2 + 2$), deci un astfel de sistem este definit atunci când sunt fixate două variabile. Astfel, variind compoziția fazei lichide (la temperatură constantă) se modifică presiunea de vapori.

În acest sistem (în care amestecul complet miscibil se supune legii lui Raoult a amestecurilor ideale) format din doi componenți (1 și 2), faza gazoasă va fi mai bogată în componentul cel mai volatil. Gradul de deplasare a unui component în faza gazoasă este dat de raportul dintre presiunile parțiale ale componentelor puri (p_1 și p_2 , respectiv de relația (1.60):

$$p_1/p_2 = \alpha \quad (1.60)$$

α numindu-se factor de separare.

Reprezentarea grafică (pentru o presiune constantă, de exemplu presiunea atmosferică) a temperaturii de echilibru în funcție de compoziție reprezintă diagrama de fază a sistemului respectiv (Fig. 1.12).

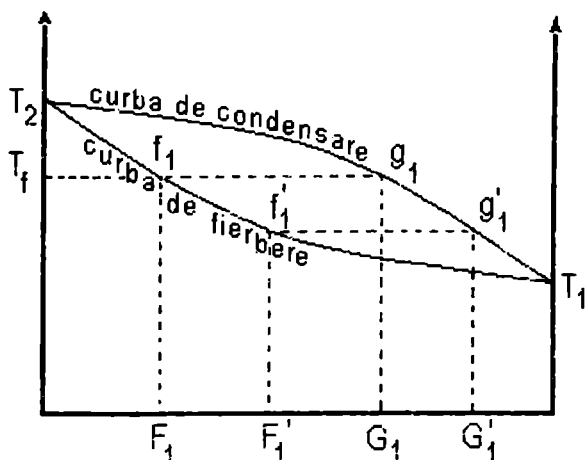


Fig. 1.12. Diagrama de echilibru fazic, lichid-gaz.

realiza o separare a componentelor. Operația prin care se realizează acest proces de separare se numește **distilare**. Eficacitatea operației de distilare depinde de mărimea factorului de separare.

Acest echilibru lichid-vapori se realizează în aparate de distilare, unde, prin condensare, vaporii se întorc sub formă de lichid în vasul de încălzire. În cazul în care factorul de separare este mic, operația de separare se realizează printr-un număr mare de echilibre între faza lichidă și cea de vapori. Tehnic, această operație se realizează prin vaporizări și condensări repetate pe coloane de fracționare (sau de rectificare). Astfel, din vasul de încălzire vaporii trec prin coloana de rectificare întâlnind lichidul în reflux, lichid rezultat în urma condensării. În cursul acestui contact, vaporii se îmbogățesc în componentul volatil, iar lichidul în componentul mai puțin volatil. Cu cât suprafața de contact între fluxul de vapori și refluxul de condensat este mai mare, cu atât eficacitatea procesului este mai mare. O astfel de coloană cu randament optim separă componentul volatil la partea sa superioară.

d. Amestecuri azeotrope

Într-o serie de amestecuri se ajunge într-o stare în care compoziția fazei lichide este egală cu cea a fazei de vapori (F_{az}). Un astfel de amestec, caracterizat printr-un maxim sau minim în diagrama de fază (Fig. 1.13) se numește **amesfec azeotrop** (în limba greacă, a fierbe neschimbat). Amestecul azeotrop are o compoziție bine definită și distilă, practic, ca o substanță pură, având punct de fierbere fix (T_{az}).

Astfel, alcoolul etilic nu poate fi obținut în concentrație mai mare de 95,6%, deoarece această compoziție corespunde amestecului azeotrop cu (temperatura de fierbere 78,15°C) corespunzătoare unui minim în diagrama de fază. Pentru a se obține alcoolul etilic absolut (lipsit de apă) se tratează alcoolul cu oxid de calciu, care consumă apa, trecând în hidroxid de calciu. Un alt exemplu îl întâlnim în cazul acizilor halogenați, care, cu apa, formează amestecuri azeotrope cu punct de fierbere maxim la diferite concentrații, care depind de natura hidracidului (Tabelul 1.3).

Fiecărei temperaturi de fierbere (T_f) îi corespunde o anumită compoziție a fazei lichide, F_1 și a fazei gazoase, G_1 . Determinând T_f pentru diferite amestecuri, F_1 , F_1' , etc., și unind între ele punctele f_1 , f_1' , f_1'' , ș.a.m.d., obținute pentru diferite temperaturi se obține curba de fierbere (sau vaporizare), iar prin unirea punctelor g_1 , g_1' , etc - curba de condensare.

Prin vaporizări ale componentelor amestecului, urmate de condensări repetate ale fazei de vapori, mai bogată în componentul mai volatil, se poate

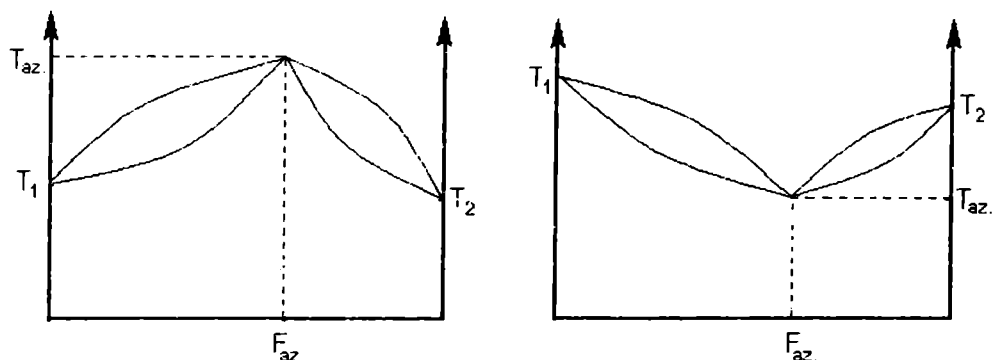


Fig. 1.13. Diagrama de fază pentru un amestec azeotrop

Tabelul 1.3

Amestecuri azeotrope HX-H₂O (X halogen)

Acidul	Temp. fierbere(°C)	Conținut acid(%)	Densitate (g/cm ³)
HF	120	35,4	1,14
HCl	110	20,2	1,10
HBr	126	47	1,49
HI	127	57	1,70

Aceste abateri de la legea lui Raoult sunt datorate apariției la anumite temperaturi a unor interacții semnificative între moleculele componenților 1 și 2.

e. Lichide parțial miscibile

Numeroase lichide nu se amestecă în orice proporție (de exemplu, apă-eter). În acest caz, al lichidelor **parțial miscibile**, pe anumite intervale de temperatură, unde interacția dintre moleculele de același fel este predominantă, se separă două faze distincte.

De altfel, pe măsură ce interacțiile dintre moleculele de același fel se amplifică, iar cele dintre moleculele de natură diferită slăbesc, miscibilitatea lichidelor se reduce, ajungând ca acestea să devină practic nemiscibile pe un interval larg de temperatură.

1.7.2. ECHILIBRE CHIMICE. LEGEA GULDBERG-WAAGE

În majoritatea cazurilor, o reacție chimică începe, continuă un timp și se oprește înainte ca vreunul dintre reactanți să se epuizeze. Cato Maximilian Guldberg (1836 - 1902) împreună cu Peter Waage (1833 - 1900) au stabilit (1864), în lucrările lor, că această stare staționară nu este caracterizată prin încetarea reacțiilor, ci prin atingerea unui echilibru dinamic, în care viteza reacției dintre reactanții inițiali este egalată de viteza reacției opuse, dintre produșii de reacție.

Considerăm, în acest sens, două substanțe, A și B, care reacționează între ele, conducând la substanțele C și D. Substanțele C și D, pe măsură ce se formează, reacționează între ele, refăcând substanțele A și B. Între aceste patru substanțe se stabilește un echilibru (1.61):



Cum viteza unei reacții chimice este proporțională cu concentrația substanțelor care reacționează, se pot scrie relațiile (1.62, 1.63):

$$v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \quad (1.62)$$

$$v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d \quad (1.63)$$

unde prin parantezele drepte se exprimă uzual concentrația molară, prin k , constanta de viteză, iar prin a, b, c, d numărul molilor din A, B, C și D care interacționează. La echilibru cele două viteze fiind egale (1.64):

$$k_2 [C]^c \cdot [D]^d = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \quad (1.64)$$

rezultă expresia (1.65):

$$k_1/k_2 = k_c = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b) \quad (1.65)$$

care este cunoscută sub numele de **legea acțiunii maselor** a lui C. M. Guldberg și P. Waage.

Condiția termodinamică de echilibru chimic este ca $\Delta G = 0$. Această condiție nu ia, însă, în considerare viteza de reacție și nici mecanismul de reacție, de cele mai multe ori complex.

Variația constantei de echilibru cu temperatura este dată de izochora lui van't Hoff (1.66):

$$(d \ln k_c) / (dT) = \Delta U / RT^2 \quad (1.66)$$

Considerând temperatura inițială T_1 și cea finală T_2 și integrând ecuația (1.66) între limitele de temperatură T_1 și T_2 (1.67), pentru care avem constantele de echilibru k_1 și k_2 ,

$$\int_{k_{c1}}^{k_{c2}} d \ln k_c = -(\Delta U/R) \int_{T_1}^{T_2} d(1/T) \quad (1.67)$$

se obține (1.68, 1.69):

$$\ln k_{c2} - \ln k_{c1} = -(\Delta U/R) (1/T_2 - 1/T_1) \quad (1.68)$$

$$\ln (k_{c2} / k_{c1}) = (\Delta U/R) (T_2 - T_1) / (T_1 - T_2) \quad (1.69)$$

Din această relație (1.69) se stabilește că, pentru reacții exoterme ($\Delta U < 0$), în cazul în care $T_2 > T_1$, membrul al doilea al ecuației este negativ, și deci $k_{c2} < k_{c1}$. Deci, constanta de echilibru scade pe măsură ce temperatura crește, pentru reacții exoterme. Pentru reacții endoterme ($\Delta U > 0$), dacă $T_2 > T_1$, $k_{c2} > k_{c1}$, deci constanta de echilibru crește.

La concluzii asemănătoare se ajunge și în cazul reacțiilor ce au loc la presiune constantă, când locul lui ΔU este luat de ΔH . Se stabilește, astfel, izobara lui van't Hoff care, prin integrare, duce la o relație asemănătoare între K_p , ΔH și temperatură.

În cazul reactanților gazoși constanta de echilibru se exprimă prin intermediul presiunilor parțiale a componentilor, respectiv a presiunii pe care ar avea-o unul din componenți dacă ar ocupa singur volumul amestecului.

Plecând de la ecuația de stare a gazelor ($pV = nRT$), notând cu p_A, p_B, p_C și p_D presiunile parțiale ale componentelor și cu n_A, n_B, n_C și n_D , numărul molilor respectivi și, exprimând concentrațiile în funcție de presiunile parțiale (1.70):

$$n_A/V = p_A/RT = [A], n_B/V = p_B/RT = [B], n_C/V = p_C/RT = [C], n_D/V = p_D/RT = [D] \quad (1.70)$$

legea acțiunii maselor, în funcție de presiunile parțiale, capătă expresia (1.71):

$$\begin{aligned} K_c &= ([C]^c [D]^d) / ([A]^a [B]^b) = [(p_C/RT)^c (p_D/RT)^d] / [(p_A/RT)^a (p_B/RT)^b] = \\ &= [(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)] (RT)^{-\Delta n} \end{aligned} \quad (1.71)$$

în care $\Delta n = [-(a + b) + (c + d)]$, reprezintă variația numărului de moli.

Plecând de la expresia de mai sus (1.71), se stabilește pentru expresia lui K_c , relația (1.72):

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (1.72)$$

din care se obține expresia lui K_p (1.73):

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (1.73)$$

Notând numărul de moli ai substanțelor participante la echilibru cu n_A , n_B , n_C și n_D și, ținând cont că :

$$[A] = n_A/V, [B] = n_B/V, [C] = n_C/V, [D] = n_D/V \quad (1.74)$$

se obține expresia legii acțiunii maselor în funcție de numărul de moli (1.75):

$$K_c = ([C]^c [D]^d) / ([A]^a [B]^b) = (n_C^c \cdot n_D^d / n_A^a \cdot n_B^b) V^{-\Delta n} = K_n V^{-\Delta n} \quad (1.75)$$

din care se obține expresia lui K_n (1.76):

$$K_n = K_c \cdot V^{\Delta n} \quad (1.76)$$

În cazul unei reacții de echilibru fără variație a numărului de moli $K_c = K_p = K_n$. Când numărul de moli variază în timpul procesului, K_c și K_p sunt independente de presiune pentru o temperatură dată, pe când K_n depinde de presiune.

Pentru a calcula constanta de echilibru în funcție de presiunile parțiale aceste mărimi se stabilesc pentru fiecare component al sistemului, ținând cont de faptul că presiunea parțială este dată de produsul între fracția molară a componentului în amestec și presiunea totală P a amestecului.

Astfel, de exemplu, dacă se încălzesc a moli de hidrogen cu b moli de iod într-un vas cu volumul V , în reacția:



interacționând x moli H_2 cu x moli I_2 cu formarea a $2x$ moli HI , la echilibru:

$$[H_2] = (a - x)/V \quad [I_2] = (b - x)/V \quad [HI] = 2x/V$$

$$K_c = K_n = [HI]^2 / ([H_2] \cdot [I_2]) = 4x^2 / [(a-x) \cdot (b-x)]$$

Pentru a calcula K_p se vor stabili presiunile parțiale la echilibru:

$$p_{H_2} = (a - x) P / (a + b) \quad p_{I_2} = (b - x) P / (a + b) \quad \text{și} \quad p_{HI} = 2x \cdot P / (a + b)$$

și se vor introduce în relația generală a legii acțiunii maselor:

$$K_p = p_{HI}^2 / (p_{H_2} p_{I_2}) = [(2x/(a+b))^2 \cdot P^2] / [(a-x)(a+b) \cdot (b-x)(a+b) P^2] = 4x^2 / [(a-x) \cdot (b-x)]$$

Cum numărul de moli nu variază în această reacție, se evidențiază că echilibrul nu depinde de presiune. Această dependență apare odată cu variația numărului de moli în stare gazoasă.

Capitolul 2

STRUCTURA ATOMILOR

2.1. TEORIA ELECTRONICĂ A MATERIEI. MODELE ATOMICE PRECUANTICE

Studiul electrolizei și al descărcărilor electrice în gaze rarefiate (la presiuni de 10^{-1} – 10^{-3} torri și tensiune ridicată), descoperirea radioactivității naturale și studiul radiațiilor emise (α , β , γ), cât și experiențele de difuzie a particulelor prin foițe metalice conturau din ce în ce mai pregnant faptul ca materia este constituită din particule încărcate cu sarcină pozitivă și particule încărcate cu sarcina negativă.

Datele experimentale privitoare la comportarea razelor catodice în câmp electric (Goldstein, 1878), arătau ca razele catodice (care sunt deviate spre armătura pozitivă a unui condensator) sunt un flux de particule negative, iar razele canal (care sunt deviate spre armătura negativă a condensatorului) - flux de particule pozitive. În mod asemănător, s-a stabilit, pe baza comportării în câmp electric ca razele α sunt formate din particule pozitive, iar razele β din particule negative.

Determinările experimentale efectuate de J.J. Thomson (1856-1940) au arătat că particulele constituente ale razelor catodice (denumite electroni de către G.J. Stoney - 1895) au aceeași sarcină specifică $e/m = 1,759 \cdot 10^8 \text{ Cg}^{-1}$, indiferent de natura gazului care le generează. Razele canal, constituite dintr-un flux de particule pozitive, s-a constatat că prezintă sarcini specifice (e/m) ce variază cu natura gazului, valorile acestora fiind mult mai mici, comparativ cu valoarea sarcinii specifice a electronilor (componenți ai razelor catodice).

Acumularea acestor date experimentale a culminat cu apariția teoriei electronice a materiei (H. Lorentz - 1902) și acceptarea acesteia, la începutul secolului al XX-lea.

Pe fondul acestei teorii (pentru care H. Lorentz a primit ulterior Premiul Nobel - 1907), a fost dat primul model al stării metalice (teoria "gazului de electroni", cunoscută sub numele de teoria Drude - Lorentz) și primul model atomic, modelul static al lui J.J. Thomson (1904).

2.1.1. MODELUL ATOMIC STATIC AL LUI J.J. THOMSON

Modelul atomic al lui **J.J.Thomson** consideră atomul ca un edificiu format dintr-o masă continuă pozitivă neutralizată de electroni implantați în această masă pozitivă.

Un pas important în cunoașterea structurii atomului se datorează altui reprezentant al școlii engleze de fizică și anume Ernest Rutherford (1871 - 1937).

2.1.2. MODELUL ATOMIC AL LUI RUTHERFORD

Deși, încă din 1901, J. Perrin și apoi P. Lenard (1903) și H. Nagaoaka (1904), au propus pentru atomi un model dinamic, cu sarcini pozitive concentrate într-un "nucleu"

înconjurat de electroni, acest model a fost adoptat ulterior de E. Rutherford (cu o activitate importantă în studiul fenomenului de radioactivitate și, deci, a naturii particulelor α și β emise spontan).

Astfel, Hans Geiger și Ernest Marsden (aflați la specializare în laboratorul unde studia și E. Rutherford) întreprind (1908 - 1909) o serie de experimente privitoare la trecerea particulelor α prin foițe metalice. Urmărind la microscop traseul particulelor α , după ce acestea au lovit foița metalică, (foiță de aur cu o grosime de cca $6 \cdot 10^{-7}$ m), s-a observat că majoritatea particulelor α trec nedeviate, un număr extrem de mic (circa o particulă din aproximativ 10.000) sunt respinse sub un unghi cuprins între 90° și 180° , iar câteva particule α sunt slab deviate (fig. 2.1.)

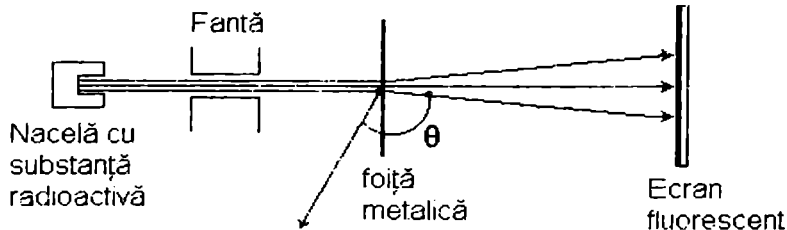


Fig. 2.1. Difuzia particulelor α prin foițe metalice

E. Rutherford, analizând această comportare a particulelor α , realizează că modelul atomic al lui Thomson este inoperant pentru explicarea comportării particulelor α (sarcină pozitivă uniformă distribuită în atom ar fi trebuit să determine o comportare identică a particulelor α).

Devierea puternică (cu un unghi de $90^\circ - 180^\circ$) a unui număr restrâns de particule α s-a explicat pe seama faptului că acestea au întâlnit în calea lor un centru de sarcină pozitivă (nucleu) de masă foarte mare (acesta rămânând imobil la interacție), sarcină pozitivă și volum extrem de mic. Numărul mare de particule care trec nedeviate au sugerat că în atom cea mai mare parte din spațiu este gol, respectiv distanța dintre particule este foarte mare, deci atomul are o structură lacunară.

Devierea cu un unghi foarte mic (de câteva grade) a unui număr mic de particule α a fost corelată cu efectul electronilor plasați la o anumită distanță în jurul nucleului, pe care-l înconjoară într-o mișcare pe traiectorii circulare.

Interpretarea cantitativă a rezultatelor acestor determinări (efectuate pe foițe de diverse metale) a scos în evidență existența unei dependențe a distanței maxime (l) până la care se poate apropia particula α de nucleu, de unghiul de deviere la ciocnire θ și de sarcina $+Ze$ care produce repulsia particulelor α :

$$l = (2Ze^2/Mv_0^2) \cdot (1 + 1/\sin(\theta/2)) \quad (2.1)$$

unde M este masa particulelor α , iar v_0 viteza inițială a acestora.

Cum această sarcină $+Ze$ corespundea numărului de ordine atribuit unui element în sistemul periodic, E. Rutherford a sugerat probabilitatea că acesta reprezintă numărul de sarcini pozitive din interiorul nucleului fiecărui element. Fizicianul van der Broeck aduce (1913) argumente teoretice în favoarea acestei ipoteze, iar Henry Moseley - argumentarea experimentală. Numărul de ordine al unui element chimic va deveni numărul atomic, notat cu Z și va indica numărul sarcinilor pozitive din nucleu. Atomul fiind neutru, Z indică implicit și numărul de electroni care gravitau în jurul nucleului.

Determinări experimentale ulterioare au pus în evidență particula nucleară pozitivă, numită **proton** ("cel mai simplu" - în limba greacă, stabilindu-se că nucleul atomului de hidrogen este constituit dintr-o astfel de particulă, deci este cel mai simplu nucleu).

Cunoașterea sarcinii specifice a electronului (determinată de J.J. Thomson) și determinarea sarcinii electronului de către Millikan ($e = -1,602 \cdot 10^{-19} C$), considerată unitatea de sarcină negativă și notată cu $-e$, a permis stabilirea masei electronului ($m = 9,11 \cdot 10^{-31} kg$). Asemănător, s-a stabilit sarcina electrică a protonului egală cu $1,602 \cdot 10^{-19} C$, considerată, similar, unitatea de sarcină electrică pozitivă ($+e$). Masa unui număr de N protoni s-a stabilit că este egală cu $1,0072$ u.a.m., iar masa unui singur proton cu $1,672 \cdot 10^{-24}$ u.a.m.

Determinările experimentale arătau că masa atomului (practic masa nucleului) este mai mare ca suma masei protonilor constituenți ai nucleului, conform numărului atomic Z . Inițial s-a considerat că în nucleu trebuie să existe și electroni care să neutralizeze în parte un număr egal de protoni. Această ipoteză nu a fost, însă, confirmată de datele experimentale (care nu atestau existența electronilor în nucleu) și abandonată. A apărut, astfel, ideea ca nucleul conține, alături de protoni o altă particulă subatomică, neutră din punct de vedere electric, cu masa egală cu cea a protonului. Și, într-adevăr, în 1932, James Chadwick a pus în evidență această particulă, denumind-o **neutron**. S-a stabilit că masa a N neutroni este egală cu $1,008665$ u.a.m., iar a unui neutron cu $1,675 \cdot 10^{-24}$ u.a.m.

Deși modelul atomic al lui E. Rutherford, ușor de imaginat prin paralelismul său cu sistemul solar, a explicat, în anumite limite, formarea ionilor și, în mod simplist, o serie de proprietăți electrice și magnetice, el contravenea legilor electrodinamicii clasice. Astfel, dacă din punct de vedere al legilor mecanicii clasice, echilibrul dinamic care asigură stabilitatea atomului este dat de echilibrul dintre forța centrifugă și atracția coulombiana :

$$mv^2/r = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot (Ze^2/r^2)$$

din punct de vedere al electrodinamicii clasice, electronul, ca sarcină electrică în mișcare, va trebui să aibe o mișcare accelerată. Ca urmare, conform legilor electrodinamicii clasice, electronul ar trebui să se rotească pe traiectorii cu raze din ce în ce mai mici, cu o scădere corespunzătoare a energiei, și să emită continuu radiații electromagnetice. În mișcarea sa, viteza de rotație ar trebui să se micșoreze până ce electronul va cădea pe nucleu.

Acest model, care nu explică nici măcar stabilitatea atomilor nu a putut să justifice mecanismul de emisie discontinuă a radiațiilor electromagnetice. Datele spectrale cunoscute stabileau ca atomii emit radiații electromagnetice numai după ce au fost excitați și că energia radiațiilor emise are valori discontinue și nu continue.

2.2. CUANTIFICAREA STARILOR ENERGETICE ALE ATOMILOR. DOVEZI EXPERIMENTALE.

2.2.1. SPECTRUL DE EMISIE AL HIDROGENULUI ATOMIC

J. Balmer a constatat (1885) că hidrogenul prezintă un spectru discontinuu, format din linii colorate de la roșu-bleu, până la violet, dispuse pe un fond întunecat. Liniile spectrale se termină spre lungimi de undă mici, din ce în ce mai apropiate și mai puțin intense, care trec într-un spectru continuu (Fig. 2.2):

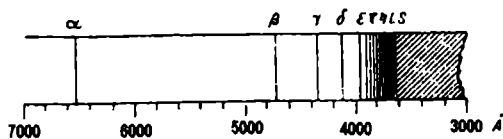


Fig. 2.2. Spectrul atomului de hidrogen; seria lui Balmer.

Balmer a arătat că aceste linii spectrale (din domeniul vizibilului) sunt dispuse după o anumită regularitate care se exprimă prin relația (2.2) :

$$\lambda = 3645,6 \cdot [m^2/(m^2 - 4)] \cdot 10^{-8} \text{ (cm)} \quad (2.2)$$

în care, pentru prima linie $m = 3$, pentru a doua linie $m = 4$, pentru a treia linie $m = 5$, s.a.m.d., λ fiind lungimea de undă a radiației electromagnetice.

Folosind o altă mărime, numărul de undă, $\nu = 1/\lambda$, Rydberg dă acestei regularități forma (2.3) :

$$\nu = 1/\lambda = [1/(3645,6 \cdot 10^{-8})] \cdot [(m^2 - 4)/m^2] \quad (2.3)$$

de unde :

$$1/\lambda = [4/(3645,6 \cdot 10^{-8})] \cdot [(1/2^2) - (1/m^2)] \quad (2.4)$$

Constanta din prima paranteză din relația (2.4) a primit denumirea de "constanta lui Rydberg" ($109723,38 \text{ cm}^{-1}$).

Liniile spectrale caracterizate de această relație, (2.4), sunt grupate în seria spectrală Balmer (în domeniul vizibil).

Prin perfecționarea tehnicii spectrale s-au pus în evidență și celelalte serii spectrale :

1906 - seria Lyman în domeniul ultraviolet;

1885 - seria Balmer în domeniul vizibil (descoperită inițial);

1908 - seria Paschen în domeniul infraroșu apropiat;

1922 - seria Brackett în domeniul infraroșu îndepărtat;

1924 - seria Phund în domeniul infraroșu îndepărtat;

1932 - seria Humphreys în domeniul infraroșu foarte îndepărtat.

W.Ritz (1908) generalizează relația lui Balmer sub forma (2.5) :

$$\nu = 1/\lambda = R \cdot [(1/m_1^2) - (1/m_2^2)] \quad (2.5)$$

unde m_1 și m_2 depind de seria spectrală. Astfel :

Seria Lyman	$m_1 = 1$ și $m_2 \geq 2$
Seria Balmer	$m_1 = 2$ și $m_2 \geq 3$
Seria Paschen	$m_1 = 3$ și $m_2 \geq 4$
Seria Brackett	$m_1 = 4$ și $m_2 \geq 5$
Seria Phund	$m_1 = 5$ și $m_2 \geq 6$
Seria Humphreys	$m_1 = 6$ și $m_2 \geq 7$

Din relația Balmer - Ritz (2.5) se evidențiază că numărul de undă al tuturor liniilor spectrale se stabilește, practic, ca diferență între doi termeni (numiți termeni spectrali), unul constant caracteristic pentru fiecare serie (R/m_1^2), iar celălalt termen curent, definind liniile din cadrul seriilor (R/m_2^2). Limitele fiecărei serii spectrale a hidrogenului se calculează pentru $m_2 = \infty$.

Se anticipă astfel ideea, conturată mai târziu în modelul atomic al lui N. Bohr, că energia emisă este datorată trecerii atomului dintr-o stare energetică superioară într-o stare energetică inferioară. Modelele atomice ale lui Thomson și Rutherford erau incompatibile explicării datelor experimentale asupra spectrelor.

2.2.2. TEORIA CUANTELOR

În anul 1900 Max Planck (1858-1947) a stabilit că energia radiată de corpurile aduse la incandescență se distribuie, în funcție de lungimea de undă, după o funcție ce poate fi explicată numai acceptând că radiația este emisă sub formă de **cuante** de energie ("porții", "cantități") (Fig. 2.3).

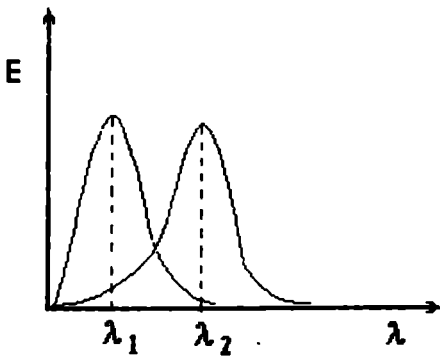


Fig. 2.3. Variația energiei radiate de corpurile aduse la incandescența în funcție de lungimea de undă a radiației.

Aceste considerente îl determină să facă ipoteza conform căreia un oscilator microscopic care absoarbe sau emite energie radiantă posedă numai anumite valori de energie (E_1, E_2, \dots, E_i). Energia acestuia crește, în cazul absorbției și scade, în cazul emisiei numai cu o anumită cantitate de energie, numită cuantă de energie, corespunzătoare diferenței dintre cele două nivele energetice proprii (2.6) :

$$\varepsilon = h\nu = E_k - E_i \quad (2.6)$$

unde $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js este o constantă universală (constanta lui Plank), iar ν este frecvența oscilatorului.

Consecință a acestei ipoteze, radiațiile electromagnetice emise sau absorbite au o structură discontinuă, fiind formate din cantități (porții) discrete de energie (numite cuante de energie). Cuanta de energie reprezintă cantitatea minimă indivizibilă de energie radiantă ce există pentru o radiație de frecvență ν . Particula care este purtătoarea cuantei de energie a primit denumirea de **foton** (sau "particulă de lumină"), particulă ce are masa de repaus și sarcină zero și este caracterizată prin energia $h\nu$. Dacă la reflexia radiațiilor electromagnetice fotonii își variază doar impulsul, fără să cedeze energie, la absorbția acestora corpurile preiau atât energia fotonilor, cât și impulsul acestora.

Teoria cuantelor a stat la baza explicării fenomenelor în fața cărora teoria ondulatorie a lui Maxwell (1865) s-a dovedit depășită. Această teorie a reprezentat poate cel mai important pas în direcția adoptării unui nou model atomic, modelul Niels Bohr.

2.2.3. EMISIA FOTOELECTRONICA. (EFECTUL FOTOELECTRIC).

Efectul fotoelectric (descoperit în 1887 de A. Stoletov și H. Hertz și în 1888 de W. Hallwachs) consta în emisia spontană de electroni de către un metal supus acțiunii radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență. Pentru a analiza un astfel de efect folosim un dispozitiv ca cel din fig. 2.4. Considerăm, în acest sens, că sub acțiunea unei radiații electromagnetice de o anumită frecvență ν , care străbate fereastra optică (4), metalul (1) aflat în incinta vidată (3) (unde îndeplinește rolul de catod) emite electroni. Atingând firul (2) (care îndeplinește rolul de anod) electronii produc un curent fotoelectric indicat de galvanometrul G, chiar în absența unei tensiuni exterioare între cei doi electrozi (1 și 2). Aplicând o astfel de tensiune exterioară U se constată o creștere a intensității curentului în circuitul exterior, creștere explicată prin creșterea numărului de electroni ajunși pe anod (2). Această intensitate crește, însă, numai până la o anumită valoare I_s , numită "curent de saturație".

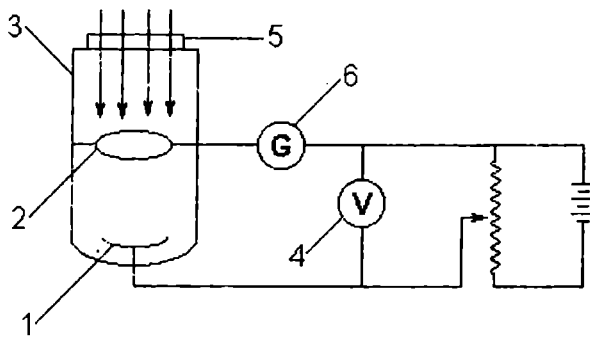


Fig. 2.4. Dispozitiv experimental pentru studierea curentului fotoelectric.

Dacă în circuitul exterior aplicăm o contratensiune, prin negativarea treptată a anodului, intensitatea curentului începe să scadă. Fenomenul se explică prin frânarea trecerii electronilor emiși de metal pe anod (2). La o anumită contratensiune U_s , intensitatea curentului devine zero, deci electronii nu mai ajung pe anod, efectul fotoelectric dispărând. Această tensiune devine practic o măsură a energiei cinetice maxime a electronilor emiși (2.7):

$$E_{cin} = mv^2/2 = eU_s \quad (2.7)$$

S-a constatat de asemenea că, modificând intensitatea fluxului radiației, U_s nu se modifică, ci numai valoarea lui I_s , deci această influențează doar numărul electronilor emiși, nu și energia cinetică a acestora.

Tensiunea de frânare U_s , deci energia cinetică a fotoelectronilor, depinde însă de frecvența radiației incidente, efectul fotoelectric producându-se, de altfel, numai dacă frecvența radiației depășește o frecvență minimă ν_0 , numită frecvență de prag, care depinde de natura metalului.

Efectul fotoelectric nu putea să fie explicat în limitele teoriei ondulatorii, deoarece o distribuție uniformă a energiei transportate de undă ar fi implicat un timp pentru acumularea energiei necesară expulzării electronului, ori fenomenul este spontan.

Preluând ideea lui Planck asupra structurii corpusculare a radiațiilor electromagnetice, A. Einstein admite (1905) ca efectul fotoelectric este datorat faptului ca fotonul incident, în urma ciocnirii cu un electron, îi cedează cuanta de energie $h\nu$, din care o parte $h\nu_0$ se consumă pentru expulzarea electronului (așa-numitul lucru L de extracție), iar cealaltă parte se transformă în energie cinetică (2.8):

$$h\nu = L + mv^2/2 \quad (2.8)$$

sau
$$h\nu = h\nu_0 + eU_s \quad (2.9)$$

2.3. MODELUL ATOMIC AL LUI BOHR (PENTRU ATOMUL DE HIDROGEN).

Concepția cuantică asupra mecanismului de absorbție și emisie a energiei era de așteptat să-și găsească gena în microuniversul edificiului atomic, pe seama căruia trebuie să se justifice cuantificarea energiei radiațiilor electromagnetice. Stabilirea modului în care are loc acest proces de absorbție și emisie a radiațiilor electromagnetice de către atomi trebuia să contureze, în ultimă instanță, particularitățile de structură a atomilor, particularități care să le permită să devină sediul unor astfel de procese.

În acest sens, N. Bohr (1885-1962) aplică atomului de hidrogen ideea cuantificării energiei, dând primul model teoretic al atomului (1913) (extins și asupra ionilor de hidrogenoizi He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.). Modelul atomic al lui N. Bohr are la baza postulate care contravin electrodinamicii clasice:

- electronul se deplasează în atomul de hidrogen în jurul nucleului numai pe anumite traiectorii presupuse circulare (denumite orbite stationare). Sunt permise numai acele orbite pentru care momentele cinetice ale electronilor (momentele cantității de mișcare sau moment mecanice) sunt multipli de numere întregi "n" ai constantei lui Planck (h , care reprezintă acțiunea elementară). Relația, cunoscută sub denumirea de relație de cuantificare a orbitelor permise, este:

$$2\pi mvr = nh \quad (2.10)$$

unde m este masa electronului, v - viteza electronului, r - raza orbitei, n - a primit denumirea de număr cuantic și i s-au atribuit valorile sirului numerelor naturale (1,2,3, ..., n).

Din relația 2.10 de mai sus se obține pentru momentul cinetic relația de cuantificare: $p\varphi = mvr = nh/2\pi$.

Vectorul momentului cinetic, pentru mișcarea circulară, este un vector de mărime egală cu produsul între rază și impulsul $p = mv$, cu direcția perpendiculară pe planul traiectoriei și sensul dat de regula burghiului (Fig. 2.5):

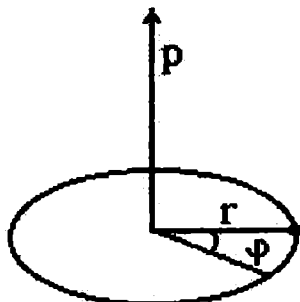


Fig. 2.5

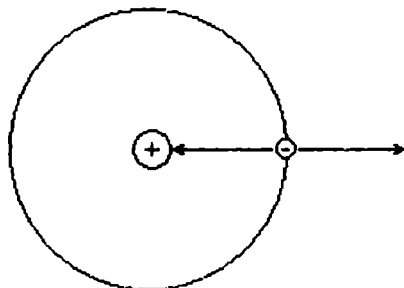


Fig. 2.6

- în mișcarea pe o orbită permisă electronul nu emite și nu absoarbe energie, deci se deplasează fără să radieze unde electromagnetice (energie)

- atomul produce schimb de energie radiantă (absoarbe sau emite) numai în urma tranziției unui electron de pe o orbită cu o energie E_i pe o alta cu o energie E_f . Când electronul trece de pe un nivel energetic inferior pe un nivel energetic superior, atomul absoarbe o cantă de energie și, invers, emite o cantă de energie când trece de pe un nivel energetic superior pe un nivel energetic inferior. Cuanta de energie absorbită sau emisă este riguros egală cu diferența de energie dintre cele două nivele între care s-a efectuat tranziția.

Din punct de vedere dinamic Bohr consideră stabilitatea electronului pe traiectoriile circulare dată, ca și în modelul lui Rutherford, de egalitatea dintre forța coulombiană (dintre electron și o sarcină pozitivă din nucleu) și forța centrifugă (Fig. 2.6). Pentru atomul de hidrogen avem relația (2.11):

$$e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2) = mv^2/r \quad (2.11)$$

iar pentru atomii hidrogenoizi relația (2.12):

$$(Ze \cdot e)/(4\pi\epsilon_0 r^2) = mv^2/r \quad (2.12)$$

unde e este sarcina elementară (sarcina electronului), m - masa electronului, v - viteza electronului, r - raza orbitei circulare, ϵ_0 - permitivitatea vidului ($\epsilon_0 = 8,85417 + 0,00003 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Din mulțimea de traiectorii determinabile cu ajutorul relației (2.11) și respectiv (2.12) Bohr consideră că sunt posibile numai acelea care respectă condiția de cuantificare introdusă de primul postulat, respectiv de condiția de cuantificare a momentului cinetic.

Pe baza considerentelor anterioare, din sistemul (2.13):

$$\begin{cases} mvr = nh / 2\pi \\ mv^2 / r = (1 / 4\pi\epsilon_0) \cdot (e^2 / r^2) \end{cases} \quad \begin{cases} mvr = nh / 2\pi \\ mv^2 r = e^2 / (4\pi\epsilon_0) \end{cases} \quad (2.13)$$

obținem pentru atomul de hidrogen (2.14):

$$r = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2 \quad (2.14)$$

și respectiv (2.15) pentru atomii hidrogenoizi:

$$r = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m Z e^2 \quad (2.15)$$

Energia totală a unui electron în mișcarea sa pe o orbită permisă este o sumă a energiei cinetice cu energia potențială.

Energia cinetică este dată pentru atomul de hidrogen de relația (2.16):

$$E_c = mv^2 / 2 = 1/2 \cdot (e^2 / 4\pi\epsilon_0) \cdot (\pi m e^2 / n^2 h^2 \epsilon_0) = (1/n^2) \cdot (m e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2) \quad (2.16)$$

iar pentru ioni de hidrogenoizi de relația (2.17):

$$E_c = (1/n^2) \cdot (m Z^2 e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2) \quad (2.17)$$

Energia potențială pentru atomul de hidrogen este dată de relația (2.18):

$$E_p = - e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) = - (1/n^2) \cdot (m e^4 / 4 h^2 \epsilon_0^2) \quad (2.18)$$

iar pentru ionii de hidrogenoizi de relația (2.19):

$$E_p = - (1/n^2) \cdot (m Z^2 e^4 / 4 h^2 \epsilon_0^2) \quad (2.19)$$

Tinând cont de relațiile (2.17), (2.19), cât și de (2.14) și (2.15) se obține pentru energia totală a electronului pe o orbită permisă a atomului de hidrogen expresia (2.20):

$$\begin{aligned} E_t &= E_c + E_p = (1/n^2) \cdot (m e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2) - (1/n^2) \cdot (m e^4 / 4 h^2 \epsilon_0^2) = \\ &= - (1/n^2) \cdot (m e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

iar pentru atomii hidrogenoizi (2.21):

$$E_t = - (1/n^2) \cdot (m Z^2 e^4 / 8 h^2 \epsilon_0^2) \quad (2.21)$$

Plecând de la același sistem (2.13), se deduce expresia vitezei electronului (2.22):

$$v = (1/n) \cdot (Z e^2 / 2 h \epsilon_0) \quad (2.22)$$

Din expresia razei (2.14 și 2.15), cât și a energiei totale (2.20 și 2.21), dependența acestor mărimi de o constantă și de valoarea lui n (de 1,2,3...) este evidentă.

De aici, rezultă că **energia atomului de hidrogen și a atomilor hidrogenoizi este cuantificată, adică poate adopta numai anumite valori determinate de valoarea numărului cuantic n .**

Pe baza relațiilor principalelor mărimi, care caracterizează mișcarea electronului pe un nivel energetic n , în atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi s-a ajuns la o serie de concluzii semnificative. Astfel, cu ajutorul relațiilor stabilite (2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21 și 2.22) s-a calculat pentru atomul de hidrogen, aflat în stare normală sau fundamentală ($n = 1$):

- distanța dintre nucleu și electron $r_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ m
- viteza electronului pe prima orbita $v_0 = 2,187 \cdot 10^6$ m/s
- energia cinetică $E_c = 13,598$ eV
- energia potențială $E_p = -27,196$ eV
- energia totală $E_t = -13,598$ eV

Viteza electronului în atomul de hidrogen, aflat în stare fundamentală, este circa 0,73% din viteza luminii. Cu o astfel de viteză electronul execută $6,75 \cdot 10^{13}$ rotații pe secundă în jurul nucleului. Din expresia vitezei (2.22), dar mai ales din valorile vitezei calculate se stabilește că (pentru un Z dat) viteza electronului scade pe măsură ce acesta se deplasează pe o traiectorie mai departată de nucleu.

Din analiza dependenței energiei totale, cinetice și potențiale de distanță față de nucleu, rezultă că, la apropierea de nucleu, energia cinetică crește, iar energia potențială scade. Cât timp electronul se află sub influența câmpului nucleului, energia lui rămâne negativă. Valoarea maximă egală cu 0 este atinsă când electronul se află la distanță infinită de nucleu. Când un electron are energie pozitivă înseamnă că nu mai este legat de nucleu și posedă numai energie cinetică.

2.3.1. INTERPRETAREA SPECTRULUI DE EMISIE AL HIDROGENULUI ATOMIC

Starea cuantică cu cea mai mică energie a atomului de hidrogen corespunde numărului cuantic $n=1$ și este cunoscută ca **stare fundamentală**.

Stările cu energii superioare, corespunzătoare numerelor cuantice $n=2, 3, \dots, n$, sunt **stări excitate**, în care atomul de hidrogen poate ajunge prin tranziția electronului din starea fundamentală în una din aceste stări, prin absorbția unei cuante de energie corespunzătoare diferenței de energie dintre cele două stări.

Atomul de hidrogen se menține în această stare, numită stare excitată, un timp relativ redus, $10^{-8} - 10^{-7}$ s, revenind la stări energetice inferioare și în final pe starea fundamentală. La revenire, atomul emite cuantele de energie corespunzătoare diferenței de energie dintre nivelele de tranziție.

La tranziția electronului din starea excitată E_2 (corespunzătoare numărului cuantic n_2 , mai bogată în energie, într-o stare E_1 (corespunzătoare numărului cuantic n_1), mai săracă în energie, atomul va emite cuante de energie (2.23):

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 = - (1/n_2^2) \cdot (me^4/8h^2\epsilon_0^2) + (1/n_1^2) \cdot (me^4/8h^2\epsilon_0^2) \quad (2.23)$$

respectiv (2.24):

$$h\nu = (me^4/8h^2\epsilon_0^2) \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.24)$$

Tinând cont ca $\nu = c/\lambda$, se stabilește valoarea numărului de undă prin relația (2.25):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (me^4/8h^3\epsilon_0^2c) \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.25)$$

Luând în considerare mișcarea de rotație a nucleului de masă M în relația (2.25), se înlocuiește masa electronului, m , cu masa redusă, m' , a electronului, dată de relația (2.26):

$$m' = m \cdot M / (m + M) \quad (2.26)$$

obținându-se astfel pentru numărul de undă relația (2.27):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (me^4/8h^3\epsilon_0^2c) \cdot [M/(m + M)] \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.27)$$

Introducând în relația (2.27), în locul mărimilor cunoscute, valorile lor, se obține, pentru expresia (2.28):

$$(me^4/8h^3\epsilon_0^2c) \cdot [M/(m + M)] \quad (2.28)$$

valoarea de 10967758 m^{-1} , care corespunde constantei lui Rydberg. Relația (2.27) poate fi scrisă pentru atomul de hidrogen sub forma (2.29):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.29)$$

Relația (2.29) este identică cu relația Balmer-Ritz. Spre deosebire de această din urmă, relația (2.29) este o relație teoretică, care prezintă semnificația mărimilor ce erau folosite în relația empirică Balmer-Ritz.

Marele succes al modelului Niels Bohr constă în explicarea seriilor spectrale ale atomului de hidrogen pe seama tranzițiilor electronice prezentate schematic în fig. 2.7.

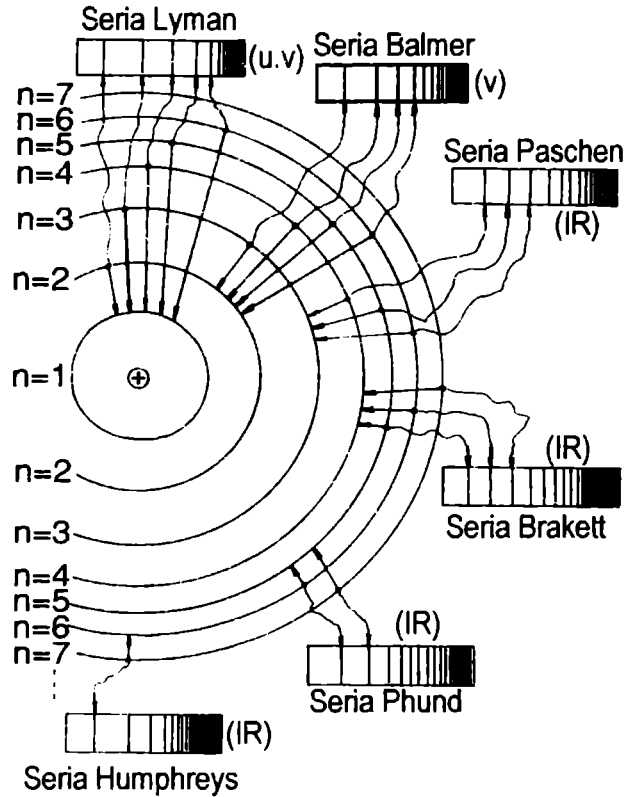


Fig. 2.7. Tranzițiile electronice corespunzătoare seriilor spectrale ale hidrogenului.

Apariția seriei Lyman (ultraviolet) se explică pe seama tranzițiilor electronilor de pe nivelele excitate ale atomului de hidrogen caracterizate de $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ pe nivelul fundamental (prima linie în serie corespunde trecerii electronului de pe nivelul excitat cu $n = 2$ pe nivelul cu $n = 1$, a doua linie corespunde tranziției electronului de pe nivelul cu $n = 3$ pe nivelul cu $n = 1$ s.a.m.d.).

Formarea seriei Balmer (în vizibil) se explică pe baza tranzițiilor electronilor de pe nivelele excitate ale atomului de hidrogen caracterizate de $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ pe nivelul excitat corespunzător numărului cuantic $n = 2$ (prima linie din serie corespunde trecerii electronului de pe nivelul excitat cu $n = 3$ pe nivelul excitat cu $n = 2$, a doua linie corespunde trecerii electronului de pe nivelul excitat cu $n = 4$ pe nivelul excitat cu $n = 2$ ș.a.m.d.).

Similar, se explică și formarea celorlalte serii spectrale prezentate în detaliu în fig. 2.7. Pentru ionii hidrogenoizi se obține similar relația (2.30):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = RZ^2(1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.30)$$

Lungimile de undă calculate corespund cu cele determinate experimental.

2.3.2. RAZE X. SPECTRUL DE RAZE X. INTERPRETAREA SPECTRULUI

Razele X (descoperite de W.C. Roentgen în 1895) sunt unde electromagnetice cu lungime de undă mică (0,01 - 1 nm), ocupând un domeniu spectral cuprins între razele γ și radiațiile electromagnetice din domeniul ultravioletului. Razele X se obțin în tuburi vidate în care un flux de electroni, emisi de un catod incandescent (prin efect termoelectronic), este accelerat de o diferență de potențial foarte mare (60 - 125 KV) către anticatod, legat la polul pozitiv al sursei de alimentare. Electronii, bombardând cu viteze foarte mari anticatodul, pe care este fixat elementul studiat, emit raze X. Razele X se obțin numai pentru elemente cu număr de ordine mai mare de 10.

Spectrul de emisie al razelor X obținute prin trecerea acestui flux de radiații printr-o rețea de difracție constă dintr-un spectru de linii grupate în serii, caracteristic materialului de pe anticatod, și un spectru continuu.

Spectrul continuu s-a explicat prin fenomenul necuantic de pierdere al energiei prin frânarea deplasării electronilor (de unde și denumirea de radiație de franare). Limita spectrului continuu depinde de tensiunea de accelerare a electronilor.

Spectrul de linii, spectrul caracteristic materialului de pe anticatod, ce se contura ca un fenomen cuantic, a fost interpretat de W. Kossel (1920), în limitele teoriei lui Bohr. S-a admis astfel că fluxul de electroni cu energii cinetice foarte mari penetrează învelișul atomic apropiindu-se cât mai aproape de nucleu, unde, în urma ciocnirilor neelastice cu electronii din apropierea nucleului, îi expulzează. Nivelul rămas vacant se ocupă printr-o tranziție a unui electron din nivelul energetic superior, emițându-se fotoni cu energie bine determinată. În funcție de nivelul de pe care este expulzat electronul, se formează mai multe serii (K, L, M, s.a.m.d.), fig. 2.8. Liniile aparținând diferitelor serii din spectrul de raze X se formează simultan, conform tranzițiilor indicate în fig. 2.8.

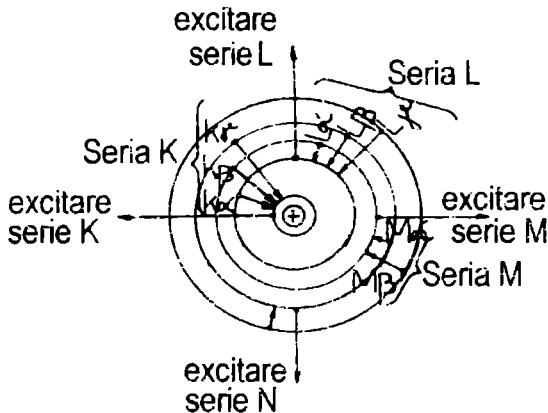


Fig. 2.8. Tranzițiile electronice specifice seriilor de raze X

În 1913, fizicianul H.G.J. Moseley (1887-1915) a arătat că rădăcina pătrată a numărului de undă al unei anumite linii (K_{α} , L_{α} , etc) din spectrul razelor X este o funcție lineară de numărul de ordine al elementului (2.31) :

$$(1/\lambda)^{1/2} = k(Z - a) \text{ sau } 1/\lambda = K(Z - a)^2 \quad (2.31)$$

unde K este o constantă, Z - sarcina nucleară și a - constanta de ecran careia pentru întreaga serie K i s-a atribuit valoarea 1, pentru întreaga serie L - valoarea 7,4 ș.a.m.d. Constantei K i s-au atribuit, valori care variază pentru fiecare linie din serie. Pentru linia K_{α} :

$$1/\lambda = 3/4R(Z - 1)^2 \quad (2.32)$$

unde R este constanta lui Rydberg.

Luând în considerare mecanismul de formare a liniei K_{α} , regăsim relația anterioară (2.32) :

$$1/\lambda = R(Z - 1)^2 \cdot (1/1^2 - 1/2^2) = 3/4R(Z - 1)^2$$

Pentru linia L_{α} se obține relația (2.33)

$$1/\lambda = R(Z - 7,4) \cdot (1/2^2 - 1/3^2) = 5/36 R(Z - 7,4)^2 \quad (2.33)$$

În mod asemănător s-a calculat numărul de undă și pentru celelalte linii din spectrul razelor X.

Comparând relația cu ajutorul căreia stabilim numărul de undă al liniilor spectrale pentru ionii de hidrogenoizi cu cea cu care stabilim numărul de undă pentru razele X, se poate conchide asupra mecanismului asemănător de emisie al cuantelor de energie. Particularitatea formării razelor X determină înlocuirea sarcinii nucleare cu sarcina nucleară efectivă $(Z - a)$.

2.3.3. POTENȚIALE CRITICE

Experiențele efectuate după 1912, de către Franck și Hertz au stat la baza argumentării și verificării experimentale a teoriei lui Bohr asupra absorbției și emisieii sub forma de cuante a energiei de către atomi. Aceste experiențe au deschis calea determinării energiei, a potențialelor de excitare și de ionizare.

Potențialul electric care transmite energia necesară ca un electron să treacă, într-un atom, de la un nivel inferior la un nivel superior, respectiv, din stare fundamentală în stare excitată se numește **potențial critic de excitare, de rezonanță** (când electronul revine din starea excitată în stare fundamentală prin emiterea unei cuante de energie) și **de ionizare** (când electronul este expulzat din atom, cu formarea ionului respectiv).

Dispozitivul experimental folosit (Fig. 2.9) constă, în esență, dintr-un tub de cuarț care conține un filament incandescent, C, care emite electroni (prin efect termoelectric), cu rol de catod, o grilă G și o placă A, cu rol de anod. În tubul, aflat la presiune scăzută, se găsesc vapori de mercur sau ai altui metal ușor fuzibil (Na, K, etc). Între grila G și anodul A se aplică o contratensiune slabă (cca 0,5 - 1 V), care are rolul de a frâna (într-o oarecare măsură) deplasarea electronilor spre anod. Electronii emiși de filamentul incandescent C sunt accelerați către grila G de o diferență de potențial V_1 . Energia cinetică pe care au dobândit-o în timpul accelerării între filament și grilă, permite electronilor să penetreze grila, învingând contratensiunea slabă dintre grilă și anod. Ca urmare, în circuitul electric exterior apare un curent a cărui intensitate (indicată de galvanometrul G_1) crește cu tensiunea acceleratoare V_1 .

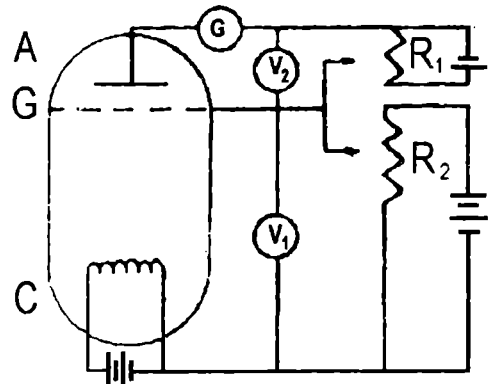


Fig. 2.9. Dispozitivul experimental pentru stabilirea potențialelor critice.

Pentru cazul în care în instalație se află vapori de mercur, intensitatea curentului crește până când tensiunea acceleratoare ajunge la 4,9 V. În acest moment, are loc o scădere bruscă a intensității, până aproape de zero, pentru ca apoi să crească din nou până la un potențial de accelerare de 9,8 V ($2 \cdot 4,9$ V), când apare o altă scădere bruscă. (Fig. 2.10). Pentru a explica acest fenomen, s-a admis ca în timpul accelerării, energia cinetică a electronilor crește odată cu creșterea tensiunii de accelerare. Pe măsură ce energia cinetică crește, electronii ajung în număr din ce în ce mai mare pe anodul A, prin penetrarea grilei G, ceea ce determină o creștere a intensității curentului I. Modul de creștere

al intensității curentului cu tensiunea de accelerare dovedește că ciocnirile electronilor cu atomii de mercur, în particular (și cu atomii, în general) sunt elastice până la o anumită tensiune de accelerare (de 4,9 V în cazul mercurului). La acest potențial (la care are loc scăderea bruscă a intensității) se admite că energia cinetică a electronilor accelerați ajunge la valoarea corespunzătoare primului potențial critic al atomilor, transferând energie atomului printr-o ciocnire neelastică.

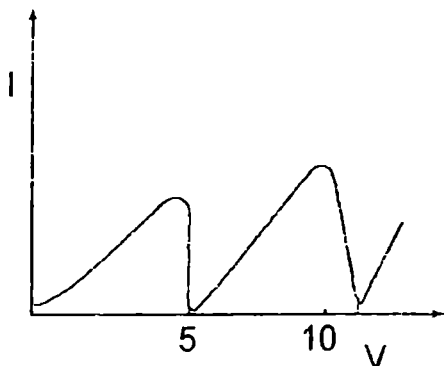


Fig. 2.10.

Pierzând energia, electronii devin lenți și sunt captați de grilă, pe care nu o mai pot penetra, datorită contratensiunii dintre grilă și anod și curentul scade aproape de zero (un număr foarte redus de electroni, care nu au atins potențialul critic putând să mai penetreze grila). Atomii (de mercur) absorb energia trecând în prima treaptă de excitație prin tranziția unui electron în nivelul superior. Din această stare revin, prin emiterea unei cuante de lumină $h\nu = eV_1$.

Din valoarea potențialului de rezonanță se poate calcula lungimea de undă a radiației emise cu ajutorul relației (2.34) :

$$\lambda = hc / eV \quad (2.34)$$

Al doilea maxim, obținut pentru mercur la potențialul de 9,8 V ($2 \cdot 4,9V$) este însoțit de o altă scădere bruscă a intensității. În acest caz, electronii își cedează energia în două ciocniri neelastice succesive, aducând pe rând atomii la prima treaptă de excitație, etc.

Cu un dispozitiv adaptat (unor tensiuni de accelerare mari) atomii pot fi aduși în stări de excitație superioare. Pentru cazul mercurului, la valoarea de 10,44 V are loc o creștere bruscă a intensității curentului. Energia corespunzătoare acestei tensiuni de accelerare corespunde limitei seriei spectrale a mercurului. Electronii accelerați ionizează atomii de mercur prin ciocniri neelastice.

Franck și Hertz stabilesc, astfel, experimental, faptul ca atomii absorb energia cinetică a electronilor în mod cuantificat.

Potențialele de ionizare, constante caracteristice ale fiecărui element, sunt o măsură a tendinței de a pierde electroni de către elementul respectiv. Se pot îndepărta din atomi unul, doi sau mai mulți electroni. Potențialele de ionizare sunt din ce în ce mai mari, pentru al doilea, al treilea, etc. electron care este scos dintr-un ion pozitiv.

Majoritatea energiilor de ionizare de ordinul I și II au fost stabilite și prin analiza spectrelor elementare.

Energiile de ionizare de ordinul trei și mai mare sunt, de asemenea, cunoscute pentru multe elemente: de exemplu, pentru aluminiu, energiile succesive de ionizare (în eV) sunt: 5.98, 18.88, 28.45, 119.95, 153.75, 190.98, 241.40, 284.50, 330.10, 398.50, ș.a.m.d.

2.3.4. LIMITELE MODELULUI ATOMIC AL LUI NIELS BOHR

La scurt timp după apariția și acceptarea modelului lui Bohr, care a oferit, pentru prima oară, posibilitatea unei tratări și interpretări cantitative a caracteristicilor și comportării electronului în atom, a mecanismului de formare a spectrelor optice și de raze X, acesta își dovedește valabilitatea sa limitată. Astfel :

- modelul nu putea preciza și, mai puțin, justifică intensitatea diferită a liniilor spectrale (dependentă de probabilitatea tranzițiilor de la un nivel permis la altul);

- modelul nu a reușit să explice noile înregistrări ale spectrului hidrogenului făcute de F. Paschen cu un spectrograf cu o putere de rezoluție ridicată, respectiv faptul că majoritatea liniilor care, conform cuantificării introduse de Bohr, trebuiau să fie simple, apăreau în realitate scindate (în dubleți);

- extinderea tratării cantitative la atomii polielectronici, în limitele aceluiași principii, nu s-a putut face; mai puțin, cazul simplu al atomului de heliu.

Acest hibrid între fizica clasică și cea cuantică, care a fost teoria lui Niels Bohr, se detașează însă prin importanța ce a avut-o în apariția și dezvoltarea noilor cunoștințe. Adaptarea modelului atomic al lui Bohr, perfecționarea acestui model prin introducerea a încă trei numere cuantice, **numărul cuantic secundar - l**, **numărul cuantic magnetic - m_l** și **numărul cuantic de spin - s**, a permis crearea unei noi imagini asupra edificiului atomic, care, ulterior, a fost abordat în limitele mecanicii cuantice.

2.3.5. MODELUL ATOMIC BOHR - SOMMERFELD

2.3.5.1. INTRODUCEREA NUMĂRULUI CUANTIC SECUNDAR

Rezultatele experimentale ale lui F. Paschen nu au trecut neobservate. Chiar mai mult, acestea l-au determinat pe fizicianul german Arnold Sommerfeld (1868-1951) să admită că un nivel energetic poate să prezinte (cu excepția primului nivel) mai multe subnivele foarte apropiate energetic. Existența în spectru a acestor linii spectrale cu lungimi de undă și, deci, energii foarte apropiate a fost legată, astfel, de tranziția electronilor de pe un subnivel sau altul (Fig. 2.11).

Cuantificarea energiei nivelelor a avut la baza ideea lui Sommerfeld privitoare la mișcarea electronilor pe orbite eliptice în jurul nucleului aflat în unul din focare (Fig. 2.12).

Realitatea este că, deși a particularizat tratarea cantitativă a atomului de hidrogen numai pentru orbite circulare, Niels Bohr considera posibilă existența unor orbite eliptice. Considerând orbita circulară ca un caz particular al mișcării periodice eliptice, Sommerfeld a explicat existența subnivelelor presupunând un efect relativist în mișcarea electronilor pe orbite eliptice. Variația continuă a vitezei electronului (care este maximă la periheliu și minimă la afeliu) determină, în concepția lui Sommerfeld, o variație corespunzătoare a masei și energiei electronului. Ca urmare, după o revoluție completă ($\varphi = 2\pi$), electronul nu mai revine în punctul inițial, ci va descrie o spirală eliptică în jurul nucleului, denumită mișcare de precesie a elipsei. Mișcarea de precesie fiind funcție de excentricitatea orbitei, este cu atât mai mică cu cât excentricitatea este mai mică. La orbita circulară este nulă.

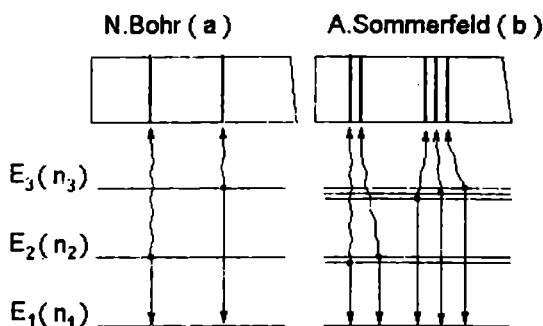


Fig. 2.11. Tranziția electronilor în modelul Bohr (a) și Sommerfeld (b)

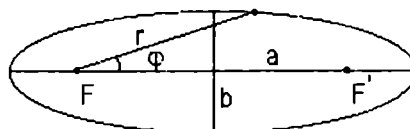


Fig. 2.12. Deplasarea pe orbite eliptice a electronului

Faptul că precesia diferă de la o orbită la alta, în funcție de excentricitatea lor, va determina o regrupare a electronilor, din cadrul unui nivel, pe subnivele energetice, în funcție de particularitățile traiectoriilor pe care le descriu în jurul nucleului.

Cuantificarea introdusă de Bohr devenea insuficientă pentru a putea să justifice o astfel de comportare, deoarece în cazul traiectoriilor eliptice, poziția electronului depinde de doi parametri variabili: unghiul azimutal ϕ , descris de raza vectorie față de axa mare a elipsei și raza vectorie r , respectiv distanța dintre nucleul aflat în unul din focare și electron (care, în cazul orbitei circulare, era constantă).

Apărea astfel necesitatea ca, pe lângă condiția de cuantificare introdusă de Niels Bohr (pentru cazul orbitei circulare), să se introducă o nouă condiție, cea radială. În acest caz, momentul cinetic al electronului se descompune după două componente, una după raza vectorie, iar cealaltă, perpendiculară pe aceasta și deci pe planul orbitei. Considerente asupra cărora nu se va mai insista au condus la acceptarea faptului că momentul cinetic orbital (azimutal) adoptă numai anumite valori, care sunt multiplii l ai unității de impuls $h/2\pi$, respectiv (2.35):

$$p_l = l \cdot h/2\pi \quad (2.35)$$

unde p_l este un vector perpendicular pe planul orbitei eliptice, care, trecând prin nucleu, este axa de rotație a întregului sistem, iar l este numărul cuantic secundar (azimutal sau orbital), care poate lua numai valorile 0, 1, 2 ... $n - 1$.

S-a stabilit că numărul cuantic principal n caracterizează semiaxa mare a elipsei, iar numărul cuantic secundar l , semiaxa mică. Cele n subnivele ale unui subnivel energetic sunt caracterizate fiecare prin traiectorii ale electronilor pe orbite cu aceeași valoare pentru semiaxa mare, dar valori diferite pentru semiaxele mici și pentru momentul cinetic orbital. Momentul cinetic al unui electron dintr-un subnivel dat are o valoare constantă și depinde de valoarea numărului cuantic secundar. Pentru $l = 0$ momentul cuantic orbital este zero, pentru $l = 1$ este $1 \cdot h/2\pi$, s.a.m.d.

Numărul cuantic secundar se notează prin cifre sau litere: 0(s), 1(p), 2(d), 2(f), 4(g), 5(h) s.a.m.d. Notățiile s, p, d, f pentru numărul cuantic secundar au fost date după denumirile celor patru serii spectrale ale metalelor alcaline: s de la sharp (fina), p de la principal, d de la diffuse, f de la fundamental.

Într-un nivel energetic energia subnivelelor crește în ordinea: s, p, d, f, g, h. Pe măsură ce numărul cuantic principal n , are valori mai mari, are loc o creștere a numărului de subnivele energetice dintr-un nivel energetic, dar care se vor plasa la diferențe energetice din ce în ce mai mici.

2.3.5.2. EFECTUL ZEFMAN SI EFECTUL STARK. MOMENTUL MAGNETIC ORBITAL.

Introducerea numărului cuantic magnetic orbital - m_l .

S-a constatat că la excitarea atomilor în câmp magnetic (efect Zeeman, 1896) și în câmp electric (efect Stark, 1910) liniile din spectru nu mai puteau fi descrise de numărul cuantic principal (n) și secundar (l). Efectul a fost explicat pe seama orientării diferențiate a orbitalelor electronice în câmp magnetic și electric, efect ce determină suprimarea degenerării energetice a acestora și apariția unui număr mai mare de linii spectrale.

Orientarea orbitelor a fost pusă pe seama faptului că electronul, în mișcarea sa pe orbită, dă naștere unui curent circular, generator de câmp magnetic, care interacționează cu câmpul exterior.

Echivalând orbita cu o "foiță" magnetică, momentul magnetic orbital (μ_l) devine (2.36):

$$\mu_l = i S \quad (2.36)$$

Ținând cont că suprafața unei elipse cu excentricitate foarte mică se apropie de aceea a unui cerc (πr^2), iar intensitatea i a curentului este $e \cdot v$, v fiind frecvența de rotație a electronului dată de raportul $v / 2\pi r$, unde v este viteza electronului, se poate scrie relația (2.37):

$$\mu_l = e \cdot (v/2\pi r) \cdot \pi r^2 = (e \cdot v \cdot r) / 2 \quad (2.37)$$

Din expresia momentului cinetic orbital :

$$p_l = mvr = l h/2\pi \text{ se obține } vr = l h/2\pi m \quad (2.38)$$

mărime care, introdusă în expresia momentului magnetic orbital, conduce la relația (2.39) :

$$\mu_l = l \cdot (eh/4\pi m) \quad (2.39)$$

relație care evidentiază faptul ca momentul magnetic orbital este cuantificat, fiind un multiplu "l" al mărimii (2.40) :

$$\mu_0 = eh/4\pi m = 9,272 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (2.40)$$

care este unitatea de moment magnetic atomic, cunoscută sub denumirea de **magneton Bohr-Procopiu**.

Înlocuind valoarea lui l în funcție de valoarea momentului cinetic orbital ($l = 2\pi r p_l / h$), pentru momentul magnetic orbital se obține expresia (2.41) :

$$\mu_l = p_l \cdot e/2m \quad (2.41)$$

care ne arată că momentul magnetic orbital este un vector colinear cu momentul cinetic orbital (p_l) și direct proporțional cu acesta.

Dintre diferitele orientări ale orbitelor (fig. 2.13) sunt admise numai acelea permise de o nouă condiție de cuantificare, corespunzător căreia, proiecția momentului cinetic orbital p_l (colinear și direct proporțional cu momentul magnetic orbital) pe direcția câmpului - (AF) - este un multiplu întreg m_l al lui $h/2\pi$ (2.42):

$$p_l \cos\alpha = m_l h/2\pi \quad (2.42)$$

Ținând cont că $p_l = l h/2\pi$, relația anterioară devine (2.43) :

$$l (h/2\pi) \cos\alpha = m_l h/2\pi \quad (2.43)$$

respectiv, (2.44):

$$m_l = l \cdot \cos\alpha \quad (2.44)$$

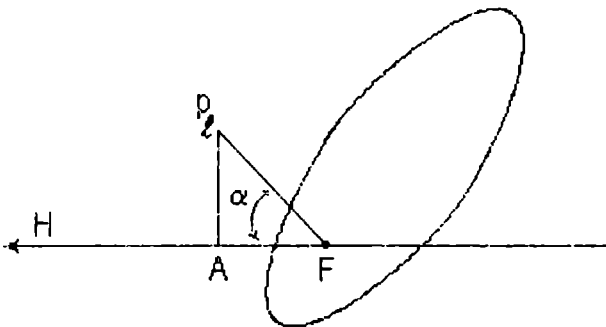


Fig. 2.13

Cum $\cos\alpha$ variază între -1 și $+1$, numărul întreg m_l , denumit **număr cuantic magnetic** poate lua valorile de la $-l \dots 0 \dots l$.

Numărul cuantic magnetic cuantifică orientarea în spațiu a planurilor orbitelor, într-un câmp perturbator, dându-ne numărul de orientări (deci de orbite) posibile pentru un l dat, deci pentru un subnivel, număr care este de $2l + 1$ (" m_l " prezintă multiplicitatea $2l + 1$).

La cele două condiții de cuantificare se introduce, astfel, a treia condiție care ne stabilește orientarea orbitelor față de direcția câmpului perturbator, electric sau magnetic, deci, practic, numărul acestora.

2.3.5.3. MOMENTUL CINETIC SI MAGNETIC DE SPIN.

Introducerea numărului cuantic de spin, s

Folosind spectrografe de mare performanță s-a constatat că numărul liniilor spectrale care apar (în absența câmpului electric sau magnetic) este mai mare decât cel cuantificat de numărul cuantic principal și numărul cuantic secundar. Explicarea structurii hiperfine a liniilor spectrale, cât și a rezultatelor experiențelor efectuate de O. Stern și W. Gerlach (1922) i-a determinat pe fizicienii olandezi G.E. Uhlenbeck și S.A. Goodsmi (1925) să emită ipoteza că, paralel cu mișcarea lor orbitală, electronii execută și o mișcare în jurul axei proprii, denumită mișcare de spin. Mișcarea de spin generează un moment cinetic de spin care este un vector orientat în direcția axei de autorotație, paralel sau antiparalel cu momentul cinetic orbital.

Mișcarea de spin este caracterizată de cea de a patra condiție de cuantificare conform căreia momentul cinetic de spin este un multiplu " s " al lui $h/2\pi$, unde s este numărul cuantic de spin (2.45) :

$$p_s = s \cdot h/2\pi \quad (2.45)$$

Luând în considerare cele $2l + 1$ valori pe care le poate lua momentul cinetic orbital rezultă că momentul cinetic de spin ia $2|s| + 1$ valori. Astfel, în cazul dubletilor, $2|s| + 1 = 2$, de unde se poate deduce că valoarea numărului cuantic de spin $s = \pm 1/2$ (corespunzător celor două sensuri). Cele două valori ale numărului cuantic de spin i-au sugerat lui W. Pauli (1929) ideea că pe o orbită pot exista cel mult doi electroni cu spin opus (cuplați).

Rotația electronului în jurul proprii axe de rotație generează un moment magnetic de spin, μ_s , care, ca și momentul magnetic orbital, este cuantificat de relația (2.46) :

$$\mu_s = g \cdot s \cdot \mu_0 \quad (2.46)$$

în care g este factorul giromagnetic.

Conceptul de spin, ca mișcare de rotație a fost acceptat deoarece s-a dovedit util în explicarea, la acel moment, a unor determinări experimentale. La această imagine, de rotație mecanică, s-a renunțat ulterior, deoarece s-a dovedit simplistă și eronată.

În prezent, spinul este privit ca o proprietate intrinsecă, specifică microparticulelor, fără corespondent în fizica clasică, care poate adopta numai anumite valori (în cazul electronului, două valori opuse: $+1/2$ și $-1/2$).

2.3.5.4. NIVELELE DE ENERGIE PERMISE ÎN ATOMUL DE HIDROGEN ȘI IONII HIDROGENOIZI (în limitele modelului Bohr-Sommerfeld)

Luând în considerare valorile numerelor cuantice :

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, n \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \text{ și} \\ m_l &= -l, \dots, 0, \dots, +l \end{aligned}$$

s-au stabilit nivelele de energie, subnivelele și orbitalele corespunzătoare fiecărui subnivel pentru atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi (Tabelul 2.1)

Orbitele permise pentru fiecare nivel (exemplificate în Tabelul 2.1, până la stratul al patrulea) se definesc prin valorile pe care le ia n și în subnivele prin valorile pe care le ia numărul cuantic secundar (azimutal), l , pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal, n .

În cadrul fiecărui subnivel se dau orbitele permise, stabilite în funcție de valorile numărului cuantic magnetic, m_l . Orbitale permise din cadrul fiecărui nivel și subnivel se indică uzual prin segmente orizontale dispuse unele față de altele la nivele semnificative față de energia relativă a subnivelului. Pentru orbitele aparținând la subnivele diferite se extrapolează simbolurile s, p, d, f ale subnivelului din care fac parte. Astfel, pentru $l = 0$ se folosește simbolul s, pentru $l = 1$ - simbolul p, pentru $l = 2$ - simbolul d, pentru $l = 3$ - simbolul f, s.a.m.d. (g și h). Înaintea simbolului se pune valoarea numărului cuantic principal al nivelului căruia îi corespunde orbita respectivă.

Tabelul 2.1.

Nr.cuantic "n" coresp.	Nr.cuantic "l" coresp.	Nr.cuantic magnetic corespunzător fiecărei orbite din subnivel	Orbitale permise din nivel și subnivel	Număr orbite, n^2
$n = 4$	$l = 3$	$m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	<u>4f</u>	$4^2 = 16$
	$l = 2$	$m = -2, -1, 0, +1, +2$	<u>4d</u>	
	$l = 1$	$m = -1, 0, +1$	<u>4p</u>	
	$l = 0$	$m = 0$	<u>4s</u>	
$n = 3$	$l = 2$	$m = -2, -1, 0, +1, +2$	<u>3d</u>	$3^2 = 9$
	$l = 1$	$m = -1, 0, +1$	<u>3p</u>	
	$l = 0$	$m = 0$	<u>3s</u>	
$n = 2$	$l = 1$	$m = -1, 0, +1$	<u>2p</u>	$2^2 = 4$
	$l = 0$	$m = 0$	<u>2s</u>	
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	<u>1s</u>	$1^2 = 1$

2.4. MODELUL VECTORIAL AL ATOMILOR MULTIELECTRONICI

Extrapolarea stărilor energetice de la atomul de hidrogen s-a făcut cu rezultate bune la atomii de hidrogenoizi (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc), dar nu a fost posibilă și pentru atomii polielectronici.

Existența, în cazul atomilor cu mai mulți electroni, a unor stări energetice diferite de cele din jurul nucleului atomului de hidrogen a fost legată de faptul că în aceste sisteme, afără de forțele câmpului central (proton-electron) apar și interacții de repulsie interelectronice, cât și interacții spin-orbită între momentele magnetice (cinetice) orbitale și cele de spin.

În 1925 fizicienii americani H.N. Russell și F.A. Saunders extind modelul Bohr-Sommerfeld al atomului de hidrogen la atomii polielectronici, în limitele modelului vectorial al atomului. În cadrul acestui model se descriu stările energetice ale electronilor, cu unele aproximări, prin intermediul termenilor spectrali (termenilor energetici) stabiliți prin compunerea vectorială a momentelor magnetice (cinetice) ale tuturor electronilor unui atom, cu obținerea momentului magnetic (cinetic) total al atomului, de valoarea căruia depind proprietățile magnetice și spectrale.

Deoarece momentele magnetice și cinetice rezultante ale electronilor cuplați de pe o orbită, aparținând straturilor interioare complet ocupate cu electroni, sunt nule prin

compensație, s-a avut în vedere doar compunerea momentelor magnetice (cinetice) ale electronilor necuplați din stratul exterior, în general incomplet ocupat cu electroni. Modul în care se compun momentele orbitale și de spin este determinat de raportul în care se află cele două tipuri de interacții: interacția spin-orbită și repulsia electrostatică.

În cazul în care repulsia electron-electron este mai mare comparativ cu interacția spin-orbită se aplică cuplajul Russell-Saunders, denumit și **cuplaj L - S sau cuplaj normal**. Acest cuplaj se aplică elementelor cu număr de ordine până la $Z = 35$.

Pentru cazul în care interacția spin-orbită este mai mare ca repulsia electron-electron se aplică **cuplajul j - j**. Acest cuplaj se aplică elementelor cu număr atomic mai mare de 35.

Între momentele orbitale și de spin și numerele cuantice respective există o directă proporționalitate, ceea ce a permis ca și compunerea vectorială a momentelor să se reducă practic la o însumare a numerelor cuantice orbitale (l_i) și de spin (s_i).

2.4.1. CUPLAJ j - j

În acest cuplaj se compune separat pentru fiecare electron momentul său orbital cu cel de spin, obținându-se momentul total al acestuia, caracterizat de *numărul cuantic intern* $j_i = l_i + s_i$. Prin însumarea numerelor cuantice interne ale tuturor electronilor se stabilește numărul cuantic intern total al atomului - J.

2.4.2. CUPLAJ RUSSELL - SAUNDERS (CUPLAJ L - S, CUPLAJ NORMAL)

În acest cuplaj, care se aplică atomilor cu număr atomic Z mic ($Z < 35$), momentele de spin se compun separat, ca și cele orbitale, iar rezultantele proporționale cu numărul cuantic de spin total $S = \sum s_i$ și numărul cuantic azimutal total $L = \sum l_i$, se însumează, obținându-se numărul cuantic intern total al atomului, J.

Această compunere se reduce, deci, la însumarea numărului cuantic azimutal total, L, cu numărul cuantic de spin total, S. Numărul cuantic intern total, J, rezultat în urma însumării nu poate adopta decât anumite valori discrete de la $L + S$ la $L - S$, respectiv : $L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, L - S$.

În funcție de valorile numărului cuantic azimutal total $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, acesta se notează cu simbolurile Russell - Saunders : S (pentru $L = 0$), P (pentru $L=1$), D (pentru $L = 2$), F (pentru $L = 3$),....., numite **termeni spectrali**.

Orientările momentului cinetic de spin total în raport cu momentul cinetic orbital total ne dau numărul maxim de stări, rezultat al interacției spin-orbită. Acest număr este dat de multiplicitatea de spin egală cu $2S + 1$. Totalitatea stărilor energetice caracterizate de aceleași valori ale lui L și S sunt diferențiate de valorile numărului cuantic intern total, J, care caracterizează un multiplet notat cu $^{2S+1}L_{J_i}$. Fiecare termen al multipletului $^{2S+1}L_{J_i}$, $^{2S+1}L_{J_2}, \dots, ^{2S+1}L_{J_i}$ este denumit component al multipletului.

Prin însumarea numerelor cuantice magnetice orbitale se obține numărul cuantic magnetic orbital total M_L , iar prin însumarea numerelor cuantice magnetice de spin se obține numărul magnetic de spin total M_S . Compunerea momentelor orbitale totale, M_L , cu momentul de spin total, M_S , conduce la un moment total M_J . Aceasta compunere se reduce, practic, la însumarea numărului cuantic azimutal total, L, cu numărul cuantic de spin total, S, obținându-se numărul cuantic intern total.

În tabelul 2.2 se redă modul de calcul al termenilor spectrali (energetici) și ai componentelor multipletelor pentru o configurație np^2 , cu diversele posibilități ipotetice de plasare pentru cei doi electroni.

Termenii spectrali (stabiliti prin cuplaj L-S) pentru doi electroni aflati într-un subnivel p.

$m_l(l)$	$m_s(s)$	Distributia electronilor în subnivelul p					
	+ 1/2	↑	↑	↑	↑	↑	
1	- 1/2	↓					
	+ 1/2		↑				↑
0	- 1/2			↓			↓
	+ 1/2				↑		
-1						↓	
L		1+1=2	1+0=1	1+0=1	1 - 1=0	1 - 1=0	0+0=0
Termen spectral		D	P	P	S	S	S
	S	-1/2+1/2=0	1/2+1/2=1	-1/2+1/2=0	1/2+1/2=1	-1/2+1/2=0	-1/2+1/2=0
2S+1		1	3	1	3	1	1
J		2	2,1,0	1	1	0	0
Componenții multipletului	$^{2S+1}L_J$	1D_2	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$	1P_1	3S_1	1S_0	1S_0

Principiul lui Pauli (conform căruia pe o orbită nu se pot afla decât maximum doi electroni) și principiul lui Hund (al multiplicității maxime de spin la completarea orbitelor de același fel) au permis selectarea, dintre stările energetice stabilite pe baza cuplajului L-S, a acelor stări posibile care se pot justifica pe baza datelor experimentale.

Hund, prin corelarea spectrelor determinate experimental cu termenii energetici stabiliți prin cuplaj normal (L-S), a stabilit regulile pe baza cărora se poate stabili termenul energetic corespunzător stării fundamentale (stării minime de energie) și anume :

- termenul stării fundamentale (pentru un atom neexcitat) corespunde stării care prezintă valoarea maximă pentru multiplicitatea de spin ($2S + 1$);

- când mai mulți termeni au aceleași valori maxime pentru multiplicitatea de spin, termenul fundamental va fi acela care corespunde numărului cuantic azimutal total, L, cu valoarea cea mai mare;

- în cazul în care mai mulți termeni au aceleași valori pentru S (deci aceeași multiplicitate) și L, dintre componenții unui multiplet, starea fundamentală se atribuie componentului care are valoarea minimă pentru numărul cuantic intern total ($J=L - S$) înainte de semiocuparea subnivelului și maximă ($J=L+S$), dacă s-a depășit semiocuparea subnivelului.

În diagrama din fig. 2.14 se prezintă în detaliu ordinea termenilor energetici, stabilită pe baza regulilor lui Hund pentru configurația np^2 . Dintre aceste stări, starea fundamentală, corespunzător regulilor lui Hund, este tripletul 3P_0 .

Se poate conchide faptul că pentru configurația np^2 (specifică elementelor din grupa a IV-a principală) interacțiunile de repulsie interelectronică conduc la 4 termeni spectrali : 3P , 1D , 1P și 1S . Luându-se în considerare și interacțiunea spin-orbită s-a stabilit ca termenului 1S îi corespunde o singură microstare 1S_0 , termenului 1P microstarea 1P_1 , termenului 1D microstarea 1D_2 , iar termenului 3P trei microstări : 3P_2 , 3P_1 și 3P_0 . Dintre toate aceste microstări, conform regulilor lui Hund, termenul fundamental îi corespunde tripletul 3P_0 . Astfel, termenul 3P_0 este termen fundamental pentru carbon, siliciu și germaniu. Diagrama np^2 a carbonului este valabilă și pentru oxigen (cât și pentru elementele din grupa a VI-a, sulf și seleniu), elemente cu configurație np^4 . În acest ultim caz, ordinea energetică a termenilor 3P este inversată

conform regulii lui Hund (termenul fundamental are numărul cuantic total maxim, deci L+S), termenul fundamental fiind 3P_2 , urmat de 3P_1 și 3P_0 .

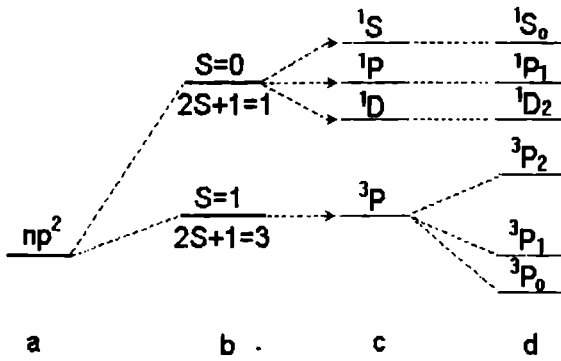


Fig. 2.14. Scindarea configurației np^2 în funcție de diferitele interacțiuni :

- stare în care se neglijează interacțiunile de spin
- stare în care se iau în considerare interacțiunile de spin
- stare în care se iau în considerare respingerile electrostatice
- stare în care se ia în considerare interacțiunea spin-orbită

În cazul configurației ns^1 (cazul metalelor alcaline) care au un singur electron cu $s = 1/2$, $S = 1/2$ iar multiplicitatea de spin $2S + 1 = 2$. Cum $l = 0$, $L = 0$, iar $J = 1/2$. Termenul fundamental pentru acest electron în stare fundamentală va fi un dublet $^2S_{1/2}$.

Pentru cazul în care avem electroni s, antiparaleli, conform principiului lui Pauli (de exemplu Be $2s^1 2s^1$ sau Mg $3s^1 3s^1$), pentru care $l_1=l_2=0$, L are valoarea zero, S are singura valoare $-1/2+1/2=0$, iar J valoarea zero. Multiplicitatea $2S+1$ fiind egală cu unitatea ($2\cdot 0+1$), cei doi electroni aparțin unui termen fundamental 1S_0 .

Pentru cazul a doi electroni unul s și celalalt p (care ar putea exista sau nu, sau la care s-ar ajunge prin trecerea unui electron din subnivelul s în p) avem $l_1=0$ și $l_2=1$, $L=1$, iar S poate fi $-1/2+1/2=0$ sau $1/2+1/2=1$. În acest caz, J are valorile $0+1=1$ sau $1+1=2$, $1+1-1=1$ și $1-1=0$. Termenii corespunzători vor fi de tip P, respectiv 1P_1 , 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , termeni total diferiți de cazul în care cei doi electroni se află cuplați în subnivelul s. Aceste diferențieri au permis să se facă aprecieri asupra configurației electronice.

Pentru o configurație de tip $ns^2 np^3$, ca de exemplu cazul atomului de azot și a celorlalte elemente din grupa a V-a, cu numere de ordine mai mici de 35, starea fundamentală este dată de termenul $^4S_{3/2}$.

Stabilirea acestui termen se face după algoritmi asemănători cu cei discutați. Astfel, pornind de la configurația atomului de azot $1s^2 2s^2 2p^3$, în care cei trei electroni din subnivelul p au același spin (deci aparțin la orbite diferite), se va lua în considerare compunerea celor trei electroni neîmperecheați (ceilalți dând rezultante nule prin compensare).

l	1, 0, -1	
s	$+1/2, +1/2, +1/2$	
$L=\Sigma l$	$1 + 0 - 1 = 0$ (termen S)	
$S=\Sigma s_i$	$+1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$	$J = L + S = 3/2$
$2S+1$	$2\cdot 3/2 + 1 = 4$	

Termen fundamental $^4S_{3/2}$

Diagrama unui atom cu configurație $ns^2 np^5$ este analogă cu cea a configurației $ns^2 np^1$, prezentând șase stări energetice posibile, din care starea fundamentală pentru np^5 este $^2P_{3/2}$, iar pentru np^1 este $^2P_{1/2}$.

Tabelul 2.3 prezintă, pe baza acestor calcule, simbolul stării fundamentale pentru toți atomii elementelor din perioada a doua a sistemului periodic.

Tabelul 2.3.

Simbolul stării fundamentale pentru atomii elementelor perioadei a 2-a

Element	Configurație electronică					$L = \sum l_i$	Simbol termen	$S = \sum s_i$	$2S+1$	J	Simbolul stării fundamentale
	Valori l_i corespunzătoare pentru m_l										
Litiu	$1s^2$	2s ↓ 0				0	S	1/2	2	1/2	$^2S_{1/2}$
Beriliu	$1s^2$	2s ↑ 0				0	S	0	1	0	1S_0
Bor	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓ +1	-	-	1	P	1/2	2	1/2	$^2P_{1/2}$
Carbon	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓ +1	↓ 0	-	1	P	1	3	0	3P_0
Azot	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓ +1	↓ 0	↓ -1	0	S	3/2	4	3/2	$^4S_{3/2}$
Oxigen	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓↑ +1	↓ 0	↓ -1	1	P	1	3	2	3P_2
Fluor	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓↑ +1	↓↑ 0	↓ -1	1	P	1/2	2	3/2	$^2P_{3/2}$
Neon	$1s^2$	2s ↓↑ 0	2p ↓↑ +1	↓↑ 0	↓↑ -1	0	S	0	1	0	1S_0

2.4.3. SPECTRELE ATOMILOR POLIELECTRONICI

Stabilirea termenului stării fundamentale și a celorlalți termeni spectrali posibili a stat la baza interpretării spectrelor atomilor polielectronici.

Analiza spectrelor a arătat că, experimental, numărul de tranziții, deci numărul de linii spectrale este mai mic față de tranzițiile teoretic posibile. De asemenea, s-a constatat că liniile spectrale prezintă intensități diferite.

Aceste constatări au condus la stabilirea unor reguli de selecție, pe baza cărora se pot corela datele experimentale cu cele teoretic admise.

Se consideră, astfel, într-o primă fază, ca tranziții posibile numai acele tranziții pentru care variația $\Delta L = \pm 1$, iar variația numărului cuantic total $\Delta J = 0, \pm 1$.

Intr-o fază ulterioară, pe baza corelării liniilor spectrale cu simetria orbitalelor, mecanica cuantică introduce o nouă regulă de selecție care admite ca tranziții permise numai acele tranziții care au loc între orbitale cu simetrie diferită (orbitalii s și d au același semn al

funcției de undă de o parte și de alta a nucleului, deci sunt centrosimetrice - "gerade" -g, iar orbitalii p și f au semn diferit de o parte și de alta a planurilor nodale externe - "ungerade"- u, deci $g \longrightarrow u$ și $u \longrightarrow g$.

2.5 MODELUL ATOMIC AL HIDROGENULUI IN LIMITELE MECANICII ONDULATORII

Cu trei ani înainte ca fizicienii americani C. Davisson și L. Germer (1927) să obțină experimental difracția fasciculului de electroni (care evidențiază proprietățile ondulatorii), fizicianul Louis de Broglie (1924) a extins dualitatea corpuscul - undă de la foton la electron. Cercetări ulterioare asupra difracției cu fascicule de protoni și neutroni au condus la extinderea caracterului dualist la toate particulele elementare.

Conform lui de Broglie o particulă elementară de masă m și viteza v poate fi descrisă în comportarea sa de o undă asociată cu lungimea de undă λ , dată de relația (2.47) :

$$\lambda = h / mv \quad (2.47)$$

Undele asociate particulelor care posedă masa de repaus au fost numite "unde de Broglie". Relația de Broglie s-a stabilit pe baza echivalenței energiei fotonului din teoria cuantică a lui Planck ($E = hv$) cu cea a energiei fotonului din teoria lui Einstein ($E = mc^2$), respectiv (2.48) :

$$hv = mc^2 \quad (2.48)$$

Tinând cont ca $v = c/\lambda$ relația (2.48) devine (2.49) :

$$h.c/\lambda = mc^2 \quad (2.49)$$

din care se obține (2.50) :

$$\lambda = h / mc \quad (2.50)$$

Înlocuind viteza c , a luminii, cu viteza v , electronului, obținem relația lui de Broglie (2.47).

Mecanica ondulatorie introduce în locul orbitelor permise concepția de "undă staționară" care se propagă pe un contur închis, ceea ce impune ca circumferința acestui contur să fie un multiplu întreg "n" de lungimi de undă λ , deci (2.51) :

$$2\pi r = n\lambda \quad (2.51)$$

Tinând cont de relația (2.47), relația (2.51) devine (2.52) :

$$2\pi r = n \cdot h/mv \quad \text{sau} \quad 2\pi mvr = nh \quad (2.52)$$

Se obține astfel condiția de cuantificare introdusă de N. Bohr ca postulat, și care astfel devine o consecință firească a dualității corpuscul-undă pentru electron.

Acceptarea dualității corpuscul-undă face ca noțiunea de traiectorie bine definită, viteza și poziție bine determinată să-și piardă sensul.

Pentru a obține caracteristicile unde asociate electronului, Erwin Schrodinger (1887-1961), plecând de la analogia dintre fenomenul de vibrație a unei corzi fixate la capete și caracterul ondulatoriu al electronului, propune (1926) o ecuație (2.53) care să descrie starea unui electron, legând prin intermediul funcției de undă $\Psi(x,y,z)$ coordonatele în spațiu cu energia acestuia, în ideea că pentru un electron (în edificiul atomic) caracterul ondulatoriu este dominant față de cel corpuscular.

Această ecuație diferențială de ordinul II (2.53) :

$$\delta^2\Psi/\delta x^2 + \delta^2\Psi/\delta y^2 + \delta^2\Psi/\delta z^2 + 8\pi^2m/h^2(E_t - E_p)\Psi = 0 \quad (2.53)$$

în care E_t este energia totală, E_p - energia potențială, h -constanta lui Planck și δ -simbolul derivației parțiale, este cunoscută sub denumirea de **ecuația lui Schrodinger**.

În ceea ce privește funcția de undă Ψ (psi), trebuie precizat că aceasta nu are o semnificație fizică directă în sensul măsurării într-un experiment.

Louis de Broglie consideră unda asociată ca o undă de probabilitate, $|\Psi|^2 dx dy dz$ sau $|\Psi|^2$ fiind probabilitatea ca particula, la momentul t , să se afle în elementul de volum dv .

Mai complet și mai concret, dar în același sens, Max Born (1882-1970) a propus definirea funcției de undă $\Psi(x,y,z)$, pe care a considerat-o amplitudinea undei în punctul de coordonate x,y,z , prin patratul amplitudinii acesteia, respectiv intensitatea undei, cunoscută în mecanica cuantica sub denumirea de **densitate de probabilitate**. Cum amplitudinea undei poate fi și negativă, și o probabilitate negativă este lipsită de sens fizic, intensitatea undei se redă prin produsul dintre mărimea complexă Ψ și conjugata sa Ψ^* , respectiv prin pătratul valorii absolute ($|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$) acestei mărimi. O valoare mare (maxim valoarea = 1) a lui $|\Psi|^2$ înseamnă o probabilitate de prezență mare a particulei într-un anumit loc, în timp ce o valoare mică (minim valoarea zero) înseamnă o probabilitate de prezență mică. Se poate conchide că **nu electronul ca atare este cel care oscilează, ci probabilitatea de a se găsi într-un anumit loc**.

Din considerente practice, ecuația lui Schrödinger se rezolvă în coordonate sferice, definirea unui punct din spațiu de coordonate x, y și z făcându-se în funcție de raza vectorie r , de unghiul azimutal ϕ și unghiul longitudinal θ (fig. 2.15), cu ajutorul relațiilor (2.54 - 2.57) :

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (2.54)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2.55)$$

$$z = r \cos \theta \quad (2.56)$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad (2.57)$$

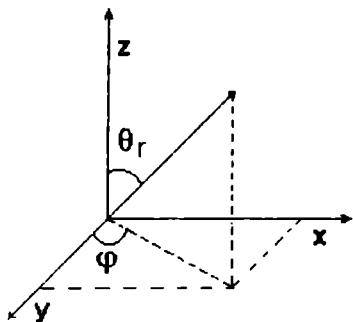


Fig. 2.15.

Înlocuind funcția în coordonate carteziene (x, y, z) cu funcția în coordonate sferice $\Psi(r, \theta, \phi)$, iar energia potențială cu valoarea $e^2/4\pi\epsilon_0 r$, ecuația lui Schrodinger, pentru atomul de hidrogen, devine (2.58) :

$$\begin{aligned} (1/r^2)[\delta(r^2\delta\Psi/\delta r)/\delta r] + (1/r^2 \sin \theta)[\delta(\sin \theta \delta\Psi/\delta \theta)/\delta \theta] + (1/r^2 \sin^2 \theta)(\delta^2\Psi/\delta \phi^2) + \\ + (8\pi^2 m/h^2)[E_i - (e^2/4\pi\epsilon_0 r)]\Psi = 0 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Acestei ecuații "practic mai mult postulată", prin extrapolare, decât dedusă, i s-a confirmat utilitatea și, de ce nu, valabilitatea, pentru atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc).

Ecuația lui Schrödinger poate fi privită astfel ca un postulat fundamental al mecanicii cuantice, justificat de concordanța cu datele experimentale.

Ecuația lui Schrödinger admite soluții numai pentru anumite valori ale energiei totale, corespunzătoare unui spectru discret, discontinuu de valori, numite valori proprii care sunt

funcție de n , l și m_l . În felul acesta, cuantificarea apare de la sinc. Funcțiile de undă Ψ_{nlm_l} corespunzătoare valorilor proprii ale energiei numite funcții proprii au forma generală (2.59) :

$$Y_{nlm_l} = -c e^{-Zr/nr_0} (2Zr/nr_0)^l \cdot L_{n-l}^{2l+1} \cdot (2Zr/nr_0)^k \cdot P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\phi} \quad (2.59)$$

unde: - c , constanta de normare (condiționează probabilitatea maximă ca electronul să se afle în domeniul respectiv) este dată de expresia (2.60) :

$$\{[Z^3(2l+1)(l - |m_l|)(n-l)!]/(nr_0)^3(l + |m_l|) [(n+l)!]^3\}^{1/2} \quad (2.60)$$

unde - r_0 este raza primei orbite Bohr (luată ca unitate de referință)

- r este distanța dintre nucleu și electron

- k - indice de însumare ce ia valori întregi de la 0 la $n - l - 1$

- L_{n-l}^{2l+1} (denumit "polinomul lui Leguerre") este dat de expresia (2.61) :

$$\sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^k k! [(n+l)!]^2 / [(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!] \quad (2.61)$$

iar produsul $P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$, numit "polinomul Legendre asociat" este dat de expresia (2.62) :

$$[(1-\cos^2\theta)^{|m_l|/2} / 2^l l!] \cdot [(d^{1+|m_l|} / d \cos\theta^{1+|m_l|}) / (\cos^2\theta - 1)^l] \quad (2.62)$$

Funcțiile de undă Ψ_{nlm_l} care depind de ϕ sunt funcții complexe (conținând pe i).

Expresiile complexe ale funcțiilor de undă se înlocuiesc cu expresii reale, luând în considerare combinațiile lineare (2.63) și (2.64) :

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (2.63)$$

$$\text{și } e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi \quad (2.64)$$

Funcțiile de undă Ψ_{nlm_l} obținute pentru atomii hidrogenoizi și, respectiv, pentru atomul de hidrogen (când $Z = 1$) au luat în considerare particularizarea relațiilor (2.59 - 2.64) pentru diferitele valori ale numerelor cuantice n , l și m_l . Aceste funcții sunt redată până la $n = 3$ în tabelul 2.4.

"Principiul incertitudinii" al lui Heisenberg (1901- 1976) arată că este imposibil să se cunoască în același timp și cu aceeași precizie poziția și impulsul electronului. În acest sens au fost adoptate prevederi de probabilitate (prin analogie cu lumina, unde intensitatea radiației luminoase se măsoară prin pătratul amplitudinii), prevederi în limitele cărora funcțiile de undă proprii trebuie să satisfacă două condiții:

- condiția de normare, care stabilește ca probabilitatea de a găsi electronul în elementul de volum dV să fie maximă, deci să satisfacă relația de certitudine.

Dacă funcția de normare este complexă (respectiv pe lângă partea reală conține și o parte imaginară), condiția de normare se definește prin integrarea produsului dintre funcția Ψ și conjugata sa Ψ^* (2.65):

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \Psi^* dV = 1 \quad (2.65)$$

respectiv (2.66):

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1 \quad (2.66)$$

- condiția de ortogonalitate, corespunzător căreia electronul nu se poate afla simultan în două stări energetice diferite corespunzătoare lui Ψ_i și Ψ_j , respectiv probabilitatea este nulă (2.67):

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i \Psi_j dV = 0 \quad (2.67)$$

Funcțiile de undă proprii ale orbitalilor atomici (hidrogenoizi)

Numere cuantice	Orbitali	Funcții de unda proprii. Ψ_{nlm}
$n \ l \ m$		
1 0 0	1s	$\Psi_{100} = (1/\pi^{1/2})(Z/r_0)^{3/2}e^{-Zr/r_0}$
2 0 0	2s	$\Psi_{200} = [1/4(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{3/2}(2-Zr/r_0)e^{-Zr/2r_0}$
2 1 1	2p _x	$\Psi_{211} = [1/4(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}e^{-Zr/2r_0} r \sin\theta \cos\phi$
2 1 0	2p _z	$\Psi_{210} = [1/4(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}e^{-Zr/2r_0} r \cos\theta$
2 1 -1	2p _y	$\Psi_{21-1} = [1/4(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}e^{-Zr/2r_0} r \sin\theta \sin\phi$
3 0 0	3s	$\Psi_{300} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{3/2}[27 - (18Zr/r_0) + (2Z^2r^2/r_0^2)]e^{-Zr/3r_0}$
3 1 1	3p _x	$\Psi_{311} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}(6-Zr/r_0)e^{-Zr/3r_0} r \sin\theta \cos\phi$
3 1 0	3p _z	$\Psi_{310} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}(6-Zr/r_0)e^{-Zr/3r_0} r \cos\theta$
3 1 -1	3p _y	$\Psi_{31-1} = [2/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{5/2}(6-Zr/r_0)e^{-Zr/3r_0} r \sin\theta \sin\phi$
3 2 2	3d _{x²-y²}	$\Psi_{322} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3r_0} \sin^2\theta \cos 2\phi$
3 2 1	3d _{xz}	$\Psi_{321} = [2/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3r_0} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$
3 2 0	3d _{z²} = 3d _{z²-x²} + 3d _{z²-y²}	$\Psi_{320} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3r_0} (3\cos^2\theta - 1)$
3 2 -1	3d _{yz}	$\Psi_{32-1} = [2/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3r_0} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
3 2 -2	3d _{xy}	$\Psi_{32-2} = [1/81(2\pi)^{1/2}](Z/r_0)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3r_0} \sin^2\theta \sin^2\phi$

Un model atomic, în limitele concepției ondulatorii, a putut fi stabilit pe baza interpretării soluțiilor ecuației lui Schrodinger, care leagă energia electronului de coordonatele acestuia.

2.5.1. ORBITALI ATOMICI

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger a arătat faptul că atomul de hidrogen nu se poate afla decât în anumite stări energetice, fiecare stare fiind descrisă de o funcție Ψ_{nlm} . Pentru fiecare valoare a lui n se obțin n^2 funcții Ψ_{nlm} , date pentru $n = 1, 2$ și 3 în tabelul 2.4.

Fiecare din cele n^2 soluții ale ecuației lui Schrödinger corespunde câte unei stări energetice a atomului de hidrogen, de unde și denumirea de funcții de undă proprii Ψ_{nlm} , definind fiecare câte o stare posibilă a electronului în atom.

Din tabelul 2.1 și tabelul 2.4 se evidențiază un paralelism între numărul soluțiilor admise de ecuația lui Schrodinger corespunzător diferitelor nivele energetice și numărul orbitelor acceptate ca permise în modelul Bohr - Sommerfeld în fiecare nivel energetic, mai riguros echivalentă numărului lor.

Considerente practice au determinat ca pentru funcțiile de undă orbitale corespunzătoare diferitelor nivele energetice să se extrapoleze simbolurile din modelul Bohr - Sommerfeld, corespunzătoare nivelelor, subnivelelor și orbitelor.

În acest sens pentru funcția de undă orbitală Ψ_{100} s-a introdus simbolul de orbital 1s, pentru Ψ_{200} orbital 2s, Ψ_{210} orbital $2p_z$, Ψ_{211} orbital $2p_x$, Ψ_{21-1} orbital $2p_y$, Ψ_{300} orbital 3s s.a.m.d. (tabelul 2.4), funcțiile de undă respective definind de fapt starea electronului în aceste regiuni din jurul nucleului.

Analizând funcțiile de undă proprii din tabelul 2.4, reiese că funcțiile de undă pentru $l = 0$, respectiv orbitalii 1s, 2s, 3s etc., corespunzatori funcțiilor de undă Ψ_{100} , Ψ_{200} , Ψ_{300} au o simetrie sferică în jurul nucleului. Ψ_{100} are o valoare maximă pentru $r = r_0$, și se anulează pentru r infinit. Orbitalii 2s, 3s s.a.m.d. conțin în expresia funcției de undă diferențe de termeni. Ca urmare, funcțiile de undă se anulează pentru anumite valori finite ale lui r . De exemplu, pentru orbitalul 2s (în cazul hidrogenului), funcția de undă devine nulă, dacă:

$$2 - Zr/r_0 = 0$$

adică atunci când: $r = 2r_0$ ($Z = 1$)

deci la distanța radială $r = 2r_0$. Apare deci o suprafață sferică în care funcția de undă se anulează, numită suprafață nodală internă.

De asemenea, s-a constatat că, dacă în cazul funcției Ψ_{100} (1s) aceasta este pozitivă, în cazul funcției Ψ_{200} (2s), pentru $r < 2r_0$ funcția este pozitivă, iar pentru $r > 2r_0$, funcția este negativă. Această schimbare de semn a funcției de undă în dreptul suprafeței nodale semnifică o schimbare a "fazei" electronului. Menținerea aceluiași semn pentru funcția de undă (+ sau -) indică concordanță de fază în domeniul respectiv.

Dacă în cazul funcției de undă Ψ_{200} (2s) avem o singură suprafață nodală internă și radială (sfera nodală), în cazul funcțiilor de undă orbitale corespunzătoare valorilor lui $n \geq 3$, numărul suprafețelor nodale crește. Numărul lor (N) este dat de relația (2.68):

$$N = n - l - 1 \quad (2.68)$$

Astfel, pentru funcția de undă orbitala Ψ_{300} (3s) diferența de termeni:

$$27 - 18Zr/r_0 + 2Z^2r^2/r_0$$

conduce (pentru atomul de hidrogen, $Z = 1$) la anularea funcției de undă pentru $r_1 = 1,6r_0$ și $r_2 = 7,4r_0$, corespunzător celor două sfere nodale interne ($N = 3 - 0 - 1 = 2$).

Funcția de undă prezintă două schimbări de semn față de cele două sfere nodale interne, s.a.m.d.

Funcțiile de undă corespunzătoare orbitalilor p și d se anulează pentru anumite valori ale unghiurilor θ și φ justificând apariția suprafețelor nodale exterioare, determinante pentru forma acestor orbitali. De asemenea, funcțiile de undă corespunzătoare orbitalilor p, se anulează pentru $r = 0$.

Astfel funcția de undă Ψ_{211} se anulează pentru $r = 0$ și pentru $\theta = 0$ și π , deci pentru $\sin \theta = 0$ (respectiv de-a lungul axei Oz) și pentru $\varphi = \pi/2$, când $\cos \varphi = 0$ (adică de-a lungul axei Oy). Apare astfel un plan nodal extern, yOz, cu anularea funcției în dreptul nucleului. Orbitalul respectiv capătă o simetrie bilobală de-a lungul axei Ox, de unde denumirea de orbital $2p_x$.

Funcția de undă Ψ_{21-1} se anulează, în mod asemănător, pentru $r=0$ și pentru $\sin \theta = 0$ și $\sin \varphi = 0$, deci de-a lungul axelor Oz și Ox, adică în dreptul planului xOz, care este planul nodal extern al orbitalului bilobal $2p_y$.

Pentru funcția de unda Ψ_{210} , când $\theta = \pi/2$, $\cos \theta = 0$, funcția anulându-se în planul xOy, care este planul nodal extern pentru orbitalul bilobal $2p_z$.

Funcțiile de undă Ψ_{310} și $\Psi_{31\pm 1}$ redau orbitalii bilobali 3p. Aceștia prezintă afară de planul nodal extern și o suprafață nodală internă ($N = 3-1-1 = 1$).

Funcțiile de undă $\Psi_{32\pm 1}$ și $\Psi_{32\pm 2}$ redau 4 din cei 5 orbitali d cu câte două planuri nodale externe perpendiculare unul pe altul, de unde forma tetralobală a acestora. Funcția de undă Ψ_{320} redă pe cel de-al 5-lea orbital d, rezultat prin contopirea orbitalilor $3d_{z^2-x^2}$ și $3d_{z^2-y^2}$, cu o suprafață nodală conică.

Orbitalul 4s corespunzător funcției de undă Ψ_{400} cu aceeași simetrie sferică ca și ceilalți orbitali s, prezintă 3 suprafețe nodale interne ($N = 4-0-1 = 3$).

Orbitalii bilobali 4p corespunzătorii funcțiilor de undă Ψ_{410} și $\Psi_{41\pm 1}$, prezintă pe lângă planul nodal extern două suprafețe nodale interne ($N = 4-1-1 = 2$). Orbitalii 4d corespunzătorii funcțiilor de undă Ψ_{420} , $\Psi_{42\pm 1}$ și $\Psi_{42\pm 2}$ cu câte două planuri nodale externe perpendiculare au și câte o suprafață nodală internă ($N = 4-2-1 = 1$).

Orbitalii 4f, în număr de 7, corespunzătorii funcțiilor de undă Ψ_{430} , $\Psi_{43\pm 1}$, $\Psi_{43\pm 2}$ și $\Psi_{43\pm 3}$ prezintă trei planuri nodale externe.

Pentru numărul cuantic principal $n = 5$ funcțiile de undă descriu în mod asemănător orbitalii s, p, d și f, prezentând câte o suprafață nodală internă în plus față de orbitalii din nivelul corespunzător numărului cuantic $n = 4$. Pentru acest nivel apar și orbitalii corespunzătorii numărului cuantic secundar $l = 4$ și anume 9 orbitali g, care conțin patru planuri nodale externe; pentru $l = 5$ apar orbitali h, iar pentru $l = 6$, orbitali i.

Se evidentiază din cele discutate mai sus că un orbital corespunzător numărului cuantic principal n prezintă $n-1-l$ suprafețe nodale. Acest lucru aduce după sine o răsfirare a acestora, ceea ce influențează predominant proprietățile elementelor respective.

În fig. 2.16 se redau pentru orbitalii 1s, 2s și 3s reprezentările funcțiilor de undă orbitale, a densității de probabilitate $|\Psi|^2$, cât și a diagramelor de contur în raport cu r .

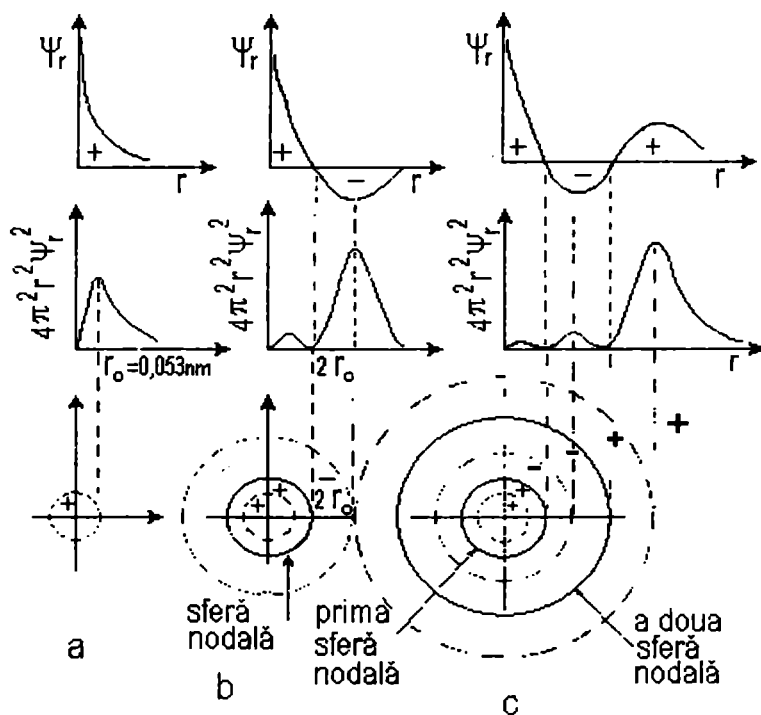


Fig. 2.16. Reprezentarea funcției de undă, densității de probabilitate și a diagramelor de contur pentru orbitalii 1s (a), 2s (b) și 3s (c).

Analizând reprezentările din fig. 2.16 și funcțiile de undă corespunzătoare fiecărui orbital s-a stabilit faptul că orbitalul 1s are o formă sferică, cu același semn (+) pentru funcția de undă, cu maximum de densitate de sarcină la distanța razei Bohr $r = r_0$ de nucleu. Funcția de undă orbitală își menține același semn (+) în tot domeniul. Orbitalul 2s prezintă aceeași formă sferică, dar acesta prezintă o sferă nodală. Semnul funcției de undă se schimbă în dreptul acestei suprafețe nodale, corespunzător la cele două regiuni sferice în care electronul se află în discordanță de fază, de o parte și de alta a sferei nodale, aflată la distanța $r = 2r_0$ de nucleul atomului. De o parte și de altă a sferei nodale, corespunzător la două valori particulare ale lui r , două regiuni marchează maximele de densitate electronică pentru orbitalul 2s. În cazul orbitalului 3s, care prezintă aceeași formă sferică, apar două sfere nodale interne față de care funcția de undă își schimbă semnul de două ori. În cazul acestui orbital apar trei valori particulare ale lui r , corespunzătoare celor trei regiuni cu maxime de densitate electronică pentru acest orbital.

Reprezentările orbitalilor corespunzător funcțiilor de undă Ψ_{400} , Ψ_{500} ș.a.m.d. conduc la rezultate concordante cu cele discutate pentru orbitalii 1s, 2s și 3s, aceștia prezentând câte o sferă nodală suplimentară față de 3s, respectiv față de 4s ș.a.m.d.

Urmărind aceleași variații în cazul funcțiilor de undă Ψ_{210} , $\Psi_{21\pm 1}$, Ψ_{310} și $\Psi_{31\pm 1}$, corespunzătoare lui $l = 1$, se stabilesc formele orbitalilor p, forme bilobale în acord cu caracteristicile funcțiilor de undă respective (tabelul 2.4 și fig. 2.17).

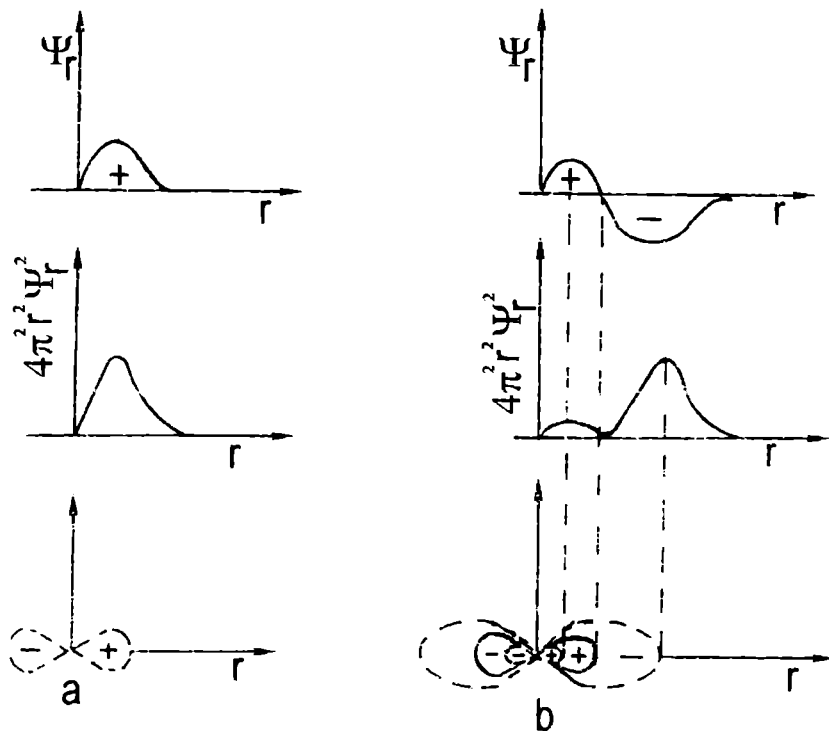


Fig. 2.17. Reprezentarea funcției de undă, densității de probabilitate și a diagramelor de contur pentru orbitalii 2p (a) și 3p (b).

Existența unui plan nodal extern, cu o orientare după anumite axe de referință, individualizează orbitalii 2p în orbitali $2p_x$ (orientați după axa x), orbitali $2p_y$ (orientați după axa y) și orbitali $2p_z$ (orientați după axa z).

Semnul funcției de undă se schimbă în dreptul suprafeței nodale externe, iar pentru orbitalii 3p și în dreptul suprafeței nodale interne (fig. 2.18).

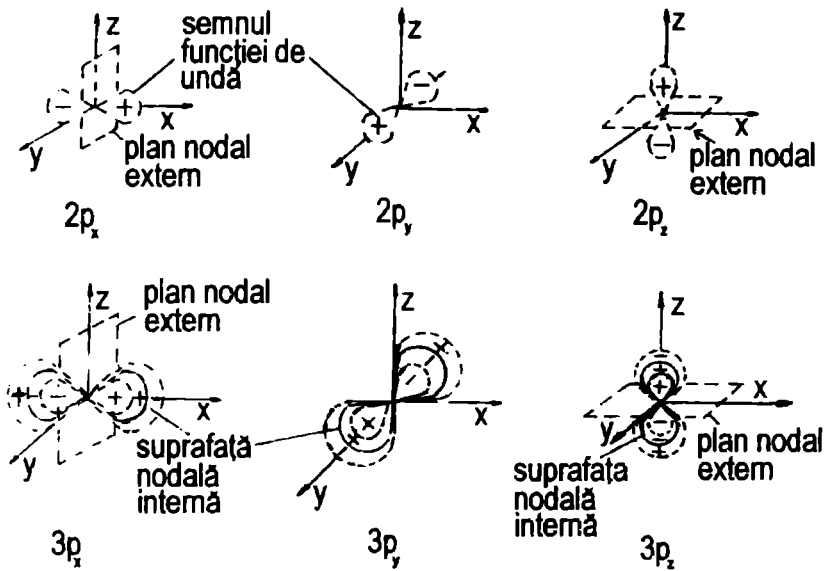


Fig. 2.18. Representarea formei și orientării orbitalilor p.

Orbitalii 4p, 5p ș.a.m.d. au aceeași formă, dar prezintă afară de planul nodal extern un număr de $2(N - 4 - 1 - 1 = 2)$ suprafețe nodale interne, orbitalii 4p, de $3(N - 5 - 1 - 1 = 3)$ suprafețe nodale interne orbitalii 5p ș.a.m.d.

Pentru $l = 2$, funcțiile de undă Ψ_{320} , Ψ_{32+1} și Ψ_{32+2} redau pe cei 5 orbitali d. Acestor orbitali ce conțin două planuri nodale externe li s-au atribuit, pe aceeași cale, formele indicate în fig. 2.19.

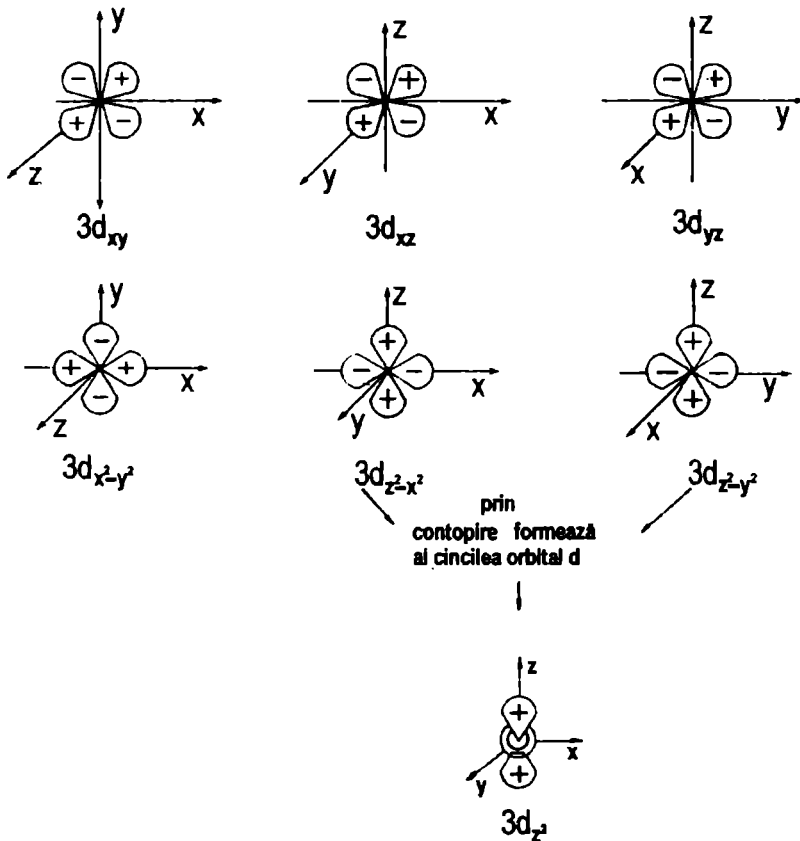


Fig. 2.19. Representarea formei și orientării orbitalilor d.

Orbitalii $d_{z^2-y^2}$ și $d_{z^2-x^2}$ sunt orientați de-a lungul axelor de coordonate, iar orbitalii d_{xz} , d_{yz} și d_{xy} în direcția bisectoarelor interaxiale. Orbitalul d_{z^2} , așa cum se arată și în fig. 2.18, este de fapt o combinație lineară a orbitalului $d_{z^2-y^2}$ și $d_{z^2-x^2}$, care nu au o existență independentă. Orbitalii $d_{z^2-y^2}$ și $d_{z^2-x^2}$, având densitate electronică maximă pe axa z și o funcție de undă pozitivă, cei doi lobi ai orbitalului d_{z^2} își mențin (la combinație) funcția de undă pozitivă. Orbitalul rezultat în urma combinării are un domeniu inelar de densitate electronică (circa 35% din densitatea întregului orbital) în planul xOy, pentru care, din aceleași considerente, semnul funcției de undă este negativ.

Orbitalii 4d, 5d ș.a.m.d. au o formă asemănătoare, dar prezintă afară de cele două planuri nodale externe și suprafețe nodale interne: una ($N = 4-2-1 = 1$) orbitalii 4d, două ($N = 5-2-1 = 2$) orbitalii 5d ș.a.m.d.

Cei 7 orbitalii f descriși de funcțiile de undă Ψ_{430} , Ψ_{431j} , Ψ_{432} și Ψ_{433} apar pentru $l = 3$, deci de la nivelul caracterizat de $n = 4$.

Orbitalul notat cu $4f_{xyz}$ prezintă cei 8 lobi distribuiți spre vârfurile unui cub (fig. 2.20), axele de coordonate trecând prin mijlocul fețelor cubului.

La orbitalii octolobali notați cu $4f_{x(x^2-y^2)}$, $4f_{y(y^2-x^2)}$ și $4f_{z(z^2-y^2)}$, spre deosebire de orbitalul $4f_{xyz}$, sistemul axelor de coordonate trece prin mijlocul a două muchii opuse. Ceilalți 3 orbitali, notați cu $4f_{x^3}$, $4f_{y^3}$ și $4f_{z^3}$ într-o reprezentare simplificată pot fi prezentați, într-o formă bilobală, de-a lungul axei x ($4f_{x^3}$), y ($4f_{y^3}$) sau z ($4f_{z^3}$) cu câte două inele paralele distribuite perpendicular pe axa respectivă (ex. $4f_{x^3}$, fig. 2.21), rezultat al unui proces de contopire.

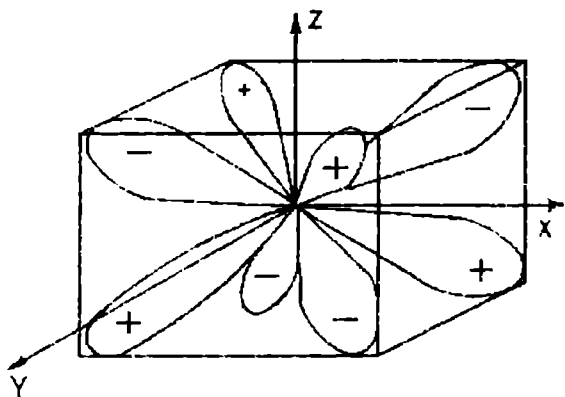


Fig. 2.20. Reprezentarea orbitalului $4f_{xyz}$.

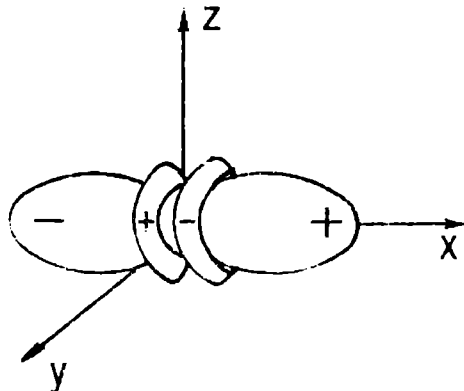


Fig. 2.21. Orbitalul $4f_{x^3}$.

2.6. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR IZOLAȚI, ÎN STARE FUNDAMENTALĂ

În atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi, în stare fundamentală electronul ocupă orbitalul 1s, orbitalul cu energia cea mai scăzută. Atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi pot fi aduși în diferite stări energetice prin tranziția electronului din orbitalul 1s într-un alt orbital aparținând unui nivel energetic superior.

S-a constatat că succesiunea nivelelor energetice pentru atomul de hidrogen (tabelul 2.1), stabilită și dovedită experimental, nu este extrapolabilă pentru atomii polielectronici.

Diferențierea energetică a orbitalilor atomilor polielectronici față de atomul de hidrogen este datorată faptului că în cazul atomilor polielectronici fiecare electron se află concomitent sub influența atracției nucleului și a respingerilor electrostatice ale tuturor celorlalți electroni.

Această interacție suplimentară duce la o anumită modificare a nivelelor energetice, calculate pentru hidrogen doar în limitele interacției proton-electron.

O tratare matematică riguroasă a unui atom polielectronic s-a dovedit a fi dificilă, dacă nu imposibilă. Din acest motiv, ierarhizarea stărilor energetice în atomii polielectronici s-a stabilit în limitele modelului vectorial al atomului sau ale unor metode de aproximare.

Metode de aproximare.

Dintre metodele de aproximare, mai importante sunt: metoda Hartree-Fock și metoda J.C. Slater.

În metoda Hartree-Fock se ia în considerare calculul prin aproximare a funcției de undă, considerând că electronii se află într-un câmp mediu, stabilit pe seama ansamblului tuturor respingerilor dintre electroni și a atracției electrostatice a nucleului.

Cealaltă metodă de aproximare, metoda lui Slater, apreciază existența unui "efect de ecran" din partea câmpului omogen al electronilor aflați între nucleu și electronul considerat. Efectul, care are ca urmare diminuarea atracției electrostatice a nucleului, este evaluat prin constanta de ecranare σ .

Prin "efectul de ecranare", funcțiile de undă orbitale Ψ_{nlm} suferă modificări ale componentei radiale, ceea ce conduce la modificări ale lobilor orbitalilor. Numărul cuantic principal n se înlocuiește cu un număr cuantic principal efectiv n_{ef} , care în loc de valorile întregi 1, 2, 3, 4, 5 ... n ia valorile 1; 2; 3; 3,7; 4; 4,2 iar sarcina nucleară Z se înlocuiește cu o sarcină nucleară efectivă, $Z_{ef} = Z - \sigma$.

Stabilirea sarcinii nucleare efective și a numărului cuantic principal efectiv a permis calcularea energiei de ionizare, a razelor atomice și a justificat ordinea completării orbitalilor atomici cu electroni, în cazul atomilor polielectronici. Valoarea constantei de ecranare σ se calculează pe baza regulilor empirice date de J.C. Slater. În acest sens, Slater împarte electronii în funcție de capacitatea de ecranare, în grupurile: 1s; 2s2p; 3s3p; 3d; 4s4p; 4d; 4f; 5s5p; 5d; 5f ș.a.m.d., și admite că:

- electronii cu număr cuantic principal mai mare decât al electronului considerat nu sunt implicați în efectul de ecranare;
- fiecare electron aflat în aceeași grupă cu electronul considerat contribuie la ecranare cu 0,35 unități;
- electronul aflat în grupul $ns np$ este ecranat cu câte 0,85 unități de fiecare electron dintr-un strat precedent (aparținând la $n-1$) și cu unitatea (1,00) de către toți ceilalți electroni aparținând nivelurilor interioare (cu n de la 1 la $n-2$);
- electronul aflat în grupurile d sau f se ecranează cu unitatea (1,00) de către fiecare electron din grupurile precedente.

Determinările experimentale au confirmat prevederile regulilor lui Slater. Scăderea sarcinii nucleare efective, și deci legarea tot mai slabă a electronului, a permis explicarea modului de completare cu electroni a nivelurilor energetice din atomii polielectronici, dând posibilitatea explicării inversiunilor energetice ale orbitalilor d și s , la completarea cu electroni, cât și a nivelului energetic al acestora după completare.

Repartizarea electronilor pe nivele și subnivele pentru atomii polielectronici are la bază următoarele reguli și principii :

- configurația unui element diferă de a precedentului prin intrarea unui electron suplimentar numit **electron distinctiv**;
- ocuparea orbitalilor cu electroni are loc succesiv, în ordinea creșterii energiei acestora. Creșterea energiei urmează succesiunea sumei $n + l$ (regula lui Kleicicovski). În cazul în care doi sau mai mulți orbitali au aceeași sumă $n + l$, se

completează mai întâi orbitalul cu cel mai mic n . Tabelul 2.5. redă această ordine de completare.

Calculul sarcinii nucleare efective confirmă și justifică succesiunea energetică a orbitalilor prezentată în tabelul 2.5. În tabelul 2.6, sunt prezentate în acest sens, sarcinile nucleare efective asupra electronului distinctiv pentru potasiu și rubidiu (pentru care la ocupare intervine inversiunea energetică dintre orbitalii nd și $(n+1)s$), plasați în orbitalii s sau d . Se constată că sarcinile nucleare asupra electronului distinctiv în orbitalul $4s$ (pentru potasiu) și $5s$ (pentru rubidiu) sunt mai mari (2,2) decât pentru cazul în care electronul distinctiv ar ocupa orbitalii $3d$ și, respectiv, $4d$ (unde sarcina nucleară efectivă este egală cu unitatea) ceea ce explică ocuparea mai întâi a orbitalilor $(n+1)s$.

De la această regulă a lui Kleicicovski se abat două elemente și anume lantanul și actiniul. În cazul lantanului, electronul distinctiv intră într-un orbital $5d$ și nu într-un orbital $4f$. Asemănător, în cazul actiniului, electronul distinctiv se plasează într-un orbital $6d$ și numai după aceea, la elementul următor, începe completarea orbitalului $5f$:

- într-un atom nu pot exista doi electroni care să prezinte aceleași valori pentru toate cele patru numere cuantice (principiul excluziunii lui W. Pauli - 1925). Pe baza acestui principiu s-a stabilit că un orbital nu poate fi ocupat decât de maximum doi electroni, cu spin opus (electroni cuplați) ale căror momente (cinetic și magnetic) se compensează reciproc. Numărul maxim de electroni de pe un strat este $2n^2$, iar de pe un substrat $2(2l+1)$;
- regula lui Hund (regula multiplicității maxime). Orbitalii de același fel, cu energie egală (orbitalii degenerați ai unui subnivel) se ocupă pe rând cu câte un electron cu spin paralel până la semiocupare, după care urmează ocuparea acestor orbitali cu al doilea electron, de spin opus. Acest mod de completare conduce la configurații electronice stabile, fapt evidențiat de energiile de ionizare mult mai mari pentru aceste configurații. În acest sens pledează și stabilitatea mai mare a configurațiilor electronice prin semiocupare sau ocupare completă a orbitalilor unui subnivel. Pe aceste considerente se explică și trecerea în cazul cromului și molibdenului din configurația $(n-1)d^4ns^2 \longrightarrow (n-1)d^5ns^1$, iar a cuprului, argintului și aurului din configurația $(n-1)d^9ns^2$ în $(n-1)d^{10}ns^1$.

La elementele cu număr mare de electroni (deci cu Z mare) sarcina nucleară efectivă pentru electronii exteriori scade, crescând atracția nucleului pentru electronii din nivelele interioare. Ca urmare, acești electroni interiori se apropie de nucleu determinând un fenomen de contracție. Fenomenul este predominant în cazul orbitalilor de tip f , apreciabil în cazul orbitalilor d și slab la orbitalii p . Contracția orbitalilor s rămâne nesemnificativă.

Fenomenul de contracție este rezultatul modificării ecranării acestor orbitali de către orbitalii straturilor interioare, pe măsură ce se completează cu electroni. Are loc o scădere a energiei acestor orbitali. Ca urmare, ajung să aparțină nivelului electronic corespunzător numărului cuantic principal respectiv. Datorită acestui fapt, regula conform căreia energia orbitalilor crește în același sens cu valoarea sumei $(n+1)$ rămâne valabilă numai până la începerea completării cu electroni a orbitalilor d și f . După aceea, datorită fenomenului de contracție, ei devin orbitali interiori corespunzător ordinii creșterii lui n . În acest sens, trebuie să luăm în considerare diferența care există între **ordinea de completare** a nivelelor și subnivelelor și **configurația electronică efectivă a elementelor**.

Succesiunea de completare a orbitalilor atomilor polielectronici

Nivel encr-	Sub nivel	l	$n + l$	n	Succesiunea de completare a orbitalilor atomilor polielectronici	
1	1s	0	1	1	1s -	
2	2s	0	2	2	2s -	
	2p	1	3		2p - -	
3	3s	0	3	3	3s -	
	3p	1	4		3p - -	
	3d	2	5		4s -	
	4s	0	4		3d - - - -	
4	4p	1	5	4	4p - - -	
	4d	2	6		5s -	
	4f	3	7			4d - - - -
	5s	0	5			5p - - -
5	5p	1	6	5		6s -
	5d	2	7			
	5f	3	8			
	5g	4	9			
	6s	0	6		4f - - - - -	
	6p	1	7		5d - - - - -	
6	6d	2	8	6	6p - - -	
	6f	3	9			
	6g	4	10			
	6h	5	11			
	7s	0	7			7s -
	7p	1	8			5f - - - - -
7	7d	2	9	7	6d - - - - -	
	7f	3	10		7p - - -	
	7g	4	11		8s	
	7h	5	12			
	7i	6	13			5g
	8s	0	8			6f
8p	1	9	7d			
8d	2	10	8p			
8	8f	3	11	8		
	8g	4	12			
	8h	5	13			
	8i	6	14			

 l - număr cuantic secundar n - număr cuantic principal

Tabelul 2.6

Parametrii Slater pentru electronul distinctiv al elementelor potasiu și rubidiu.

Simbol element	Sarcina nucleară	Configurația electronică posibilă	Efectul total de ecranare, σ	Sarcina nucl. efect. $E_{\sigma} = Z - \sigma$
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$	$\sigma_{3d} = 18 \cdot 1 = 18$	$19 - 18 = 1$
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$	$\sigma_{4s} = 8,0,85 + 10 = 16,8$	$19 - 16,8 = 2,2$
Rb	37	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1$	$\sigma_{4d} = 36 \cdot 1 = 36$	$37 - 36 = 1$
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^0 5s^1$	$\sigma_{5s} = 8,0,85 + 28 = 34,8$	$37 - 34,8 = 2,2$

Această situație se înțelege dacă luăm în considerare că la formarea învelișului electronic, electronul distinctiv se plasează în conformitate cu regula sumei $n + l$. Noile condiții de atracție și ecranare din atomi determină o rearanjare a succesiunii nivelelor energetice, astfel încât acestea ajung să aparțină nivelelor energetice corespunzătoare ierarhizării normale a numerelor cuantice principale.

Acest fenomen de contracție explică calitativ trecerea în cazul unor elemente ale perioadei a 5-a și a 6-a, a unuiu sau chiar a doi electroni din orbitalul ns în orbitalul (n-1)d (astfel configurația platinei devine $_{46}\text{Xe } 4f^{14}5d^96s^1$, iar cea a paladiului $_{46}\text{Kr } 4d^{10}5s^0$).

Modificarea succesiunii energetice a orbitalilor nd față de cea a orbitalilor (n+1)s, după ocuparea cu electroni a orbitalilor nd, s-a putut, deci, justifica pe seama modificării parametrilor Slater asupra efectului de ecran, respectiv pe seama creșterii Z_{ef} asupra electronilor intrați în orbitalii nd.

Considerăm, în acest sens, spre exemplificare, parametrii Slater stabiliți pentru elementele tranzitionale titan și vanadiu, pentru care se ocupă succesiv, cu câte un electron, orbitalul 3d (tabelul 2.7).

Tabelul 2.7

Simbol element	Sarcina nucleară	Configurația electronică posibilă	Efectul total de ecranare, σ	Sarcina nucl. efect. $E_{\text{ef}} = Z - \sigma$
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	$\sigma_{4s} = 0,35 + 10,0 - 0,85 + 10 = 18,85$ $\sigma_{3d} = 0,35 + 18 = 18,35$	$22 - 18,85 = 3,15$ $22 - 18,35 = 3,65$
V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	$\sigma_{4s} = 0,35 + 11,0 - 0,85 + 10 = 19,70$ $\sigma_{3d} = 2 \cdot 0,35 + 18 = 18,70$	$23 - 19,70 = 3,30$ $23 - 18,70 = 4,30$

Valoarea Z_{ef} mai mare pentru electronul distinctiv intrat în orbitalul 3d față de valoarea corespunzătoare electronului distinctiv din orbitalul 4s (tabelul 2.7) explică revenirea acestuia în nivelul energetic corespunzător lui n.

Aceeași revenire energetică o întâlnim și în cazul orbitalelor 4d - 5s, 5d - 6s și între orbitalii d și f. Considerentele prezentate, confirmate experimental au stat la baza stabilirii configurației electronice a elementelor (tabelul 2.8).

Tabelul 2.8

Configurația electronică a atomilor în starea lor normală

	Z	He 1s	Neon 2s 2p	Argon 3s 3p	Kripton 3d 4s 4p	Xenon 4d 5s 5p	Radon 4f 5d 6s 6p	Eka-radon 5f 6d 7s 7p	Simbolul stării fundamentale
H	1	1							$^2S_{1/2}$
He	2	2							1S_0
Li	3	2	1						$^2S_{1/2}$
Be	4	2	2						1S_0
B	5	2	2 1						$^2P_{1/2}$
C	6	2	2 2						3P_0
N	7	2	2 3						$^4S_{3/2}$
O	8	2	2 4						3P_2
F	9	2	2 5						$^2P_{3/2}$
Ne	10	2	2 6						1S_0
Na	11			1					$^2S_{1/2}$
Mg	12			2					1S_0
Al	13			2 1					$^2P_{1/2}$

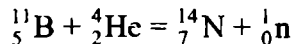
Si	14	[₁₀ Ne]			2 2				³ P ₀				
P	15				2 3				⁴ P _{3/2}				
S	16				2 4				³ P ₂				
Cl	17				2 5				² P _{3/2}				
Ar	18	2	2 6	2 6					¹ S ₀				
K	19	[₁₈ Ar]				1				² S _{1/2}			
Ca	20								2				¹ S ₀
Sc	21								1 2				² D _{3/2}
Ti	22								2 2				³ F ₂
V	23								3 2				⁴ F _{3/2}
Cr	24								5 1				⁷ S ₃
Mn	25								5 2				⁶ S _{5/2}
Fe	26								6 2				⁵ D ₄
Co	27								7 2				⁴ F _{3/2}
Ni	28								8 2				³ F ₄
Cu	29								10 1				² S _{1/2}
Zn	30								10 2				¹ S ₀
Ga	31								10 2 1				³ P _{1/2}
Ge	32								10 2 2				¹ P ₀
As	33								10 2 3				⁴ S _{3/2}
Se	34								10 2 4				³ P ₂
Br	35				10 2 5				² P _{3/2}				
Kr	36	2	2 6	2 6	10 2 6				¹ S ₀				
Rb	37	[₃₆ Kr]				1				² S _{1/2}			
Sr	38								2				¹ S ₀
Y	39								1 2				² D _{3/2}
Zr	40								2 2				³ F ₂
Nb	41								4 1				⁶ D _{1/2}
Mo	42								5 1				⁷ S ₃
Tc	43								5 2				⁶ S _{5/2}
Ru	44								7 1				⁵ F ₅
Rh	45								8 1				⁴ F _{3/2}
Pd	46								10				¹ S ₀
Ag	47								10 1				² S _{1/2}
Cd	48								10 2				¹ S ₀
In	49								10 2 1				³ P _{1/2}
Sn	50								10 2 2				³ P ₀
Sb	51								10 2 3				⁴ S _{3/2}
Te	52								10 2 4				³ P ₂
I	53				10 2 5				² P _{3/2}				
Xe	54	2	2 6	2 6	10 2 6				¹ S ₀				
Cs	55	[₅₄ Xe]						1		³ S _{1/2}			
Ba	56										2		¹ S ₀
La	57										1 2		² D _{3/2}
Ce	58										2 2		³ H ₄
Pr	59										3 2		⁴ L _{6/2}
Nd	60										4 2		³ L ₄
Pm	61										5 2		⁶ H _{5/2}
Sm	62										6 2		⁷ F ₀
Eu	63										7 2		⁸ F _{7/2}
Gd	64										7 2		⁹ D ₇
Tb	65										9 2		⁸ H _{11/2}
Dy	66										10 2		¹ I ₇
Ho	67										11 2		¹ I _{5/2}
Er	68										12 2		³ H ₆
Tm	69										13 2		² F _{7/2}
Yb	70										13 2		¹ S ₀

Lu	71						14 2		${}^2D_{3/2}$
Hf	72						14 2 2		3F_2
Ta	73						14 3 2		${}^4F_{3/2}$
W	74						14 4 2		5D_0
Re	75						14 5 2		${}^6S_{3/2}$
Os	76						14 6 2		5D_4
Ir	77						14 7 2		${}^4F_{9/2}$
Pt	78						14 9 1		3D_3
Au	79						14 10 1		${}^2S_{1/2}$
Hg	80						14 10 2		1S_0
Tl	81						14 10 2 1		${}^2P_{1/2}$
Pb	82						14 10 2 2		3P_0
Bi	83						14 10 2 3		${}^4S_{3/2}$
Po	84				[${}_{54}\text{Xe}$]		14 10 2 4		3P_2
At	85						14 10 2 5		${}^2P_{3/2}$
Rn	86	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 6	14 10 2 6		
Fr	87							1	${}^2S_{1/2}$
Ra	88							2	1S_0
Ac	89							1 2	${}^2D_{3/2}$
Th	90				[${}_{90}\text{Rn}$]			2 2	3F_2
Pa	91							2 1 2	${}^4F_{3/2}$
U	92							3 1 2	5D_0

2.7. NUCLEUL ATOMIC. IZOTOPI. IZOTONI. IZOBARI

Așa cum am văzut, la început s-a considerat că nucleul atomului este format din protoni și un număr de electroni care neutralizează sarcina unui anumit număr de protoni.

În anul 1932, J.Chadwick, în urma bombardării borului cu particule α



descoperă neutronul, descoperire care a avut un important rol în elucidarea constituției nucleului și a principalelor proprietăți ale acestuia.

Evoluția concepțiilor asupra nucleului a condus la concluzia că acesta este format din protoni și neutroni și că cele două particule constituente sunt reciproc transformabile, fiind practic considerate două stări ale aceleiași particule elementare, denumită **nucleon**.

Densitatea enormă a nucleului, de circa $10^{12} - 10^{15} \text{ g/cm}^3$, a condus la ideea existenței între protoni și neutroni a unor forțe nucleare foarte puternice, ce acționează, însă, între aceste particule pe distanțe foarte mici, de circa 10^{-13} cm .

Yukawa a admis (în 1935) că aceste forțe nucleare, fără analogie în fizica clasică, denumite forțe de schimb, determină legarea protonului de neutron prin intermediul unei a treia particule, mezonul π^+ sau π^- (particula elementară cu masa de repaus de 273 ori mai mare ca masa electronului, cu sarcină elementară pozitivă sau negativă).

Schimbarea continuă a mezonului π^+ sau π^- între proton și neutron, la nivelul nucleului, cu interconversia continuă dintre proton și neutron, determină legarea celor două particule constituente, aflate practic într-un nor mezonic în care au loc tranzițiile de sarcină :

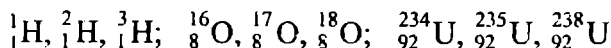


Deoarece nucleonii își modifică caracterul cu o frecvență de 10^{16} s^{-1} , acest proces poate fi privit ca o delocalizare a sarcinilor pozitive pe toți nucleonii, neputându-se face distincția, la acest nivel, între protoni și neutroni.

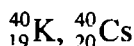
Din aceste considerente rezultă clar că numărul protonilor reprezintă numărul nucleonilor, din orice moment, cu sarcina pozitivă. Acest număr este egal permanent cu numărul electronilor din jurul nucleului și este dat de **numărul atomic, Z**, denumit și "număr de ordine".

Numărul total al protonilor și neutronilor (deci al nucleonilor) ne dă **numărul de masa, A**. În acest sens, numărul neutronilor din nucleu, la orice moment, este dat de diferența dintre A și Z.

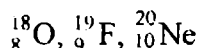
Speciile de atomi ai aceluiași element, deci cu același număr atomic Z dar cu număr de masă A diferit au fost denumite de Soddy **izotopi izos** = același, **topos** = loc, în sistemul periodic. De exemplu :



Speciile de atomi cu număr atomic Z diferit (deci cu număr diferit de protoni) dar cu același număr de masă (deci cu același număr total de nucleoni) au fost denumiți **izobari**. De exemplu :



Speciile de atomi care conțin același număr de neutroni, dar diferă prin numărul atomic Z (deci prin numărul de protoni) au fost numite **izotoni**. De exemplu :



Dintre toate elementele cunoscute numai un număr de 20 se prezintă sub forma unei singure specii, mai ales elementele cu număr atomic Z impar (de exemplu: Na, F, Al, etc.). Toate celelalte elemente constau din amestecuri de izotopi. Numărul cel mai mare de izotopi se întâlnește la elementele cu Z par.

2.7.1. RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Experimental, s-a constatat ca izotopii naturali ai elementelor, cu număr atomic Z mai mare de 83 au proprietatea de a emite spontan radiații. Fenomenul descoperit de H. Becquerel în anul 1896 a primit denumirea de **radioactivitate naturală**.

S-a stabilit că radiația emisă de elementele radioactive naturale, nu este unitară ci este formată din emit trei feluri de radiații: α , β (E. Rutherford, T. Royds, H. Geiger - 1899-1909) și γ (P. Curie, Villard - 1900).

Comportarea în câmp electric a acestor radiații (fig. 2.22), cât și alte determinări au permis să se stabilească faptul că :

- **radiațiile α** sunt particule purtătoare a două sarcini pozitive (atomi de heliu dublu ionizați, He^{2+} , deci nuclee de heliu). Se deplasează cu o viteză de circa $1/20 - 1/25$ din viteza luminii și au energie de cca $9,5 \cdot 10^7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Au capacitate de ionizare.

- **radiațiile β** sunt compuse din electroni în mișcare, cu o viteză ce se apropie de viteza luminii, viteză ce depinde de elementul din care provin. Radiațiile β sunt mai puternic deviate în câmp electric comparativ cu radiațiile α datorită masei lor mult mai mici. Din același motiv au putere ionizantă de cca 100 de ori mai mică decât a razelor α . Radiația β este de origine nucleară, elementul care o emite schimbându-și total proprietățile chimice (ceea ce denotă un fenomen de transmutație).

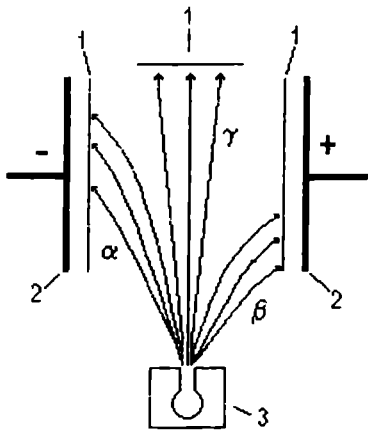


Fig. 2.22 Comportarea în câmp electric a radiațiilor α, β și γ

1 - ecran

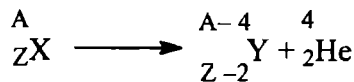
2 - plăci condensator

- **radiațiile γ** sunt radiații electromagnetice (asemănătoare luminii și razelor X) cu o lungime de undă cuprinsă între 10^{-8} și 10^{-11} cm, care depinde de natura elementelor care le produc (E. Rutherford și C. Andrade - 1914). Razele γ însoțesc emisia radiațiilor α și β. În general, emisia de radiații β este însoțită de cea a razelor γ. Razele γ se propagă în câmp electric în linie dreaptă cu viteza luminii, au putere foarte mare de penetratie și ionizează "in direct" gazele. Razele γ cu lungime de undă mică s-au numit **raze γ dure**, din cauza puterii de pătrundere mai mari, iar cele cu lungime de undă mai mare se numesc **raze γ moi**.

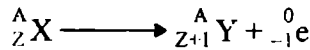
Toate radiațiile produc efecte chimice din cauza energiei lor mari. Astfel ionii trec în radicali liberi, hidrogenul și oxigenul se ionizează, vaporii de apă sunt descompuși, ș.a.m.d.

E. Rutherford și F. Soddy au formulat (1903) ipoteza ca radiațiile α, β și γ provin din dezintegrarea nucleelor elementelor radioactive. În sensul acestei ipoteze s-a evidențiat (prin analize minuțioase) că transformările radioactive respectă următoarele legi (1913 - K. Fajans, F. Soddy și A. Russel):

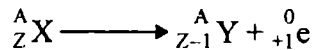
- elementul Y care ia naștere printr-o dezintegrare α este plasat în sistemul periodic cu două grupe înaintea elementului radioactiv X din care provine. Acest element are masa atomică cu patru unități mai mică:



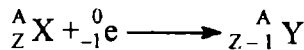
- când elementul radioactiv se transformă prin pierdere de electroni, elementul nou obținut se află în sistemul periodic cu o grupă după acesta și cu aceeași masă atomică cu cea a elementului care se transformă:



- la emisia, în urma transformării radioactive, a pozitronilor elementul nou format va ocupa o poziție cu o grupă înaintea elementului care se transformă și o masă identică cu a acestuia:

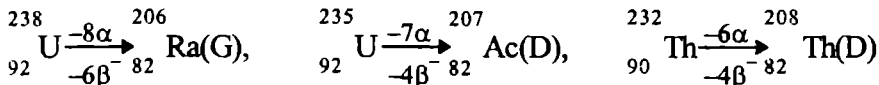


- trecerea unui element radioactiv într-un element plasat în stânga sa în sistemul periodic cu o poziție, dar cu aceeași masă atomică, este frecvent atribuită unei capturi de electroni din primul nivel energetic (startul K) și, arareori, și din următorul nivel energetic (stratul L):

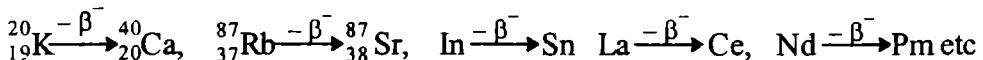


Legile de mai sus sunt cunoscute ca **legile deplasărilor radioactive**.

În funcție de șirul de transformări în care sunt implicate în natură radioelementele, acestea au fost grupate inițial în 3 serii:



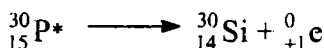
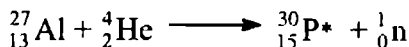
Ulterior s-a descoperit și a 4-a serie, seria neptunului cât și radioactivitatea naturală a unor izotopi ai elementelor ușoare:



2.7.2. RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

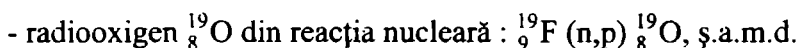
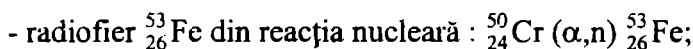
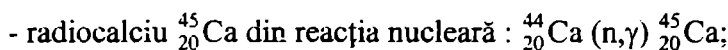
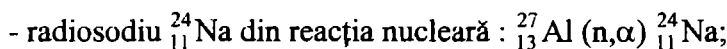
După anul 1930 s-au efectuat o serie de reacții nucleare, spre a pune în evidență neutronul și pozitronul (descoperit în 1932 de C. Anderson).

Soții Pierre Joliot și Irene Curie au constatat că, prin bombardarea aluminiului cu raze α (emise de poloniu), se formează neutroni și pozitroni (particule cu masă neglijabilă și sarcini pozitive, +1) și, totodată fosfor de masă necunoscută. S-au atribuit acestui proces reacțiile :



Fosforul obținut a fost separat și s-a constatat că acesta continua să emită aceleași particule pozitive (care au fost denumite "pozitroni" β^+) și după îndepărtarea sursei de raze α . "Radiofosforul" separat a devenit astfel primul indiciu al "radioactivității artificiale".

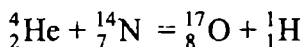
Studii ulterioare au scos în evidență faptul că radioactivitatea artificială apare și la bombardarea nucleelor cu protoni, neutroni, deutoni. S-a obținut astfel :



Această proprietate a nucleelor de a se dezintegra spontan, prin emisia de particule α , β , γ (radioactivitate naturală), sau prin captarea unor particule la bombardarea nucleelor respective (numită radioactivitate artificială) a avut un rol determinant în atribuirea unor modele, nucleelor atomice.

2.7.3. REACȚII NUCLEARE

În urma determinării parcursului razelor α emise spontan de RaC, prin azot, E. Rutherford a constatat (pe un ecran fluorescent) pe lângă scintilațiile corespunzătoare particulelor α și scintilațiile unor particule cu energie mai mică, dar parcurs mai mare. Pe baza unghiurilor formate între traiectoriile apărute (fig. 2.23) și prin deviația în câmpuri magnetice a acestora s-a stabilit că particulele α se incorporează în nucleul azotului ciocnit, care, devenind instabil, expulzează un proton, conform reacției nucleare :



Această reacție nucleară devenea astfel prima dovadă a transmutațiilor nucleare și, deci, a transmutației elementelor.

Ulterior, s-a stabilit că aceste reacții nucleare se pot realiza și cu alte particule, încărcate cu sarcină - ca protonul sau deutonul, cu particule neutre - ca neutronul, sau chiar sub acțiunea fotonilor (radiații γ) și a unor nuclee mai grele ca $({}_{7}^{14}\text{N})^{7+}$, $({}_{6}^{12}\text{C})^{6+}$.

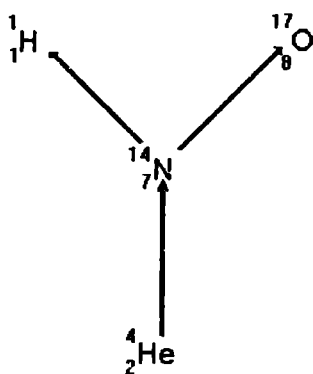


Fig. 2.23. Urmele produse de particulele a în camera Wilson.

Evident că inițierea acestor procese implică o ciocnire neelastică cu nucleul. În urma acestei ciocniri :

- nucleul poate trece într-o stare excitată, din care revine, prin pierderea excesului de energie sub forma unui foton;

- particula incidentă poate pătrunde în nucleu. Energia acesteia se poate transmite unei particule nucleare care, excitată, este expulzată. Are loc, practic, o substituție a acesteia de către particula incidentă. Nucleul care a captat particula incidentă poate reveni în stare normală și prin emisia unui foton (**captură simplă**);

- în unele cazuri, particula incidentă (în special neutronii) provoacă emisia mai multor nucleoni și dezintegrarea nucleului în două nuclee noi cu mase inegale (**fisiunea nucleară**);

- particulele incidente cu energii mari pot expulza direct nucleonii protoni și neutroni) ciocniți (**spalația**);

- unii nuclizi ușori se pot condensa când au energii foarte mari (temperaturi ridicate) cu formarea unor nuclizi mai grei (**fuziunea nucleară**).

2.7.4. PARTICULE ELEMENTARE

Particulele elementare sunt particule cu structura internă necunoscută, care, prin interacțiuni, se transformă una în alta. Au proprietăți generale ca: masă, sarcină, spin, moment magnetic și viață medie, precum și proprietăți particulare ca: paritate, izospin, stranieitate, etc. Masa de repaus (m_0) se exprima în raport cu masa electronului (m_e) în unități atomice de masă, în kg (în SI) și în MeV, adică în energia corespunzătoare masei particulei.

Particulele elementare care se supun statisticii Fermi-Dirac au primit denumirea de **fermioni**, iar cele a căror comportare este descrisă de statistica Bose-Einstein - **bosoni**.

Din grupul fermionilor fac parte :

- particule ușoare (leptoni) : electronul, mionul și neutrinul și
- particule grele (barionii) : protonul, neutronul și hiperonii.

În grupa bosonilor intră particulele cu masa intermediară (mezonii) : pionii și kaonii.

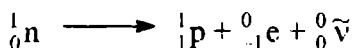
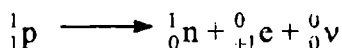
Cu excepția particulelor fără masă de repaus (cu reprezentantul tipic fotonul γ) celelalte particule elementare prezintă și antiparticulele corespunzătoare.

Antiparticulele sunt perechi ale particulelor, în ansambluri particulă-antiparticulă. Antiparticulele au masă, spin și viața medie identice cu ale particulelor corespunzătoare, restul caracteristicilor având aceeași valoare absolută, dar semne opuse. Antiparticulele sunt reprezentate prin același simbol, dar bară deasupra.

Particule ușoare (leptoni)

În grupa acestor particule intră neutrinul, electronul, mionul și antiparticulele lor.

Neutrini (ν) și antineutrini ($\bar{\nu}$) sunt electronici și mionici, au sarcină și masă de repaus nulă. Apar masiv în reacțiile de fisiune nucleară din reacția de trecere a protonilor în neutrini, respectiv a neutronilor în protoni :



Electronul (${}^0_{-1}e$) și **pozitronul** (${}^0_{+1}e$) reprezintă un alt ansamblu particula - antiparticula. Pozitronul există în radiația cosmică, apare în descărcări electrice în gaze și în dezintegrări radioactive. Pozitronul este stabil, dar, la interacția cu un electron, trece în doi fotoni γ . Apare, în pereche cu electronul în fenomenul de "materializare" (P.Dirac) a luminii :

$$h\nu = {}^0_{+1}e + {}^0_{-1}e + E_{cin}$$

Mionul (μ) și **antimionul** ($\tilde{\mu}$) au masa mare ($206,77 m_e$), viață medie de $2,2 \cdot 10^{-6}$ s și se găsesc în radiațiile cosmice. Mionii sunt captați de nuclee, eliberandu-se neutrini.

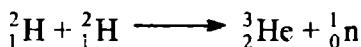
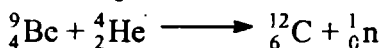
Particule grele (Barioni)

Sunt reprezentate de nucleoni (protoni și neutroni) cu antiparticulele lor și de hiperoni și antihiperoni.

Protonul (${}^1_1p, p$). A fost descoperit în razele canal și obținut de E.Rutherford bombardând nuclee ușoare cu particule α . Această particulă, este identică cu nucleul pozitiv al 1_1H , cu o sarcină egală cu a electronului, dar de semn opus (pozitivă) și o masa de 1836,12 ori mai mare ca a acestuia. Putând fi accelerat la energii mari, este folosit la transmutația elementelor, prin bombardarea nucleelor acestora.

Antiprotonul (${}^1_{-1}p, \tilde{p}$) apare în pereche cu protonul, dar în contact cu acesta dispare, printr-un proces complex, cu formarea unei radiații γ (foton) foarte dure.

Neutronul (${}^1_0n, n$) intră în componența nucleelor (exceptie 1_1H). Rezultă din bombardarea nucleelor ușoare cu particule α sau accelerate, sub forma unui flux de radiații foarte pătrunzătoare, neutre din punct de vedere electric :



J.Chadwick a stabilit masa neutronului la 1,008665 uam (corespunzător unei mase absolute de $1,67470 \cdot 10^{-27}kg$), deci are o masă de repaus egală cu 1838,65 m_e . Deși nu are sarcină posedă moment magnetic.

Neutronii pătrund ușor în nuclee, deoarece nu au sarcină, efectul fiind maxim la neutronii cu energii (viteze) mai mici. Din acest motiv, neutronii rapizi, obținuți în reactoarele nucleare, sunt încetiniți prin trecerea acestora prin straturi de grafit, apa sau parafina. Fluxuri puternice de neutroni apar în fisiunile nucleare.

Antineutronul (\tilde{n}). Posedă un moment magnetic și spin opus neutronului. Se anihilează în contact cu neutronul.

Hiperonii și antihiperonii sunt cele mai grele particule, cu peste 2000 m_e (de la 2182 m_e - λ^0 , la 3278 m_e - Ω^{-1}), cu sarcina zero ($\lambda^0, \Sigma^0, \chi^0$), cât și sarcina pozitivă (Σ^+) și negativă ($\Sigma^{-1}, \chi^{-1}, \Omega^{-1}$).

Particule intermediare (Mezoni)

Sunt reprezentate de mezoni π (pionii) și mezoni k (kaoni). Au masa intermediară între cea a electronului și a protonilor: mezoni π^+, π^- (273,18 m_e) și π^0 (264,2 m_e), kaonii pozitivi (966,6 m_e), iar kaonii neutri (974,2 m_e și, respectiv, 1074 m_e).

Kaonii și hiperonii alcătuiesc **grupul particulelor stranii** deoarece au o comportare curioasă, deosebită de a celorlalte particule.

Rezonanțe. Sunt particule cu viața foarte scurtă (10^{-22} – 10^{-23} s) care iau naștere la interacțiile puternice dintre mezoni și nucleoni.

Substanța și antistubstanța. Substanțele sunt alcătuite din atomi constituiți din protoni neutroni și electroni.

Antistubstanțele ar trebui să fie alcătuite din antiparticulele respective, adică din antiatomi cu nuclee constituite din antiprotoni și antineutroni, în jurul cărora să graviteze pozitroni. Instabilitatea foarte mare a antiparticulelor a făcut imposibil să se realizeze, până în prezent, antistubstanța. Aceasta nu exclude însă posibilitatea existenței acesteia în univers.

2.7.5. MODELE NUCLEARE

Primele modele nucleare au fost date după anul 1931. Nici unul dintre modele nu a reușit însă să explice în întregime rezultatele experimentale, dând, fiecare din ele, (în funcție de ipotezele simplificatoare), o interpretare relativ mulțumitoare numai anumitor proprietăți ale nucleelor.

Modelul picătura asimilează particularitățile structurale ale nucleului cu cele ale unei picături de lichid, în care rolul moleculelor este jucat de nucleoni. Într-o primă aproximare se consideră coeziunea internucleară dependentă de:

- energia datorată forțelor nucleare (forțe de schimb), care asigură existența nucleelor stabile (w_s);

- energia de respingere electrostatică ce se exercită între protonii din nucleu, cu creșterea căreia scade stabilitatea nucleelor (w_r);

- energia asociată "tensiunii superficiale a lichidului nucleelor" (w_σ) datorată nucleonilor de la suprafață care suferă o atracție dirijată spre interiorul nucleului

Pe baza acestui model se explică densitatea constantă a nucleelor, creșterea volumului nucleelor cu numărul de nucleoni, precum și fenomenul de fisiune nucleară. În funcție de predominarea unuia sau altuia din factorii energetici, s-au putut explica o serie de aspecte legate de stabilitatea nucleelor

Modelul α -particula consideră nucleele constituite din formațiuni de particule α , ce oscilează în jurul unor poziții de echilibru, în mod asemănător cu atomii dintr-o moleculă. Se consideră că la distanțe medii apar atracții între particulele α , urmare a schimbului de nucleoni între diferitele grupări α . Modelul a avut un succes limitat.

Modelul gaz-Fermi (sau statistic) consideră nucleonii într-o mișcare independentă, supusă statisticii Fermi, cu un drum liber mijlociu aproximativ egal cu diametrul nucleului. Pe baza funcțiilor de undă ale nucleonilor s-a explicat (în anumite limite) proporționalitatea energiei de legătură cu numărul de masă.

Modelul în paturi consideră nucleonii grupați în nucleu la anumite niveluri energetice, asemănător electronilor în atom. Potențialul în care se mișcă fiecare nucleon ia în considerare interacția medie dintre o particulă și toate celelalte. Complexitatea acestei mișcări, și deci raportarea la ea, rezidă din faptul că, la nivelul dimensiunii nucleului, dimensiunile nucleonilor în raport cu dimensiunea acestuia nu pot fi neglijate.

Ecuția lui Schrodinger, cu ajutorul căreia se obțin funcțiile de undă Ψ , a evidențiat $n+1$ valori proprii ale energiei E a nucleonilor ($n=1, 2, 3, \dots, n$). Pentru fiecare dintre aceste valori s-a stabilit că există $(n+1)(n+2)/2$ valori proprii diferite.

Datele experimentale au arătat că acele nuclee care au un număr de protoni sau neutroni egal cu unul dintre numerele "magice" 2, 8, 20, 28, 50, 82, regăsite teoretic în limitele acestui model, sunt foarte stabile (ca, de exemplu, ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$).

Modelul generalizat (unificat) reprezintă o îmbinare a modelului în picătură cu cel în pături. Modelul consideră că nucleonii care se află în afără unei pături complet ocupate produc deformarea păturilor concentrice de neutroni. Mișcările de deformare sunt legate de mișcarea colectivă a nucleonilor în nucleu.

Structura protonilor și neutronilor

Deși un model unitar asupra nucleului nu a fost dat până în prezent, date experimentale recente au confirmat ipoteza fizicianului Murray Gell-Mann (1964), conform căreia protonii și neutronii, considerați mult timp "particule elementare", sunt formați din particule mai mici, numite quarkuri.

Quarkurile sunt particule care "simt" interacția tare (cea mai puternică forță din cele patru forțe fundamentale, care are raza de acțiune cea mai scurtă dintre toate și care menține quarkurile împreună în proton și neutron, cât și protonii și neutronii împreună în nucleu) și au sarcină electrică (proprietatea unei particule prin care ea poate să respingă alte particule cu aceeași "sarcină" sau să le atragă dacă acestea au sarcină opusă) fracționară ($\pm\delta e$, unde $\delta = 1/2$ sau $2/3$ din sarcina elementară e).

Ciocnirile cu viteze foarte mari ale protonilor cu alți protoni sau cu electroni au evidențiat cel puțin șase "arome" (varietăți) de quarkuri, și anume: "up" (sus), "down" (jos), "top" (vârf), "bottom" (baza), "strange" (straniu), "charmed" (fermecat). Fiecare "aroma" există în trei "culori", roșu, verde și albastru (terminologia folosită de cromodinamica cuantică nu are nici o legătură cu sensul acceptat al acestor cuvinte; quarcii au dimensiuni mai mici decât lungimea de undă a luminii vizibile, și, deci, ei nu au culoare în sensul propriu al cuvântului).

S-a stabilit că protonii sunt formați din două quarkuri "up" (sus) și un quark "down" (jos), iar neutronii din două quarkuri "down" (jos) și unul "up" (sus).

Particulele obținute din celelalte quarkuri au masa mult mai mare și se dezintegrează rapid în protoni și neutroni (fapt care explică cunoștințele mai reduse despre acestea).

Se admite că menținerea quarkurilor împreună în protoni și neutroni este datorată unei alte particule, cu spin 1, numită **gluon**, care interacționează cu quarkurile (sau cu ea însăși). Această interacție se realizează într-o combinație care nu are "culoare" (roșu, verde sau albastru). Astfel, un quark roșu trebuie să se unească cu un quark verde și unul albastru (roșu + verde + albastru \longrightarrow alb) printr-un șir de gluoni. O tripletă de acest fel constituie un proton sau un neutron. Această restricție împiedică existența independentă a unui singur gluon care este "colorat". În schimb, poate să existe un șir (o colecție) de gluoni (gluebal) a căror culori "însumate" să formeze alb.

O altă posibilitate de interacție are la bază formarea unei perechi quark-**antiquark** (roșu + antiroșu, verde + antiverde, albastru + antialbastru). Astfel de combinații formează particulele numite mezoni, care sunt instabile, deoarece un quark și un antiquark se pot anihila reciproc, formând electroni și alte particule.

Capitolul 3

CLASIFICAREA ELEMENTELOR. LEGEA PERIODICITĂȚII VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR ȘI COMPUȘILOR ACESTORA

Dintre încercările de clasificare a elementelor s-a detașat clasificarea făcută de chimistul rus D.I. Mendeleev. Superioritatea clasificării făcute de Mendeleev (folosită și prezent, ca atare sau sub diverse variante) constă în aceea că are la baza una din legile fundamentale ale naturii, legea periodicității proprietăților fundamentale în funcție de masa atomică, lege pe care a evidențiat-o în 1869.

Pe baza acestei legi, care stabilește o legătură între proprietățile elementelor și masa atomică, Mendeleev a dat prima clasificare științifică a elementelor.

Conducându-se de ideea că proprietățile elementelor sunt determinate de masa atomică, spre deosebire de predecesorii săi, Mendeleev a așezat elementele în ordinea crescătoare a maselor atomice în șiruri orizontale (perioade) și în șiruri verticale (grupe), conform cu asemănarea dintre proprietățile lor. Cum la acea dată nu se cunoșteau decât 64 elemente, a lăsat locuri libere în tabelul format, evitând să introducă în același șir vertical (grupă) elemente cu proprietăți diferite.

Mendeleev a considerat că aceste locuri libere corespund pozițiilor elementelor nedescoperite încă, cărora le-a prevăzut, din caracterele generale ale grupei, proprietățile. Elementele prezise au fost notate cu eka-aluminiu (ca și aluminiu), eka-siliciu (ca și siliciu), etc., ceea ce semnifică o corespondență a proprietăților acestor elemente, necunoscute la acea perioadă, cu elementele de referință cunoscute.

Valabilitatea previziunilor lui Mendeleev s-a confirmat odată cu descoperirea galiului (eka-aluminiului) în 1875 de către L. de Boisboudran, a germaniului (eka-siliciului) de către C. Winkler în 1888 și ulterior a altor elemente.

Mendeleev a inversat în două cazuri ordinea elementelor, pentru a le putea plasa în locul pe care îl reclamau proprietățile lor chimice. Considerând că masele atomice ale acestora nu erau riguros determinate, Mendeleev a așezat în aceste două cazuri elemente cu mase atomice mai mari în față celor cu mase atomice mai mici.

La cele două inversiuni făcute inițial de Mendeleev:



s-au mai adăugat ulterior alte două:



Inversiunile efectuate au fost justificate ulterior prin recunoașterea fenomenului de izotopie și respectiv a izotopilor de către Soddy; procentul diferit în izotopul greu determina o astfel de inversiune.

Cercetări ulterioare au condus la ideea că proprietățile elementelor sunt în realitate funcții periodice de un număr mai reprezentativ decât masa atomică, numărul atomic Z , număr care corespunde numărului de sarcini pozitive din nucleu și respectiv de electroni din învelișul atomilor. Numărul atomic Z a primit astfel denumirea și de număr de ordine al elementelor în sistem.

Tabelul 3.1.

Sistemul periodic al elementelor. Forma scurta.

Grupele elementelor																	
Perioada	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		0
	A	B	A	B	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	A
1	₁ H																₂ He
2	₃ Li		₄ Be		₅ B		₆ C		₇ N		₈ O		₉ F				₁₀ Ne
3	₁₁ Na		₁₂ Mg		₁₃ Al		₁₄ Si		₁₅ P		₁₆ S		₁₇ Cl				₁₈ Ar
4	₁₉ K		₂₀ Ca		₂₁ Sc		₂₂ Ti		₂₃ V		₂₄ Cr		₂₅ Mn		₂₆ Fe ₂₇ Co ₂₈ Ni		
		₂₉ Cu		₃₀ Zn		₃₁ Ga		₃₂ Ge		₃₃ As		₃₄ Se		₃₅ Br			₃₆ Kr
5	₃₇ Rb		₃₈ Sr		₃₉ Y		₄₀ Zr		₄₁ Nb		₄₂ Mo		₄₃ Tc		₄₄ Ru ₄₅ Rh ₄₆ Pd		
		₄₇ Ag		₄₈ Cd		₄₉ In		₅₀ Sn		₅₁ Sb		₅₂ Te		₅₃ I			₅₄ Xe
6	₅₅ Cs		₅₆ Ba		₅₇ La*		₇₂ Hf		₇₃ Ta		₇₄ W		₇₅ Re		₇₆ Os ₇₇ Ir ₇₈ Pt		
		₇₉ Au		₈₀ Hg		₈₁ Tl		₈₂ Pb		₈₃ Bi		₈₄ Po		₈₅ At			₈₆ Rn
7	₈₇ Fr		₈₈ Ra		₈₉ Ac**		₁₀₄ Rf(Ku)		₁₀₅ Ha		₁₀₆ Sg		₁₀₇ Ns		₁₀₈ Hs ₁₀₉ Mt		

La*(lantanoide, lantanide) ₅₈Ce₅₉Pr₆₀Nd₆₁Pm₆₂Sm₆₃Eu₆₄Gd₆₅Tb₆₆Dy₆₇Ho₆₈Er₆₉Tm₇₀Yb₇₁Lu

Ac**(actinoide, actinide) ₉₀Th₉₁Pa₉₂U₉₃Np₉₄Pu₉₅Am₉₆Cm₉₇Bk₉₈Cf₉₉Es₁₀₀Fm₁₀₁Md₁₀₂(No)₁₀₃Lw

Clasificarea elementelor, având drept criteriu de clasificare numărul atomic Z , a dus la eliminarea excepțiilor aparente făcute în cazul celor patru inversiuni. Legea periodicității se respectă și față de masa atomică, datorită proporționalității dintre numărul atomic Z și masa atomică.

N. Bohr completează sistemul periodic cu grupa gazelor rare, precum și cu noile elemente descoperite. Acest sistem (cunoscut sub denumirea de formă scurtă a sistemului periodic), care este redat în tabelul 3.1, constă în șapte șiruri orizontale, numite perioade, notate de la 1 la 7, conținând 2, 8, 8, 18, 18 respectiv 32 elemente (perioada a 7-a este incompletă) și nouă coloane verticale, numite grupe, notate cu cifre romane de la I la VIII și respectiv grupa 0 (sau grupa a VIII-a A).

Primele șapte grupe cuprind fiecare câte două subgrupe A (principală) și B (secundară). Grupa a VIII-a B conține nouă elemente dispuse în câte trei triade (grupe de trei elemente) în perioadele 4, 5 și 6. Elementele subgroupelor principale (A) au primit denumirea de elemente reprezentative, iar cele din subgroupele secundare (B) elemente sau metale tranziționale.

Fiecare perioadă a sistemului periodic începe cu un metal alcalin și se termină cu un gaz rar.

Sistemul periodic al elementelor. Forma lunga. (după A.Werner)

Nivelul energetic		Grupe principale												Grupe principale															
Perioada	Strat	metale												nemetale															
1	K	I ^a	II ^a											1	2							III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a	VIII ^a		
														H	He														
2	L	3 Li	4 Be	Grupe secundare										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
3	M	11 Na	12 Mg	III ^b	IV ^b	V ^b	VI ^b	VII ^b	VIII ^b		I ^b	II ^b	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar											
4	N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr										
5	O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe										
6	P	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn										
7	Q	87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt																			

Metale tranzitionale d

* Z = 58 - 71 ** Z = 90 - 103

57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw

Metale tranzitionale f

<https://biblioteca-digitala.ro/> / <https://unibuc.ro>

Sistemul periodic al elementelor

Perioada	GRUPE																													
	IA	IIA	IIIB													IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA(0)		
	I ^a	II ^a	III ^b													IV ^b	V ^b	VI ^b	VII ^b	VIII ^b	I ^b	II ^b	III ^a	IV ^b	V ^b	VI ^b	VII ^b	VIII ^b		
1	1 (H)																										1 (H)	2 He		
2	3 Li	4 Be																						5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg																						13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc													22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 27 28 Fe Co Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y													40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 45 46 Ru Rh Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
7	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 77 78 Os Ir Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
8	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Em	101 Md	102 No	103 Lw	104 Ku	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 109 Hs Mt								
	s		d	f												d						p								

O caracteristică și în același timp o deficiență a acestui sistem este plasarea în aceeași căsuță cu elementul lantan ($Z = 57$) a elementelor cu Z cuprins între 58 și 71, denumite lantanoide, și a elementelor cu Z între 90 și 103, denumite actinoide, în casuta elementului cu $Z = 89$, actiniu. Particularizarea acestor elemente în funcție de Z este grupată aparte de sistem în două șiruri orizontale de câte 14 elemente.

De la această formă a sistemului periodic a derivat forma lungă a acestuia, propusă de Rang și îmbunătățită de Werner (tabel 3.2). Acest model, care elimină una din deficiențele sistemului de clasificare, de a plasa în aceeași grupă (deși în subgrupe diferite) elemente cu proprietăți depărtate, menține încă neajunsul de a nu intercala lantanoidele și actinoidele.

Această formă lungă constă în esență în plasarea separată a grupelor principale și secundare, cu intercalarea între grupa a II-a A (notată II^a) și a III-a A (notată III^a) a subgrupelor secundare în ordinea III B (notată III^b)-VIII B (notată VIII^b), I B (notată I^b), IIB (notată II^b). Grupa zero a gazelor rare este considerată, în acest model, grupa a VIII^a.

O formă a sistemului periodic care să elimine practic toate deficiențele (deși nesemnificative) ale modelului dat de Mendeleev, de care rămâne legat total prin esența acestuia, va trebui să ia în considerare și intercalarea lantanoidelor și actinoidelor. Aceasta intercalare determină introducerea între grupa III^b și IV^b a celor două serii de câte 14 elemente. În perioada a 6-a, între $_{57}\text{La}$ și $_{72}\text{Hf}$ se intercalează astfel cele 14 lantanoide, în perioada a 7-a între $_{89}\text{Ac}$ și $_{104}\text{Rf(Ku)}$ se intercalează cele 14 actinoide (tabelul 3.3). Succesiunea elementelor este în totală concordanță cu succesiunea completării învelișului electronic al atomilor elementelor.

În cele trei variante de clasificare a elementelor sunt poziționate și ultimele elemente descoperite, respectiv: Rutherfordium (Rf, $Z=104$), Hahnium (Ha, $Z=105$), Seaborgium (Sg, $Z=106$), Niels Bohrium (Ns, $Z=107$), Hassium (Hs, $Z=108$) și Meitnerium (Mt, $Z=109$).

3.1. CORELAREA POZIȚIEI ELEMENTELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC CU CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR ACESTORA

Analizând poziția elementelor în sistemul periodic în raport cu configurația electronică a atomilor s-au stabilit următoarele corelări și aprecieri:

- numărul de ordine Z (numărul atomic Z) al unui element este egal cu numărul de electroni din învelișul electronic al atomului;
- numărul perioadei în care se află un element corespunde numărului cuantic principal n , al ultimului nivel energetic în care au intrat electronii elementului;
- elementele unei grupe principale și secundare prezintă pentru nivelul energetic exterior configurații electronice identice (tabelul 3.4 și tabelul 3.5);
- fiecare perioadă începe cu elemente care completează cu electroni orbitalii ns și se termină prin ocuparea cu electroni a orbitalilor p ;
- elementele din grupele principale au în curs de completare un orbital de tip s sau p . Aceste elemente au fost denumite elemente reprezentative;
- elementele din grupele secundare au în curs de completare sau complet ocupați orbitalii de tip d ai penultimului nivel $(n-1)d$ (tabelul 3.5). În acest caz electronul distinctiv intră în penultimul strat. Aceste elemente, cu excepția celor care au orbitalii d complet ocupați, au fost denumite tranziționale de tip d ;

- spre deosebire de tranziționalele de tip d, lantanoidele și actinoidele au electronul distinctiv în antepenultimul strat. Aceste elemente cu configurație generală $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$ au fost denumite și tranziționale de tip f;

- periodicitatea configurațiilor electronice pentru elementele din aceeași grupă (principală și secundară).

Tabelul 3.4.

Configurația electronică a stratului de valență pentru elementele reprezentative

Grupa	I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a	VIII ^a (0)
Configurația			np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6
Electronică	ns^1	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2

Tabelul 3.5.

Configurația electronică a stratului de valență pentru elementele grupelor secundare

Grupa	III ^b	IV ^b	V ^b	VI ^b	VII ^b	VIII ^b		I ^b	II ^b	
Configurația	ns^2	ns^2	ns^2	ns^1	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^1	ns^2
electronică	$(n-1)d^1$	$(n-1)d^2$	$(n-1)d^3$	$(n-1)d^3$	$(n-1)d^5$	$(n-1)d^6$	$(n-1)d^7$	$(n-1)d^8$	$(n-1)d^{10}$	$(n-1)d^{10}$

Din concluziile anterioare se poate aprecia faptul că proprietățile elementelor sunt influențate direct de configurația lor electronică, în special de cea a ultimului strat (cât și a penultimului, la metalele tranziționale), denumit strat de valență.

3.1.1. CLASIFICAREA ELEMENTELOR ÎN FUNCȚIE DE CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ

În funcție de tipul orbitalului în care intră electronul distinctiv, elementele se împart în:

- **elemente de tip s (sau din blocul s)**, pentru care electronul distinctiv intră într-un orbital s. Aceste elemente cu configurație electronică exterioară ns^{1-2} , sunt elementele reprezentative ale grupelor I^a și II^a;

- **elemente de tip p (sau din blocul p)**, elemente care au plasat electronul distinctiv într-un orbital p. Cu o configurație ns^2np^{1-6} , cuprinde elementele reprezentative ale grupelor III^a-VII^a și grupa gazelor rare;

- **elemente de tip d (sau din blocul d)**, elemente la care electronul distinctiv este plasat într-un orbital d al penultimului strat. Cu o configurație $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, cuprinde elementele grupelor secundare III^b - VIII^b și I^b - II^b, numite (cu excepția metalelor din grupa II^b) metale tranziționale.

Aceste elemente sunt grupate practic în patru serii de 10 elemente. Din cele patru serii, seriile 3d, 4d și 5d sunt formate toate din câte 10 elemente, deci sunt complete, seria 6d fiind incompletă.

- **elemente de tip f (sau din blocul f)** sunt elemente la care electronul distinctiv este plasat într-un orbital de tip f al antepenultimului nivel. Din această clasă de elemente, cu configurație generală $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$ fac parte lantanidele (lantanoidele) și actinidele (actinoidele). Aceste elemente se mai numesc tranziționale de tip 4f (lantanoidele) sau 5f (actinoidele).

3.1.2. LIPSURI ALE SISTEMULUI PERIODIC

Evident, nici o clasificare nu poate fi perfectă. Astfel, și sistemul periodic prezintă o serie de deficiențe legate de:

a) plasarea hidrogenului;

Corespunzător sarcinii nucleare ($Z=1$), hidrogenul a fost plasat în grupa I^a. O serie de proprietăți justifică această poziție. Monovalent, în acizi ocupă o poziție asemănătoare cu cea a cationilor metalelor alcaline în săruri. Spectrul său se aseamănă cu cel al metalelor alcaline. Hidrogenul se aseamănă însă și cu elementele grupei a VII^a-a. Astfel, este gaz cu molecule diatomice ca și fluorul și clorul. Formează hidruri ionice care au caracter de sare, în care avem ionul hidrură, H⁻ (asemănător ionului de halogenură X⁻ din halogenuri).

b) plasarea lantanoidelor și actinoidelor în aceeași căsuță cu lantanul și, respectiv, actiniul;

c) plasarea în aceeași grupă, deși în subgrupe diferite, A (principală) și B (secundară), a unor elemente cu proprietăți diferite.

Astfel, cele mai active metale (metalele alcaline) se află în aceeași grupă cu metalele seminobile și nobile cupru, argint, aur.

Acest ultim neajuns a fost rezolvat prin adoptarea formei lungi a sistemului periodic, în care grupele secundare sunt intercalate (sub formă a trei decade de elemente) între grupa a II^a-a și a III^a-a.

Ulterior a fost eliminat și neajunsul plasării lantanoidelor și actinoidelor prin adoptarea unei noi forme care intercalează în sistem și aceste elemente (tabelul 3.3).

Analizând tabelul lui Mendeleev în lumina teoriei electronice a structurii atomului, care ne justifică pe baza configurației electronice pozițiile elementelor în sistemul periodic, toate aceste lipsuri inițiale apar de importanță minoră, nesemnificative.

3.2. PROPRIETĂȚILE ELEMENTELOR. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR.

Analizând sistemul periodic prin prisma proprietăților elementelor se constată că unele proprietăți variază în mod continuu (proprietăți aperiodice), iar altele variază cu o periodicitate bine definită.

Dintre proprietățile elementelor care variază aperiodic se pot menționa: numărul atomic Z (care crește linear cu câte o unitate de la primul la ultimul element) și numărul de masă A (care prezintă o creștere monotonă de la primul la ultimul element), adică proprietățile care sunt determinate de nucleul atomilor respectivi.

Dintre proprietățile elementelor care variază periodic și care sunt determinate de învelișul electronic al atomilor, se detașează prin rigurozitatea variației o serie de proprietăți chimice, cum ar fi caracterul electrochimic și numărul de oxidare, cât și unele proprietăți fizice ale atomilor izolați ca raza atomică, volumul atomic, densitatea, raza ionică, energia sau potențialul de ionizare, afinitatea pentru electroni și spectrele atomice de emisie.

3.2.1. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ALE ELEMENTELOR

3.2.1.1. RAZA ATOMICĂ

Prin raza atomică se definește raza atomului izolat, raza atomului legat fiind denumită rază covalentă (care diferă de raza atomului izolat ca urmare a implicării în legătura covalentă, rază care se va trata la legătura covalentă).

Raza atomului liber este considerată distanța de la nucleu la zona cu distribuție radială maximă a densității electronice. Pentru atomul de hidrogen, raza atomică se calculează, în limitele modelului Bohr, iar pentru ceilalți atomi cu relația (3.1) :

$$r = r_H \cdot n_{ef}^2 / Z_{ef} = 0,053 \cdot n_{ef}^2 / Z_{ef} \quad (n . m) \quad (3.1)$$

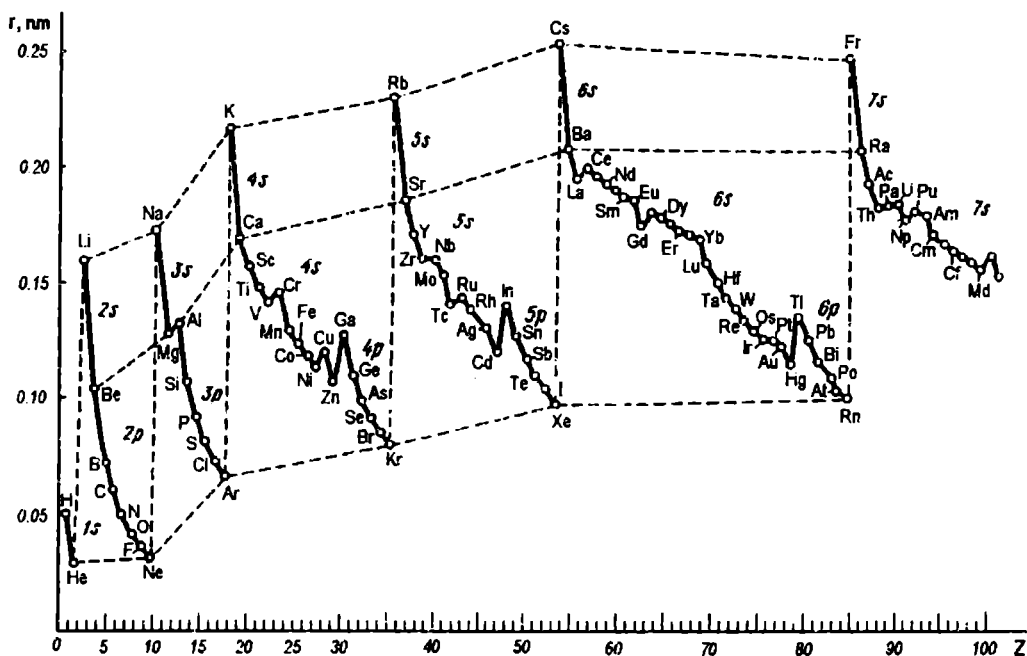


Fig. 3.1. Dependenta razelor atomice de numărul atomic Z.

Fig. 3.1. ne arată că razele atomice scad în perioadă cu creșterea numărului atomic Z, urmare a creșterii sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) și, deci, a contracției orbitalilor. Fenomenul, mai accentuat la elementele reprezentative, se manifestă neuniform, dar cu menținerea unor valori apropiate și, în general, mai mici pentru elementele tranziționale.

În grupele principale razele atomice cresc cu creșterea numărului atomic Z, paralel cu creșterea numărului de nivele electronice, în timp ce în grupele secundare variază neuniform, dar cu valori apropiate pentru ultimele două elemente. Razele apropiate ale ultimelor două elemente și modul neuniform în care variază aceste raze în grupă au fost legate de plasarea electronului distinctiv într-un orbital interior, aparținând la $(n-1)d$, iar pentru ultimul element al grupelor, la $(n-2)f$.

Razele atomice influențează celelalte proprietăți fizice ale elementelor și caracterul electrochimic al elementelor.

3.2.1.2. VOLUMUL ATOMIC.

Volumul atomic definește volumul unui mol de atomi ai unui element și este dat de produsul dintre masa atomică și volumul specific, respectiv dintre masa atomică și densitate.

Volumurile atomice prezintă o variație practic asemănătoare cu cea a razelor atomice și anume scad în perioade și cresc în grupe, cu creșterea numărului atomic Z, pentru elementele reprezentative. Elementele tranziționale au volume atomice mici în comparație cu elementele reprezentative. Variația lor în perioade și grupe este neuniformă.

Volumul atomic influențează densitatea elementelor în stare solidă, alături de tipul rețelei de cristalizare. În fig. 3.2. este redată variația densității elementelor în stare solidă, indicându-se, în punctele de maxim și de minim ale curbei, simbolurile elementelor.

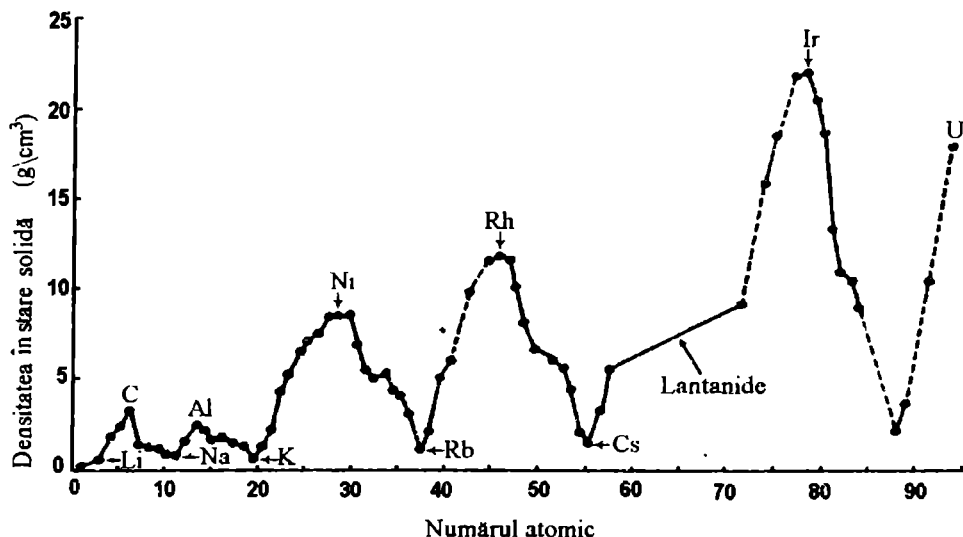


Fig. 3.2. Densitatea elementelor în stare solidă, în $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

3.2.1.3. RAZA IONICĂ

Raza ionilor pozitivi este mai mică decât raza atomică, ca urmare a creșterii sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) ce are ca urmare o contracție a orbitalilor. Raza cationului este cu atât mai mică, cu cât sarcina lui este mai mare; pierderea unui număr mai mare de electroni determină o creștere mai mare a sarcinii nucleare efective. Raza cationilor elementelor reprezentative prezintă o scădere mai accentuată față de raza atomică, comparativ cu cationii metalelor tranziționale.

Raza ionilor negativi este mai mare decât raza atomică ca urmare a creșterii numărului de electroni din invelisul exterior, care determina o scădere a sarcinii nucleare efective (Z_{ef}).

Raza ionilor (pozitivi și negativi) elementelor reprezentative scade în perioade cu creșterea numărului atomic Z , odată cu creșterea sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) și crește în grupă cu creșterea numărului atomic Z .

3.2.1.4. SPECTRELE DE EMISIE ATOMICĂ

Spectrele de emisie au o structură discontinuă. Fiind datorate tranzițiilor electronilor din stratul exterior, elementele unei grupe caracterizându-se prin aceleași configurații electronice vor prezenta spectre asemănătoare.

3.2.1.5. ENERGIA (POTENȚIALUL) DE IONIZARE

Energia care se consumă la expulzarea unuia sau a mai multor electroni se numește energie de ionizare, iar potențialul electric care transferă această energie -- potențial de ionizare.

În funcție de numărul de electroni care sunt expulzați avem :

- potențial de ionizare de ordinul I ($M - 1e \longrightarrow M^+$)

- potențial de ionizare de ordinul II ($M^+ - 1e \longrightarrow M^{2+}$), s.a.m.d.

Potențialele de ionizare de ordin superior sunt mai mari decât cele de ordin inferior, expulzarea electronului făcându-se din cationi (cu sarcină din ce în ce mai mare).

Energia de ionizare se poate stabili din limita seriilor spectrale a spectrelor de emisie ale atomilor sau folosind dispozitive de tipul celui folosit de Franck și Hertz. Energia de ionizare se poate calcula pe baza relației lui Pauling (3.2) :

$$E = 13,6 \cdot Z_{ef}^2 / n_{ef}^2 \quad (3.2)$$

În tabelul 3.6. sunt date valorile energiei primei și celei de-a doua ionizări pentru mai mulți atomi.

Tabelul 3.6.

Prima și cea de-a doua energie de ionizare (în eV)

Z		I ₁	I ₂	Z		I ₁	I ₂	Z		I ₁	I ₂
1	H	13,60		32	Ge	7,88	15,93	63	Eu	5,66	11,40
2	He	24,58	54,40	33	As	9,81	18,63	64	Gd	6,20	
3	Li	5,39	75,62	34	Se	9,75	21,50	65	Tb	6,70	
4	Be	9,32	18,21	35	Br	11,84	21,60	66	Dy	6,80	
5	B	8,30	25,15	36	Kr	14,50	24,56	67	Ho		
6	C	11,26	24,38	37	Rb	4,176	27,50	68	Er		
7	N	14,53	29,59	38	Sr	5,69	11,03	69	Tm		
8	O	13,61	35,11	39	Y	6,38	12,23	70	Yb	6,20	
9	F	17,42	34,98	40	Zr	6,84	13,13	71	Lu	5,00	
10	Ne	21,56	41,07	41	Nb	6,88	14,32	72	Hf	5,50	14,90
11	Na	5,138	47,29	42	Mo	7,10	16,15	73	Ta	7,88	16,20
12	Mg	7,64	15,03	43	Tc	7,28	15,26	74	W	7,98	17,70
13	Al	5,98	18,82	44	Ru	7,36	16,76	75	Re	7,87	16,60
14	Si	8,15	16,34	45	Rh	7,46	18,07	76	Os	8,70	17,00
15	P	10,48	19,72	46	Pd	8,33	19,42	77	Ir	9,00	
16	S	10,36	23,40	47	Ag	7,57	21,48	78	Pt	9,00	18,56
17	Cl	13,01	23,80	48	Cd	8,99	16,90	79	Au	9,22	20,50
18	Ar	15,76	27,62	49	In	5,79	18,86	80	Hg	10,43	18,75
19	K	4,339	31,81	50	Sn	7,34	14,63	81	Tl	6,11	20,42
20	Ca	6,11	11,87	51	Sb	8,64	16,50	82	Pb	7,42	15,03
21	Sc	6,54	12,80	52	Te	9,01	18,60	83	Bi	8,00	16,68
22	Ti	6,82	13,57	53	I	10,45	19,09	84	Po	8,43	
23	V	6,74	14,65	54	Xe	12,13	21,20	85	At		
24	Cr	6,76	16,49	55	Cs	3,893	25,10	86	Rn	10,75	
25	Mn	7,43	15,64	56	Ba	5,21	10,00	87	Fr		
26	Fe	7,87	16,18	57	La	5,61	11,43	88	Ra	5,28	10,14
27	Co	7,86	17,05	58	Ce	6,60	14,80	89	Ac	6,90	12,10
28	Ni	7,63	18,15	59	Pr	5,80		90	Th		
29	Cu	7,72	20,29	60	Nd	6,80		91	Pa		
30	Zn	9,39	17,96	61	Pm			92	U	5	
31	Ga	6,00	20,51	62	Sm	6,00	11,40				

Energia de ionizare este influențată de sarcină nucleară și efectul de ecranare (deci de sarcina nucleară efectivă, Z_{ef}), raza atomică, deci de mărimi periodice. În acest sens este de așteptat ca și această mărime să prezinte periodicitate.

Reprezentarea grafică a energiei de ionizare pentru primul electron, în funcție de sarcina nucleară, deci de numărul atomic Z (fig. 3.3.) a arătat că:

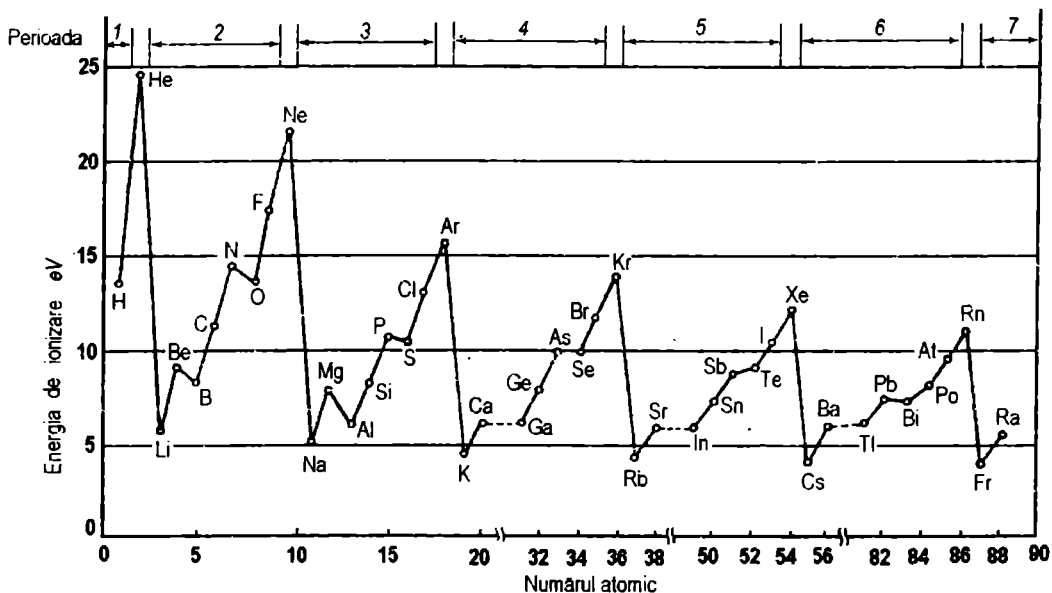


Fig. 3.3. Energiile de ionizare a atomilor în funcție de numărul atomic.

- energiile de ionizare cele mai mici le au metalele alcaline, iar energiile de ionizare cele mai mari, gazele rare;

- în cazul elementelor reprezentative, energia de ionizare crește în perioadă cu creșterea numărului atomic Z , ca urmare a creșterii sarcinii nucleare efective în același sens. Variația nu prezintă însă o liniaritate perfectă, deoarece unele elemente, cu configurații electronice mai stabile, de tip ns^2 și ns^2np^3 (configurație cu orbitalii p semiocupați) au valori mai mari pentru energia de ionizare, comparativ cu elementele învecinate din sistem.

- în grupă, energia de ionizare a elementelor reprezentative scade cu creșterea numărului atomic Z , odată cu creșterea numărului de straturi electronice, deci a razei, și scăderea sarcinii nucleare efective;

- pentru metalele tranziționale, variația energiei de ionizare (care nu a fost reținută în fig. 3.3, datorită imposibilității de extindere grafică), analizată pe baza datelor din tabelul 3.6, nu este semnificativă. Această variație este neuniformă, atât în perioade, cât și în grupe. De remarcat, însă, energiile de ionizare mai mari ale metalelor tranziționale comparativ cu ale metalelor reprezentative, ca urmare a razelor lor atomice mai mici.

3.2.1.6. AFINITATEA PENTRU ELECTRONI

Această mărime definește energia care se degajă sau se absoarbe la formarea ionilor negativi din atomul izolat. Energia degajată provine din cuplarea spinului electronului acceptat.

Procesul se desfășoară cu degajare de energie când prin acceptarea unui electron se trece într-o configurație mai stabilă (de exemplu halogenii trec de la $ns^2np^5 \xrightarrow{+e} ns^2np^6$).

Alipirea electronului la un înveliș electronic mai stabil decât al anionului este de cele mai multe ori un proces endoterm. De asemenea, afinitatea pentru al doilea electron are valori pozitive, corespunzătoare energiei necesare pentru învingerea efectului de respingere electrostatică al electronului primit de atom inițial.

Asemănător putem explica și faptul ca fluorul și oxigenul, cele mai electronegative elemente, nu au afinități electronice mari comparativ cu elementele din grupele respective. În

acest caz, raza mică a acestora și absența orbitalilor d facilitează apariția unor forțe de repulsie, conducând la consumarea unei energii suplimentare, ce determină o scădere a afinității.

Evaluarea afinității electronice (A) se face indirect din date termochimice (cu ajutorul ciclului Haber-Born), spre deosebire de energia de ionizare.

Valorile energiilor de ionizare și a afinității pentru electroni ale atomilor permit să se facă aprecieri asupra caracterului electrochimic al elementelor.

3.2.2. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR CHIMICE

3.2.2.1. CARACTERUL ELECTROCHIMIC

Caracterul electrochimic al elementelor este definit de predominarea tendinței atomilor izolați de a ceda electroni (respectiv de caracterul electropozitiv) sau de predominarea tendinței atomilor izolați de a accepta electroni (respectiv de caracterul electronegativ).

Deoarece elementul care prezintă mai accentuat una din aceste tendințe, o manifestă mai atenuat pe cealaltă, caracterul electrochimic poate fi definit numai de una din aceste tendințe. Curent, se folosește pentru definirea caracterului electrochimic, electronegativitatea elementelor, deci tendința de a accepta electroni.

Pentru elementele reprezentative, electronegativitatea crește în perioade, cu creșterea numărului atomic Z , pe măsură ce sarcina nucleară efectivă (Z_{ef}) crește iar razele scad și scade în grupe cu creșterea numărului atomic Z , pe măsură ce scade sarcina nucleară efectivă (Z_{ef}) și cresc razele atomice. Scăderea caracterului electronegativ în grupă cu creșterea numărului atomic Z are loc paralel cu creșterea caracterului electropozitiv (caracterului metalic). Astfel, grupele principale (IV, V, VI), care încep cu elemente cu caracter net nemetalic, se termină cu elemente cu caracter metalic (electropozitive).

La elementele tranziționale electronegativitatea nu are o variație riguroasă, fiind însă inversă razei atomice.

Toate elementele din grupele secundare, toate lantanoidele și actinoidele sunt elemente electropozitive, elemente cu caracter metalic.

În grupele secundare, caracterul electropozitiv scade cu creșterea numărului atomic Z , de exemplu, în grupa I^b-a, de la cupru la aur, în grupa II^b-a, de la zinc la mercur, ș.a.m.d.

Această variație a caracterului electrochimic face ca nemetalele să se găsească numai în grupele principale, caracterul nemetalic fiind accentuat la elementele aflate în partea dreapta-sus a sistemului periodic, unde sunt grupate elementele cele mai electronegative.

Proprietățile metalice sunt accentuate la elementele din partea stângă a sistemului periodic, predominat la sfârșitul grupelor.

Trecerea de la elementele cu caracter metalic la cele cu caracter nemetalic se face treptat. Există o serie de elemente cu proprietăți ce se plasează între cele metalice și nemetalice, așa-numitele semimetale. Aceste elemente sunt grupate în sistemul periodic pe diagonala B–Si–As–Te–At și în imediata vecinătate a acestor elemente (tabelul 3.2 și tabelul 3.3).

Pauling a introdus (1960) conceptul de electronegativitate relativă χ a atomilor, luând litiul ca unitate. Pentru un element E atribuie acestei mărimi expresia (3.3)

$$\chi = (I_E + A_E) / (I_{Li} + A_{Li}) \quad (3.3)$$

în care I este potențialul de ionizare, iar A este afinitatea pentru electroni.

Valorile electronegativităților relative (tabelul 3.7) suprapun practic poziția elementelor peste poziția lor firească din sistemul periodic. Fluorul are valoarea cea mai mare (4,0), după care urmează oxigenul, clorul, azotul și bromul. Hidrogenul, fosforul și arsenul se plasează în mijlocul scării electronegativitatilor relative, cu o valoare în jur de 2, în timp ce elementele cu caracter metalic au valori mici, de 1,9 până la 0,7, electronegativitatea relativă a celui mai electropozitiv element, cesiul.

3.2.2.2. STAREA (SAU NUMĂRUL) DE OXIDARE

Aprecierile făcute asupra naturii legăturii chimice au condus la extinderea conceptului de valență la cele de electrovalență și covalență, care largesc informația și asupra legăturii chimice. Astfel, electrovalența indică numărul și felul sarcinilor (pozitive sau negative) pe care le capătă ionii (care prin interacție electrostatică formează un compus ionic) în urma transferului electronilor de la atomul electropozitiv la atomul electronegativ, iar covalența numărul electronilor puși în comun de către un atom la formarea unei molecule.

Tabelul 3.7.

Valorile electronegativității relative a elementelor

													H					
													2,1					
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0		
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 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8		
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		
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2		
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	Np-No 1,4-1,3												

Natura legăturilor chimice s-a dovedit a fi însă intermediară între o legătură ionică și o legătură pur covalentă. Practic nu există nici un compus pur ionic (CsF are grad de ionicitate 93%), iar legături covalente pure se întâlnesc numai în cazul moleculelor diatomice homonucleare. Noțiunile de electrovalență și covalență își pierd astfel într-o anumită măsură rigurozitatea informațională. Ca urmare, a fost introdusă o nouă noțiune, starea de oxidare, redată prin numărul de oxidare.

Această mărime stabilește numărul de electroni proprii implicați de un atom într-o interacție cu alți atomi, număr care, asociat cu sarcina pozitivă (+) sau negativă (-), ne indică, funcție de caracterul electrochimic al elementelor, deplasarea electronilor într-o legătură covalentă polară (cu polaritate mai mare sau mai mică) spre atomul mai electronegativ, respectiv sarcina ionilor în cazul legăturilor ionice.

Astfel în fluoruri, ca de exemplu Cs^+F^- , compus predominant ionic (93%), starea de oxidare 1- indică existența ionului F^- . În acidul fluorhidric, H^+F^- , unde legătura are un caracter covalent cu un pronunțat caracter polar, stările de oxidare +1 a hidrogenului și -1 a fluorului indică existența între cei doi atomi a unei legături covalente formate prin punerea în comun a câte un electron de către fiecare atom, cu o deplasare pronunțată a perechii

electronilor de legătură spre atomul de fluor (mai electronegativ). Acest fapt determină o protonizare parțială a atomului de hidrogen (stare de oxidare +1) și o creștere corespunzătoare a densității de electroni pe atomul de fluor cu apariția unei fracțiuni din unitatea de sarcină negativă (starea de oxidare -1).

Asemănător, în cazul oxigenului stare de oxidare 2- în oxizi (ca de exemplu $\text{Na}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{K}_2^+\text{O}^{2-}$), compuși predominant ionici, indică existența ionilor Na^{1+} , K^{1+} și O^{2-} . În apa, $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$, starea de oxidare -2 pentru oxigen indică formarea a două legături covalent polare de către atomul de oxigen, cu deplasarea electronilor de legătură spre atomul de oxigen, mai electronegativ, care devine purtătorul unei fracțiuni din unitatea de sarcină negativă. Tot la oxigen se cunoaște și ionul peroxid O_2^{2-} în peroxizi.

Metalele au toate, în combinațiile lor, numai stări de oxidare pozitive, iar nemetalele pot prezenta atât stări de oxidare negative, cât și pozitive.

În perioadele mici ale sistemului periodic (2,3), numărul maxim de oxidare pozitiv al elementelor crește de la grupa I^a (I A) la grupa VII^a (VII A) de la +1 la +7, fiind dat de numărul grupei. Elementele din aceeași grupă au aceeași stare maximă de oxidare pozitivă. Gazele rare, oxigenul și fluorul nu se încadrează în această regulă.

În perioadele mari (4, 5 și 6), numărul sau starea de oxidare pozitivă crește tot de la +1 la +7, urmează apoi triadele grupei a VIII^b -a (a VIII-a B), unde numai osmiul și ruteniul ating starea de oxidare maximă pozitivă +8 (în OsO_4 și RuO_4), după care numărul de oxidare maxim pozitiv scade la +1, crescând apoi din nou spre +7. Reiese că și în cazul metalelor tranziționale, starea maximă de oxidare pozitivă este dată de numărul grupei din care face parte elementul (cu excepția elementelor grupei a VIII^b-a, unde numai osmiul și ruteniul pot atinge numărul de oxidare +8).

Elementele grupei I^b (I B), cuprul, argintul și aurul, pot funcționa și în trepte de oxidare pozitive superioare grupei din care fac parte. Astfel, argintul dar mai ales cuprul, funcționează și în stare de oxidare +2, iar compușii aurului cei mai stabili aparțin stării de oxidare +3.

Metalele tranziționale (deci elementele grupelor secundare) au proprietatea de a funcționa și în stări de oxidare pozitive inferioare numărului grupei, ce pot varia din unitate în unitate. La elementele reprezentative (din grupele principale), această tendință este cu mult mai mică, iar starea de oxidare pozitivă variază din doi în doi.

În grupele secundare III-VIII, tendința elementelor de a funcționa și în stare de oxidare inferioară numărului grupei din care fac parte scade cu creșterea numărului atomic Z.

În grupele principale, tendința elementelor reprezentative de a funcționa în stare de oxidare inferioară numărului grupei crește cu creșterea numărului atomic Z. Aceeași tendință se remarcă și în grupa a II-a secundară, unde mercurul poate exista și în starea de oxidare +1.

Stările de oxidare pozitive +1, +2, +3 ale metalelor reprezentative sau tranziționale corespund ionilor pozitivi respectivi.

În combinațiile cu elementele mai electropozitive, elementele mai electronegative prezintă un singur număr de oxidare negativ dat 8-n, unde n este numărul grupei din care fac parte. Aceste stări de oxidare negative sunt specifice numai elementelor reprezentative ale grupelor V-VII. Starea de oxidare -4 de la grupa a IV-a (8-4) definește și starea ionului C^{4-} din carburile Al_4C_3 , Be_2C . Starea de oxidare -3 de la grupa a V-a (8-5) definește și starea ionului N^{3-} din azoturi, cea de -2 de la grupa a VI-a (8-6) și starea de ion pentru O^{2-} în oxizi și S^{2-} în sulfuri. Starea de oxidare -1 a halogenilor (8-7) definește și starea de ion halogenură X^- , din halogenurile acestor elemente. Stările de ion C^{4-} , N^{3-} și O^{2-} sunt stabile numai în rețelele cristaline ale compușilor respectivi.

Din cele arătate se evidențiază că spre deosebire de elementele cu caracter metalic, care prezintă numai stări de oxidare pozitive, elementele cu caracter nemetalic prezintă și stări de oxidare negative, unele din acestea descriind starea de anion.

3.2.3. ASEMĂNAREA ÎNTRE ELEMENTELE ÎNVECINATE ÎN SISTEM

S-a constatat că primul element dintr-o grupă principală se aseamănă mai puțin cu celelalte elemente, prezentând proprietăți apropiate de al doilea element din grupa principală următoare. Astfel, litiul se aseamănă cu magneziul, beriliul cu aluminiul, borul cu siliciul, iar oxigenul în unele privințe cu clorul.

De asemenea, al doilea element dintr-o grupă principală se aseamănă în unele cazuri cu primul element din grupa secundară respectivă. Astfel, magneziul se aseamănă cu zincul, aluminiul cu scandiul, siliciul cu titanul, iar fosforul în unele privințe cu vanadiul.

În cazul elementelor din grupele secundare, ultimele două elemente se aseamănă mai mult între ele.

O asemănare între elementele învecinate o regăsim și în forma sub care se prezintă acestea în condiții obișnuite (25°C, 1 atm).

Astfel, în timp ce elementele grupelor secundare se prezintă sub formă de rețele metalice, elementele grupelor principale, la care există o varietate mai pronunțată a proprietăților, se prezintă sub diferite structuri, asemănătoare însă elementelor învecinate în sistem. În funcție de această asemănare, putem grupa elementele în patru clase (tabelul 3.8).

Asemănarea între elementele vecine este evidentă. Unele elemente din clasa II pot apărea și în mai multe forme, corespunzător modificației alotropice sub care se prezintă (excepție Si, Ge, Bi și Tl, care apar într-o singură formă). Astfel, borul prezintă patru modificări alotrope. Unitatea de bază a tuturor acestor stări este însă icosaedru cu 12 atomi. Modul de aranjare al acestor icosaedri, deci modul de legare determină o modificare alotropică sau alta. În rețeaua cristalină a borului se consideră că atomii sunt uniți prin legături dielectronice tricentrice.

Până în anul 1985, erau cunoscute două forme alotropice de cristalizare pentru carbon: grafitul și diamantul. Enigma presupuselor "molecule carbonice" din materia interstelară și din vaporii care rezultau între electrozii de grafit ai arcului electric a fost dezlegată în 1985, când s-a reușit să se producă primele cantități de "molecule carbonice" în laborator. Deși primele cantități de microcristale de C_n obținute erau foarte mici, au fost suficiente pentru a determina numărul atomilor de carbon din moleculă și geometria structurii rezultate.

Dintre toate speciile de carbon separate, deci cu o anumită stabilitate: C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{36} , C_{50} , C_{60} și C_{70} , cele mai studiate și mai stabile sunt speciile C_{70} și C_{60} .

Molecula de C_{60} (cea mai studiată) este practic un cristal icosaedric cu 32 de fețe, din care 12 pentagonale și 20 hexagonale, cvasiregulate, care delimitează un volum sferic. Aceste molecule carbonice au fost denumite fullerene, iar chimia lor, chimia carbomoleculară.

La vremea când s-a obținut prima dovadă spectroscopică a existenței fullerenelor, s-a presupus ca fullerenul C_{60} ar fi o moleculă aromatică extrem de stabilă. Astăzi este privită ca o moleculă, în care delocalizarea electronilor π este mai redusă (urmare a existenței și a ciclurilor de cinci atomi de carbon), ceea ce explică reactivitatea acesteia. Față de unii reactanți se comportă ca o alchenă "colivie", decât ca o "moleculă aromatică".

Investigații recente asupra reacțivității C_{60} au arătat că aceasta are un caracter net electrofil, ceea ce face să reacționeze ușor cu agenții nucleofili și dienofili.

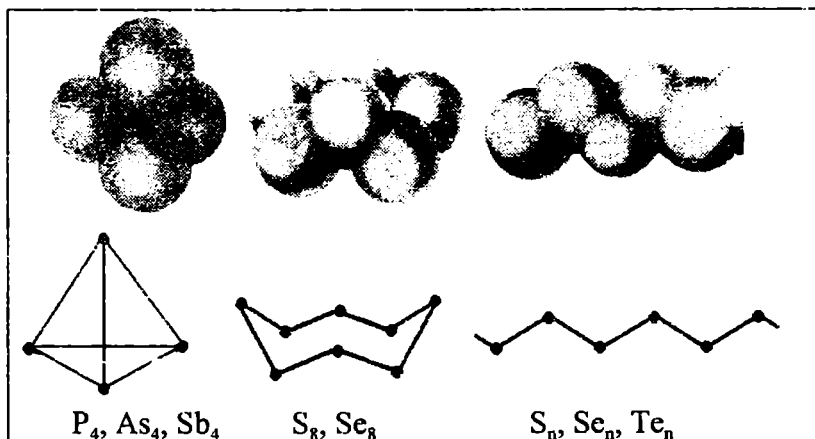
Forme sub care se prezintă elementele reprezentative la 25°C și 1 atm

Clasa	I		II		III			IV
Grupa	I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a	VIII ^a (0)
Perioada					H			
2	Li	Be	B	C	N	O	F	He
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ne
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Xe
7	Fr	Ra						Rn
Stare agregare	solide				solide		gaze cu excepția bromului (lichid) și a iodului (solid)	gaze
Forme sub care se găsesc la 25°C și 1 atm	rețele metalice				În funcție de starea alotropică : - rețele covalente - rețele stratificate - molecule poliatomice		Molecule diatomice (X ₂) (Prin solidificare formează rețele moleculare cu X ₂ în nodurile rețelei)	Stare atomică (Prin solidificare formează rețele moleculare cu atomi în noduri)

Numărul produșilor de reacție ai fullerenei C₆₀ cunoscut este foarte mare, mulți dintre aceștia găsindu-și deja aplicații practice. Există puține informații despre chimia fullerenelor superioare, deși se presupune că limita pentru care se stabilizează această modificare alotropică poate fi cuprinsă între C₃₀ și C₂₄₀.

Dacă celelalte elemente ale grupei a IV-a (Si, Ge și Sn - cenușiu) se stabilizează sub formă de rețele atomice de tip diamant elementele grupei a V-a în modificarea lor metalică (As-metalic, Sb-metalic și Bi) se stabilizează într-o rețea atomică stratificată formată din planuri paralele de atomi. Aceste planuri au o structură hexagonală în care fiecare atom se leagă de trei atomi din același plan (de care se află mai apropiat) și de alți trei atomi (mai depărtați) din stratul adiacent. De altfel, o rețea atomică asemănătoare, deci o rețea atomică stratificată, conduce și la stabilizarea carbonului în modificarea alotropică cunoscută sub denumirea de grafit.

Fosforul, dar și arseniul și stibiul, (elemente din aceeași clasă - II) se stabilizează și sub formă de molecule formate din patru atomi plasați în vârfurile unui tetraedru regulat, iar elementele grupei a VI-a (tot din această clasă - II) se stabilizează sub formă de cicluri mari (S, Se), sau sub formă de structuri macromoleculare infinite (S, Se, Te) :



Din clasa III numai oxigenul prezintă alotropie, existând sub formă de molecule diatomice (O_2) și sub formă de molecule triatomice (O_3 - ozon).

3.2.4. RĂSPÂNDIREA ELEMENTELOR ÎN NATURĂ

Datele stabilite de geochimie (disciplină ale carei baze au fost puse de Goldschmidt și Vernadsky) au permis să se aprecieze că în natură cele mai răspândite elemente sunt acelea care se găsesc în primele perioade ale sistemului periodic, deci cu numere atomice Z mici. Majoritatea elementelor cu numere atomice pare prezintă o abundență mai mare comparativ cu elementele vecine din sistem, ce au numere atomice impare. Elementele cu număr atomic mai mare decât nichelul sunt rare.

Marca majoritate a elementelor se găsesc în natură sub formă de combinații chimice (oxizi sau săruri) mai mult sau mai puțin pure, numite minerale. Un număr restrâns de elemente se găsesc în stare nativă (O_2 , N_2 , C , etc) sau numai în stare nativă (Ne , Ar , etc). Acestea din urmă sunt elemente cu o mare inerție chimică în condiții obișnuite. În natură, practic, elementele se găsesc în starea lor cea mai stabilă.

Unele elemente deși se află în cantitate apreciabilă în natură sunt considerate rare, deoarece, fiind distribuite uniform în scoarța (deci concentrații locale mici) sunt greu de separat (de exemplu: Ti , Be , Ga , Hf , Zr , etc). Alte elemente, deși mai puțin abundente, se găsesc concentrate în anumite locuri (Cu , Hg , Sn) și, deci, sunt mai ușor de separat. Unele elemente ușoare (He , Ne , H_2) părăsesc atmosfera Pământului, ajungând în părțile superioare, greu de exploatat.

Conform studiilor cu unde mecanice, planeta noastră este compusă din următoarele părți :

- miezul, reprezentând circa 32% din masa totală, este alcătuit, cu mare probabilitate din Fe (85%), Ni (7%), restul fiind Si , Co , aflate la o temperatură de circa $6000^\circ C$ și o presiune enormă (după unele aprecieri - 3,5 milioane atmosfere).

- litosfera (mantaua), ce înconjoară miezul Pământului, constituie 67,2 % din masa totală a planetei și e formată, în principal, din oxizi și sulfuri

- scoarța, stratul exterior al litosferei, care reprezintă circa 0,4% din masa totală a planetei, este alcătuită predominant din silicați. Cu o densitate de circa $3-4 \text{ g/cm}^3$, se întinde până la o adâncime de aproximativ 1000 km. La o adâncime de circa 15 km, densitatea scoarței crește însă brusc.

Compoziția scoarței Pământului a fost stabilită de către Clark (1924). Conținutul mediu al fiecărui element în scoarța a primit denumirea de "clark".

Clarkurile (abundența) elementelor - în % de masă - în scoarța Pământului sunt :

Oxigen	49,0	Potasiu	2,4	Fosfor	0,1
Siliciu	26,0	Magneziu	2,35	Mangan	0,1
Aluminiu	7,5	Hidrogen	1,0	Sulf	0,1
Fier	4,7	Titan	0,6	Celelalte	
Calciu	3,4	Carbon	0,35	elemente	0,1
Sodiu	2,6	Clor	0,2		

Importanță prezintă și substanțele simple sau compuse din atmosferă, hidrosferă și biosferă.

Atmosfera nu este separată net de spațiul interplanetar, densitatea ei scăzând progresiv cu înălțimea. Compoziția ei (constantă până la o înălțime de circa 10 km), în procente de volum, este următoarea :

N ₂	70,09	CO ₂	0,03	Ne	1,8.10 ⁻³
O ₂	20,95	H ₂	5.10 ⁻⁵	Kr	1.10 ⁻⁴
Ar	0,93	He	5,2.10 ⁻⁴	Xe	9.10 ⁻⁶

Această compoziție specifică *troposferei* (partea inferioară a atmosferei până la circa 10 km) se modifică în *stratosfera* (între 10-50 km), în sensul că, odată cu creșterea înălțimii crește procentul în elementele ușoare, producându-se și o rarefiere a atmosferei.

La înălțimea de circa 30-40 km, sub acțiunea radiațiilor ultraviolete (în special cele cu lungimi de undă sub 2420 Å), o parte din oxigenul molecular trece în ozon. Absorbția acestor radiații (care nu mai ajung pe scoarța Pământului unde ar fi dăunătoare) explică rolul important al acestui proces pentru viața de pe Pământ.

La înălțimi foarte mari, peste 100 km, în *ionosferă*, sub acțiunea radiațiilor X, a radiațiilor ultraviolete emise de Soare și a electronilor, elementele sunt transformate în radicali și ioni. În această zonă elementele se găsesc, practic, sub forma de gaze ionizate (plasma).

În *hidrosferă* se găsesc practic toate elementele chimice într-un schimb permanent cu elementele din celelalte geosfere.

În decursul vieții pe Pământ mediul biologic a selectat circa 45 de elemente care au stat la baza dezvoltării organismelor vii. Dintre acestea, un număr de circa 25 elemente sunt implicate în mod esențial în structura și metabolismul acestora.

Tabelul 3.9

Elementele chimice implicate esențial în structura organismelor vii

Grupa Perioada	I ^a	II ^a	III ^b	IV ^b	V ^b	VI ^b	VII ^b	VIII ^b	I ^b	II ^b	III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a
1	H											Cu	N	O	F
2												Si	P	S	Cl
3	Na	Mg													
4	K	Ca			V	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn			As		
5						Mo						Sn			I
6															

Alături de elementele hidrogen, carbon, azot și oxigen, care au abundența cea mai mare, cu o abundență mai scăzută, dar esențială, se plasează elementele cu caracter metalic: sodiu, potasiu, magneziu și calciu, cât și elementele cu caracter nemetalic : fosfor, sulf și clor. Celelalte elemente indicate în tabelul 3.9 sunt elemente necesare numai în urme. Astfel, corpul uman conține 65% oxigen, 18% carbon, 10% hidrogen și 7% celelalte elemente.

În ceea ce privește distribuția elementelor în sistemul nostru solar, se cunoaște faptul ca în Soare există 68 elemente, predominante fiind hidrogenul și heliul (reținute ca urmare a atracției gravitaționale mari a Soarelui). Analiza rocilor lunare indică o compoziție similară cu cea a litosferei Pământului. Luna nu are atmosferă (urmare a gravitației foarte mici), iar Marte și Venus au, în principal, o atmosferă compusă din dioxid de carbon.

3.3. COMPUȘI BINARI. PROPRIETĂȚI GENERALE. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR

3.3.1. COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE HIDRURILOR

Compușii cu hidrogen ai elementelor se numesc hidruri. În tabelul 3.10 sunt prezentate hidrurile tipice ale elementelor și periodicitatea principalelor proprietăți.

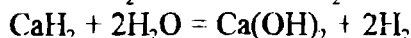
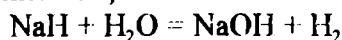
3.3.1.1. HIDRURI IONICE

Hidrurile ionice sunt compuși ionici în care anionul hidrura (H^-), în interacție electrostatică cu cationul metalului, formează o rețea cristalină de tip ionic. Ca urmare, se prezintă sub forma de cristale incolore.

Hidrurile ionice, prin încălzire la temperaturi mai mari de $450^\circ C$, se descompun, cu excepția hidrului de litiu, care se topește la $680^\circ C$ (cu descompunere nesemnificativă).




La electroliza topiturii de hidrură de litiu (singura stabilă), la anod se degajă hidrogen, în urma oxidării ionului hidrura (H^-).

Încălzite în aer, hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase se aprind, iar în interacție cu apa sunt instabile, trecând în hidroxizi și hidrogen.



Tabelul 3.10

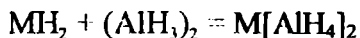
Hidruri tipice

Grupa	I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a
Formula generală	EH	EH ₂	(EH) _n	EH ₄	EH ₃	EH ₂	EH
Hidruri perioada 2	LiH	(BeH ₂) ₂	(BH ₃) ₂	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
Hidruri perioada 3	NaH	MgH ₂	(AlH ₃) _n	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
Hidruri perioada 4	KH	CaH ₂	(GaH ₃) _n	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
Hidruri perioada 5	RbH	SrH ₂	(InH ₃) _n	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI
Tipul de hidrura	hidruri ionice		hidruri covalente polimere (deficitare în electroni, excepție BeH ₂)	hidruri covalente sau moleculare			
Stare de agregare	solide			gaze, cu excepția HF (pf= 19,5°C) și a H ₂ O (pf=100°C)			
	crește gradul de ionicitate al legăturii 			crește tendința de a ceda protonul deci caracterul acid 			
				crește tendința de a fixa protonul la perechea de electroni neparticipanți, deci caracterul bazic (excepție EH ₄) 			

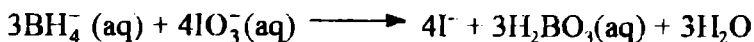
Ionii de hidrură sunt deci agenți reducători (în reacție cu apa reduc atomul de hidrogen parțial protonizat). Hidrura de litiu reduce chiar sulfați la sulfuri, iar acidul sulfuric la hidrogen sulfurat.

Hidruirile ionice se obțin relativ simplu, prin încălzirea metalelor în curent de hidrogen uscat.

Comportându-se ca baze Lewis față de hidruirile și halogenurile deficitare în electroni ale elementelor grupei a III^a-a, formează, prin interacție cu acestea, hidruiri complexe:



Hidruirile complexe au un pronunțat caracter reducător. Astfel:



3.3.1.2. HIDRURI MOLECULARE TIPICE

Hidruirile moleculare tipice ale elementelor grupelor IV^a - VII^a sunt compuși gazoși, cu excepția acidului fluorhidric și a apei, la care apar între molecule forțe de coeziune mai puternice, în urma formării legăturilor de hidrogen.

Caracterul chimic al hidruirilor moleculare se plasează la limita dintre tendința acestor hidruiri de a ceda sau accepta protonul, tendință influențată evident de natura hidruirii, cât și de caracterul chimic al compusului cu care aceste hidruiri interacționează.

Așa cum se arată în tabelul 3.10, cu creșterea numărului atomic Z, în perioadă crește tendința de a ceda protonul, odată cu scăderea bazicității bazei conjugate. Astfel, în perioada a doua se trece de la un compus cu caracterul acid cel mai slab (CH₄) la un acid de tărzie mijlocie (HF), odată cu creșterea polarității legăturii dintre element și hidrogen. Constantele de aciditate: $k_{a(CH_4)} = 10^{-80}$, $k_{a(NH_3)} = 10^{-42}$, $k_{a(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ și $k_{a(HF)} = 10^{-3}$ sunt semnificative pentru variația indicată.

În grupe, odată cu creșterea numărului atomic Z, deci a razei, are loc o creștere a caracterului acid, deci a tendinței de a ceda hidrogenul sub forma de proton. Astfel, în grupa a VI^a-a se trece de la un compus cu caracter amfoter (H₂O) la un acid de tărzie mijlocie (H₂Te). Constanțele de aciditate: $k_{a(H_2O)} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, $k_{a(H_2S)} = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $k_{a(H_2Se)} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ și $k_{a(H_2Te)} = 2,33 \cdot 10^{-3}$ ne indică variația corespunzătoare.

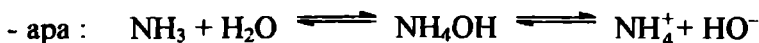
Hidruirile moleculare care prezintă perechi de electroni neparticipanți (hidruirile elementelor din grupele V^a, VI^a și VII^a) pot manifesta caracter bazic, prin fixarea protonului de la compuși cu caracter acid. Creșterea sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) în perioadă cu creșterea numărului atomic Z are ca urmare o atracție mai pronunțată asupra perechii (sau perechilor) de electroni neparticipanți, ceea ce determină o scădere a tendinței de fixare a protonului, deci o scădere a bazicității.

În grupă, cu creșterea numărului atomic Z scade sarcina nucleară efectivă asupra electronului distinctiv, amplificându-se asupra electronilor neparticipanți. Atragerea mai pronunțată a electronilor neparticipanți determină o scădere a tendinței de a fixa protonul, deci o scădere a bazicității. Astfel, bazicitatea amoniacului este mai mare decât a fosfinei (PH₃), iar a acesteia mai mare decât a arsinei (AsH₃), stibina având caracterul bazic cel mai slab. În grupa a VI^a-a, dacă apa are caracter amfoter, hidrogenul sulfurat (H₂S) are caracter acid predominant. Se poate conchide astfel că amoniacul este hidruira moleculară cu caracterul bazic cel mai pronunțat, iar acidul iodhidric hidruira moleculară cu caracterul acid cel mai pronunțat.

a) Proprietăți generale ale hidrurilor moleculare tipice cu caracter predominant bazic.

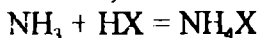
Caracterul bazic al acestor hidruri este datorat prezenței în moleculă, într-un orbital hibrid sp^3 , a unei perechi de electroni neparticipanți. Atomii elementelor respective devin atomi donori prin intermediul cărora formează legături covalente de tip donator-acceptor cu protonul de hidrogen, cu alți atomi sau ioni ce prezintă orbitali vacanți.

Amoniacul, hidrura cea mai întrebuintată în practica curentă, interacționează cu:



formând hidroxidul de amoniu.

- hidracizii, atât în stare gazoasă, cât și în soluții, formează săruri de amoniu:



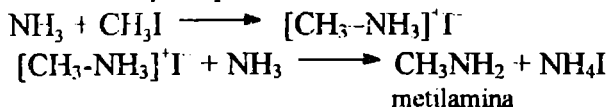
- oxoacizii, formând, de asemenea, săruri de amoniu:



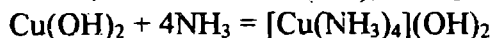
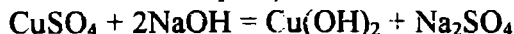
În toate aceste reacții, fixarea protonului de hidrogen, prin intermediul perechii de electroni neparticipanți conduce la formarea ionului de amoniu.

Ca și amoniacul, fosfina (PH_3) formează săruri de fosfoniu (PH_4^+), dar mai puțin stabile decât cele de amoniu (urmare a bazicității mai reduse a PH_3). La stibina tendința de a forma săruri de "oniu" dispare.

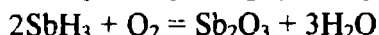
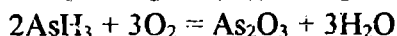
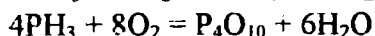
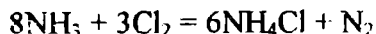
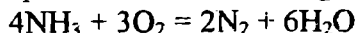
Același caracter bazic explică interacția cu halogenurile de alchil, cu formarea sărurilor de alchilamoniu și respectiv a aminelor:



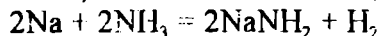
Caracterul de donator de electroni explică de asemenea comportarea ca ligand a acestor hidruri la formarea ionilor complecși:



Aceste hidruri prezintă un caracter reducător față de agenții oxidanți, caracter care se amplifică în grupă. Sunt oxidate de oxigen, clor, etc. :

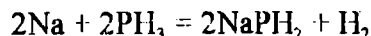


Chiar și în cazul amoniacului, hidrură moleculară cu caracter predominant bazic, se pune în evidență caracterul slab acid. Astfel, prin trecerea unui curent de amoniac (uscat) peste sodiu, la o temperatură de 300-350°C, se formează amidură de sodiu :



Asemănător reacționează calciul, strontiul și bariul.

Această proprietate o regăsim și la celelalte hidruri ale grupei. Ca urmare a creșterii într-o oarecare măsură a caracterului acid al acestora, fosfina (PH_3) formează compuși de substituție cu metalele mai ușor decât amoniacul. Aceștia sunt analogi amidurilor și azoturilor. Astfel, la barbotarea de fosfină într-o soluție de amoniac lichid ce conține un metal alcalin sau calciu, strontiu sau bariu se realizează o reacție asemănătoare cu cea de la amoniac:



Reacția o regăsim și la AsH_3 și SbH_3 .

b) Proprietăți generale ale hidrurilor moleculare tipice cu caracter predominant acid.

Apa are un caracter amfoter și acest lucru se evidențiază atât din reacțiile de ionizare:



cât și din reacțiile acestora cu hidrurile. Cu hidrurile bazice se comportă ca acid, iar în reacțiile cu hidrurile cu caracter acid se comportă ca bază (reacțiile de ionizare ale hidrurilor):



unde X este un element al grupeii a VII-a^a.

Hidracizii, cu excepția HF (asociat prin puncte de hidrogen), fiind acizi tari, echilibrul este deplasat spre dreapta:

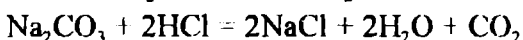
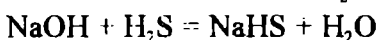
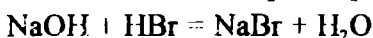
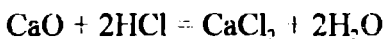


În stare anhidră, aceste hidruri cu caracter acid (hidracizii) nu reacționează decât cu metalele puternic electropozitive și numai la temperatură.

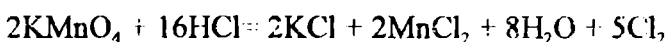
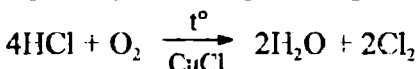
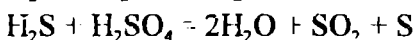
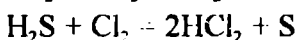
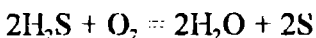
În soluții apoase, hidracizii reacționează cu majoritatea metalelor active, din stânga hidrogenului în seria activității chimice, pe care le oxidează pe scama reducerii protonului la hidrogen. De exemplu:



De asemenea, aceste hidruri cu caracter acid dau și celelalte reacții specifice acizilor. Reacționează, astfel, cu oxizii bazici, cu bazele, cu sărurile provenind de la acizi mai slabi:



Cu excepția HF, au caracter reducător oxidându-se la elementul respectiv:



De la hidracizi (HX în care X este halogen, H₂S, H₂Se etc.) și elementele cu caracter metalic (aflate în stările lor de oxidare inferioare) provin direct sau formal sărurile acestor, compuși în care atomul de hidrogen este substituit de un metal. Dacă hidracizii halogenilor formează numai săruri neutre (și într-un număr limitat de cazuri și săruri bazice), hidracizii diprotici (H₂S, H₂Se etc.) formează, alături de sărurile neutre (ex. Na₂S - sulfura de sodiu) și săruri acide (ex. NaHS - sulfura acidă de sodiu).

3.3.1.3. HIDRURI MOLECULARE SPECIFICE

La o parte din elementele cu caracter nemetalic sau chiar semimetalic se cunosc o serie de hidruri specifice, astfel, dacă pentru grupa a VII^a-a aceste hidruri sunt numai de tip EH, la grupa a VI^a-a pentru oxigen se cunoaște și H₂O₂ (apa oxigenată), iar pentru sulf H₂S_n (clasa de compuși cunoscuți sub numele de sulfani, în care n = 2, 3, 4 și 5). La grupa a V^a-a, alături de hidrurile tipice EH₃ se cunosc și hidruri de tipul E₂H₄ (NH₂-NH₂ - hidrazina; PH₂-PH₂ - difosfina și AsH₂-AsH₂ - diarsina).

Grupa	Formula generală	Clasa de hidruri	Formulele hidrurilor
IV	$E_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n+2}$ $n = 1, 2, \dots$ alcani	$CH_4, C_2H_6, C_3H_8, \dots$
		$Si_n H_{2n+2}$ $n = 1, 2, \dots 6$ silani	$SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8, \dots$
		$Ge_n H_{2n+2}$ $n = 1, 2, \dots 9$ germani	$GeH_4, Ge_2H_6, Ge_3H_8, \dots$
	$E_n H_{2n}$	$C_n H_{2n}$ $n = 2, 3, 4 \dots$ alchene $C_n H_{2n}$ $n = 3, 4, 5, 6$ cicloalcani	C_2H_4, C_3H_6, \dots $C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}$
$E_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n-2}$ $n = 2, 3, 4 \dots$ alchine alcadiene $n = 3, 4, 5, \dots$	C_2H_2, C_3H_4, \dots	
$E_n H_{2n-6}$	$C_n H_{2n-6}$ $n = 6, 7, \dots$	$C_6H_6, C_6H_5CH_3$	
III	$E_n H_{n+x}$	$B_n H_{n+4}$ $n = 2, 5, 6, 8, \dots 10$ borani $B_n H_{n+6}$ $n = 4, 5, 6, \dots 9$ borani	B_2H_6, B_5H_9, \dots $B_4H_{10}, B_5H_{11}, \dots$

O gamă mai largă de hidruri specifice se întâlnesc la grupa a IV^a-a și la grupa a III^a-a, pentru bor (tabelul 3.11).

Formarea acestei game largi de hidruri la carbon, siliciu și germaniu, dar mai ales la carbon, este datorată tendinței mari de a se încatena (tendința este foarte mare la carbon și mult atenuată la siliciu și germaniu).

Hidrurile elementelor din grupa a III^a-a sunt combinații deficitare în electroni. Din această cauză ele nu pot fi izolate sub forma BH_3 , ci numai ca dimeri și polimeri în care apar legături tricertrice.

Proprietățile acestor hidruri, prin particularitățile lor nu pot fi tratate decât separat, la elementele respective.

3.3.1.4. HIDRURI INTERSTIȚIALE

Hidrurile metalelor tranziționale, deci ale elementelor din subgrupele secundare, sunt, în general, compuși nestoichiometrici, fiind rezultate prin intrarea hidrogenului în interstițiile rețelelor metalice, de unde și denumirea de hidruri interstițiale. Acest tip de hidruri se deosebesc net de hidrurile ionice și moleculare, având, ca și carburile și nitruurile interstițiale, un caracter metalic. Capacitatea metalelor tranziționale de a reacționa cu hidrogenul spre a forma hidruri interstițiale descrește progresiv de la stânga la dreapta în seriile metalelor tranziționale, elementele din subgrupa a III^b-a fiind cele mai reactive față de hidrogen.

3.3.2. COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE OXIZILOR

Compușii elementelor cu oxigenul se numesc oxizi. Oxizii tipici, oxizii binari ai elementelor reprezentative aflate în starea de oxidare pozitivă maximă, pentru o perioadă au forma dată în tabelul 3.12.

Oxizii elementelor din grupele principale I^a-III^a, cu excepția BeO și B₂O₃ sunt compuși ionici cristalizați în rețele de tip ionic sau covalent-ionic. Oxidul de bor și oxizii elementelor din grupele IV^a-VII^a prezintă o chimie covalentă.

Scăderea gradului de ionicitate al legăturilor în perioada, odată cu creșterea numărului atomic Z al elementelor, determină apariția, la oxizii elementelor din grupa a III-a principală a caracterului amfoter, după care apare și crește caracterul acid al acestora până la grupa a VII-a principală. Elementele ai căror oxizi prezintă caracter amfoter se găsesc situate în sistemul periodic în regiunea de limita dintre elementele cu caracter metalic și nemetalic. Din același motiv, al creșterii gradului de ionicitate al legăturile, în grupele principale I^a și II^a crește caracterul bazic al oxizilor odată cu creșterea numărului atomic Z. În grupa a III-a principală a caracterul amfoter al oxizilor se deplasează, într-o anumită măsură, spre o predominare a caracterului bazic. În cazul grupele principale IV^a-VII^a caracterul acid scade în grupă cu creșterea numărului atomic Z al elementelor, odată cu scăderea caracterului covalent al legăturilor.

În afara acestor oxizi tipici, elementele grupelor principale mai formează și o serie de oxizi în care elementele funcționează în stări de oxidare inferioare grupei. Stabilitatea oxizilor în care elementele adoptă stări de oxidare inferioare crește în grupe cu creșterea numărului atomic Z. Această comportare începe de la grupa III^a principală, unde pot exista și oxizi de tipul E₂O. La grupa a IV^a -a crește de sus în jos stabilitatea oxizilor de tipul EO, PbO fiind mai stabil ca PbO₂. Același variație se întâlnește și la grupa a V^a -a unde tendința de a forma oxizi de tipul E₂O₃ scade de la azot la bismut etc.

Tabelul 3.12.

Oxizi binari tipici

Grupa principală	I ^a	a II-a	a III ^a -a	a IV-a	a V ^a -a	a VI ^a -a	a VII ^a -a
Formula generală	E ₂ O	EO	E ₂ O ₃	EO ₂	E ₂ O ₅	EO ₃	E ₂ O ₇
Oxizii perioadei 2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	-	-
Oxizii perioadei 3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Oxizii perioadei 4	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇
Oxizii perioadei 5	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇
Oxizii perioadei 6	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₃ · x H ₂ O	-	-
Structura	structuri ionice		structuri covalent ionice		structuri covalente		
Variația gradului de ionicitate							
Tipul de oxizi	oxizi bazici		oxizi amfoteri		oxizi acizi		
Variația caracterului chimic							

Elementele grupelor secundare, metalele tranziționale, dau oxizi binari în diferitele trepte de oxidare pe care le pot adopta elementele respective. Oxizii acestor elemente au un caracter chimic dependent de starea de oxidare a elementelor, care influențează în mod direct gradul de ionicitate al legăturilor din oxizi.

Se constată o variație regulată a caracterului chimic al acestora în sensul accentuării proprietăților acide ale oxizilor odată cu creșterea stării de oxidare a elementului. Oxizii elementelor tranziționale în stare de oxidare inferioară prezintă caracter ionic. Această variație este ilustrată semnificativ în tabelele 3.13 și 3.14.

Tabelul 3.13

Oxidul	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Hidroxo-compusul corespunzător	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃ H ₃ CrO ₃	H ₂ CrO ₄
Caracterul chimic al oxidului	bazic	amfoter	acid

Tabelul 3.14

Oxidul	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Hidroxo-compusul corespunzător	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄ ↓-H ₂ O O=Mn(OH) ₂	H ₂ MnO ₄	HMnO ₄
Caracterul chimic al oxidului	bazic	bazic (slab)	amfoter	acid (slab)	acid
Variația caracterului chimic	crește caracter bazic ← ● → crește caracter acid				

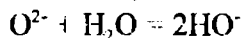
Aceeași proprietate poate fi ilustrată și în cazul altor oxizi ai metalelor tranziționale.

Astfel:

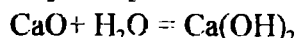
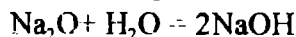
VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅
caracter bazic	caracter bazic	caracter amfoter	caracter acid

a. Proprietăți generale ale oxizilor bazici

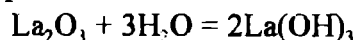
Oxizii bazici sunt oxizi metalici cu structuri ionice. Rețelele lor ionice sunt compuse din cationii metalelor respective și ionul O²⁻. Ionul O²⁻ nu poate exista însă decât în rețeaua cristalină. Cu apa reacționează formând, în urma unui proces exoterm, ionul de hidroxil:



Această interacție explică una din principalele reacții ale oxizilor bazici - reacția cu apa - în urma căreia se formează "bazele" respective, de unde și denumirea de "oxizi bazici":

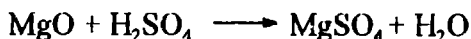
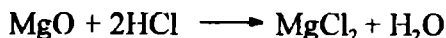


Dintre oxizii metalelor tranziționale, oxidul de lantan și oxizii lantanoizilor prezintă caracterul bazic cel mai pronunțat, apropiindu-se, din acest punct de vedere, de oxizii metalelor alcalino-pământoase. Oxidul de lantan reacționează exoterm cu apa, ca și oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase:



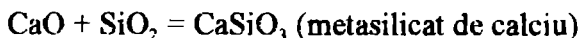
Hidroxidul de lantan format este, de altfel, o bază puternică, deplasând amoniacul din compuşii acestuia, la cald.

Oxizii bazici insolubili în apa sunt în cea mai mare parte indiferenți față de apă; ei pot reacționa însă cu soluțiile de hidracizi și oxiacizi:

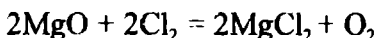
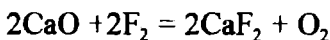


conducând la sărurile respective.

Oxizii bazici formează săruri și prin interacție cu oxizii acizi:



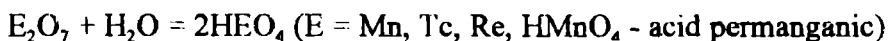
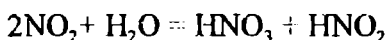
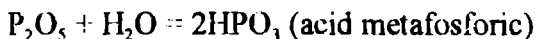
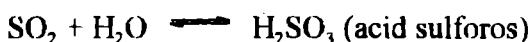
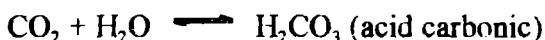
La temperatură ridicată, fluorul și clorul se combină cu oxizii bazici punând în libertate oxigenul:



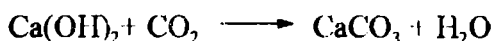
b. Proprietăți generale ale oxizilor acizi

Oxizii acizi sunt acizi covalenți. În această clasă de oxizi intră cea mai mare parte a oxizilor nemetalelor (excepție CO , N_2O și alți acizi indiferenți) și oxizii unor metale tranziționale aflate în starea superioară de oxidare, de tipul: E_2O_5 ($\text{E} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), EO_3 ($\text{E} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), E_2O_7 ($\text{E} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$).

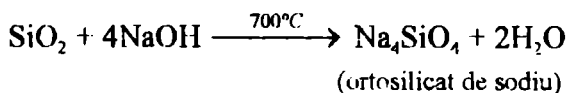
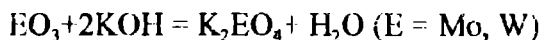
Oxizii covalenți solubili în apă reacționează cu apa formând soluții de oxoacizi (de unde și denumirea de "oxizi acizi" și "anhidride acide"):



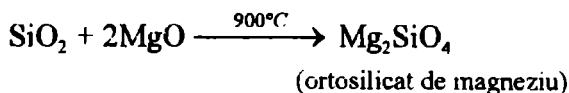
Reacționează cu hidroxizii (bazele) formând săruri:



Caracterul acid al oxizilor care nu reacționează direct cu apa este ilustrat de reacția acestora cu hidroxizii alcalini (în soluție sau în topitură) cu formare de săruri:



Cu oxizii bazici reacția decurge la temperatură:



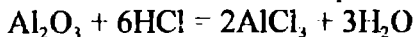
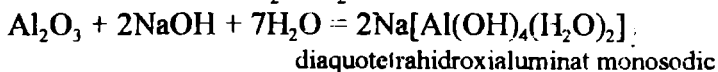
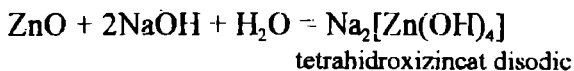
Oxizii acizi nevolatili înlocuiesc anhidridele acide volatile din sărurile lor, la temperatură:



c. Proprietăți generale ale oxizilor amfoteri

Așa cum se evidențiază din tabelul 3.12, caracterul amfoter al oxizilor se extinde într-o oarecare măsură și în vecinătatea grupei a III^a-a (oxizii elementelor acestei grupe au fost considerați exemple tipice ale acestei proprietăți). Astfel, comportarea chimică a BeO, SnO₂, PbO₂ și chiar Sb₂O₅ și TeO₃ îndreptățește plasarea și a acestor oxizi în grupa oxizilor amfoteri. Caracter amfoter prezintă și unii oxizi ai unor metale de tip *d*.

Oxizii amfoteri se comportă față de bazele tari ca oxizi acizi și față de acizii tari ca oxizi bazici. Astfel:



Dioxidul de germaniu (GeO₂), dioxidul de staniu (SnO₂) și dioxidul de plumb (PbO₂) reacționează cu acizii (de exemplu acidul clorhidric sau acidul iodhidric), dar și cu hidroxizii alcalini, în topitură, formând germanați, hidroxistanați - Na₂[Sn(OH)₆] și hidroxiplumbați - Na[Pb(OH)₆].

Oxizii amfoteri ai grupei a IV-a prezintă o inerție chimică mai mare față de acizi și baze, comparativ cu oxizii elementelor grupei a III-a. Astfel, dioxidul de staniu și dioxidul de plumb reacționează cu hidroxizii alcalini numai în topituri și numai cu anumiți acizi. Cu toate acestea, s-a putut remarca faptul că la trecerea de la GeO₂ (care are proprietăți acide mult mai pronunțate ca cele bazice) la PbO₂ se amplifică, într-o oarecare măsură, caracterul bazic al acestor oxizi amfoteri. Această comportare este asemănătoare cu cea a oxizilor elementelor grupei a III^a-a.

3.3.3. COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE COMPUȘILOR CU CARBONUL

Denumirea de **carburi** se atribuie compușilor carbonului cu metalele și unele semimetale (ca borul și siliciul). Acești compuși au proprietăți mult deosebite de cele ale combinațiilor carbonului cu elementele electronegative (ca, de exemplu azotul, oxigenul, sulful sau halogenii) și de cele ale hidrocarburilor (hidruri ale carbonului) și se individualizează într-o clasă de compuși separată.

Pe baza structurii lor, carburile se împart în:

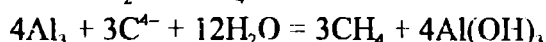
- carburi saline (carburi ionice);
- carburi covalente;
- carburi interstițiale.

3.3.3.1. CARBURI IONICE

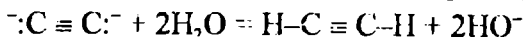
Sunt combinațiile ionice ale carbonului cu elementele grupei I^a-a și a II^a-a, cât și cu unele metale tranzitionale cum ar fi cuprul și argintul.

Carburile ionice sunt stabile numai în stare solidă. Anionii care se află în nodurile rețelei (C⁴⁻, C₂²⁻ și C₃⁴⁻) reacționează cu apa sau acizii dând hidrocarburi.

Astfel, carburile de beriliu și aluminiu, care conțin ionul C⁴⁻ formează metan:

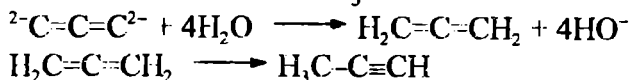


iar carburile care conțin C_2^{2-} ($NaHC_2$, Na_2C_2 , CaC_2 , SrC_2 și BaC_2) formează acetilenă:



Carburile (acetilurile) de cupru(I) și argint(I), stabile față de apă, reacționează cu soluțiile de acizi (ca, de exemplu, acid clorhidric) degajând acetilena. Stabilitatea în apă este datorată gradului de ionicitate mult mai redus al legăturii dintre carbon și metal (urmare a acțiunii de polarizare puternică a cationilor Ag^+ și Cu^+ asupra anionului C_2^{2-}).

Carbura de magneziu (Mg_2C_3) dă prin hidroliză, ca produs principal, propina, ceea ce indică prezența în stare solidă a ionului C_3^{4-} :



3.3.3.2 CARBURI COVALENTE

Reprezentanții tipici ai acestei clase de carburi sunt carbură de siliciu (SiC) și carbura de bor (B_4C). Ambele carburi sunt compuși de mare duritate, infuzibile și inerte chimic.

Structura cristalelor carburii de siliciu (denumită și „carborund”) derivă din cea a diamantului (în care jumătate din atomii de carbon sunt înlocuiți cu atomi de siliciu). Aceasta determină duritatea foarte mare a carborundului (9,5 pe scara Mohs).

Carborundul este foarte rezistent față de agenții chimici. Prin topire cu hidroxid de potasiu, în prezența aerului, se transformă, însă, lent, în carbonat de potasiu și silicat de potasiu. Este inert față de acidul fluorhidric și nu arde nici la temperaturi înalte.

Carbura de bor este produsul cel mai dur cunoscut până în prezent (zgâric diamantul). În rețeaua cristalină atomii de bor sunt plasati în cele 12 vârfuri ale unui icosaedru (identic cu cel din borul elementar), iar atomii de carbon sunt dispuși în catene de câte trei atomi.

3.3.3.3. CARBURI, BORURI ȘI NITRURI INTERSTITIALE

Acești compuși, rezultați prin intrarea atomilor elementelor carbon, bor sau azot în interstițiile rețelelor metalice au formule care nu corespund valențelor uzuale ale elementelor respective. Au caracter metalic: opacitate și luciu metalic, conductibilitate electrică și termică.

Carburile, borurile și nitrurile metalelor tranzitionale au puncte de topire ridicate (în unele cazuri mai mari decât ale celor mai greu fuzibile metale: reniul și wolframul) și duritate mare (între 8 și 10 pe scara Mohs). În tabelul 3.15 se redau, pentru cei mai importanți compuși (care aparțin elementelor grupelor IIIb, Vb și VIb) formula, punctul de topire și duritatea.

Tabelul 3.15

Grupa		IV ^b			V ^b			VI ^b			
Carburi	Formula	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C	Mo ₂ C	WC	W ₂ C
	P.T.°C	3146	3550	3888	2550	3500	3880	1895	2690	2600	2730
	*Duritate	9	9	8-9	9-10	9	9-10	8-9	8-9	9	9-10
Boruri	Formula	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂	VB ₂	NbB ₂	TaB ₂	CrB	MoB	WB	
	P.T.°C	2900	3000	3060	2100	2900	3000	1550	1900	1860	
	*Duritate	8-9	8	8-9	8-9	9	8	8-9	8-9	9	
Nitruri	Formula	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN				
	P.T.°C	2900	2980	3000	2050	2080	3090				
	*Duritate	9-10	8-9	9	9	8	(8)				

*Duritatea este exprimată pe scară Mohs (talc-1, ghips-2, calcita-3, fluorita-4, apatita-5, feldspat-6, topaz-8, cuarț-8, corindon-9, diamant-10).

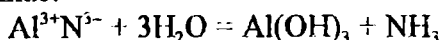
3.3.3.4. CARBURILE ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE DE TIP *f*

Lantanidele (lantanoidele) și actinidele (actinoidele) formează două feluri de carburi: M_2C_3 și MC_2 .

Aceste carburi, deși prezintă multe dintre proprietățile carburilor interstițiale, se comportă față de apă și acizi ca și carburile ionice, deci pot fi considerate carburi cu caracter intermediar între cele două clase. Natura produșilor obținuți la interacția acestora cu apa nu putea fi explicată decât acceptând ipoteza că, în cazul acestor carburi, alături de ionul C_2 în structura lor există și ionul C_2^{3-} . Existența paralelă a acestui ion a fost justificată prin presupunerea că, la formarea carburilor respective, cel de-al treilea electron al metalului intră în orbitalul de antilegătură al ionului C_2^{2-} . În acest fel se acceptă ipoteza că rețeaua acestor carburi ar fi formată din ionii M^{2+} și C_2^{3-} .

3.3.3.5. AZOTURI (NITRURI) METALICE

Metalele din grupa a II^a-a: litiu, beriliu, aluminiu și germaniu formează cu azotul **azoturi (nitruri)**. Acești compuși corespund valențelor normale ale elementelor respective și sunt cunoscuți numai în stare solidă, stare în care conțin, alături de cationii metalelor respective, ionul N^{3-} . Acest ion este instabil în mediu protonar. Astfel, la interacția cu apa, formează amoniac:



Punctele de topire ale acestor compuși variază în funcție de gradul de ionicitate al rețelilor. Astfel, Ca_3N_2 , cu o rețea ionică se topește la 900°C, în timp ce Be_3N_2 , cu legături parțial covalente, se topește la 2300°C.

3.4. COMPUȘI TERNARI. PROPRIETĂȚI GENERALE. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR

Din rândul combinațiilor compuse din trei elemente, cu importanța cea mai mare sunt: hidroxicompușii și oxihidroxii compușii (în care intră hidroxizii și oxiacizii), sărurile oxiacizilor și oxizii dubli sau micști.

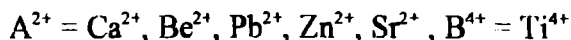
3.4.1. OXIZI DUBLI

În clasa oxizilor dubli sau micști intră un număr mare de oxizi ternari, aceștia corespunzând formulei generale $A_xB_yO_z$. Această clasă de compuși este total distinctă de sărurile oxiacizilor. Astfel, dacă în oxisăruri se individualizează în rețelele cristaline cationul metalului și anionul oxiacidului, rețelele cristaline ale oxizilor micști sunt compuse din doi cationi diferiți ai elementelor A și B și din anionul O^{2-} , fără să se poată însă distinge în rețeaua cristalină un oxianion.

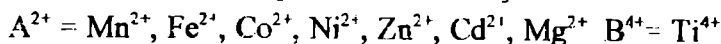
Din acest motiv, clasificarea acestora se face în funcție de tipul și structura rețelilor lor. Mai importanți sunt compușii de tipul ABO_3 , AB_2O_4 și A_xBO_3 :

a) Tipul ABO_3 ($A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$) cu:

- **grupa perovskitică** având ca reprezentant $CaTiO_3$

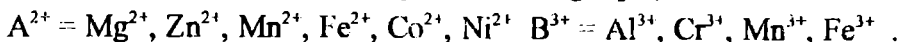


- **grupa ilmenitei** având ca reprezentant FeTiO_3 ,



b) **Tipul AB_2O_4 ($\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$)** cu:

- **grupa spinelilor normali** având ca reprezentant MgAl_2O_4



În rețeaua spinelilor, 32 anioni O^{2-} delimitează 32 goluri octaedrice și 64 goluri tetraedrice. Dintre aceste goluri, în cazul spinelilor normali, cationul A(II) ocupa 8 goluri tetraedrice (64/8), iar cationul B(III) ocupa 16 goluri octaedrice (32/2). De aici rezultă pentru spinelii normali formula $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$, respectiv $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$; se obișnuiește să se treacă în paranteze drepte elementele care ocupă golurile octaedrice.

Dintre oxizii dubli ai acestei grupe se detașează feritele, oxizi dubli proveniți de la Fe_2O_3 și oxizul altui metal cu moment magnetic mare. Din această grupă fac parte oxizii dubli: Mn_3O_4 și Co_3O_4 , care sunt de fapt spineli normali: $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{3+}_2]$ și $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$.

- **grupa spinelilor inverși** cu formula generală $\text{B}[\text{A}, \text{B}]\text{O}_4$. În acest caz cele opt goluri tetraedrice sunt ocupate de 8 cationi B^{3+} , iar cele 16 goluri tetraedrice de 8 cationi A^{2+} și 8 cationi B^{3+} . În acest caz, A^{2+} este: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , iar B^{3+} este: Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} . Un astfel de oxid dublu este Fe_3O_4 , cu structura $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ sau $\text{Fe}^{3+}[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$.

- **grupa spinelilor micști sau dezordonați**. În acest tip de spineli un anumit gol este parțial ocupat de elementul A și parțial ocupat de elementul B, deci corespund unei formule generale $\text{A}_x\text{B}_{1-x}[\text{A}_{1-x}\text{B}_{1+x}]\text{O}_4$, ca de exemplu $\text{Ni}_{0,15}\text{Al}_{0,85}[\text{Ni}_{0,85}\text{Al}_{1,15}]\text{O}_4$. Formarea unei astfel de structuri generează goluri (vacante) cationice, ceea ce conduce la generarea de nestoichiometrie pentru acești compuși.

c) **Tipul A_xBO_3** , aparține grupei bronzurilor. A este: Li, Na, K, Rb, Ag, iar B este: W, Mo, Nb.

Denumirea de bronzuri dată acestor compuși provine de la aspectul lor metalic și de la unele proprietăți metalice (cum ar fi conductibilitatea).

Se obțin prin inserarea elementului A în golurile unor rețele gazdă a unui oxid BO_n . Când oxidul este WO_3 , bronzurile se numesc bronzuri de wolfram. Oxidarea atomilor elementului A se face pe seama reducerii unei părți din W^{6+} la W^{5+} .

3.4.2. HIDROXICOMPUȘI ȘI OXIHIDROXICOMPUȘI

Formulând structurile ipotetice ale hidroxicompușilor elementelor reprezentative, pe baza stărilor de oxidare maxime pozitive ale acestora, s-a constatat că acestea corespund cu formulările reale doar pentru elementele reprezentative ale grupelor I^a - IV^a. De la grupa a IV^a-a apare o tendință de reducere a numărului de coordonație, deci a numărului grupărilor hidroxilice care se leagă de elementul respectiv. Această tendință se amplifică în perioada, odată cu creșterea numărului atomic Z (deci cu scăderea razei atomice) și scade în același sens cu creșterea numărului atomic Z, deci cu creșterea razei. Ca urmare, așa cum se arată în tabelul 3.16, începând încă de la grupa a IV^a-a, apar oxohidroxicompuși. Acești compuși pot fi considerați că provin, în urma scăderii numărului de grupe hidroxilice din jurul elementelor, prin eliminarea uneia sau mai multor molecule de apă.

Tabelul 3.14 Hidroxicompuși și oxohidroxicompuși

Grupa	I ^a	II ^a	III ^a	IV ^a	V ^a	VI ^a	VII ^a
Formula generală ipotetică	EOH	E(OH) ₂	E(OH) ₃	E(OH) ₄	E(OH) ₅	E(OH) ₆	E(OH) ₇
Formula generală Compuși ai perioadei a 2-a	EOH	E(OH) ₂	H ₃ EO ₃ E(OH) ₃	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{ccc} & \text{HO} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{HO} & \text{=O} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array} \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{E}=\text{O}_2$	-	-
Compuși ai perioadei a 2-a	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃ acid boric	$\text{H}_2\text{CO}_3, \begin{array}{ccc} \text{HO} & & \\ & \diagdown & \\ & \text{C} & \\ & \diagup & \\ \text{HO} & & \end{array} \text{=O}$ acid carbonic	HNO ₃ ; HONO ₂ acid azotic	-	-
Formula generală Compuși ai perioadei a 3-a	EOH	E(OH) ₂	E(OH) ₃	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{HO} & \text{OH} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{HO} & \text{OH} \end{array}; \begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array} \text{=O}$	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array} \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{O} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{E} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{O} & \end{array}$	$(\text{HO})_4-\text{E}-\text{OH} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{E}-\text{O}$	
Compuși ai perioadei a 3-a	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{HO} & \text{OH} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{Si} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{HO} & \text{OH} \end{array}; \begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{Si} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array}$ H ₂ SiO ₃ H ₄ SiO ₄ acid metasilicic acid ortosilicic	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{OH} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{P} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{OH} & \end{array}; \text{H}_3\text{PO}_4$ acid ortofosforic	$\begin{array}{ccc} \text{HO} & \text{O} & \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{S} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{HO} & \text{O} & \end{array}; \text{H}_2\text{SO}_4$ acid sulfuric	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ acid percloric
Compuși ai perioadei a 4-a	KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃	[H ₂ GeO ₃] [H ₄ GeO ₄] acid metagermanic acid ortogermanic	H ₃ AsO ₄ ; 1/2H ₂ O acid ortoarsenic	H ₂ SeO ₄ acid selenic	se cunosc săruri ale acidului perbromic [HBrO ₄]
Variație, caracter chimic	<p style="text-align: center;">← amfoter →</p> <p>crește caracter bazic crește caracterul bazic și scade caracterul acid crește caracter acid</p>						

Caracterul chimic al acestor compuși variază de la caracter bazic la caracter acid. Astfel, în perioadă, odată cu creșterea numărului atomic Z al elementelor, scade caracterul bazic, apărând și amplificându-se caracterul acid. La grupa a III^a-a, cele două caractere chimice se intersectează, acești compuși având caracter amfoter, cu predominarea unuia dintre caractere în funcție de poziția elementului în grupă. În grupe, caracterul bazic se amplifică cu creșterea numărului atomic Z , iar caracterul acid scade în același sens.

O astfel de variație a caracterului chimic este o urmare a modificării naturii legăturilor element - oxigen și oxigen - hidrogen de-a lungul perioadelor, în sensul scăderii, cu creșterea numărului atomic Z al elementelor, a gradului de ionicitate a legăturii element - oxigen (și respectiv a tendinței de disociere $E(OH)_n \longrightarrow E^{n+} + nHO^-$, deci a caracterului bazic).

La grupa III^a-a, gradul de ionicitate al legăturii element - oxigen se apropie de cel al legăturii oxigen - hidrogen, ceea ce explică comportarea atât ca acizi cât și ca baze (caracter amfoter) a acestor compuși.

Această scădere a gradului de ionicitate al legăturii element (E) - oxigen este determinată de scăderea în perioade, cu creșterea numărului atomic (Z) al elementelor, a caracterului electropozitiv al acestora și creșterii caracterului lor electronegativ. Aproximarea caracterului electrochimic al elementelor de cel al oxigenului determina trecerea de la o legătură predominant ionică spre o legătură predominant covalentă. Se ajunge astfel, după grupa IV^a, ca gradul de ionicitate al legăturii oxigen - hidrogen să depășească pe cel al legăturii element - oxigen, fapt care explică apariția și amplificarea caracterului acid (disocierea compușilor în anionul acidului EO_n^{n-} și nH^+).

În grupe, crescând caracterul electropozitiv al elementelor odată cu creșterea numărului atomic (Z) va avea loc o creștere a caracterului bazic și, respectiv, o scădere a caracterului acid al oxihidroxocompușilor.

3.4.2.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR

a. Teoria dualistă

Primele clasificări ale unor tipuri de substanțe în acizi și baze s-au făcut, cum era de așteptat, pe criterii fenomenologice.

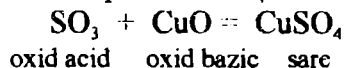
Astfel, au fost considerați acizi, grupul de substanțe a căror soluții au gust acru, descompun carbonatul de calciu (cu degajare de dioxid de carbon - cu „efervescentă”), înroșesc turnesolul (pigment albastru obținut din diverse specii de licheni, ce se prezintă ca o pulbere albastră solubilă în alcool și parțial solubilă în apă: colorația albastră fiind dată de azolitmină - $C_9H_{10}O_5N$ și eritrolitmină - $C_{13}H_{22}O_6$), au hidrogen înlocuibil cu metale (Liebig - 1838) și dau săruri cu bazele (Reuelle - 1774).

Au fost considerate baze, grupul de substanțe ale căror soluții au gust leșiat, dau senzația grasă la pipăit, înalbăstresc turnesolul adus la nuanța roșie sub acțiunea prealabilă a unui acid (Boyle - 1663) dau săruri cu acizii și au grupe „OH” în moleculă (Liebig - 1838).

Obținerea unor săruri prin combinarea unui oxid al unui metal cu oxidul unui nemetal a dus la asocierea caracterului acid sau bazic de o anumită compoziție.

Oxidul metalului a cărui soluție prezintă proprietățile bazelor a fost numit **oxid bazic**, iar **oxidul nemetalului - oxid acid** (soluția acestuia având proprietățile acizilor).

Formarea sărurilor, de exemplu a $CuSO_4$, era reprezentată de ecuația:



Având confirmarea unui număr mare de astfel de reacții Berzelius definește acidul ca fiind compusul rezultat în reacția dintre un oxid acid și apa, iar baza - compusul care rezultă

în reacția dintre un oxid bazic și apă. În această concepție dualistă, care s-a păstrat până la sfârșitul secolului al XIX-lea, acizii, bazele și sărurile erau astfel formulate încât să apară oxidul acid, respectiv oxidul bazic din care provin. Acidul sulfuric, se scria $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, iar hidroxidul de sodiu - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

În soluție, odată formați, acizii reacționează cu bazele formând o sare (formulată astfel încât să apară oxidul bazic și oxidul acid din care provin):



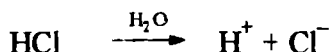
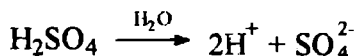
Interesant este faptul că astăzi se menține încă în literatură această formulare a sărurilor (ca amestec de oxizi) pentru compușii cu formule chimice și structuri complicate (formule oxidice, folosite mai ales de tehnologi) în scopul de a le indica compoziția chimică. Este cazul silicaților. De exemplu, feldspatul i se atribuie următoarea formulă oxidică: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Descoperirea unor substanțe cu caracter acid care nu conțin oxigen în molecula lor (hidracizi, Davy - 1810), cât și necesitatea de a explica o serie de fenomene care au impus acceptarea disociației electrolitice (electroliza, abaterile de la legile soluțiilor „ideale”, etc.) au stat la baza noilor teorii asupra acizilor și bazelor.

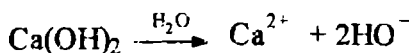
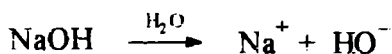
b. Teoria ionică. Teoria disociației electrolitice.

Prima încercare de a da o definiție structurală a acizilor și bazelor, care să ia în considerare disocierea electrolitică a acestui grup de substanțe și respectiv comportarea acestora în soluție aparține lui S. A. Arrhenius (1859 - 1927).

Acizii sunt, astfel, definiți ca substanțe compuse cu oxigen (acizii oxigenați) sau fără oxigen (hidracizii), care, prin simpla dizolvare în apă, pun în libertate ioni de hidrogen (H^+), ca, de exemplu:



Bazele sunt considerate, în limitele aceleiași teorii, substanțe compuse care în urma dizolvării în apă, pun în libertate, pe lângă ionii metalici (M^{n+}) și un număr (n) de ioni de hidroxil (HO^-). De exemplu:



Această teorie (care are la bază disociația electrolitică) prezintă următoarele deficiențe:

- se limitează numai la soluții apoase (solvent - apă)
- consideră numai rolul apei care, ca solvent cu constanta dielectrică mare, determină disocierea electrolitică și nu întrevide posibilitatea de interacție a apei cu acizii și bazele dizolvate, respectiv cu protonul, care, de altfel, nu există în apă ca atare.

- pentru ca o substanță să se desfacă în ioni prin simpla dizolvare în apă (disociere ionică sau electrolitică) trebuie ca aceasta să fie o substanță ionică. În acest sens, substanțele aflate în stare moleculară (dar care au caracter acid, cum sunt practic toți acizii) nu li se putea explica caracterul acid pe baza disocierii electrolitice (fără a lua în considerare apariția unei interacții chimice cu solventul).

- din definiția bazelor s-ar putea conchide ca numai substanțele care conțin grupuri hidroxil (HO^-) au caracter bazic. Teoria ionică nu putea să interpreteze compușii cu caracter

bazic care nu conțin grupări hidroxilice (ca, de exemplu amoniacul, aminele etc.) sau să justifice caracterul bazic al soluțiilor sărurilor acizilor slabi cu baze tari (care nu conțin grupări hidroxilice).

Deși pentru neelectroliți, ca alcoolii, fenolii sau acetilena, se putea aprecia un caracter slab acid, urmare a substituirii hidrogenului de către metalele alcaline (puternic electropozitive), acest tip de compuși nu au putut fi integrați în limitele teoriei lui Svante Arrhenius.

Toate aceste deficiențe au făcut din teoria ionică o teorie limitată. Totuși, teoria ionică, a lui Svante Arrhenius, dezvoltată de Ostwald (teorie care a reușit explicarea fenomenelor acido - bazice din soluții apoase și care a pus bazele științifice ale acidimetriei și alcalimetriei) a constituit punctul de plecare al tuturor teoriilor moderne, care au generalizat, într-o formă sau alta, ideile ei de bază.

c. Teoria transferului de protoni

Teoria protolitică elaborată de Brønsted (1923) a adus o anumită generalizare, a noțiunilor de „acid” și „bază”. Brønsted și-a bazat teoria sa, care a inclus un număr mai mare de compuși, pe mobilitatea protonului $H^+(aq)$, căruia îi atribuie rolul determinat în manifestarea caracterului acid sau bazic al compușilor chimici. De aici, și denumirea de *teoria protolitică*.

După această teorie, o reacție acido - bazică include întotdeauna un transfer de proton: acidul este donatorul de proton, iar baza este acceptorul de proton.



unde: HA este acidul, iar A^- - baza conjugată acidului HA

sau $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

unde B este baza, iar BH^+ - acidul conjugat bazei B.

Deci, fiecărui acid HA îi corespunde o bază conjugată și fiecărei baze un acid conjugat.

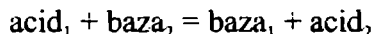
Conform definiției date, se deosebesc trei tipuri de acizi, respectiv baze, conjugate lor:

Acizi		Baze conjugate
- acizi neutri	$\xrightleftharpoons{-H^+}$	- baze anionice
$HCl, H_2SO_4, CH_3COOH, H_2O$	$\xrightleftharpoons{+H^+}$	$Cl^-, HSO_4^-, CH_3COO^-, HO^-$
- acizi cationici	$\xrightleftharpoons{-H^+}$	- baze neutre
$H_3O^+, [NH_4]^+, [R-NH_3]^+$	$\xrightleftharpoons{+H^+}$	$H_2O, NH_3, R-NH_2$
- acizi anionici	$\xrightleftharpoons{-H^+}$	- baze di- și polianionice
$HSO_4^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$	$\xrightleftharpoons{+H^+}$	$SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$

Conform acestei teorii, spre deosebire de teoriile anterioare, ioni ca cei de amoniu și hidroniu sunt considerați acizi, iar toți anionii sunt considerați baze.

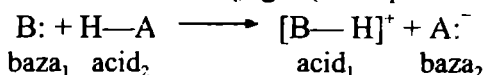
Deci, în teoria lui Brønsted, acid este orice compus sau entitate structurală care eliberează protoni, iar baza Brønsted - orice compus sau entitate structurală care captează acești protoni.

Transferul protonului de la un compus la altul duce la stabilirea unui echilibru dublu conjugat acido - bazic:

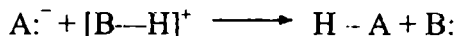


Fiecărui acid îi corespunde, deci, o bază conjugată și invers. Baza conjugată a unui **acid tare** (deci cu tendință mare de a ceda atomul de hidrogen sub formă de proton) este o **bază slabă**, iar baza conjugată a unui **acid slab** este o **bază tare**. Altfel spus, acidul conjugat unei

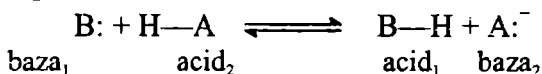
baze tari (deci cu tendință mare de a accepta protonul) este un acid slab, iar acidul conjugat unei baze slabe (deci cu tendință mică de a fixa protonul) este un acid tare. Caracterul acid sau bazic apare deci numai într-un sistem dublu conjugat (două perechi conjugate acid - bază):



Baza prin dubletul de electroni neparticipanți, determină deplasarea și fixarea protonului, rezultând un acid și o bază conjugată, care rămâne cu un dublet de electroni neparticipanți. La rândul său, baza conjugată va putea fixa protonul de la acidul conjugat, într-o relație acido-bazică inversă:



În funcție de activitatea celor două baze A^- și B: față de proton (deci de tendința mai mare sau mai mică a uneia dintre ele de a fixa protonul) se stabilește un echilibru acido-bazic deplasat mai mult sau mai puțin într-un sens sau celălalt.

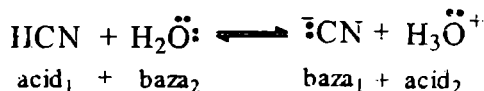


De fapt, în esență, în aceste reacții se produce un transfer de protoni de la substanța cu caracter acid la cea cu caracter bazic. Legând caracteristica de acid de capacitatea de a ceda protonul, teoria explică și reacțiile în faza gazoasă sau în medii neionizabile. Pe de altă parte, față de teoria solvosistemelor este tributară protonului, căruia i se atribuie rolul esențial.

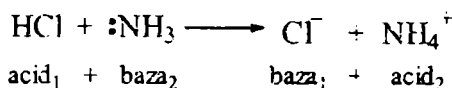
Teoria protolitică a lui Bronsted include, practic, teoria ionică a lui Svante Arrhenius, care devine un caz particular al teoriei protolitice.

Această teorie, care atribuie atât în apă, cât și în solvenți neapoși, caracterul de acid sau de bază, nu numai moleculelor ci și ionilor, a reușit să explice:

- ionizarea acizilor și bazelor:



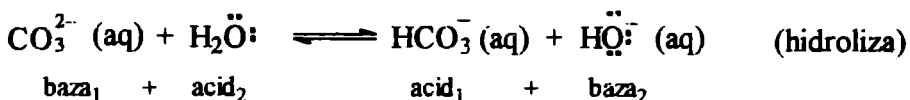
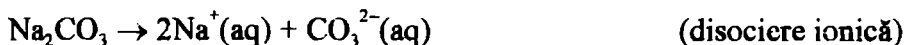
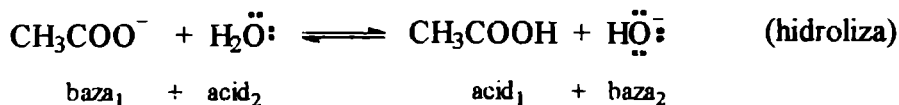
- reacția de neutralizare dintre un acid și o bază:



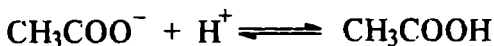
Conceptia lui Arrhenius, după care o reacție de neutralizare constă în combinarea ionilor H^+ și HO^- , cu formarea apei, își găsește explicația în echilibrul protolitic:



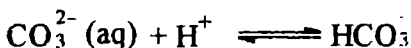
- reacția de hidroliză (reacția dintre apă și ionii sărurilor provenite de la acid slab, baza slabă sau ambele, cu formarea acidului slab liber sau (și) a bazei slabe libere):



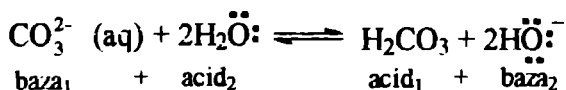
Formarea ionilor HO^- , determinanți ai caracterului bazic, în teoria ionică, se explică prin procesul



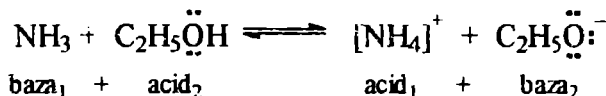
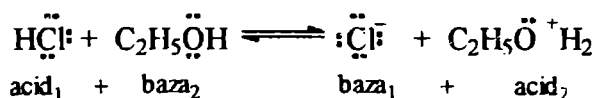
și, respectiv,



sau



Caracterul mai general al teoriei lui Brönsted constă în faptul că explică proprietățile acido-bazice și în alți solvenți care manifestă proprietăți slab bazice sau slab acide:



Ionii de tipul $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (în general, RO^-) denumiți ioni de liat determină caracterul bazic al soluției.

În concluzie, caracterul acid sau bazic este dat de ionii $[\text{H}_3\text{O}]^+$ și HO^- numai în soluție apoasă. În soluția altor substanțe, SH_2 , caracterul acid este dat de formarea ionului $[\text{SH}_2]^+$ (lioniu), iar cel bazic de formarea ionului S^- (liat), ca urmare a schimbului protolitic între componenții sistemului.

Disocierea electrolitică a unui acid se produce numai în solvenți cu caracter bazic, iar a unei baze, numai în solvenți cu caracter acid.

Tăria acidului este cu atât mai mare, cu cât tendința de a ceda protonul este mai mare, iar tăria unei baze este cu atât mai mare cu cât tendința de a fixa protonul este mai mare. Această tendință se stabilește prin aplicarea legii acțiunii maselor asupra echilibrelor protolitice respective. Din valorile constantelor de echilibru se stabilesc constantele de aciditate (k_a) și de bazicitate (k_b).

Data fiind importanța solventului în stabilirea echilibrului acido-bazic, se vor face câteva referiri asupra naturii și comportării solventilor, natura acestora fiind determinată pentru caracterul acid sau bazic al soluției compusului chimic.

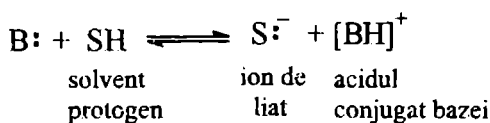
După comportarea față de substanțele dizolvate, solventii se împart în solventi indiferenți și solventi ionolitici.

- s₁). **Solvenții indiferenți** (inerți sau aprotici) sunt solventii care nu acceptă și nu cedează protoni; de aceea, indiferent de constanta lor dielectrică, nu produc disocierea substanțelor dizolvate (ca, de exemplu: hidrocarburile, cloroformul, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon etc.);

- s₂). **Solvenții ionolitici** sunt solventii în soluția cărora substanțele se ionizează. Acești solventi se pot clasifica în: solventi protolitici și solventi aprotici.

Solvenții protolitici, la rândul lor, se împart după tendința lor de a dona sau de a accepta protoni, în solventi protogeni și protofilici.

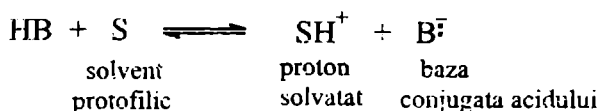
- **Solvenții protogeni** (acizi - după teoria lui Brönsted) reacționează cu bazele și formează anionul solventului (liatul) și acidul conjugat bazei:



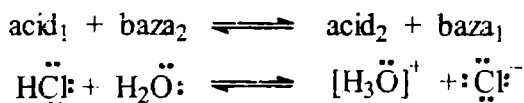
de exemplu,



- **Solvenții protofilici** (baze - în limitele teoriei lui Bronsted) reacționează cu acizii și formează un proton solvatat (ioni de lioniu), alături de baza conjugată acidului:



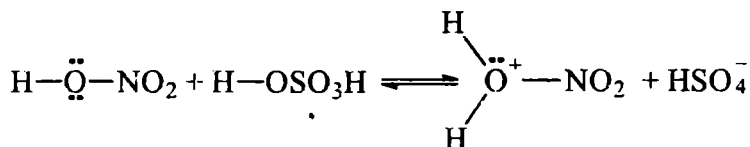
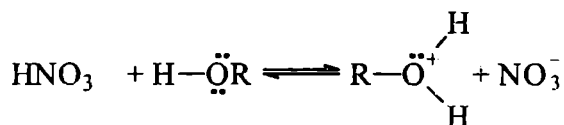
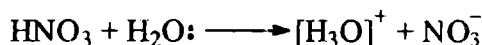
de exemplu,



În conformitate cu teoria protolitică, o substanță care funcționează ca un acid într-un solvent nu este necesar să se comporte în același mod în alt solvent. Pe baza acestei teorii, rezultă că proprietatea de acid sau bază a substanțelor, respectiv tăria acestora, nu depinde numai de compoziția chimică a substanțelor, ci și de natura solventului. Astfel, cu cât afinitatea moleculelor de solvent față de proton este mai mare, cu atât se manifestă mai puternic caracterul acid al substanței dizolvate, iar cu cât afinitatea este mai mică, predominând tendința de a ceda protoni, substanța dizolvată va manifesta proprietăți bazice mai puternice.

Astfel, apa manifestă față de acizii tari (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃ etc.) un caracter puternic bazic, ceea ce face să anuleze diferențele dintre tăriile acestor acizi, deci are o acțiune nivelatoare.

În solvenți mai puțin bazici, diferențele între tăria acizilor apar în mai mare măsură. De exemplu, acidul azotic în apă este un acid tare, în alcool etilic este un acid de tărie medie, iar în acid sulfuric este o bază:

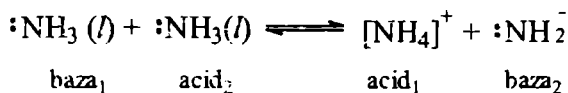
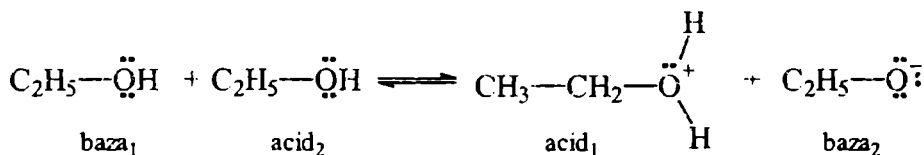
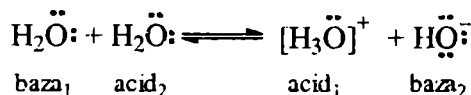


În solvenții cu caracter bazic puternic, acizii care în soluție apoasă sunt foarte slabi sau slabi, devin acizi tari, iar în solvenții cu caracter acid puternic, bazele slabe sau foarte slabe în soluții apoase vor deveni baze puternice.

Alegând, astfel, solventul potrivit, titrarea în mediul unui anumit solvent va permite determinarea volumetrică a acizilor slabi și a bazelor slabe, pentru care, în soluții apoase, nu se pot stabili punctele finale în mod precis.

Solvenții amfiprotici sunt substanțe cu caracter amfoter, care, după teoria lui Brønsted, pot funcționa atât ca acid, cât și ca bază (pot să cedeze, cât și să accepte protoni). Caracterul amfoter al substanțelor amfiprotice se manifestă prin autoionizarea lor.

Din această grupă de solvenți fac parte: apa, alcoolii, acidul acetic (anhidru), amoniacul lichid, hidrogenul sulfurat lichid, acidul azotic anhidru etc.:



Teoria protolitică a lui Brønsted nu a putut explica (deci integra) reacțiile în solvenți aprotici, în care nu intervin schimburi de protoni.

d) Teoria lui Ussanovici

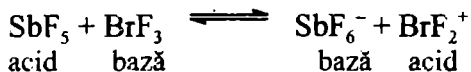
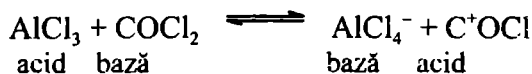
Pentru a explica fenomene similare, Ussanovici elaborează teoria sistemelor de solvenți. Această teorie, care lărgesc sfera noțiunii de acid și bază, înglobează și sistemele în solvenți aprotici.

Conform acestei teorii, acizii sunt substanțe care cedează un cation (care poate fi și un proton) sau acceptă un anion (care poate fi și un electron), iar bazele sunt substanțe care cedează anioni sau acceptă cationi.

Această definiție integrează și acizii și bazele Bronsted.

Caracterul acido-bazic în solvenți aprotici se datorește unei autoionizări a solventului care va determina ionizarea substanțelor chimice dizolvate și reacțiile ionice.

Substanțele care, dizolvate în acești solvenți aprotici, favorizează apariția cationului solventului sunt considerate acizi, iar cele care trec în anioni - baze; cationul este considerat ca având caracter acid, iar anionul caracter bazic. Astfel,



Teoria ionică, teoria protolitică și teoria sistemelor de solvenți nu pot explica reacțiile chimice în solvenți neionizați.

e) Teoria electronică

Emisă de către G.N. Lewis (1923), teoria electronică consideră acid orice unitate structurală (atom, ion sau moleculă) care acceptă electroni în orbitalii vacanți, iar baza, orice donor de electroni neparticipanți.

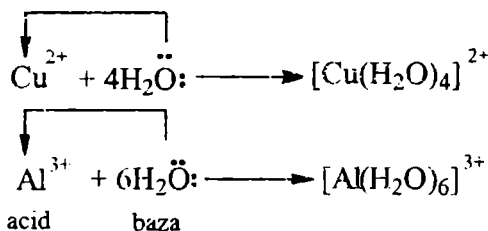
În limitele acestei teorii, sfera noțiunilor de acid este foarte mult lărgită.

Toate bazele din teoria lui Brönsted sunt baze și în teoria lui Lewis.

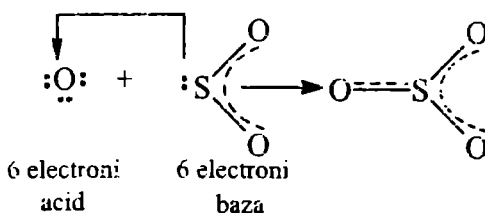
Bazele Lewis pot fi molecule neutre (ca NH₃, amine, piridina etc.), anioni (Cl⁻, HO⁻, CH₃COO⁻) sau în cazuri rare, chiar atomi (atomii gazelor rare).

Acizii Brönsted nu sunt, însă, și acizii Lewis. Din această cauză, se face o distincție între acizii Bronsted, acizii protici, și acizii Lewis. Acizii Lewis pot fi molecule neutre (SO₃, BX₃, AlX₃, FeX₃ etc.) sau cationi (Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ag⁺ etc.). Astfel, în limitele acestei teorii pot fi considerate reacții acido-bazice:

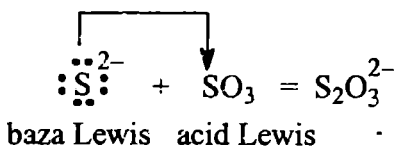
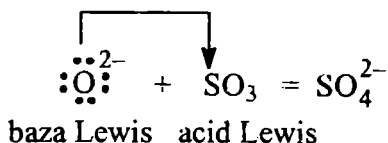
- obținerea ionilor solvatați,



- adiția oxigenului la moleculele de SO₃, cu formarea SO₃,



Trioxidul de sulf este relativ stabil datorită conjugării electronilor p. Moleculei îi mai lipsesc, însă, doi electroni pentru ca toți atomii să aibă o configurație stabilă (de octet). Trioxidul de sulf se comportă astfel ca un acid Lewis, care reacționează cu bazele puternice (ca O²⁻, S²⁻), cu formarea unui ion stabil:

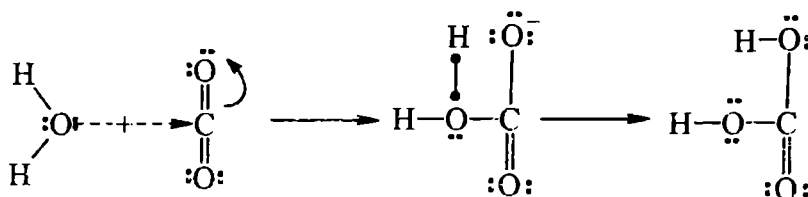


- reacția halogenilor (Cl_2 , Br_2 , I_2) și derivaților halogenați (R-X , unde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), cu acizii Lewis,



baza Lewis acid Lewis

- reacția anhidridelor acide (oxizi acizi) cu apa



3.4.2.2. HIDROXICOMPUȘI CU CARACTER BAZIC. HIDROXIZI. PROPRIETĂȚI GENERALE

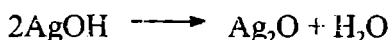
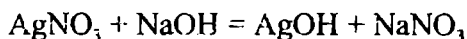
Hidroxizii (hidroxicompuși cu caracter bazic) sunt substanțe solide, ale căror rețele cristaline au un grad de ionicitate mai mare sau mai mic, dependent de natura cationilor, respectiv de acțiunea polarizantă a acestora asupra oxigenului grupării hidroxil (OH). Un cation cu acțiune polarizantă puternică (exercitată de cationi cu raza mică și sarcina mare și, în general, de cationi cu configurații electronice de 18, $18+2$ și 2 electroni, sau cu orbitalii d în curs de completare) va determina reducerea gradului de ionicitate al legăturilor.

Existența unui grad de ionicitate redus, pentru legăturile din rețeaua cristalină a hidroxizilor, are ca efect reducerea solubilității și stabilității termice a acestora.

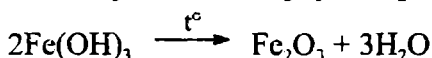
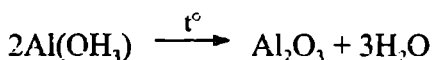
Astfel, hidroxizii metalelor alcaline sunt substanțe solubile și stabile termic, cu excepția hidroxidului de litiu (ionul de litiu are 2 electroni), care se descompune ușor termic:



Hidroxidul de argint (ionul Ag^+ are configurație de 18 electroni) este un precipitat insolubil și instabil termic chiar la temperatura camerei, când trece instantaneu în oxid de argint:

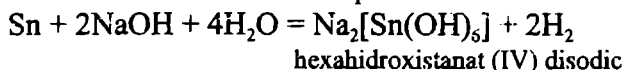
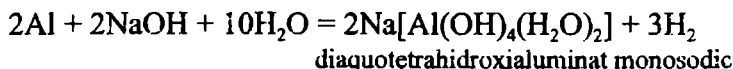
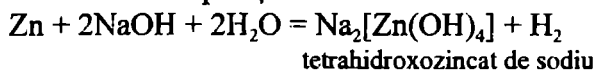


Alți hidroxizi, ai căror cationi au acțiune polarizantă, sunt de asemenea substanțe insolubile și instabile termic, dar la temperaturi superioare temperaturii camerei (câteva sute de grade):

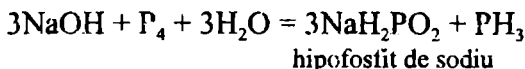
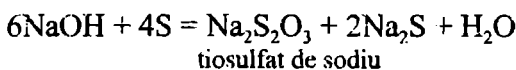
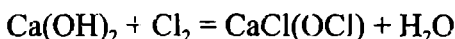


Din punct de vedere chimic, hidroxizii se pot caracteriza printr-o serie de reacții generale. Astfel:

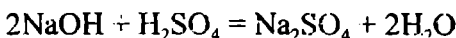
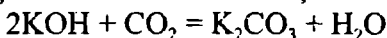
- unele metale, ca de exemplu zinc, aluminiu sau staniu (ai căror hidroxizi au caracter amfoter) reacționează cu soluțiile apoase sau topiturile hidroxizilor cu bazicitate avansată (ca hidroxizii alcalini), formând ioni complecși:



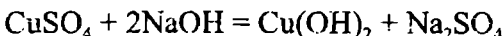
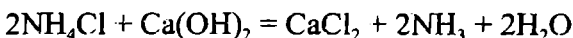
- bazele tari reacționează cu unele elemente cu caracter nemetalic care, în mediu bazic, în urma unui proces de oxido-reducere, trec într-o stare de oxidare inferioară și una superioară (reacție de disproportionare):



- hidroxizii reacționează cu oxizii acizi și acizii, formând săruri:



- hidroxizii deplasează din săruri bazele mai slabe:

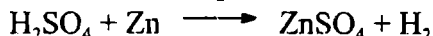


3.4.2.3. OXOHIDROXICOMPUȘI. OXIACIZI. PROPRIETĂȚI GENERALE

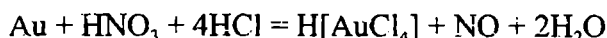
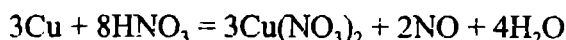
- În apă ionizează în urma unui proces de echilibru deplasat total spre dreapta pentru oxoacizii tari. De exemplu:



Acest proces de ionizare explică oxidarea metalelor din stânga hidrogenului (în seria activității chimice) pe seama reducerii protonilor la hidrogen molecular. De exemplu:

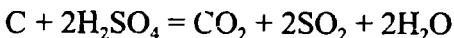
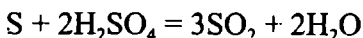
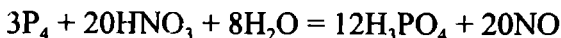
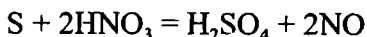


- Oxiacizii cu caracter oxidant oxidează unele metale (cum ar fi Cu, Hg, Ag) din partea dreaptă a hidrogenului în seria activității chimice. Aurul și unele metale platinice nu sunt atacate decât de apa regală (HNO_3 , 3HCl):

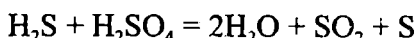
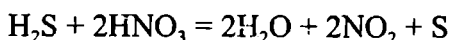


Aceste reacții au loc ca urmare a oxidării metalului, pe seama reducerii elementului formator al oxiacidului la o stare de oxidare inferioară.

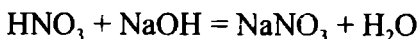
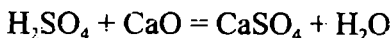
- Oxiacizii cu caracter oxidant oxidează și unele nemetale:



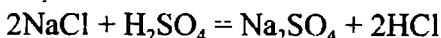
- Caracterul oxidant al oxiacizilor se manifestă și față de compuși cu caracter reducător. Astfel:



- Oxiacizii (ca și hidracizii) dau reacții cu oxizii bazici și bazele:



- Oxiacizii deplasează din săruri acizii mai slabi și(sau) mai volatili:



De la elementele cu caracter metalic, aflate în stările lor de oxidare inferioare (unu, doi sau trei) și oxiacizi, în care hidrogenul (legat într-o grupare OH) este substituit de acestea, derivă clasa de compuși numită săruri.

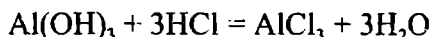
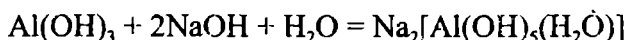
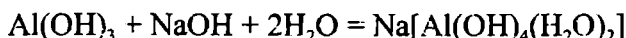
Acizii di- și poliprotici pot forma săruri acide ex. $NaHSO_4$ - sulfat acid de sodiu sau bisulfat, $NaHCO_3$ - carbonat acid de sodiu sau bicarbonat), săruri neutre (ex. Na_2SO_4 - sulfat de sodiu, Na_2CO_3 - carbonat de sodiu) și, într-un număr foarte mic, săruri bazice.

Dintre aceste săruri, cele mai uzuale și, în același timp, cele mai importante, datorită implicațiilor lor practice, sunt: carbonații, azotații, sulfații și fosfații.

Multe dintre aceste săruri se obțin prin metode ce au la bază proprietățile generale ale oxiacizilor și ale altor clase de compuși cu care interacționează.

3.4.2.4. HIDROXICOMPUȘI CU CARACTER AMFOTER. PROPRIETĂȚI SPECIFICE

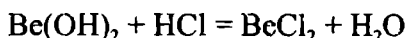
Acești compuși se comportă ca baze față de acizi și ca acizi față de baze. Astfel, la grupa a III^a-a (A):



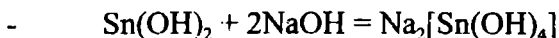
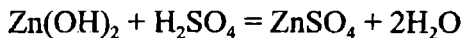
Alături de hidroxicompușii grupei a III^a-a, caracter amfoter prezintă și hidroxicompușii beriliului, zincului, staniului, plumbului, caracter amfoter evidențiat de reacțiile:



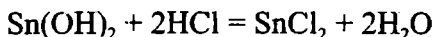
tetrahidroxiberilat disodic



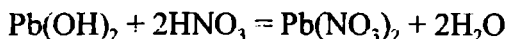
tetrahidroxizincat disodic



tetrahidroxistanat (II) disodic



tetrahidroxiplumbat (II) disodic



3.4.2.5. OXI-HIDROXIZI

Un număr foarte redus de metale trivalente formează compuși de tipul MO(OH) , cu o compoziție intermediară între hidroxizii M(OH)_3 și oxizii M_2O_3 , de unde și denumirea de oxihidroxizi.

Compușii din această clasă au structuri cristaline stratificate. Straturile, unite prin legături de hidrogen, sunt formate din ioni O^{2-} și HO^- cu ioni metalici care ocupă o parte din golurile octaedrice.

Din această clasă fac parte, de exemplu, FeO(OH) și AlO(OH) . Oxihidroxidul feric există în natură în două modificări cristaline: goethita (α) și lepidocrocita (γ), ultima fiind identică ruginii obișnuite. Asemănător, oxihidroxidul de aluminiu se cunoaște în două forme cristaline diferite: boemita și diasporul, care se găsește și ca mineral în natură.

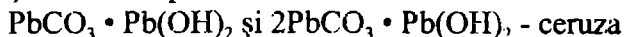
3.4.2.6. SĂRURI BAZICE

Compușii din această clasă, formal, au fost considerați că provin din sărurile unor metale bi- sau polivalente, în care unul sau mai mulți anioni sunt înlocuiți cu ioni HO^- . Analiza cristalografică cu raze X a arătat că acești compuși, care există numai în stare solidă, se prezintă sub formă de rețele ionice, constituite din ioni metalici, HO^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- etc., cu prezența legăturilor de hidrogen între ionii HO^- .

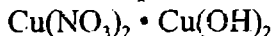
Se cunosc săruri bazice ale oxiacizilor, dar și ale hidracizilor.

Săruri bazice ale oxiacizilor se întâlnesc în special în cazul în care cationul aparține unei baze slabe, iar anionul asemănător unui acid slab. Aceste săruri bazice se scriu uzual, ca amestec de sare și hidroxid al cationului. De exemplu:

- carbonații bazici de plumb:

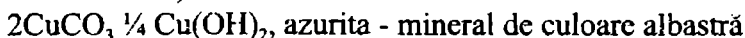


- azotat bazic de cupru



- carbonat bazic de cupru

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ - cocleala care se formează pe suprafața obiectelor de cupru, care apare și în natură ca mineral, malachita - de culoare verde



Se cunosc și o serie de hidroxihalogenuri. Ca de exemplu, hidroxifluorurile de aluminiu, AlF_2OH și AlF(OH)_2 , hidroxiclorurile de magneziu, MgCl(OH) și $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, hidroxiclorura de plumb, PbCl(OH) , care se găsește în natură ca mineral - laurionita, ș.a.m.d.

Capitolul 4

LEGĂTURA CHIMICĂ

Noțiunile de valență și legătură chimică au apărut cu mult înaintea primelor modele atomice. Datele experimentale acumulate, privitor la selectivitatea modului de interacțiune al atomilor au consolidat, la momentul istoric respectiv, conceptul de valență, care, deși nejustificat științific, a stat la baza stabilirii formulelor și chiar a structurii substanțelor.

Cum era de așteptat, natura legăturii chimice și modul selectiv de interacție nu au putut fi justificate și, deci, argumentate științific decât după ce s-au adoptat primele modele atomice.

Analiza sistemului periodic, prin prisma configurației electronice a elementelor, a permis să se întrevadă faptul că proprietățile elementelor din aceeași grupă sunt asemănătoare datorită revenirii periodice la același număr de electroni în stratul exterior. De aici, rolul important care s-a atribuit acestei configurații electronice exterioare.

În acest sens, inerția chimică a gazelor rare, considerate până în 1962 inerte din punct de vedere chimic, a condus la ideea existenței unei configurații electronice exterioare "stabile", de octet, respectiv - dublet, configurații specifice gazelor rare, respectiv, heliului (dublet). Celelalte configurații, cu excepția celei de octet și de dublet au fost considerate "instabile", iar tendința atomilor de a interacționa între ei a fost legată de tendința trecerii dintr-o astfel de configurație instabilă într-o configurație stabilă.

De altfel, încă din anul 1907, W.Ramsay admitea ideea ca legătura chimică se realizează prin intermediul electronilor, iar J.J.Thomson a presupus existența unui schimb de electroni între atomi înainte de a se lega între ei, denumind acești electroni **electroni de valență**.

Aceste considerente l-au influențat pe W.Kossel (1916) să admită faptul că la interacția dintre atomii unui element electropozitiv (A) și cei ai unui element electronegativ (B), se realizează un transfer al unuia sau mai multor electroni de la A la B, astfel încât ambele specii de atomi să capete o configurație de gaz rar (deci, de opt sau doi electroni).

În urma transferului de n electroni, se formează ionii A^{n+} și, respectiv, B^{n-} , între care apar forțe de natură electrostatică care leagă ionii printr-o legătură chimică numită **legătura ionică**.

G.H.Lewis a luat în considerare o a doua cale de atingere a configurației stabile de gaz rar, realizabilă prin punere în comun de electroni de către doi sau mai mulți atomi cu caractere electrochimice foarte apropiate sau identice. N.Bohr a arătat ca fiecare pereche de electroni puși în comun, compensându-și reciproc momentele magnetice și de spin, participă la reținerea celor doi atomi într-o legătură chimică numită **legătura covalentă dielectronică dicentrică**. Această legătură este simbolizată uzual printr-o liniuță între cei doi atomi. Teoria dubletului și octetului a fost dezvoltată ulterior de Langmuir și Sidgwick (1919).

Tendința de formare a covalențelor crește în perioadă cu creșterea numărului atomic (Z). Elementele de la începutul grupelor sistemului periodic (deci cele cu dimensiunile cele

mai mici) au tendință mai mare de a forma covalențe. Astfel, chiar în grupa I^a litiul formează și covalențe, în timp ce sodiul formează, practic, numai legături ionice. În grupa a II^a-a beriliul se leagă covalent, în timp ce magneziul formează, în cele mai multe cazuri, compuși predominant ioni. În mod asemănător, borul formează covalențe, în timp ce aluminiul formează și ioni. Cea mai mare tendință de a forma covalențe o întâlnim la carbon, ceea ce explică și proprietatea acestui element de a se încatena, tendință care se atenuază la siliciu. S-a stabilit, de asemenea, că elementele în stare de oxidare superioară au o tendință mai mare de a se lega covalent. Un criteriu pentru aprecierea naturii legăturii chimice dintre doi atomi este dat de diferența electronegativităților relative; pentru o valoare mai mare de 1,8 (ceea ce corespunde unui grad de ionicitate de 55%) se consideră că legătura chimică are un caracter predominant ionic.

4.1. LEGĂTURA IONICĂ (ELECTROVALENTĂ)

Transferul de electroni între atomi (acceptat de W.Kossel ca modalitate de atingere a unei configurații stabile de dublet sau octet) poate avea loc când atomii, datorită agitației termice, ajung la o anumită distanță. Dacă afinitatea pentru electroni a elementului electronegativ B, (A_B) ar fi mai mare decât potențialul de ionizare al elementului electropozitiv A, (I_A), transferul s-ar produce de la sine, în timpul unei ciocniri a celor doi atomi.

În realitate, practic în toate cazurile, afinitatea pentru electroni a elementului electronegativ are o valoare mai mică față de energia de ionizare necesară elementului electropozitiv. Stabilitatea compușilor ionici, de altfel, rezultați în urma unor procese exoterme a fost explicată luând în considerare rolul predominant al energiei care se degajă la interacția ionilor, în timpul formării rețelelor ionice, deci al energiei care se degajă la formarea unui mol de substanță din ionii săi, numită **energie de rețea**. Energia de rețea compensează diferența dintre energia de ionizare și afinitatea pentru electroni, cât și celelalte procese endoterme (energie de sublimare, de disociere, etc.).

4.1.1. ENERGIA DE REȚEA

Luând în considerare interacția coulombiană de atracție și de repulsie între succesiunea de ioni pozitivi și negativi, s-a stabilit relația cu ajutorul căreia se calculează energia de rețea.

Considerând, astfel, variația de energie la interacția dintre ionul central de sodiu și succesiunea de ioni negativi și pozitivi care determină formarea rețelei cristaline (fig. 4.1.) obținem relația (4.1) :

$$\begin{aligned} \Delta E &= -6e^2/r + 12e^2/2^{1/2}r - 8e^2/3^{1/2}r + 6e^2/2r \dots \\ \Delta E &= -e^2/r (6 - 12/2^{1/2} + 8/3^{1/2} - 6/2 \dots) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Suma din paranteză s-a notat cu A și a fost denumită coeficientul lui Madelung. Ținând cont de relația anterioară (4.1), se poate scrie expresia energiei de rețea pentru un mol de clorură de sodiu (4.2):

$$U = -NAe^2/r \quad (4.2)$$

unde N este numărul lui Avogadro.

M. Born a luat în considerare, în afară de atracțiile și repulsiile electrostatice ale ionilor, și o repulsie a norilor electronici. Introduce, în acest sens, în expresia energiei de rețea (U), termenul B/r^n , unde n este un număr dependent de configurația ionilor, respectiv de compresibilitatea rețelei, iar B este o constantă care se elimină din condiția ca energia să fie minimă. Derivând astfel relația (4.3):

$$U = -NAe^2/r + B/r^n \quad (4.3)$$

obținem (4.4):

$$dU/dr = NAe^2/r^2 - nB/r^{n+1} \quad (4.4)$$

Punând condiția minimului de energie, (4.4) devine (4.5):

$$NAe^2/r = nB/r^n \quad (4.5)$$

de unde, scoțând valoarea lui B/r^n și introducând-o în relația (4.3), obținem formula M. Born - A. Lande a energiei de rețea (4.6):

$$U = - (NAe^2/r) (1 - 1/n) \quad (4.6)$$

sau în sistemul internațional (4.7):

$$U = - (kNAe^2/r) (1 - 1/n) \quad (4.7)$$

unde $k = 1/4\pi\epsilon_0$.

Formula (4.7) este valabilă pentru rețele formate din ioni monoatomici purtători ai unității de sarcină (+1, respectiv -1). În cazul rețelelor care conțin ioni cu sarcini mai mari, respectiv Z_A sarcini, formula (4.7) capătă forma (4.8):

$$U = - (kNAe^2 Z_A Z_B / r) (1 - 1/n) \quad (4.8)$$

unde Z_A este sarcina cationului, iar Z_B este sarcina anionului.

Valorile constantei Madelung (A) sunt evident dependente de tipul rețelei, respectiv de numărul de coordinație și de distanța dintre ioni. Pentru:

- | | |
|--|---------------------|
| - rețeaua NaCl (cubică cu fețe centrate) | $A = 1,7475$ |
| - rețeaua CsCl (cubică centrată intern) | $A = 1,7626$ |
| - rețeaua fluorinei (cubică) | $A = 5,0390$, etc. |

Constanta "n" se apreciază în funcție de configurația ionilor. Obișnuit se folosește o valoare medie, corespunzătoare configurațiilor celor două specii de ioni. În funcție de configurație, se atribuie următoarele valori pentru n:

- | | |
|------------------------|----------|
| - configurație de [He] | $n = 5$ |
| - configurație de [Ne] | $n = 7$ |
| - configurație de [Ar] | $n = 9$ |
| - configurație de [Kr] | $n = 10$ |
| - configurație de [Xe] | $n = 12$ |

4.1.2. CICLUL F. HABER - M. BORN

Valorile energiei de rețea se pot calcula cu formula Born-Lande, dar se pot stabili și din date termochimice, cu ajutorul ciclului Haber-Born.

Ciclul Haber-Born este un ciclu de etape care înglobează ecuațiile termochimice care stau la baza formării unui compus. Pentru formarea, de exemplu, a clorurii de sodiu, avem ciclul dat în fig. 4.2.

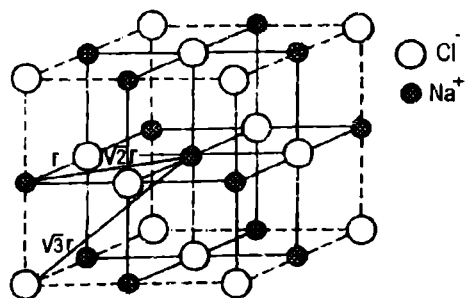


Fig. 4.1. Rețeaua NaCl

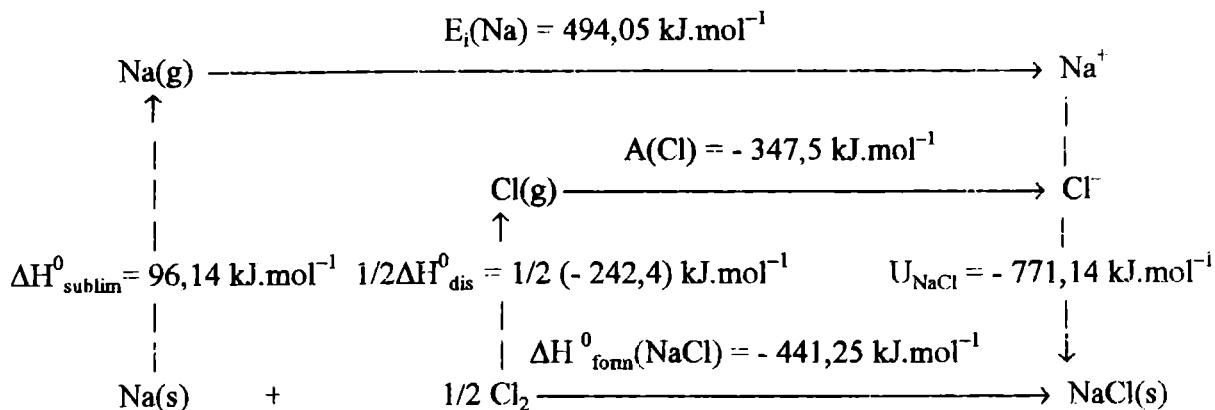


Fig. 4.2. Ciclul termodinamic al procesului de formare a clorurii de sodiu.

Din acest ciclu se evidențiază că în condițiile cunoașterii energiei de rețea, calculată cu relația (4.8), se poate calcula energia de formare a clorurii de sodiu cu relația (4.9):

$$\Delta H_f^0(\text{NaCl}) = \Delta H_s^0(\text{Na}) + 1/2\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{Cl}_2) + E_i(\text{Na}) + A(\text{Cl}) + U(\text{NaCl}) \quad (4.9)$$

Cunoscând valoarea entalpiei de formare a clorurii de sodiu (stabilită pe cale experimentală) se poate stabili valoarea energiei de rețea U din relația (4.10):

$$U(\text{NaCl}) = \Delta H_f^0(\text{NaCl}) - \Delta H_s^0(\text{Na}) - 1/2\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{Cl}_2) - E_i(\text{Na}) - A(\text{Cl}) \quad (4.10)$$

respectiv:

$$U(\text{NaCl}) = -411,25 - 96,14 - 1/2 \cdot 242,4 - 494,05 + 347,5 = -771,14 \text{ kJ/mol}$$

În general, pe această cale se calculează afinitatea pentru electroni, în cazul în care toți ceilalți parametri ai ciclului sunt cunoscuți.

4.1.3. CONFIGURAȚII ELECTRONICE IONICE STABILE

Inițial s-au considerat drept configurații stabile spre care tind atomii numai configurațiile de octet sau dublet. Ulterior s-a dovedit existența și a altor configurații de mare stabilitate pe care le pot adopta ionii monoatomici. Aceste configurații, împreună cu ionii cei mai reprezentativi și mai uzuali sunt prezentate în tabelul 4.1.

Din analiza acestor configurații și a ionilor care le adoptă, se pot face o serie de aprecieri. Astfel:

- formarea ionilor monoatomici pozitivi și negativi este limitată
- nu există ioni monoatomici cu sarcină mai mare de "2-" (cu excepția N^3 și C^4 , stabili însă numai în rețelele cristaline ale azoturilor și carburilor ionice respective)
- nu sunt stabili nici ionii pozitivi cu sarcină mai mare de 3+

O serie de fenomene (cum ar fi polarizarea ionilor), care determină atenuarea caracterului ionic al interacțiilor pentru ioni cu sarcină mare (3+, 3-, 4-, etc) cu degenerarea legăturilor spre un caracter mai covalent, explică constatările și aprecierile enumerate. În acest sens acceptarea existenței acestor ioni se interpretează în funcție de fiecare caz particular în parte.

4.1.4. POLARIZATIA (POLARIZAREA) IONILOR

Din valoarea coeficientului de ionicitate $i\%$ (4.21) s-a stabilit ca nu există compuși care să prezinte legături pur ionice. Astfel, pentru fluorura de cesiu (formată din elementul cel

mai electropozitiv, cesiu, și elementul cel mai electronegativ, fluor) coeficientul de ionicitate atinge numai valoarea de 92,5% (ceea ce ne indică că nici în acest caz interacția nu este exclusiv ionică). Această constatare, coroborată cu aceea că distanțele interionice stabilite experimental erau mai mici decât suma razelor cation-anion a determinat să se ia în considerare existența unui fenomen de deformare reciprocă a învelișurilor electronice ale ionilor. Acest fenomen, numit polarizare (sau polarizare), este însoțit de o oarecare

Tabelul 4.1

Configurații electronice stabile.

Tipul de configurație electronică		
fără invelis	proton $1s^0$	H^+
dublet (2 electroni)	heliu $1s^2$	$H^- Li^+ Be^{2+}$
octet (8 electroni)	neon(${}_2He$) $2s^2 2p^6$ argon(${}_{10}Ne$) $3s^2 3p^6$ kripton(${}_{18}Ar$) $3d^{10} 4s^2 4p^6$ xenon(${}_{36}Kr$) $4d^{10} 5s^2 5p^6$ radon(${}_{84}Xe$) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	$C^{4-} N^{3-} O^{2-} F^- Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}$ $S^{2-} Cl^- K^+ Ca^{2+} Sc^{3+}$ $Se^{2-} Br^- Rb^+ Sr^{2+} Y^{3+}$ $Te^{2-} I^- Cs^+ Ba^{2+} La^{3+}$ $Po^{2-} At^- Fr^+ Ra^{2+} Ac^{3+}$
18 electroni (octet + 10 electroni, cu d ocupat)	nichel(${}_{18}Ar$) $3d^{10}$ paladiu(${}_{36}Kr$) $4d^{10}$ platina(${}_{54}Xe$) $4f^{14} 5d^{10}$	$Cu^+ Zn^{2+} Ga^{3+}$ $Ag^+ Cd^{2+} In^{3+}$ $Au^+ Hg^{2+} Tl^{3+}$
18+2 electroni (octet+10+2 electroni, cu d ocupat și o pereche de electroni inerți)	zinc(${}_{18}Ar$) $3d^{10} 4s^2$ cadmiu(${}_{36}Kr$) $4d^{10} 5s^2$ mercur(${}_{54}Xe$) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	$Ga^+ Ge^{2+} As^{3+}$ $In^+ Sn^{2+} Sb^{3+}$ $Tl^+ Pb^{2+} Bi^{3+}$
cu d semiocupat sau cât mai aproape de semiocupare	$({}_{18}Ar)3d^5$	$Mn^{2+} Fe^{3+}$

întrepătrundere a învelișurilor electronice ale anionilor cu cele ale cationilor aflați în interacție electrostatică. Ca urmare, distanța interionică va scădea, legătura căpătând un caracter parțial de legătură covalentă.

Fenomenul a permis explicarea unei serii de proprietăți, luându-se în considerare o serie de aprecieri și regularități :

- deformarea ionilor este cu atât mai pronunțată cu cât ionii sunt mai voluminoși și cu cât sarcina negativă este mai mare;
- acțiunea polarizantă (de deformare) este cu atât mai mare cu cât sarcina ionilor pozitivi este mai mare și raza mai mică;
- în condiții de sarcină și rază identică acțiunea polarizantă este dependentă de natura stratului electronic exterior crescând în ordinea: ioni cu înveliș de 8 electroni (Na^+, K^+ , etc.), ioni cu înveliș incomplet corespunzător trecerii de la 8 la 18 electroni (Mn^{2+}, Fe^{3+} , etc.), ioni cu înveliș exterior de 18 electroni (Ag^+, Zn^{2+}, Hg^{2+}). O acțiune similară cu ionii ce au configurație de 18 electroni o prezintă și ionii cu configurație electronică exterioară de doi electroni (Li^+, Be^{2+}) și 18+2 electroni (Sn^{2+}, As^{3+});
- în acțiunea reciprocă a doi ioni cu sarcini de semn contrar, aceștia se deformează, în anumite limite, reciproc. Cum acțiunea polarizantă a anionului este, în general, neînsemnată, iar deformabilitatea cationilor este foarte mică, acțiunea polarizantă a anionului asupra cationului se neglijează, luându-se efectiv în considerare numai acțiunea polarizantă a cationului asupra anionului.

Combinarea unei acțiuni polarizante puternice a unui cation cu o deformare ușoară a anionului influențează în mare măsura proprietățile compușilor.

Raportarea față de acest fenomen de polarizare a permis explicarea calitativă a unei game largi de proprietăți și fenomene.

4.1.4.1. INFLUENȚA POLARIZAȚIEI IONILOR ASUPRA TIPULUI DE REȚEA.

Intensificarea efectului de polarizare produce o scădere a distanțelor între ioni. La atingerea unei anumite valori critice, are loc o variație bruscă a tipului de rețea cristalină, ca urmare a scăderii cifrei de coordinație caracteristică acestei structuri. În cazul combinațiilor binare, intensificarea polarizării reciproce a ionilor favorizează transformarea structurilor în ordinea : rețea tip CsCl \longrightarrow rețea tip NaCl \longrightarrow rețea tip ZnS \longrightarrow rețele stratificate \longrightarrow rețele moleculare.

Astfel, micșorarea bruscă a distanței interionice la trecerea de la AgBr la AgI se datorește deformabilității mai mari a Γ . Spre deosebire de celelalte halogenuri de argint, care cristalizează în rețea de tip NaCl, AgI are o rețea de tip ZnS, cu toate ca raportul r_{Ag^+}/r_{I^-} ar permite cristalizarea în rețea de tip NaCl. Variația de structură este determinată aici de creșterea deformabilității anionilor în ordinea Cl^- , Br^- și Γ .

Temperatura are și ea o mare importanță pentru tipul rețelei. Creșterea temperaturii amplifică amplitudinea vibrațiilor individuale ale particulelor și, deci, fenomenul de polarizație, contribuind, astfel, la schimbarea structurilor cristaline în sensul scăderii cifrei de coordinație. De exemplu, la încălzirea CsCl la $445^\circ C$, această halogenură își schimbă structură cubică centrată, caracteristică condițiilor obișnuite (cu cifra de coordinație 8) într-o structură de tip NaCl (cu cifra de coordinație 6). Răcirea are o acțiune inversă.

4.1.4.2. INFLUENȚA POLARIZAȚIEI IONILOR ASUPRA TEMPERATURII DE TOPIRE

Din compararea punctelor de topire ale sărurilor care cristalizează în aceleași tipuri de rețele, cu parametrii acestora, se evidențiază faptul că polarizația ionilor influențează punctele de topire în sensul scăderii acestora. De exemplu, clorura de argint, care cristalizează în rețea de tip NaCl, are punctul de topire ($455^\circ C$) mult mai mic decât NaCl ($800^\circ C$), deși parametrii rețelei sunt, practic, identici ($d=2,79$ și, respectiv, $2,81\text{Å}$). În exemplul dat, acțiunea polarizantă puternică a ionilor de Ag^+ față de cei de Na^+ determină, deformarea unilaterală, urmată de stabilirea legăturii cu alți ioni vecini, de Cl^- .

Punctele de topire ale combinațiilor ce au cationi cu înveliș electronic exterior de 18 electroni, incomplet (8 - 18 electroni), $18+2$ și 2 electroni sunt, astfel, mai joase decât ale combinațiilor analoge ce au cationi cu înveliș de 8 electroni, chiar în cazul razelor foarte apropiate ale acestora (tabelul 4.2.).

4.1.4.3. INFLUENȚA POLARIZAȚIEI IONILOR ASUPRA DISOCIERII TERMICE A COMPUȘILOR

Încălzirea unor substanțe duce la apariția unor deformații unilaterale atât de puternice, încât se produce transferul unuia sau mai multor electroni de la anion la cation. Rezultatul acestui transfer este disocierea termică a substanței. Astfel, de exemplu, în cazul halogenurilor de Au(III), avem disocierea :



Punctele de topire (in°C) ale halogenurilor unor elemente ai căror cationi au raze apropiate, dar înveliș electronic exterior diferit

Cationul	(raza, în nm)	Anionul			
		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	(0,098)	995	800	740	661
Cu ⁺	(0,096)	908	422	504	605
Ca ²⁺	(0,106)	1400	772	760	575
Cd ²⁺	(0,103)	1100	568	567	388
Rb ⁺	(0,149)	780	717	681	642
Tl ⁺	(0,149)	327	430	460	440
Sr ²⁺	(0,129)	1190	868	643	507
Pb ²⁺	(0,132)	855	501	373	412

Desigur, gradul de încălzire corespunzător acestei disocieri diferă de la o combinație la alta. La unele substanțe (de exemplu CaF₂) disocierea termică nu se observă nici chiar la temperaturi înalte, iar la altele temperatura la care începe disocierea este atât de joasă, încât acestea nu pot exista (de exemplu CuI₂), sau sunt foarte instabile (de exemplu AuI₃), chiar în condiții obișnuite.

Cu cât deformabilitatea anionului este mai mare, cu atât mai ușor se face trecerea electronului de la anion la cation. Pe de altă parte, disocierea termică trebuie să se facă cu atât mai ușor, cu cât acțiunea polarizantă a cationului este mai mare.

La sărurile acizilor oxigenați, caracterul disocierii termice este oarecum diferit. În acest caz, se formează, cel mai des, oxidul metalic, cu scindarea celeilalte părți a anionului. Formarea oxidului metalului este, în esență, un proces de fixare a oxigenului de la metaloidul care formează anionul de către cationul metalului care intră în compoziția sării.

Prin urmare, aici influența polarizantă a cationului acționează împotriva aceleiași influențe a metaloidului care formează anionul. Disocierea termică este rezultatul accentuării acestei contrapolarizări a "ionului de oxigen", la încălzire.

Intensitatea acțiunii de contrapolarizare va influența, astfel, stabilitatea termică a sărurilor acizilor oxigenați.

După cum se vede din datele prezentate în tabelul 4.3., pentru raze apropiate ale cationilor, stabilitatea termică a sărurilor cationilor cu acțiune de polarizare mai intensă (deci cu înveliș de 8-18, 18, 18+2 electroni) este mult mai mică decât stabilitatea termică a sărurilor cationilor cu înveliș exterior de 8 electroni.

Temperaturile la care au loc descompunerile carbonaților respectivi, datorită disocierii :



sunt edificatoare pentru interpretarea datelor experimentale (tabelul 4.3).

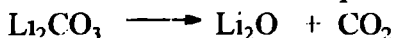
Tabelul 4.3

Temperaturile de disociere a unor carbonați

Cationul	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Raza (nm)	0,106	0,127	0,143	0,083	0,103	0,132
Înveliș electronic exterior	8	8	8	14	18	18+2
Temp.descomp.carbonați(°C)	900	1290	1360	280	360	300

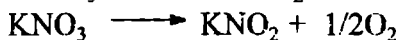
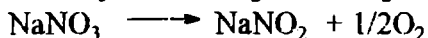
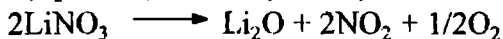
Același fenomen explică comportarea diferită a carbonatului și azotatului de litiu (cation cu acțiune polarizantă puternică, având configurația de 2 electroni), comparativ cu carbonații și azotații celorlalte metale alcaline

Astfel, dacă carbonatul de litiu se descompune conform reacției :

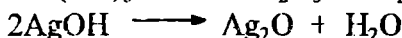


carbonații celorlalte metale alcaline sunt stabili termic.

În ceea ce privește azotații, azotatul de litiu trece în oxid de litiu, ceilalți azotați formează azotiți (de sodiu, potasiu, rubidiu și cesiu) :

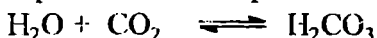


Același efect poate explica și proprietatea hidroxizilor elementelor ai căror cationi au acțiune polarizantă pronunțată de a se descompune în oxidul bazic și apă:



Accastă proprietate nu se întâlnește la hidroxizii elementelor cu configurație de 8 electroni pentru cationii lor, de exemplu la hidroxizii metalelor alcaline. Acțiunea polarizantă nesemnificativă a acestor cationi face ca această proprietate să nu fie caracteristică hidroxizilor acestor elemente.

Absența învelișului electronic face ca protonul (H^+) să aibă o acțiune polarizantă destul de puternică. Acest fapt explică stabilitatea mai mică a acizilor oxigenați față de sărurile lor, cât și instabilitatea unor acizi oxigenați ca H_2CO_3 , H_2SO_3 , etc., care se cunosc numai în soluții, nefiind separabili în stare pură :



4.1.4.4. INFLUENȚA POLARIZAȚIEI IONILOR ASUPRA CULORII COMPUȘILOR

Pentru derivații cationilor cu înveliș de 18 electroni și de 18+2 electroni cu anioni deformabili, existența culorii este mult mai caracteristică. De exemplu, combinațiile ionilor de Ca^{2+} ($r=0,106\text{nm}$) și Sr^{2+} ($r=0,127\text{nm}$) sunt incolore. În cazul Cd^{2+} (18 electroni, $r=0,103\text{nm}$) oxidul și sulfura sunt colorate, iar în cazul Pb^{2+} (18+2 electroni, $r=0,132\text{nm}$), de asemenea, oxidul și sulfura sunt colorate.

Deformabilitatea mai mare a anionului S^{2-} explică culoarea mai intensă a sulfurilor în comparație cu cea a oxizilor. Astfel, de exemplu, HgO prezintă o modificare de culoare galbenă și o modificare roșie, HgS fiind neagră.

Același efect îl constatăm în cazul hidroxizilor și oxizilor aceluiași element. Ionul de hidroxil (HO^-) este mai puțin deformabil ca O^{2-} , datorită acțiunii de contrapolarizare a H^- asupra O^{2-} , care pătrunde, practic, în învelișul electronic al O^{2-} , determinând o scădere a deformabilității acestui ion. Astfel :

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ este albastru, iar CuO este negru

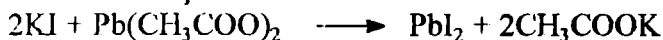
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ este roșu-brun, iar Fe_2O_3 este negru

AgOH este alb, iar Ag_2O este negru

Aprecierea culorii unei combinații nu se poate face totdeauna după culoarea ionilor individuali din diverse alte săruri. La formarea unor combinații din ioni incolori sau colorați pot apărea schimbări sub efectul noilor ioni cu care interacționează. De exemplu, colorația

galbenă caracteristică pentru ionul CrO_4^{2-} rămâne ca atare în toate sărurile pe care le formează cu cationi care au acțiune polarizantă foarte slabă (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , etc.). Dimpotrivă, cationi cu acțiune polarizantă puternică (ca Ag^+) determină trecerea colorației spre roșu.

Un alt exemplu, care scoate în evidență aceeași interdependență dintre natura ionilor care reacționează îl oferă reacția :



Soluțiile inițiale sunt incolore, ceea ce se explică pe seama faptului că ionii de K^+ și Γ^- , respectiv Pb^{2+} și CH_3COO^- , în soluțiile respective, separate, sunt incolore. La amestecarea celor două soluții apare un precipitat galben auriu de PbI_2 . Schimbarea de culoare din sistem este cauzată de interacția dintre cationul de Pb^{2+} (cu configurație de 18+2 electroni), cu acțiune polarizantă puternică și ionul de Γ^- , ușor deformabil. De altfel, formarea precipitatului de PbI_2 , deci scăderea pronunțată a solubilității acestor ioduri, este cauzată de același efect. Scăderea gradului de ionicitate al legăturii determină scăderea gradului de solubilitate.

Încălzind precipitatul galben auriu de PbI_2 în apa se obține o soluție incoloră. A avut loc dizolvarea PbI_2 . Aici dizolvarea este legată, însă, de înlocuirea ionilor ușor deformabili de Γ^- , din imediata vecinătate a Pb^{2+} prin molecule mult mai greu deformabile de apă, ceea ce determină solubilizarea acestei ioduri și dispariția culorii.

Deși rămas la nivel calitativ de interpretare, datorită complexității efectului, fenomenul a permis explicarea, în limitele caracterului sau calitativ, a unor proprietăți și fenomene.

4.1.5. PROPRIETĂȚI GENERALE CONFERITE DE LEGĂTURA IONICĂ

Legătura ionică imprimă compușilor ionici un ansamblu de proprietăți care într-o formă calitativă pot fi prevăzute apriori. Astfel, legăturile ionice fiind destul de puternice, scindarea lor necesită energie relativ ridicată. Din această cauză punctele de topire ale compușilor ionici, care se prezintă numai în stare solidă, sunt destul de înalte (aproape de 1000°C sau chiar mai mari). Acestea sunt influențate direct de energia de rețea, care, după cum indică relația (4.8) crește cu sarcina ionilor (valența lor). Astfel, de exemplu, NaF are punctul de topire 992°C , iar MgF_2 1266°C . Corelația este însă limitată. Creșterea sarcinii ionilor determină creșterea acțiunii de polarizare a acestora, legătura degenerând spre un caracter parțial covalent. Din acest punct de vedere, corelarea riguroasă trebuie să ia în considerare cunoașterea exactă a tipului de rețea și ale caracteristicilor acesteia.

Substanțele ionice aduse în topitura prezintă conductibilitate electrică, ca urmare a disocierii în ionii componenți ai rețelei. În câmpul electric creat de cei doi electrozi ionii sunt dirijați către aceștia, unde pot suferi procese de oxidare și respectiv de reducere.

Sub acțiunea compușilor cu constanta dielectrică mare (cum ar fi apa), substanțele ionice se dizolvă disociind în ioni, ca urmare a micșorării forțelor electrostatice care rețin ionii în rețeaua cristalină. În soluție ionii interacționează cu moleculele de dizolvant (solvatare), primul strat de molecule fiind, practic, reținut de ioni destul de puternic. În cazul apei, acest fenomen de solvatare se numește hidratare. Energia necesară desprinderii ionilor din rețea provine în parte și din căldură de hidratare. Acest fapt determină dizolvarea în apă a majorității compușilor anorganici. În apă, ionii pot fi dirijați în câmp electric. Soluțiile compușilor ionici sunt deci electroliți. În cazul compușilor ionici noțiunea de moleculă nu are sens. Legătura ionică este nedirecționată, ionii au câmp de forțe distribuit uniform, în toate direcțiile. Ca urmare, în cazul unor rețele ionice, nu se poate individualiza o astfel de entitate structurală. Ca urmare, formula unui compus ionic ne indică, de fapt, raportul dintre ioni într-un "mol de ioni".

4.1.6. TEORIA KOSEL ASUPRA STABILITĂȚII IONILOR COMPLECȘI

Kossel a redus problema formării și stabilității compușilor rezultați la interacția electrostatică a ionilor la o problemă de energetică clasică. Luând în considerare interacția electrostatică între un cation M^+ și un anion X^- , Kossel a explicat stabilitatea unor ioni complecși de tipul $[MX_2]^-$.

Pentru un compus simplu de tipul MX , unde r și r' sunt razele cationului și respectiv anionului (fig. 4.3), variația de energie ΔE va fi dată de relația (4.11):

$$\Delta E = -ke^2/(r + r') \quad (4.11)$$

unde $k = 1/4\pi\epsilon_0$.

Pentru ionul complex $[MX_2]^-$ (fig. 4.4), variația ΔE a energiei va fi dată de relația (4.12):

$$\Delta E = -k2e^2/(r + r') + ke^2/2(r + r') = -1,5 ke^2/(r + r') \quad (4.12)$$

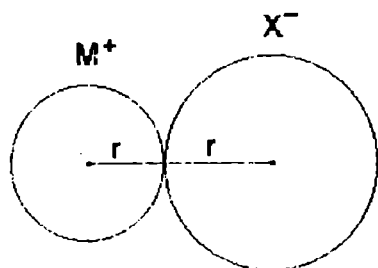


Fig. 4.3

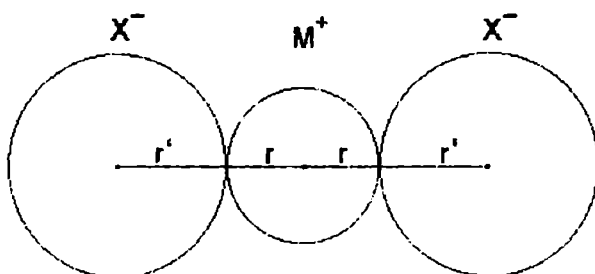


Fig. 4.4

Pentru ionul complex $[MX_3]^-$ avem (4.13):

$$\Delta E = -k3e^2/(r + r') + 3ke^2/3^{1/2}(r + r') = -1,27 ke^2/(r + r') \quad (4.13)$$

unde $3^{1/2}(r + r')$ este distanța dintre nucleele anionilor.

Din aceste calcule rezultă că, la interacția unui cation monovalent cu un anion monovalent, cel mai stabil compus nu este compusul MX , ci ionul complex de tipul $[MX_2]^-$ pentru care energia sistemului este minimă. Se evidențiază astfel pe această cale posibilitatea de formare și stabilitatea unor ioni complecși. Calcule asemănătoare au justificat stabilitatea și altor ioni complecși ca: $[M^3+X_6]^{3-}$, $[MX_6]^{2-}$ etc.

4.1.7. TEORIA CÂMPULUI CRISTALIN

O extindere a modelului electrostatic de interacție s-a făcut cu rezultate importante, în limitele teoriei câmpului cristalin, pentru explicarea proprietăților combinațiilor complexe.

Teoria are la bază ideea lui Bethe, potrivit căreia stările degenerate din punct de vedere energetic ale atomilor sau ionilor unui metal, aflați într-o rețea cristalină, se scindează în mai multe stări energetice neechivalente. Această idee, care a fost extrapolată de la substanțe cristaline simple la combinațiile complexe, a fost acceptată și ulterior dezvoltată, ca urmare a utilității ei în explicarea în principal a spectrelor optice și proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe.

În această teorie interacțiile dintre ionul metalic central și liganzi sunt considerate exclusiv de natură electrostatică (neglijându-se fenomenul de suprapunere al orbitalilor liganzilor cu cei ai ionului metalic central). Liganzii (ale căror particularități structurale sunt neglijate) au fost reduși practic la reprezentarea de sarcini electrice negative punctiforme sau

dipoli electrici punctiformi, care prin câmpul electric pe care-l generează (câmp cristalin) produc repulsii asupra electronilor ionului metalic central. Teoria grupurilor a stabilit că perturbarea nivelelor energetice ale ionului metalic central și deci ridicarea degenerării orbitalilor acestuia este dependentă de simetria câmpului liganzilor, determinată de numărul și orientarea liganzilor.

În acest sens, a fost considerat efectul electrostatic al liganzilor cu simetrii diferite ale câmpului asupra orbitalilor degenerați de tip d (metalele de tip d prezentând tendința cea mai mare de a forma combinații complexe).

4.1.7.1. EFECTUL CÂMPULUI OCTAEDRIC (O_h)

În cadrul acestei simetrii, cei șase liganzi (L) sunt dispuși în direcția celor trei axe (fig. 4.5), de-a lungul cărora sunt distribuite și densitățile electronice ale orbitalilor d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$.

În urma interacției electrostatice cu cei șase liganzi (L), orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ își vor crește energia, generând un grup de orbitali dublu degenerați notați cu e_g (din considerente de simetrie) cu nivel energetic E_g mai ridicat decât al orbitalilor d ai ionului în absența liganzilor.

Orbitalii d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} , orientați între axe, deci între liganzi, vor interacționa slab cu liganzii, stabilizându-se energetic. Rezultă astfel un al doilea grup de orbitali, triplu degenerați, notați cu t_{2g} , cu nivel energetic T_{2g} mai scăzut decât al orbitalilor d (degenerați energetic).

Diferența energetică dintre orbitalii e_g și t_{2g} se apreciază (după cum evidențiază fig. 4.6) prin parametrul de scindare în câmp octaedric Δ_o (cm^{-1}) sau 10 unități Dq .

Conform principiului conservării energiei, energia cu care se destabilizează cei doi orbitali e_g (care pot fi ocupați de maxim patru electroni) este compensată de energia cu care se stabilizează cei trei orbitali t_{2g} (care pot fi ocupați cu maxim șase electroni), respectiv:

$$4e^- \times 6Dq = 6e^- \times 4Dq$$

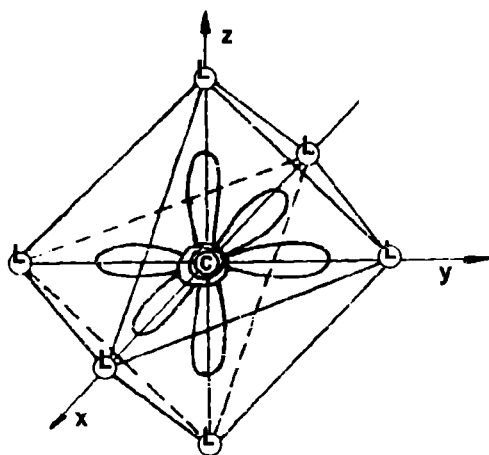


Fig. 4.5. Poziția liganzilor (L) în jurul cationului (C), față de orbitalii d, într-un complex octaedric

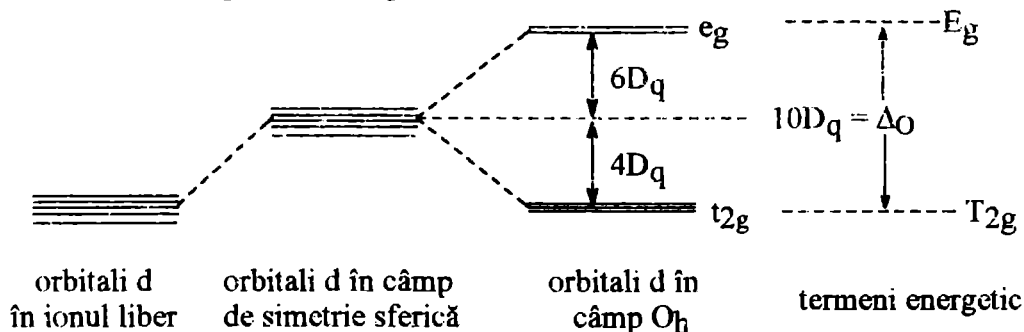


Fig. 4.6. Scindarea orbitalilor d în câmp de simetrie octaedrică.

Deci orbitalii t_{2g} se stabilizează energetic cu 4 unități Dq (sau $0,4\Delta_0$) iar orbitalii e_g se destabilizează energetic cu 6 unități Dq (sau $0,6\Delta_0$).

Valoarea parametrului de scindare (Δ_0) depinde de intensitatea câmpului liganzilor (slab sau puternic) care induce această scindare și de natura ionului metalic central, respectiv de configurația electronică a acestuia. Acest parametru se determină din benzile de absorbție ale spectrului electronic rezultat în urma tranzițiilor electronice între nivelurile energetice nou create în câmpul liganzilor, așa-numitele tranziții d-d.

Ocuparea cu electroni a orbitalilor formați în câmpul liganzilor (t_{2g} și e_g) se face în limitele regulilor și principiilor generale, ținându-se cont, însă, și de raportul dintre energia de cuplare "P" a spinilor și parametrul de scindare (Δ_0).

În cazul în care configurațiile se realizează într-un câmp slab al liganzilor, parametrul de scindare (Δ_0) fiind mic, nivelurile E_g și T_{2g} sunt apropiate energetic. Ca urmare, orbitalii t_{2g} (aparținând nivelului energetic inferior T_{2g}) se semioocupă, după care se semioocupă și orbitalii e_g (aparținând nivelului energetic superior E_g , dar apropiat energetic de T_{2g}). După semiocuparea și a orbitalilor e_g , începe cuplarea electronilor din orbitalii t_{2g} . Configurațiile realizate în acest mod se numesc (datorită numărului mare de electroni necuplați) **configurații cu spin maxim** și sunt întâlnite în cazul ionilor complecși paramagnetici.

Când câmpul liganzilor este puternic, parametrul de scindare (Δ_0) este mare și între nivelurile E_g și T_{2g} apar diferențieri energetice semnificative. În acest caz, se adoptă **configurații cu spin minim**, deoarece, după semiocuparea orbitalilor t_{2g} , nivelul energetic al orbitalilor e_g (E_g) fiind mult superior nivelului T_{2g} , începe cuplarea electronilor din orbitalii t_{2g} (aparținând aceluiași nivel energetic inferior - T_{2g}). După completa ocupare a orbitalilor t_{2g} , începe ocuparea orbitalilor e_g . Dacă toți electronii sunt împerecheați, ionul complex are proprietăți diamagnetice.

În sensul celor indicate, configurațiile d^1 , d^2 și d^3 devin, în câmp octaedric t_{2g}^1 , t_{2g}^2 și t_{2g}^3 (orbitalii t_{2g} aparținând termenului energetic inferior - T_{2g}). În cazul configurației d^4 , aceasta, în câmpul slab al liganzilor (când $\Delta_0 < P$), devine $t_{2g}^3 e_g^1$. Pentru un câmp puternic al liganzilor ($\Delta_0 > P$), configurația d^4 trece în t_{2g}^4 . Deci, în câmp slab se realizează o configurație cu spin maxim, iar în câmp puternic o configurație cu spin minim.

Similar, se poate stabili ocuparea orbitalilor t_{2g} și e_g și pentru celelalte configurații. Astfel, concret, configurația d^6 a ionului de cobalt trivalent se realizează, în funcție de natura liganzilor. Se poate realiza o configurație cu spin minim t_{2g}^6 sau o configurație cu spin maxim $t_{2g}^4 e_g^2$, în funcție de natura liganzilor. Considerăm, în acest sens, ionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ pentru care parametrul de scindare (determinat experimental) $\Delta_0 = 22150 \text{ cm}^{-1}$ și ionul complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$, pentru care parametrul de scindare $\Delta_0 = 13.050 \text{ cm}^{-1}$. Energia de cuplare a spinilor (P) într-un orbital de tip d, pentru Co^{3+} , are valoarea de 21.000 cm^{-1} . Pe baza datelor cunoscute se poate stabili că :

- în cazul ionului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, la care $\Delta_0 > P$, deci în condițiile unui câmp octaedric puternic, configurația d^6 a ionului Co^{3+} trece, la complexare, într-o configurație tip spin minim, t_{2g}^6 , ceea ce este în acord cu diamagnetismul acestui ion complex și particularitățile spectrului de absorbție;

- în cazul ionului complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$, la care $\Delta_0 < P$, deci în condițiile unui câmp octaedric slab, configurația d^6 a ionului de Co^{3+} trece, la complexare, într-o configurație tip spin maxim- $t_{2g}^4 e_g^2$, ceea ce este în acord cu paramagnetismul acestui ion corespunzător pentru $S=2$ (similar cu cel al ionului liber, Co^{3+}) și cu spectrul său de absorbție.

4.1.7.2. EFECTUL CÂMPULUI TETRAEDRIC (T_d)

În cazul distribuției tetraedrice a liganzilor în jurul ionului metalic central (fig. 4.7.), orbitalii d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} se plasează mai aproape de cei patru liganzi (L) decât orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Ca urmare, în acest caz, se va produce o destabilizare energetică a orbitalilor d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} , care trec în trei orbitali triplu degenerați (t_2), aparținând unui nivel energetic superior orbitalilor d ai ionului metalic. Destabilizarea acestor orbitali este compensată de o stabilizare energetică a orbitalilor d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$, care trec în doi orbitali dublu degenerați (e), aparținând unui nivel energetic inferior orbitalilor d ai ionului metalic central (nu se mai folosește indicele g, deoarece acești orbitali nu mai au centru de simetrie).

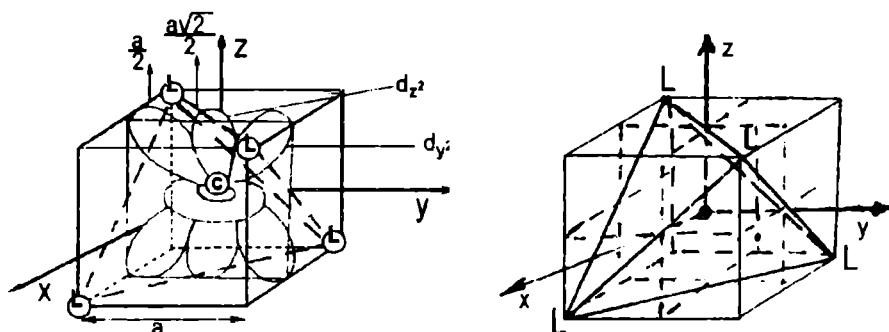


Fig. 4.7.

Considerente asemănătoare celor din cazul scindărilor în câmp octaedric ne indică faptul că destabilizarea orbitalilor " t_2 " cu 4 unități Dq ($0,4 \Delta_T$) față de energia orbitalilor d ai ionului metalic este compensată, în acest caz, de stabilizarea orbitalilor "e" cu 6 unități Dq ($0,6 \Delta_T$) (fig. 4.8).

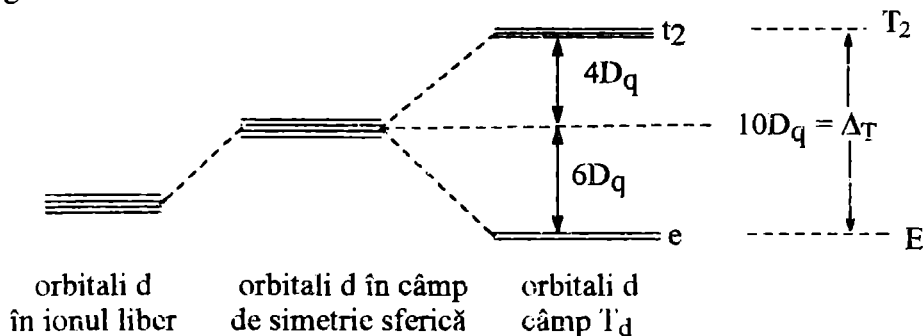


Fig. 4.8. Scindarea orbitalilor d în câmp de simetrie tetraedrică.

Deoarece, pe de-o parte, câmpul tetraedric este realizat numai de patru liganzi, iar, pe de altă parte, liganzii nu se află pe direcția orbitalilor d (ci mai aproape sau mai departe de aceștia), parametrul de scindare în câmp tetraedric (Δ_T) este întotdeauna mai mic decât parametrul de scindare în câmp octaedric (Δ_0). În acest sens, deoarece energia de cuplare a spinilor, P , este mai mare decât Δ_T , electronii vor ocupa orbitali e și t_2 , pe rând, până la semiocupare (conform regulii lui Hund). Cuplarea electronilor în acești orbitali se va realiza doar după semiocuparea acestora, deci, de la o configurație d^6 a unui ion metalic central.

Considerentele prezentate asupra teoriei câmpului cristalin, care, în cea mai mare parte, au la baza calcule ale mecanicii cuantice și determinări experimentale privitoare la ridicarea degenerării orbitalilor d au stat la baza explicării spectrelor combinațiilor complexe, a proprietăților lor magnetice și, nu în ultimul rând, la calcularea energiei de stabilizare a unei combinații complexe.

4.1.7.3. ENERGIA DE STABILIZARE A COMBINAȚIILOR COMPLEXE (ESCO)

Ținând cont de energia cu care se stabilizează sau se destabilizează sistemul, la ocuparea orbitalilor nou formați (în câmpul liganzilor) de către electronii ionului metalic, se poate calcula energia de stabilizare a unei combinații complexe (ESCO).

Astfel, pentru o configurație $t_{2g}^m e_g^n$, realizată în câmp octaedric, de un ion aparținând unui tranzițional d, energia de stabilizare (pe baza considerentelor discutate anterior) va fi dată de relația (4.14) :

$$ESCO_{(O_h)} = (-4m + 6n)D_q + pP \quad (4.14)$$

unde : P - este energia de cuplare a spinilor electronilor, iar p - numărul perechilor de electroni cuplați.

Asemănător, pentru o configurație $e^n t_{2g}^m$ realizată în câmp tetraedric:

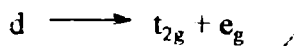
$$ESCO_{(T_d)} = (-6n + 4m)D_q + pP \quad (4.15)$$

4.1.7.4. CONSIDERAȚII ASUPRA SPECTRULUI DE ABSORBȚIE AL COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Pentru a realiza importanța teoriei câmpului cristalin în explicarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, se va prezenta exemplul simplu al ionului complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, format prin înconjurarea octaedrică a ionului Ti^{3+} de către șase molecule de apă.

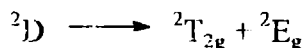
Pe baza considerentelor prezentate în cadrul modelului vectorial al atomului se stabilește că în cazul ionului Ti^{3+} , de configurație d^1 (pentru care avem $l=2$, $s=1/2$) $L=2(D)$, $S=1/2$, multiplicitatea de spin $2S+1=2$, numărul cuantic intern total $J=5/2$ și $J=3/2$, iar termenul fundamental este dubletul 2D , cu componentele de multiplet ${}^2D_{5/2}$ și ${}^2D_{3/2}$.

În urma înconjurării octaedrice a ionului Ti^{3+} de cele șase molecule de apă, care va avea ca urmare ridicarea degenerării orbitalilor d, și deci scindarea:



ionul de Ti^{3+} adoptă o configurație $t_{2g}^1 e_g^0$.

Așa cum am văzut, cele două grupe de orbitali: triplu (t_{2g}) și respectiv dublu degenerate energetic (e_g) aparțin la două niveluri energetice diferite. Acești termeni, care rezultă la scindarea termenului de dublet 2D al ionului liber:



aparțin dubletului ${}^2T_{2g}$ și dubletului 2E_g .

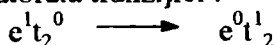
Dintre acești termeni, termenul fundamental corespunzător configurației d^1 , în câmp octaedric, este dubletul ${}^2T_{2g}$, termenul 2E_g fiind termen al stării excitate.

Teoretic, în acest caz pe care îl regăsim la toate combinațiile complexe octaedrice ale ionilor metalici cu configurație d^1 , spectrele trebuie să prezinte o singură bandă de absorbție, corespunzătoare trecerii din configurație $t_{2g}^1 e_g^0$ în $t_{2g}^0 e_g^1$, deci trecerii electronului dintr-un nivel energetic inferior (corespunzător termenului spectral ${}^2T_{2g}$) în nivelul energetic superior (corespunzător termenului spectral 2E_g), respectiv tranziției ${}^2T_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$.

Excitarea acestui electron de pe un orbital (t_{2g}) al nivelului T_{2g} pe un orbital (e_g) al nivelului E_g se face prin absorbție din spectrul continuu a unei cuante de energie, care produce în spectru o "bandă de absorbție" (fig. 4.6a). Această bandă, pentru ionul complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ are un maxim la cca $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (5000 \AA°), maxim pe baza căruia se stabilește parametrul de scindare (Δ_0).

Culoarea violetă a soluțiilor sărurilor de Ti^{3+} a fost astfel atribuită absorbției de către acvocomplexul titanului (III) a componentei galbene din spectru (deci a cuantei care produce tranziția d-d discutată), absorbție în urma căreia componentele roșu și albastru rămase imprimă soluțiilor culoarea violet.

Dacă combinația complexă ar aparține unui aceluiași ion metalic cu configurație d^1 , dar care s-ar afla, de aceasta dată, într-o înconjuraie tetraedrică acesta va prezenta tot o singură bandă de absorbție datorată tranziției :



respectiv, trecerii electronului din nivelul energetic inferior 2E în 2T_2 . Va diferi, în acest caz, lungimea de undă și, respectiv, energia cuantei absorbite, deci poziția benzii de absorbție în spectru.

Pentru configurații electronice care implică un număr mai mare de electroni numărul tranzițiilor și, deci, al benzilor va fi evident mai mare.

Argumentarea teoretică a acestor procese (constatate experimental) și interpretarea lor de către teoria câmpului cristalin a stat la baza stabilirii stereochemiei combinațiilor complexe, a proprietăților lor magnetice și optice.

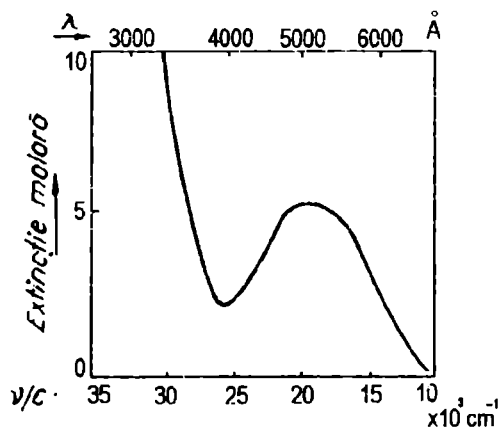


Fig. 4.8a.
Spectrul de absorbție în vizibil al ionului complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

4.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

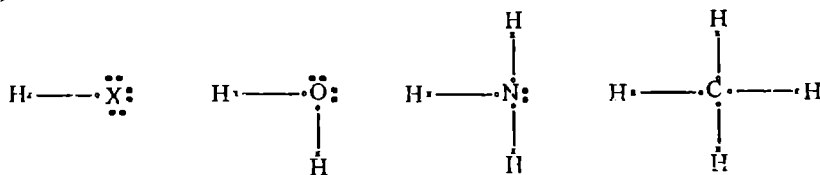
4.2.1. TEORIA ELECTRONICĂ PRECUANTICĂ

Teoria electronică precuantică asupra legăturii chimice, elaborată de C.N.Lewis, a admis că elementele cu caractere electrochimice identice sau apropiate ating (la interacție) configurația de octet sau dublet prin "punere în comun" de electroni. Ulterior, în modelul său dinamic asupra legăturii covalente, N.Bohr atribuie sens fizic acestui tip de legătură. Astfel, rolul determinant în formarea noilor unități structurale se atribuie compensării reciproce a momentelor magnetice de spin ale electronilor, în cadrul fiecărei perechi de electroni puși în comun. Această compensare reciprocă a momentelor magnetice determină o cuplare a electronilor și, deci, practic, o legare a atomilor prin una sau mai multe perechi de electroni.

Numărul legăturilor dielectronice dicentrice, numite covalente, este determinat de numărul de cupluri de electroni pe care atomul trebuie să-l realizeze pentru a ajunge la configurație stabilă (de octet sau dublet).

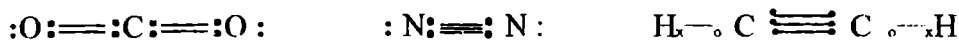
Conform acestui model, la formarea legăturilor participă numai electronii exteriori, neîmperechiați, cuplarea realizându-se numai dacă electronii au spin opus.

În prima fază, acest model a justificat o serie de structuri moleculare (date în limitele teoriei valenței) ca :



în care fiecare element își realizează octetul, iar hidrogenul dubletul.

Pentru a explica formarea unor molecule s-a admis că, la configurație stabilă se poate ajunge și prin punerea în comun, de către fiecare atom a câte doi sau trei electroni. Intre acești atomi se formează legături duble (două legături dielectronice dicentrice) sau legături triple (trei legături dielectronice dicentrice). În acest sens, pentru moleculele de dioxid de carbon, azot și acetilena s-au atribuit structurile :



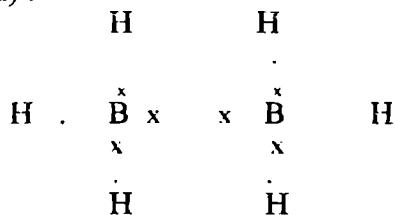
Regula octetului nu a putut fi însă extinsă, în vederea explicării formării legăturilor covalente, nici chiar la toate elementele din perioada a 2-a. Astfel, la compuși ai elementelor grupei a III^a-a, ca BCl₃, AlCl₃, formarea legăturilor nu mai putea fi justificată de atingerea configurației stabile de octet pentru elementul bor sau aluminiu. Explicarea formării unor compuși ai elementelor perioadei a treia în limitele legăturilor dielectronice dicentrice conduce la depășirea configurației de octet, de exemplu pentru PCl₅ (10 electroni), SF₆ (12 electroni), IF₇ (14 electroni), ș.a.m.d.

Necesitatea explicării formării unor molecule sau ioni a condus ulterior la ideea existenței legăturilor monoelectronice dicentrice și a legăturilor trielectronice dicentrice.

În cazul ionului H₂⁺ s-a admis că acest ion se formează printr-o legătură monoelectronică dicentrică, respectiv, pe seama interacției dintre cele două nuclee și electronul distribuit între ele.

În limitele teoriei octetului, această idee a fost extinsă și pentru explicarea formării PCl₅. S-a admis, astfel, faptul ca doi din cei cinci electroni ai fosforului completează octetul a doi atomi de clor, fără ca aceștia din urmă să participe la legătura cu electronii lor. Se admite astfel că cei doi atomi de clor sunt legați prin câte o legătură de un electron, respectându-se astfel regula octetului.

Această ipoteză a legăturilor monoelectronice dicentrice a fost aplicată și în cazul diboranului (B₂H₆). Diboranul posedă 12 electroni, iar pentru a se forma între toți atomii legături prin doi electroni sunt necesari 14 electroni. Din acest motiv, s-a admis că doi atomi de hidrogen sunt legați de atomii de bor printr-o legătură de un electron (legătura monoelectronică dicentrică) :



Formularea unei astfel de structuri s-a dovedit a fi în dezacord, pe de-o parte, cu diamagnetismul diboranului, iar, pe de altă parte, cu constatarea experimentală (prin metoda difracției cu electroni) a existenței unei punți B-H-B. Structura diboranului și a altor molecule deficitare în electroni a fost explicată de către mecanica cuantică, aceste adaptări ale teoriei electronice nepermițând o abordare riguroasă.

Sunt și cazuri, cum ar fi molecula de oxigen, în care, la formularea moleculei se respectă regula octetului (:Ö::=::Ö:), dar structura este în dezacord cu paramagnetismul oxigenului (corespunzător la doi electroni neîmperechiați). S-a atribuit astfel, o formulare cu o legătura dielectronică dicentrică și două legături de trei electroni, în care există doi electroni neîmperechiați (:O ≡≡ O:).

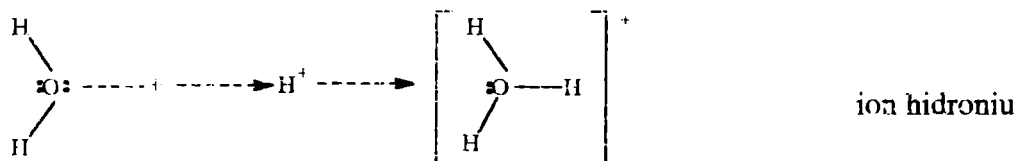
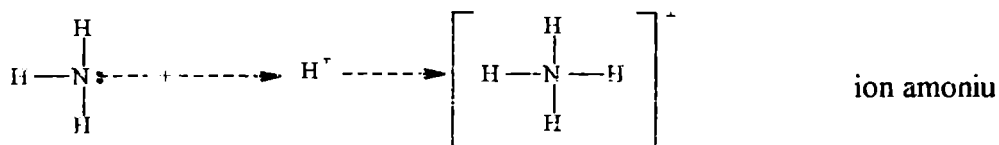
În mod asemănător, pentru molecula de oxid de azot, din considerente experimentale, s-a atribuit o structură cu două legături dielectronice dicentrice și o legătură de trei electroni (:N::=::O:).

Conceptul de legătura monoelectronică dicentrică și trielectronică dicentrică a fost ulterior interpretat în limitele metodei orbitalilor moleculari (MOM).

Legătura covalent coordinativă (covalent dativă).

Pentru a explica formarea legăturilor chimice într-o clasă mare de compuși, s-a admis posibilitatea formării legăturilor covalente dielectronice dicentrice între un atom care posedă o pereche de electroni neparticipanți (atom donator - D), pe care îi pune în comun cu un alt atom (sau ion) deficitar în electroni (atom acceptor - A) : $D: + A$ formează o legătură covalent dativă, notată $D \longrightarrow A$ (sau $D^+ - A^-$)

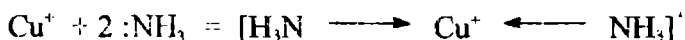
Atomul donator devine purtătorul unei fracțiuni din unitatea de sarcină pozitivă, iar atomul acceptor purtător al unei fracțiuni din unitatea de sarcină negativă. Datorită acestui fapt, acest tip de legătură se mai numește și **semionică** și se simbolizează fie printr-o săgeată (nomenclatura mai veche) sau prin indicarea sarcinilor pe atomul donator și acceptor. Astfel, de exemplu :



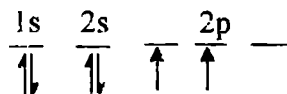
În aceste două cazuri, sarcina protonului se distribuie uniform pe ionii respectivi.

Legătura covalentă coordinativă a permis explicarea formării unei clase importante de compuși, cunoscuți sub denumirea de **combinații complexe**.

Astfel, clorura de diaminocupru(I), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ este formată din ionul complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ legat ionic de ionul Cl^- . Se admite că ionul complex se formează prin două legături covalent-coordinative, între cele două molecule de amoniac, care conțin perechi de electroni neparticipanți la atomul de azot și ionul cupru(I) :



Evoluția conceptelor asupra structurii atomilor a conturat tot mai mult dezacorduri importante în modul de interpretare al formării legăturilor în limitele acestei teorii precuantice. În majoritatea cazurilor, configurația electronică a atomilor (în stare fundamentală) nu justifică numărul legăturilor formate, dar, mai ales, structura spațială a acestora. Astfel, chiar în cazul simplu al moleculei de metan, căreia i s-a atribuit o structură cu patru legături covalente, configurația electronică a atomului de carbon :



nu justifică formarea celor patru legături. În limitele teoriei precuantice, atomul de carbon ar fi trebuit să formeze, prin intermediul celor doi electroni neîmperechiați numai două legături covalente, ceea ce era în dezacord cu proprietatea carbonului de a forma patru covalențe.

Numeroase alte neconcordanțe, cât și necesitatea de a interpreta structura spațială a moleculelor, au condus, în mod firesc, la apariția și dezvoltarea teoriilor cuantice asupra

legăturii chimice. În acest sens, s-a extins descrierea stării electronului, în limitele mecanicii ondulatorii, de la atom la molecule.

4.2.2. TEORII MECANIC CUANTICE

Extinderea concepției ondulatorii de la descrierea stării electronului în atom la molecule s-a făcut prin aplicarea ecuației lui Schrödinger pentru descrierea interacțiilor simultane ale mai multor nuclee și electroni.

Complexitatea moleculelor a limitat aplicarea ecuației lui Schrödinger doar la sistemele cele mai simple (H_2 , H_2^+), dar, și în aceste cazuri, în limitele anumitor simplificări și aproximări.

În acest sens, au fost elaborate mai multe metode de aproximare, cum este **metoda stărilor de spin** (sau metoda Born-Oppenheimer), o variantă simplificată a acesteia, metoda legăturii de valență (MLV, "valence bond") inițiată de W.Heitler și F.London care a fost dezvoltată ulterior de Pauling și Slater și metoda orbitalilor moleculari (MOM, "molecular orbitals") inițiată de H.Hund. Ultimele două metode de aproximare s-au impus și dezvoltat de așa natură, încât, ulterior, s-au modelat reciproc. O serie de concepții au fost extrapolate dintr-o metodă în alta.

Metoda legăturii de valență (MLV) admite ca legătura chimică se formează prin suprapunerea orbitalilor atomici nedeformați, ca urmare a cuplării spinului electronilor, ceea ce duce la o creștere a densității electronice între cele două nuclee. Liniuța de valență capătă astfel sens, prin concentrarea densității electronice de-a lungul axei ce unește cele două nuclee.

În **metoda orbitalilor moleculari (MOM)** se consideră că electronii, în câmpul a doua sau mai multe nuclee, își modifică funcție de undă. Ca urmare, se produce o deformare a orbitalilor atomici. Deformarea are loc până la contopire într-un orbital molecular de legătura (*liant*) Ψ_{mol} , de energie joasă, concomitent formându-se un orbital molecular de antilegătura (*antiliant*), Ψ_{mol}^* , de energie ridicată.

Ambele metode folosesc ca metodă de calcul combinarea lineară a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici participanți la formarea legăturilor.

4.2.2.1. METODA LEGĂTURII DE VALENȚA (MLV)

Tratarea teoretică a legăturii covalente în limitele acestei metode de aproximare s-a făcut prin calcule dificile, doar pentru molecula simplă de hidrogen, iar rezultatele au fost extrapolate pentru interpretarea calitativă a formării altor molecule.

Acest caz se reduce, practic, la problema interacției dintre doi protoni A și B și doi electroni de coordonate x_1, y_1, z_1 și x_2, y_2, z_2 (fig. 4.9).

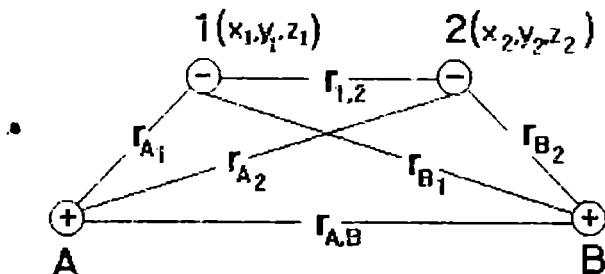


Fig. 4.9.

Funcția de undă a orbitalului molecular se obține prin aplicarea ecuației lui Schrödinger la sistemul respectiv. În acest caz, energia potențială, în loc de un termen $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$ prezintă șase termeni corespunzători celor șase interacții electrostatice din moleculă (4.16) :

$$[(\delta^2\Psi/\delta x_1^2)+(\delta^2\Psi/\delta y_1^2)+(\delta^2\Psi/\delta z_1^2)] + [(\delta^2\Psi/\delta x_2^2)+(\delta^2\Psi/\delta y_2^2)+(\delta^2\Psi/\delta z_2^2)] + (8\pi^2 m/h^2)[E_{\text{tot}} - (e^2/4\pi\epsilon_0)(1/r_{A1} + 1/r_{B1} + 1/r_{A2} + 1/r_{B2} - 1/r_{12} - 1/r_{AB})]\Psi = 0 \quad (4.16)$$

Soluția unei asemenea ecuații, funcția de undă moleculară Ψ_{\pm} (4.17), este o combinație lineară a opt funcții de undă care descriu patru structuri limită sau rezonanță (fig. 4.10) :

$$\Psi_{\pm} = C_1(\Psi_A^1\Psi_B^2 \pm \Psi_A^2\Psi_B^1) + C_2(\Psi_A^1\Psi_A^2 \pm \Psi_B^1\Psi_B^2) \quad (4.17)$$

În funcția Ψ_{\pm} semnul + sau - definește funcții simetrice sau asimetrice. Ψ_A^1 definește funcția orbitală hidrogenoidă a sistemului format din nucleul A și electronul 1, Ψ_A^2 nucleul A și electronul 2, Ψ_B^1 nucleul B și electronul 1, iar Ψ_B^2 nucleul B și electronul 2.

Produsele din ultima paranteză a funcției de undă moleculare (4.17) descriu structurile limită III și IV. Constanta C_2 definește contribuția acestor forme ionice în raport cu cele două covalente, I și II (fig. 4.10). Valoarea mică a constantei C_2 , de numai 0,175, ceea ce corespunde unei contribuții de 4%, i-a determinat pe Heitler și London să neglijeze aportul acestor structuri ionice.

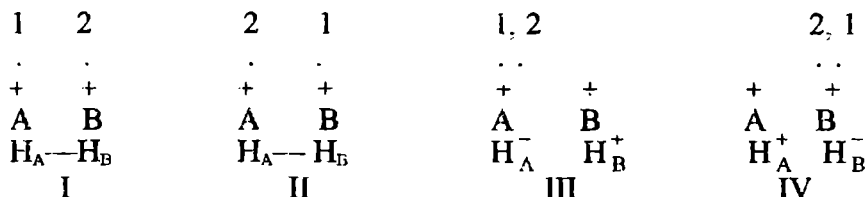


Fig. 4.10. Structurile limită ale moleculei de hidrogen

Ținând cont de soluția (4.17) a ecuației lui Schrödinger (4.16), de funcțiile de spin și aplicând metoda perturbațiilor (amănunte care depășesc intențiile demersului acestui manual) se obține pentru energia sistemului relația generală :

$$E_{\pm} = 2E_0 + E_{1,\pm}$$

Pentru termenul perturbator al energiei ($E_{1,\pm}$) se obține expresia :

$$E_{1,\pm} = C^2 (K \pm J)$$

în care K este integrala coulombiană, ai cărei termeni dau repulsia coulombiană a nucleelor, dublul atracției coulombiene a nucleelor cu cei doi electroni indiscernabili în sistem, iar J este integrală de schimb. Coeficientul C se determină din condiția de normare și ortogonalitate.

Reprezentarea variației energiei (fig. 4.11) la apropierea celor doi atomi de hidrogen când electronii au spin opus și când electronii au același spin a permis să se stabilească esența teoriei.

Fig. 4.11 evidențiază faptul că, la apropierea a doi atomi care au același spin pentru electronii lor, energia sistemului crește continuu pe măsură ce atomii se apropie (curba b). În cazul apropierii a doi atomi cu spin opus pentru electronii lor, are loc o scădere a energiei sistemului până la o valoare minimă care se atinge la distanța de echilibru, de 0,074 nm (curba a). Energia corespunzătoare acestui minim (circa 104 kcal.mol⁻¹), măsură a tăriei legăturii, corespunde energiei necesare disocierii unui mol de hidrogen în atomi. Creșterea asimptotică a energiei pentru o apropiere sub 0,074 nm, corespunde intensificării forțelor de repulsie (care acționează numai la distanțe mici).

Faptul că distanța internucleară, pentru cei doi atomi de hidrogen, în urma echilibrării forțelor de atracție cu cele de respingere, este mult mai mică decât suma razelor celor doi atomi de hidrogen [$0,074 \text{ nm} < 0,106 \text{ nm}$ ($2 \times 0,053$)] confirmă ipoteza suprapunerii orbitalilor atomici și, în ultimă instanță, concepția care a stat la baza acestei metode de aproximare (MLV).

La rezultate cu semnificație identică se ajunge și în urma stabilirii liniilor de izodensitate ale distribuției electronice pentru cazul respectiv.

Se acceptă astfel, că formarea moleculelor are loc prin cuplarea electronilor la suprapunerea (întrepătrunderea) orbitalilor atomici monoelectronici. Măsura suprapunerii orbitalilor este dată de integrala de suprapunere. Cu cât această suprapunere este mai mare și, deci, densitatea electronică dintre nuclee este mai mare, cu atât nucleele sunt mai apropiate și taria legăturii este mai mare.

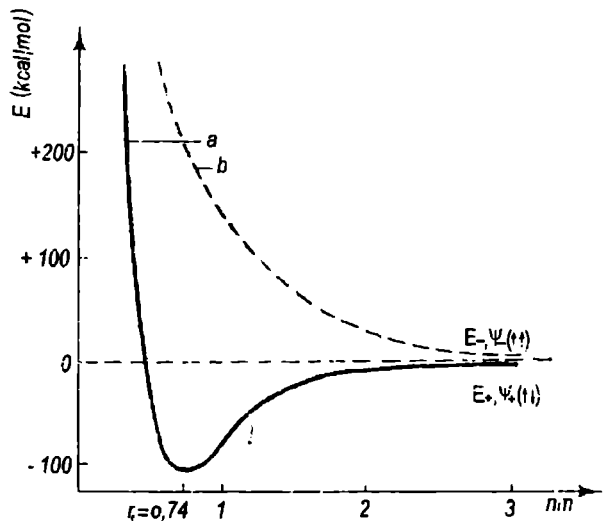


Fig. 4.11. Variația energiei cu distanța la interacția a doi atomi de hidrogen

Tipuri de legături covalente în limitele metodei legăturii de valență

Legăturile covalente formate de alți atomi se explica în mod asemănător moleculei de hidrogen, prin suprapunerea orbitalilor atomici ce conțin electroni necuplați. În funcție de modul în care are loc suprapunerea (întrepătrunderea) orbitalilor atomici care sunt implicați în formarea covalenței se creează între nuclee densitate electronică care depinde de modul de întrepătrundere al acestor orbitali.

a) **Legături covalente de tip σ .** Acest tip de legătură se caracterizează printr-o densitate electronică maximă între cele două nuclee. Se formează prin întrepătrunderea orbitalilor atomici (cu același semn al funcției de undă), pe direcția de legătură, de-a lungul axei internucleare, ca în figurile 4.12 - 4.14.

Exemple :
HF, HCl, HBr, HI,
etc.

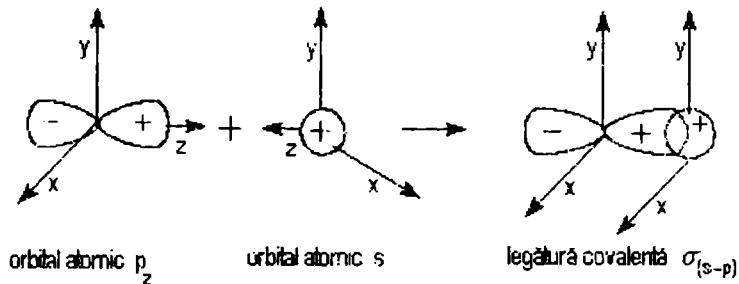


Fig. 4.12 Formarea covalenței $\sigma_{(s-p)}$

Exemple :
F₂, Cl₂, etc.

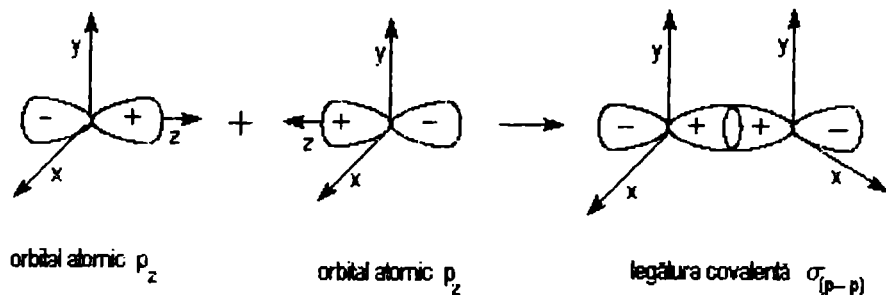


Fig. 4.13. Formarea covalenței $\sigma_{(p-p)}$

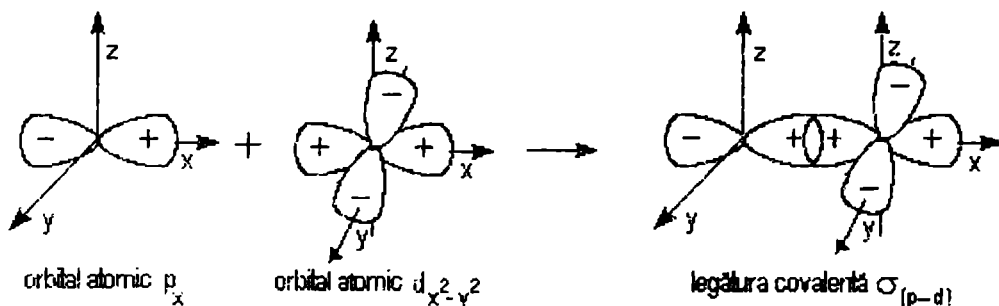


Fig. 4.14. Formarea covalenței $\sigma_{(p-d)}$

b) **Legături covalente de tip π .** Legătura covalentă de tip π se constituie ca o legătura covalentă secundară, în cazurile în care la cei doi atomi, afără de orbitalii atomici care se suprapun coaxial cu nucleele, conducând la o legătura σ , se mai află, la fiecare atom, câte un orbital monocelonecronic al cărui plan nodal extern este coaxial cu axa internucleară (orbital π). Suprapunerea acestor orbitali (π), realizată în aceleași timp cu procesul de suprapunere al orbitalilor (σ), conduce la formarea unei legături covalente de tip π . Acest tip de legătură covalentă, având planurile nodale ale orbitalilor atomici coaxiale cu axa internucleară, are o densitate electronică între nuclee practic nulă și maximă într-un plan perpendicular, de-așupra și sub axa internucleară. Suprapunerea lobiilor este mai redusă în cazul legăturilor covalente de tip π decât în cazul legăturilor covalente de tip σ . Acest fapt explică energia de legătura mai mică a covalenței de tip π și, ca urmare, reactivitatea mai mare a acesteia.

Figurile 4.15 - 4.17 redau câteva exemple pentru formarea unor covalențe de tip π .

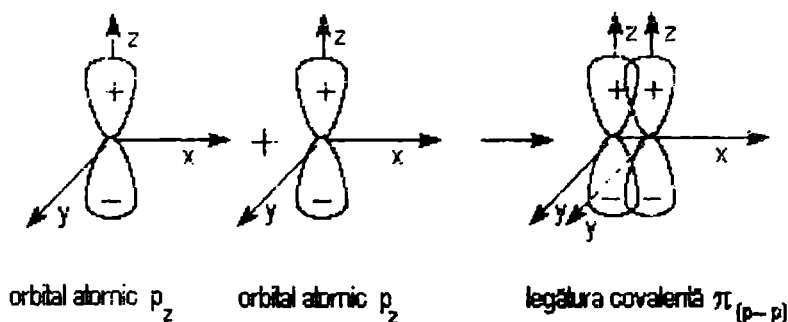


Fig. 4.15. Formarea covalenței $\pi_{(p-p)}$

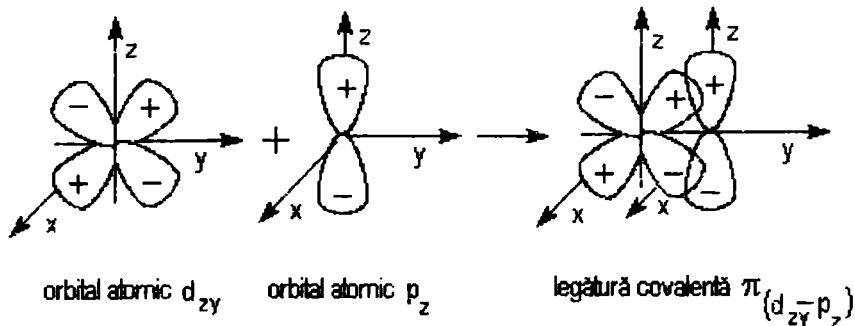


Fig. 4.16. Formarea covalenței $\pi (d_{xy} - p_z)$

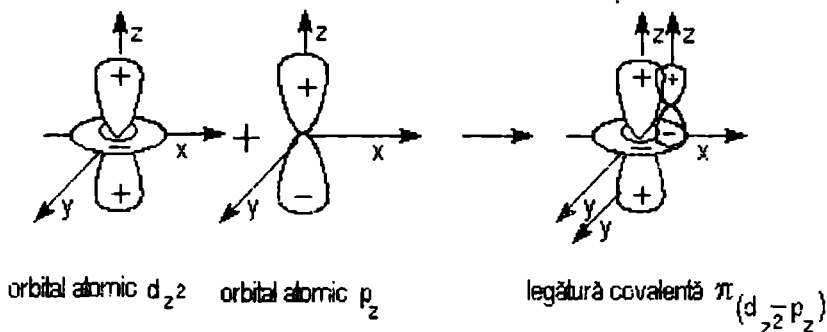


Fig. 4.17 Formarea covalenței $\pi (d_{z^2} - p_z)$

4.2.2.2. STEREOCHIMIA SUBSTANȚELOR

Dirijarea covalenței în spațiu este determinată de modul de orientare al orbitalilor atomici care se întrepătrund la formarea covalenței. Ca o consecință, în funcție de aceste orientări, atomii se plasează în spațiu după anumite direcții, ceea ce conferă moleculelor o anumită configurație geometrică. Practic însă, direcțiile de orientare ale orbitalilor atomici (în limitele MLV) nu corespundea dirijării covalențelor în spațiu, deci stereochemiei, nici pentru specii moleculare simple, de tip AB_2 .

Un alt neajuns al metodei legăturii de valență, ce lua în considerare suprapunerca orbitalilor monoelectronici (ca urmare a cuplării de spin) era legat de faptul că nu putea explica numărul mai mare al covalențelor ce le puteau forma unele elemente care prezentau în stratul de valență electroni cuplați.

Ca urmare s-a considerat că, în timpul interacției, atomii pot trece într-o stare excitată. În aceasta stare se poate produce decuplarea unor perechi de electroni dintr-un nivel de energie mai joasă și promovarea unuia sau mai multor electroni în orbitali de energie mai ridicată, cu formarea de noi orbitali monoelectronici ce pot participa la formarea de legături covalente.

Aceste considerente explicau numărul legăturilor chimice formate (de către orbitali monoelectronici), dar nu puteau justifica particularitățile legate de dirijarea în spațiu a covalențelor și nici a energiei legăturilor respective.

Stereochimia substanțelor (care studiază configurația geometrică a moleculelor în corelație cu structura lor electronică) s-a dezvoltat în limitele a două modele :

- modelul valențelor dirijate (VD) - dezvoltat de Pauling pe baza teoriei hibridizării

și

- modelul repulsiilor dintre perechile de electroni din stratul de valența (VSEPR - "The Valence Shell Electrons Pair Repulsions") elaborat de R.J.Gillespie.

A. Modelul valențelor dirijate (VD)

Necesitatea corelării stereochemiei substanțelor cu orientarea în spațiu și energia orbitalilor l-au determinat pe L.Pauling să admită că orbitalii atomici implicați în formarea legăturilor chimice pot suferi (în timpul interacției) un proces de modificare al formei și distribuției (deci a simetriei) cu o egalizare a energiei lor. Acest fenomen a fost numit **hibridizare**, iar orbitalii echivalenți formați - **orbitali hibridi**.

Funcțiile de undă ale orbitalilor hibridi s-au stabilit prin combinarea lineară a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici de simetrie diferite, aparținând aceluiași atom.

Astfel, de exemplu, în cazul hibridizării unui orbital $2s$ și a unui orbital $2p_z$ se obțin funcțiile de undă ale celor doi orbitali hibridi Ψ_h și $\Psi_{h'}$, din combinațiile lineare :

$$\Psi_h = a_1\Psi_{2s} + b_1\Psi_{2p_z} \quad (4.18)$$

$$\Psi_{h'} = a_2\Psi_{2s} + b_2\Psi_{2p_z} \quad (4.19)$$

Din condițiile de normare și ortogonalitate se obține că :

$$a_1 = a_2 = b_1 = 1/(2)^{1/2} \quad \text{iar} \quad b_2 = -1/(2)^{1/2}$$

Înlocuind în relațiile (4.18) și (4.19) valorile coeficienților de contribuție (a_1 , a_2 , b_1 , b_2) și expresiile funcțiilor Ψ_{2s} și Ψ_{2p_z} (tabelul 2.6) se stabilesc funcțiile de undă ale orbitalilor hibridi numiți (în funcție de orbitalii care participă la hibridizare) orbitalii hibridi sp . Cei doi orbitali hibridi sp prezintă o energie intermediară între energia orbitalului s și cea a orbitalului p . Fiecare din cei doi orbitali hibridi sp , de formă bilobală asimetrică se dispun prin prelungire, de-o parte și de alta a nucleului atomic (deci se dirijează în spațiu, după cel mai simetric aranjament posibil).

Calculule asemănătoare ale mecanicii cuantice au fost făcute și pentru alte tipuri de hibridizări : sp^2 (la care participă un orbital s și doi orbitali p), sp^3 (la care participă un orbital s și trei orbitali p), sp^3d (la care participă un orbital s , trei orbitali p și un orbital d), ș.a.m.d.

Orbitalii hibridi, orbitali bilobali asimetrici (așa cum indică diagramele lor de contur), prezintă un lob mai mare extins pe direcția de legătură. Datorită acestei concentrări a densității electronice pe o anumită direcție, orbitalii hibridi prezintă proprietăți de suprapunere mai pronunțate decât orbitalii atomici puri, ceea ce conduce la legături mult mai puternice. Calculule ale mecanicii cuantice au arătat ca tăria unei legături printr-un orbital hibrid sp este de 1,4 ori mai mare decât cea a legăturilor formate prin orbitalii atomici s sau p . În cazul orbitalilor hibridi sp^2 această tărie este de 1,7 ori mai mare, în cazul hibridizării sp^3 de 2 ori mai mare, ș.a.m.d.

Acest proces complex de hibridizare, care necesită un apreciabil consum de energie, este facilitat de cantitatea mai mare de energie degajată la formarea covalențelor cu orbitali hibridi.

O serie de determinări experimentale indicau că în combinațiile complexe cu liganzi identici ionul metalic realizează legături la fel de puternice și echivalent orientate în spațiu, cu toți liganzii. Acest fapt a determinat extinderea teoriei hibridizării orbitalilor atomici puri, care a permis explicarea stereochemiei moleculelor și ionilor substanțelor simple cât și a stereochemiei combinațiilor complexe.

În cazul combinațiilor complexe se consideră că fiecare orbital hibrid al ionului metalic acceptă (în urma suprapunerii) o pereche de electroni neparticipanți de la ligand, realizând cu acesta o legătură covalentă σ de tip donor-acceptor (covalent-coordinativă).

Deplasarea electronilor neparticipanți de la liganzi spre ionul metalic central are ca rezultat o creștere a densității electronice pe acesta din urmă. Scăderea densității electronice acumulate pe ionul metalic, la formarea legăturilor σ cu liganzii ($M \leftarrow L$) a fost explicată de Pauling pe baza unui proces de deplasare a densității electronice de la ionul metalic prin suprapunerea orbitalilor săi de tip d (nehibridizați) cu orbitali vacanți (de tip p sau d) ai liganzilor. S-a admis, astfel, ca în combinațiile complexe, alături de legăturile covalente de tip σ donor-acceptor ($M \leftarrow L$) se formează și legături π dative, în care ionul metalic este donor, iar ligandul acceptor ($M: \rightarrow L$)

Pentru o mai bună înțelegere a modului în care se interpretează stereochemia substanțelor în limitele teoriei hibridizării, în continuare, se vor prezenta o serie de exemple semnificative :

a). hibridizarea digonală (sp)

Simetria digonală a orbitalilor hibridi (cu un unghi de 180° între aceștia) determină o formă spațială lineară a moleculelor. Spre exemplificare se redă modul de formare a unor astfel de molecule sau ioni (figurile 4.18 - 4.22).

- Acetilena (C_2H_2) (fig. 4.18)

Această structură (cu două legături π și o legătură σ între cei doi atomi de carbon) este în concordanță cu distanța de $0,121\text{nm}$ dintre cei doi atomi de carbon din etenă (unde se admite că există o legătură σ și două legături π).

Existența triplei legături este în acord, de altfel, cu comportarea acetilenei în reacțiile de adiție electrofilă și de oxidare. Starea de hibridizare sp a celor doi atomi de carbon a stat la baza explicării caracterului slab al acetilenei, a proprietății acestei hidrocarburi de a da adiții și cu acizi slabi (ca HCN , CH_3COOH), de a dimeriza etc.

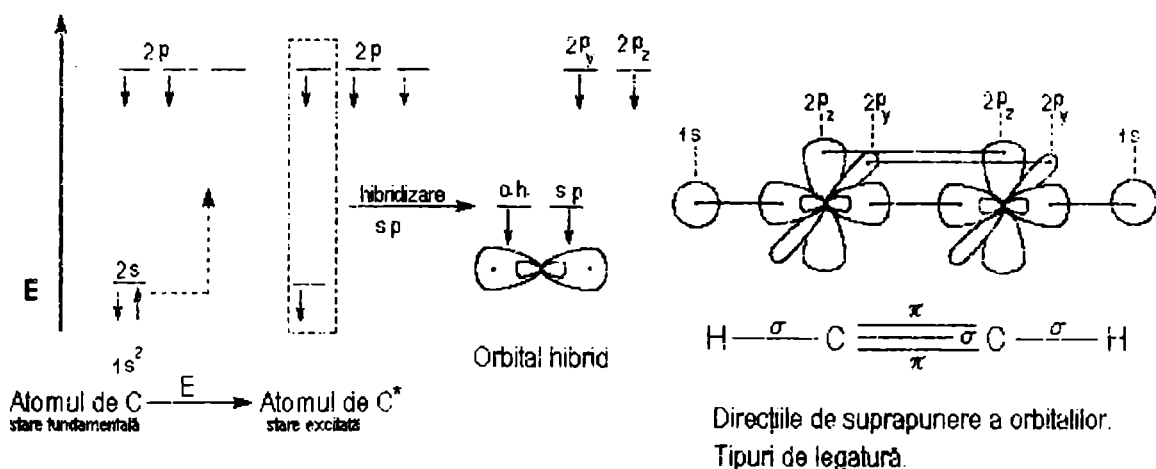


Fig. 4.18 Schema hibridizării sp a atomului de carbon. Modul de formare a legăturilor în acetilenă.

- **Acidul cianhidric (HCN)** (fig. 4.19)

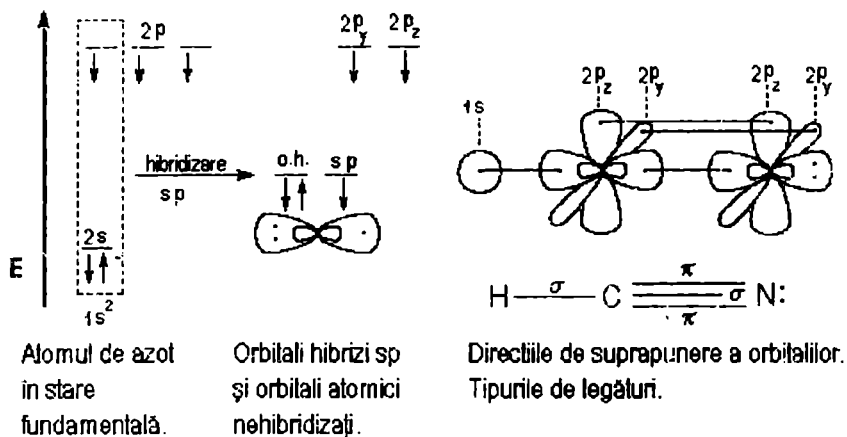


Fig. 4.19. Schema de hibridizare a atomului de azot în molecula de acid cianhidric. Modul de formare a legăturilor.

În acidul cianhidric, orbitalii atomului de carbon au o schema de hibridizare asemănătoare acetilenei (fig. 4.18). Hibridizarea orbitalilor azotului și modul de formare al legăturilor se redau în fig. 4.19.

Structura moleculei de acid cianhidric este corelabilă cu proprietățile generale ale acestui compus, cu distanța carbon-azot (de 0,115nm), mai mică decât în cazul compușilor ce conțin legătură dublă C=N (0,134nm) și, respectiv, legătură simplă C-N (0,147nm).

- **Monoxidul de carbon (CO)** (fig. 4.20).

În monoxidul de carbon se admite că, atât atomul de carbon, cât și cel de oxigen adoptă starea de hibridizare sp.

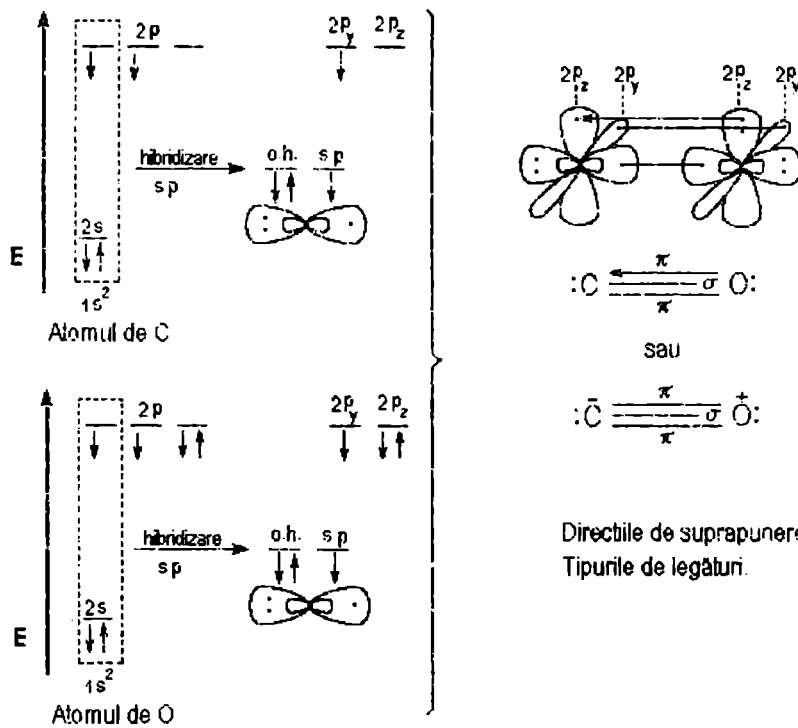


Fig. 4.20. Schema de hibridizare a atomilor de carbon și oxigen în molecula de monoxid de carbon. Modul de formare a legăturilor

Pentru această structură (cu o legătură covalentă de tip σ și două legături covalente de tip π , din care o legătură covalentă de tip π , de tip donor-acceptor, este formată prin întrepătrunderea orbitalului dilectronic $2p_z$ al oxigenului și orbitalului vacant $2p_z$ al atomului de carbon) pledează energia de legătură foarte mare ($256 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), distanța carbon-oxigen ($0,113\text{nm}$), mai mică decât în compușii carbonilici ($0,122\text{nm}$), unde avem o legătură dublă (formată dintr-o legătură covalentă de tip σ și o legătură covalentă de tip π). Faptul ca monoxidul de carbon formează o clasă de compuși $M(\text{CO})_n$, numiți **metalconilii**, pentru care s-a stabilit experimental existența legăturilor metal-carbon, a fost corelat cu existența la atomul de carbon a perechii de electroni neparticipanți.

- Dioxidul de carbon (CO_2) (fig. 4.21)

Momentul de dipol zero, cât și o serie de proprietăți ale dioxidului de carbon au determinat adoptarea pentru molecula de dioxid de carbon a unei structuri în care atomul de carbon este hibridizat sp , iar atomul de oxigen sp^2 .

În dioxidul de carbon, orbitalii atomului de carbon au o schemă asemănătoare de hibridizare ca în cazul moleculelor de acetilenă și acid cianhidric.

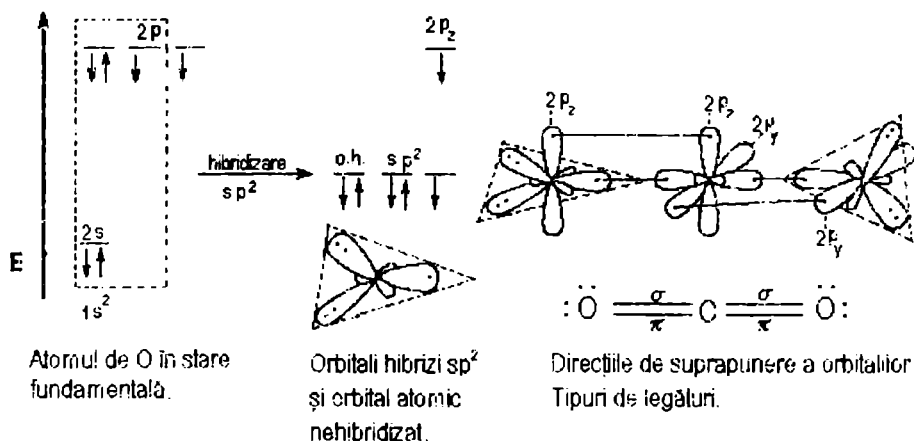


Fig. 4.21. Schema de hibridizare a atomului de oxigen în molecula de dioxid de carbon. Modul de formare a legăturilor.

- Clorura de diamino cupru(I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (fig. 4.22).

Pentru a explica formarea ionului complex diamino-cupru(I), în care avem două legături cupru-azot identice, cât și modul lor de formare s-a atribuit orbitalilor ionului de Cu(I) o hibridizare sp .

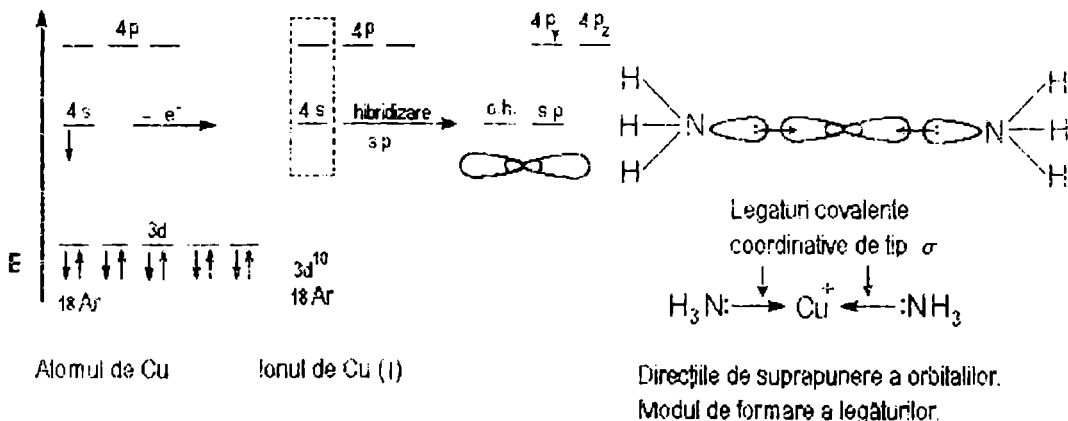


Fig. 4.22. Schema de hibridizare a ionului de Cu(I) în ionul complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Modul de formare a legăturilor.

b). Hibridizare trigonală (sp^2).

Orbitalii hibridi de tip sp^2 au o simetrie trigonală fiind dispuși în plan, la 120° unul față de altul. Ca urmare, vor determina, pentru moleculele pe care le formează, o formă spațială plan-trigonală sau chiar unghiulară (figurile 4.23 - 4.25)

- Forma plan-trigonală

- Etena (C_2H_4) (fig. 4.23).

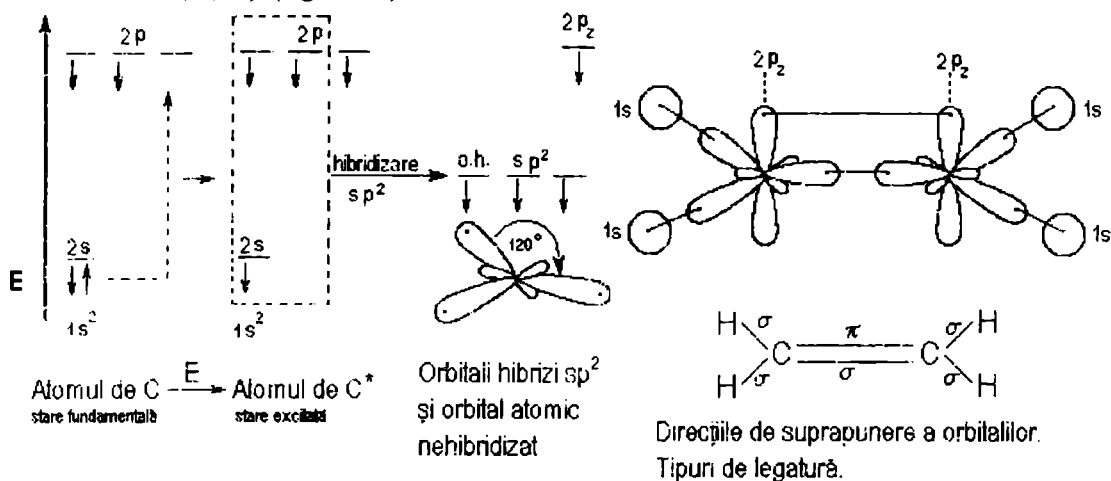


Fig. 4.23. Schema de hibridizare sp^2 și modul de formare a legăturilor în etenă.

Distanța interatomică între cei doi atomi de carbon, de numai 0,134 nm, comparativ cu 0,154 nm, în etan, a determinat acceptarea formării între cei doi atomi a unei a doua legături mult mai slabe (o legătură π). Această interpretare era în acord atât cu proprietățile chimice ale etenei, în particular, cât și ale alchenelor, în general.

Pentru a explica formarea celei de-a doua legături (de tip π) s-a atribuit atomului de carbon o stare de hibridizare de tip sp^2 (fig. 4.23).

- Aldehida formică (CH_2O) (fig. 4.24).

Pentru a se explica particularitățile structurale ale aldehidei formice, în particular, și ale compușilor carbonilici, în general, (unde distanța dintre carbon și oxigen este de 0,122 nm, față de 0,143 nm în compușii unde se acceptă existența unei legături covalente $\sigma(C-O)$), s-a admis ca între cei doi atomi se formează o dublă legătură (formată dintr-o legătură σ și o legătură π). Această interpretare era în acord cu respectarea valenței oxigenului, cât și cu proprietățile acestei clase de compuși.

S-a admis, astfel, ca, atât atomul de carbon, cât și cel de oxigen, prezintă o stare de hibridizare sp^2 . Atomul de carbon prezintă o schemă a procesului de hibridizare asemănătoare celei de la molecula de etenă (fig. 4.23), iar cel de oxigen asemănătoare moleculei de dioxid de carbon (fig. 4.21).

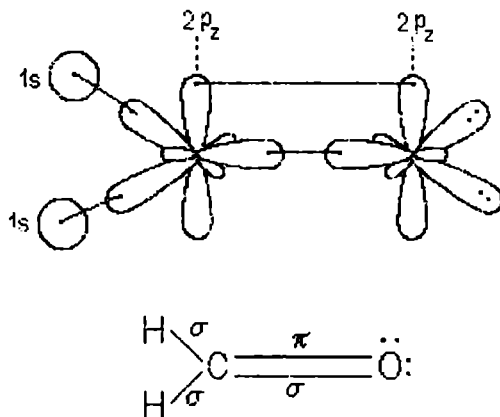


Fig. 4.24. Direcțiile de suprapunere a orbitalilor și tipurile de legături din aldehida formică.

Prin suprapunerea orbitalului hibrid sp^2 , monoelectronic, cu un orbital monoelectronic hibrid sp^2 al atomului de carbon se explică formarea între cei doi atomi a unei legături covalente de tip σ . Prin suprapunerea orbitalilor $2p_z$ (nehibridizați), de la cei doi atomi, se explică formarea celei de-a doua legături, o legătura de tip π . Prin suprapunerea celorlalți doi orbitali hibridi sp^2 ai carbonului cu orbitalii s ai hidrogenului se justifică formarea celor două legături covalente de tip σ carbon-hidrogen (fig. 4.24).

- Forma unghiulară

Pentru a explica forma unghiulară, în acord cu o serie de particularități structurale, s-a admis că, în cazul unor molecule cum ar fi $GeCl_2$, $SnCl_2$, etc., atomul central prezintă o stare de hibridizare sp^2 .

- Diclorura de germaniu ($GeCl_2$) (fig. 4.25).

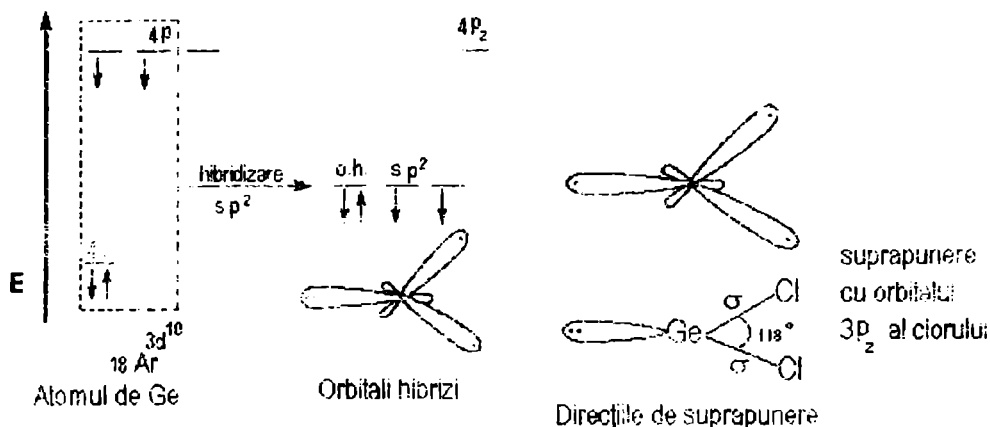


Fig. 4.25. Schema de hibridizare sp^2 și modul de formare a legăturilor în $GeCl_2$.

Scăderea unghiului dintre cele două legături, de la 120° , la 118° se explică pe scema efectului perechii de electroni din orbitalul hibrid dielectronic.

c). Hibridizarea tetragonală (sp^3)

Deși simetria orbitalilor hibridi sp^3 este tetragonală (unghiul de $109^\circ 28'$ - între orbitali), forma spațială a moleculelor va prezenta o serie de particularități în funcție de natura elementului și de numărul legăturilor pe care le formează. Astfel avem :

- Forma tetraedrică

Intâlnim acest tip de hibridizare în clase de compuși ca: E_nH_{2n+2} (C_nH_{2n+2} , Si_nH_{2n+2}), EX_4 (CF_4 , CCl_4 , SiF_4 , $SiCl_4$, etc), ionul de amoniu, ionii de alchilamoniu, tetraalchilamoniu, etc. În figurile 4.26 și 4.27 se redă formarea moleculei de metan și a ionului de amoniu.

La suprapunerea orbitalilor hibridi de tip sp^3 cu orbitalii s ai hidrogenului se formează patru legături covalente de tip σ . Dacă acești orbitali hibridi de tip sp^3 se suprapun, atât între ei, cât și cu orbitalii s ai hidrogenului se formează catenele alcanilor, cu legături covalente de tip σ (C-C și C-H).

La formarea ionului de amoniu una din legăturile covalente se formează prin suprapunerea orbitalului hibrid dielectronic cu orbitalul $1s$ al protonului.

Se formează, astfel, o legătură covalentă σ de tip donator-acceptor (dativă). La formarea acestei legături, sarcina protonului se distribuie uniform pe întreg ionul, ceea ce explică, de altfel, și echivalența celor patru legături azot-hidrogen.

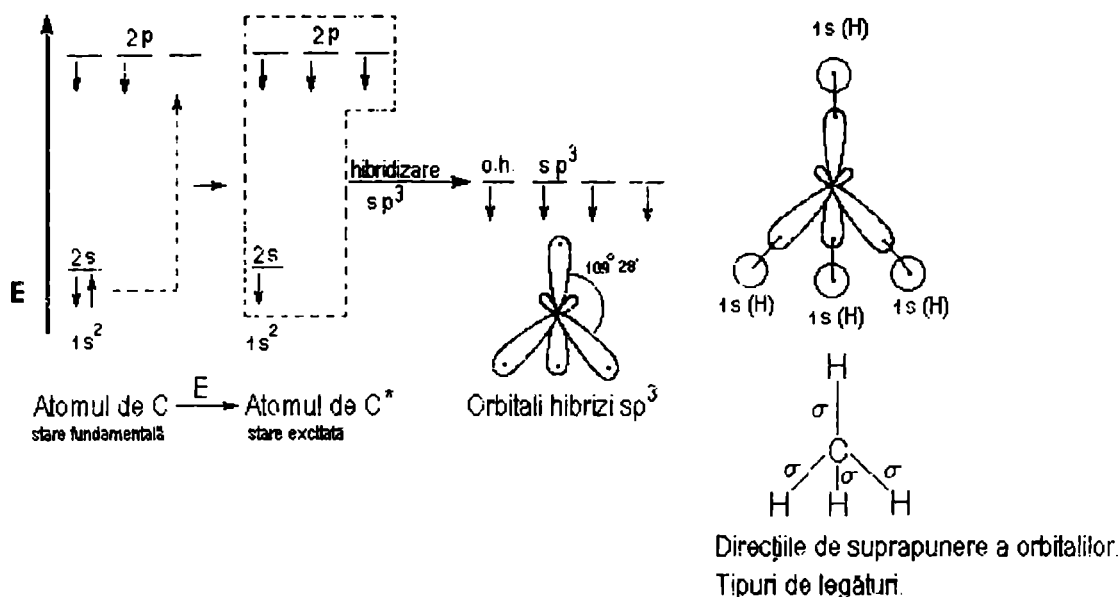


Fig. 4.26 Schema de hibridizare sp^3 și modul de formare a legăturilor în metan.

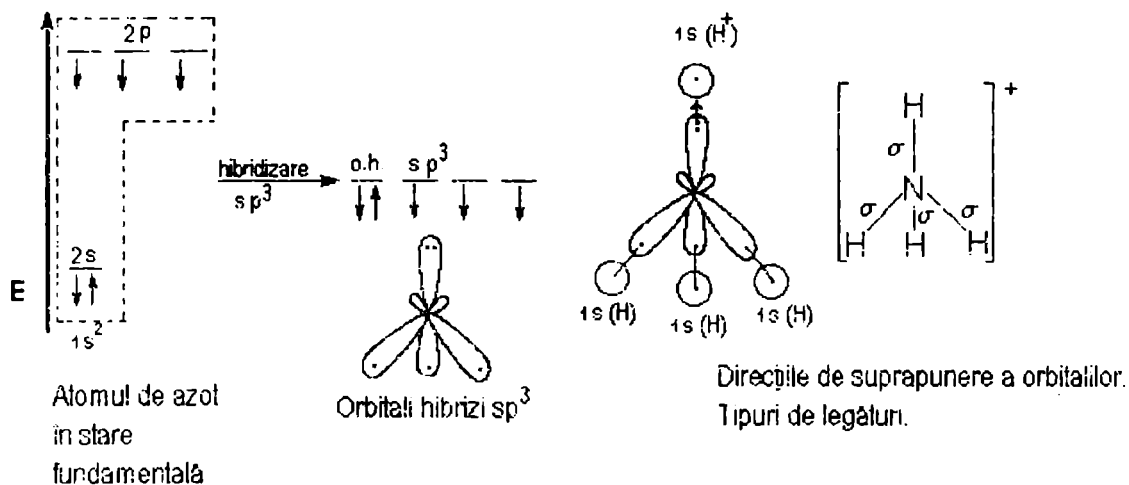


Fig. 4.27. Schema de hibridizare sp^3 și modul de formare a legăturilor în ionul de amoniu.

Considerente legate de paramagnetismul ionului complex $[NiCl_4]^{2-}$, corespunzător la doi electroni neîmperechiați și deci identic cu al ionului de Ni(II), au condus la atribuirea unei geometrii tetraedrice (fig. 4.28) și, respectiv la o hibridizare sp^3 pentru ionul de Ni(II).

Paramagnetismul acestui ion complex este justificat pe seama faptului că, la interacția ionului de Ni(II) cu liganzii Cl^- , distribuția electronilor din orbitalii d nu este afectată.

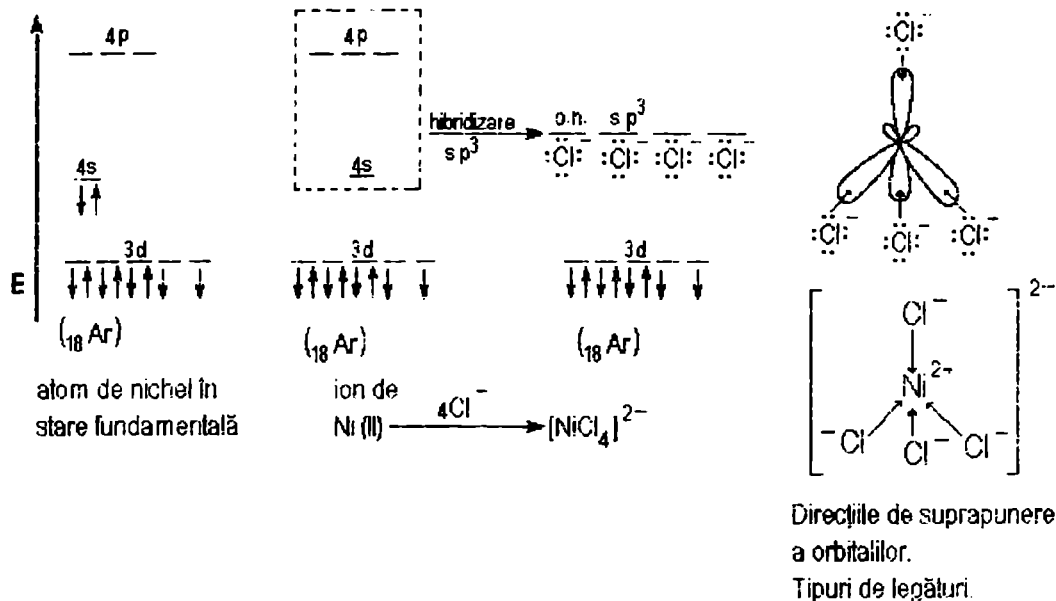


Fig. 4.28. Schema de hibridizare sp^3 și modul de formare a legăturilor în ionul $[NiCl_4]^{2-}$

- Forma piramidal-trigonală

Această formă, întâlnită în cazul unor molecule ca NH_3 , PH_3 , NX_3 , PX_3 (unde X este un halogen), la ionul H_3O^+ , etc., se explică pe seama stării de hibridizare sp^3 adoptată de atomul de azot, fosfor și oxigen. În figurile 4.29 și 4.30 se redau schemele de formare a acestor compuși de tip EH_3 , cât și a ionului de hidroniu $[H_3O]^+$.

În același mod se formează legăturile și în PH_3 , NX_3 și PX_3 .

Scăderea unghiului dintre legături, de la $109^\circ 28'$ la $107,3^\circ$, este corelată cu efectul de repulsie al perechii de electroni neparticipanți.

- Forma unghiulară

Particularitățile structurale, cât și proprietățile unor molecule ca H_2O , alcoolii, eterii, X_2O (unde X este un halogen) au putut fi explicate admitând că în aceste molecule atomul de oxigen adoptă starea de hibridizare sp^3 . Aceste structuri sunt redată în fig. 4.31.

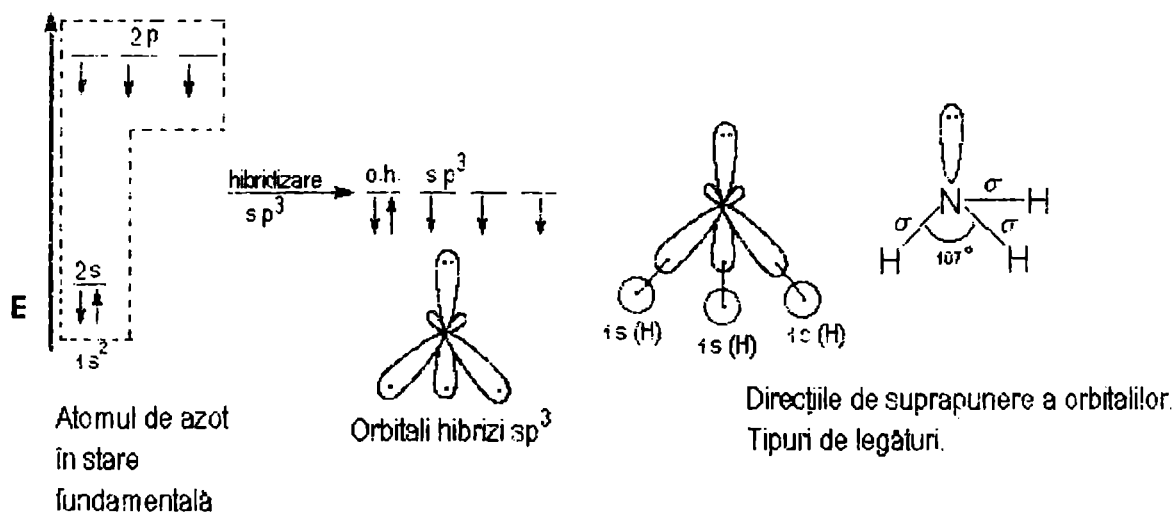


Fig. 4.29. Schema de hibridizare sp^3 și modul de formare a legăturilor în molecula de amoniac.

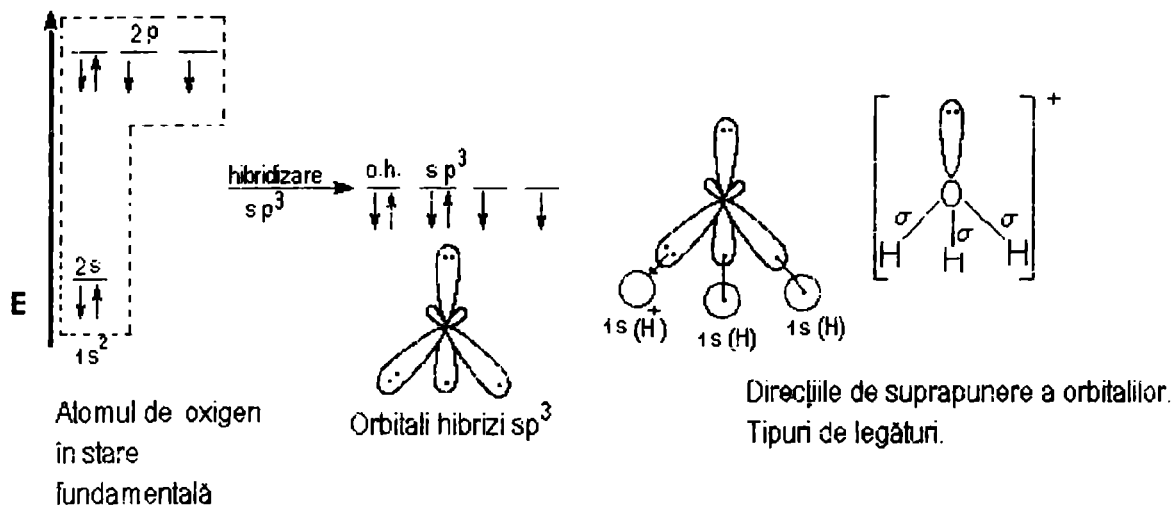


Fig. 4.30. Schema de hibridizare și modul de formare a legăturilor în ionul de hidroniu $[H_3O]^+$.

În cazul acestor forme moleculare unghiulare, scăderea unghiului dintre legături sub $109^\circ 28'$ este corelată cu existența la atomul de oxigen a două perechi de electroni neparticipanți. Efectul de respingere al acestora determină o scădere a unghiului dintre cele două legături, la $104,5^\circ$.

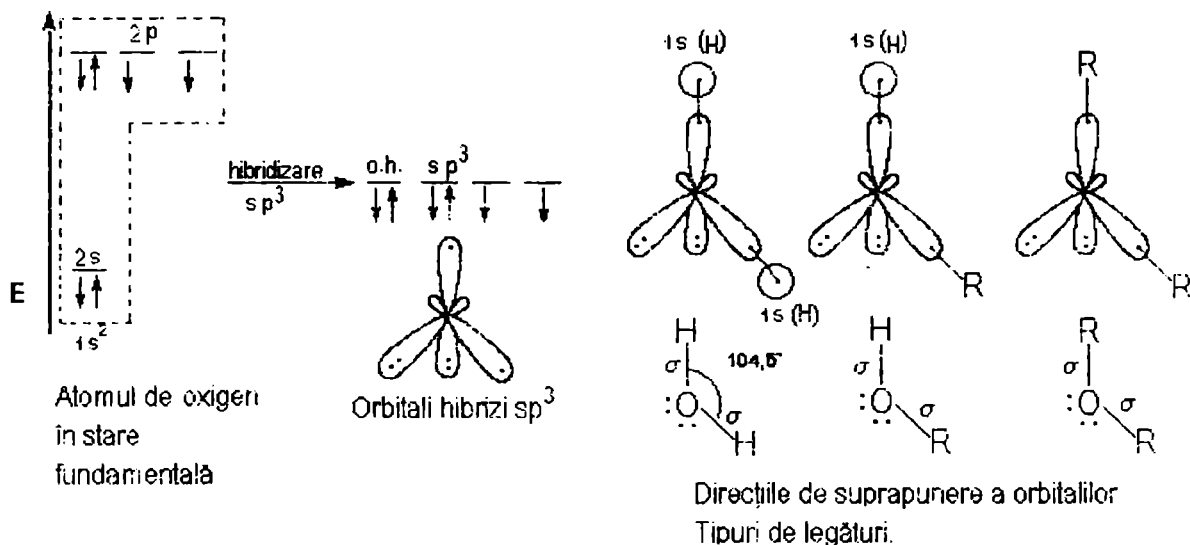


Fig. 4.31. Schema de hibridizare sp^3 și modul de formare a moleculelor de H_2O , alcoolii (R-OH) și eterii (R-OR)

d). Hibridizare trigonal bipiramidală (sp^3d)

Simetria trigonal-bipiramidală a orbitalilor hibridi explică forma spațială de bipiramida trigonală pe care o prezintă o serie de molecule ca : PF_5 , $SOCl_4$, etc. Adoptarea acestui tip de hibridizare explică și formarea unor molecule cu forma spațială lineară.

- Forma bipiramidă trigonală

Pentru PF_5 s-a admis ca atomul de fosfor prezintă o stare de hibridizare sp^3d (fig. 4.32).

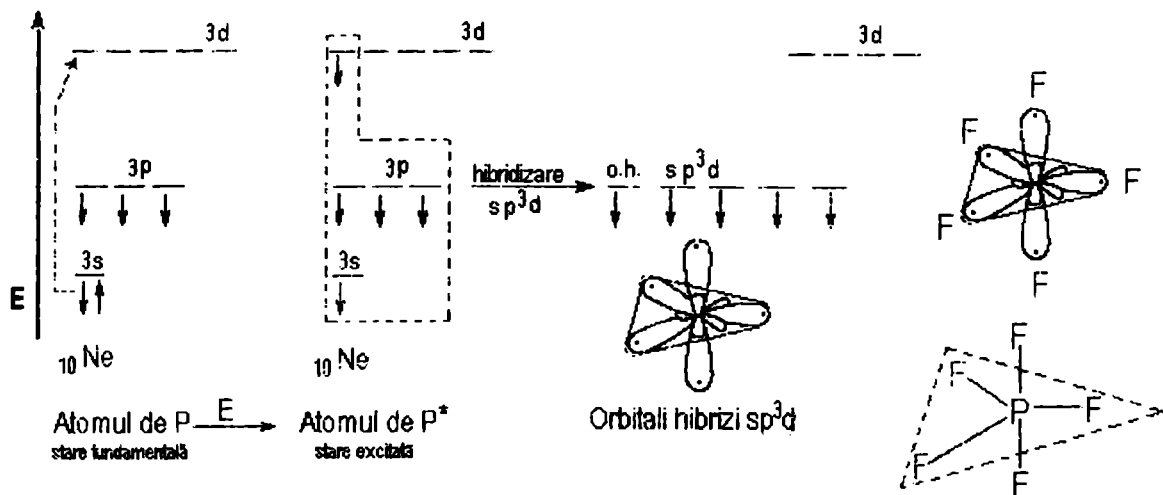


Fig. 4.32. Schema de hibridizare sp^3d și modul de formare a legăturilor în PF_5 .

- Forma lineară

Un exemplu în acest sens îl prezintă molecula de XeF_2 (fig. 4.33).

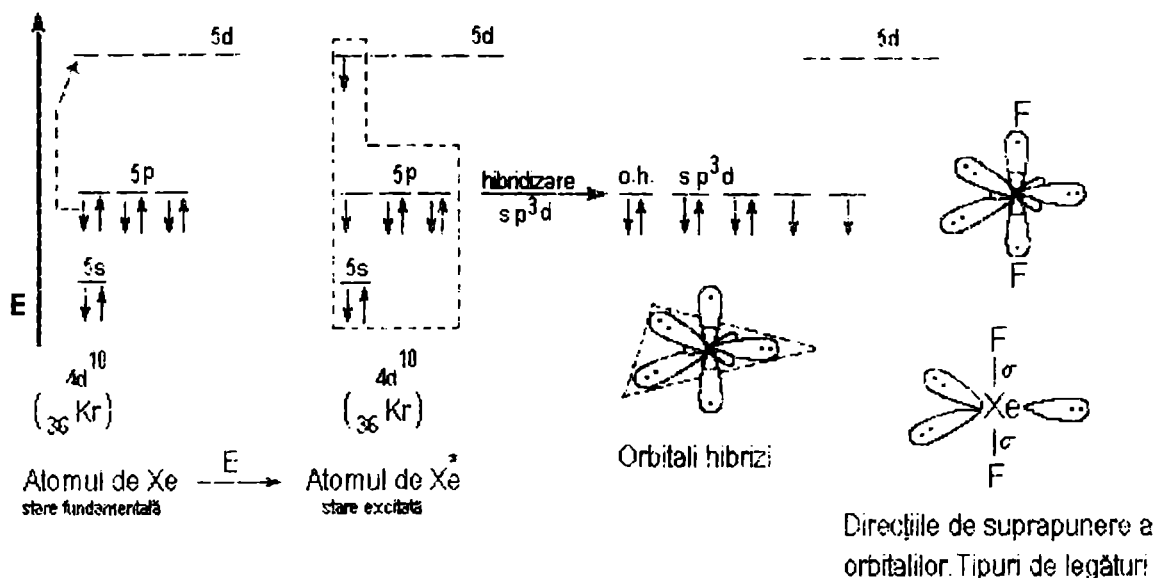


Fig. 4.33. Schema de hibridizare sp^3d și modul de formare a legăturilor în XeF_2 .

c). Hibridizare octaedrică (sp^3d^2)

Orbitalii atomilor hibridizați sp^3d^2 adoptă o simetrie octaedrică. Această simetrie conduce la o formă spațială octaedrică pentru un mare număr de molecule și ioni, ca, de exemplu: SF_6 , $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, etc., sau de piramidă pătratică (pseudooctaedru) pentru molecule ca IF_5 .

- Forma octaedrică

În fig. 4.34 se redă schematic formarea moleculei de SF_6 , în care atomul de sulf adoptă starea de hibridizare sp^3d^2 .

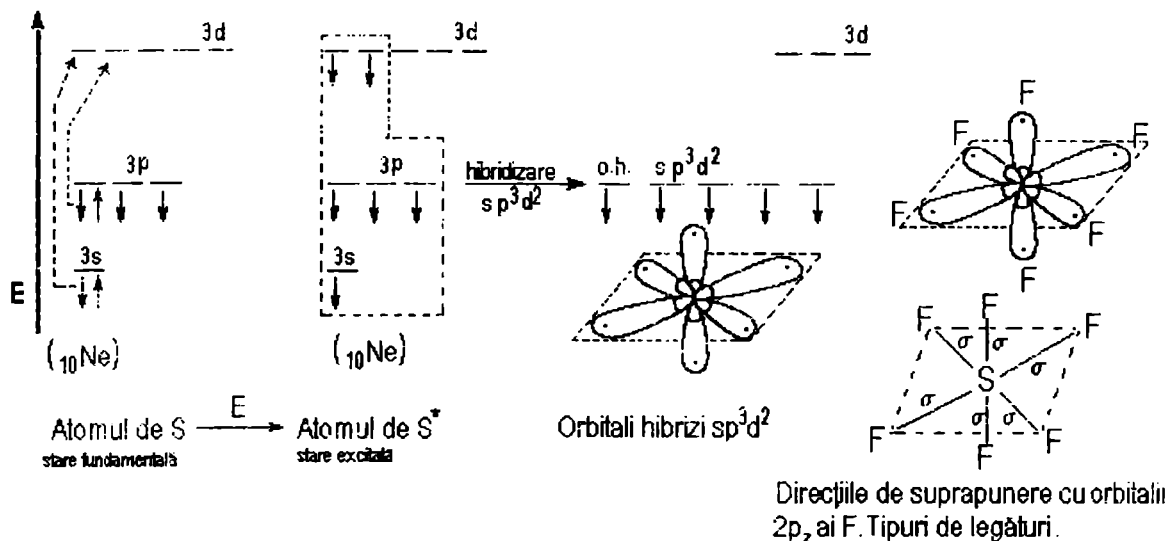


Fig. 4.34. Schema de hibridizare sp^3d^2 și modul de formare a legăturilor în SF_6 .

- Forma pseudooctaedrică

Pentru a se explica modul de formare al IF_5 , în acord cu determinările experimentale, s-a atribuit iodului o stare de hibridizare sp^3d^2 . Formarea moleculei este redată schematic în fig. 4.35.

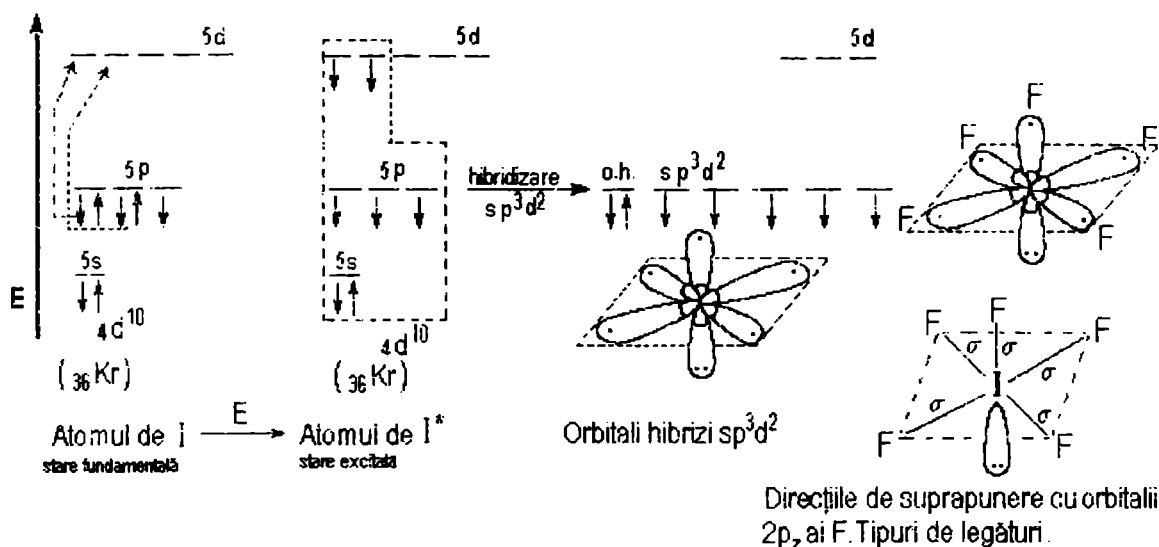


Fig. 4.35. Schema de hibridizare sp^3d^2 și modul de formare a legăturilor în IF_5 .

f). Hibridizare pentagonal-bipiramidală (sp^3d^3).

Simetria pentagonal-bipiramidală determină ca moleculele, în care avem o astfel de stare de hibridizare, să adopte o formă spațială de bipiramidă pentagonală. Un astfel de exemplu îl oferă molecula de IF_7 (fig. 4.36).

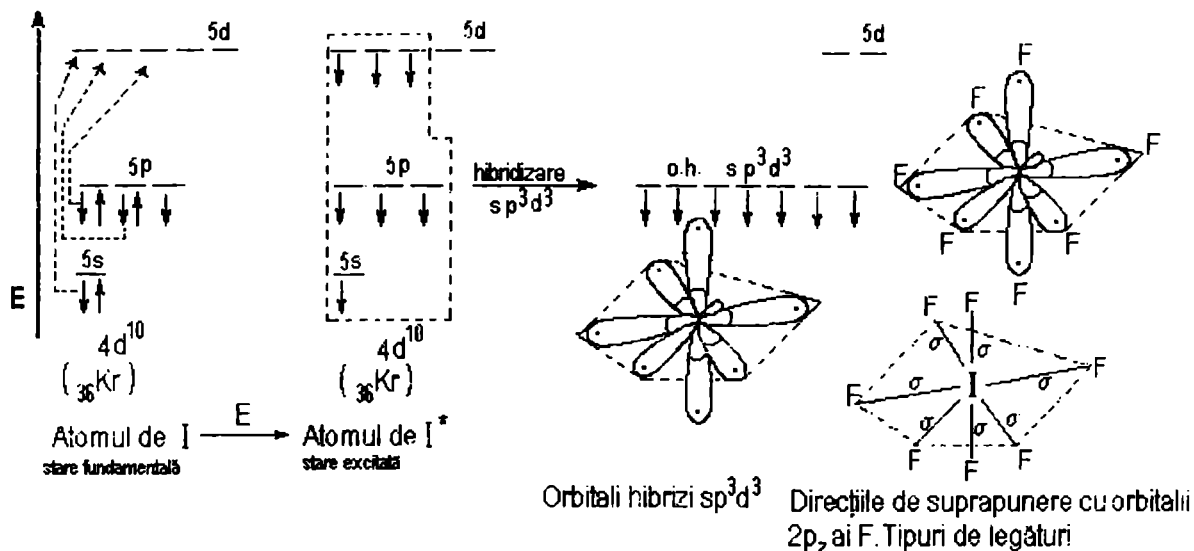


Fig. 4.36. Schema de hibridizare sp^3d^3 și modul de formare a legăturilor în IF_7 .

g). Hibridizare plan-patrată (dsp^2)

Pentru a explica formarea, cât și particularitățile structurale ale unor ioni complecși (cu structura plan-patrată), ca $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, s-a admis că ionul central, al ionului complex, prezintă o stare de hibridizare de tip dsp^2 . Astfel, formarea ionului $[Ni(CN)_4]^{2-}$ se redă schematic în fig. 4.37.

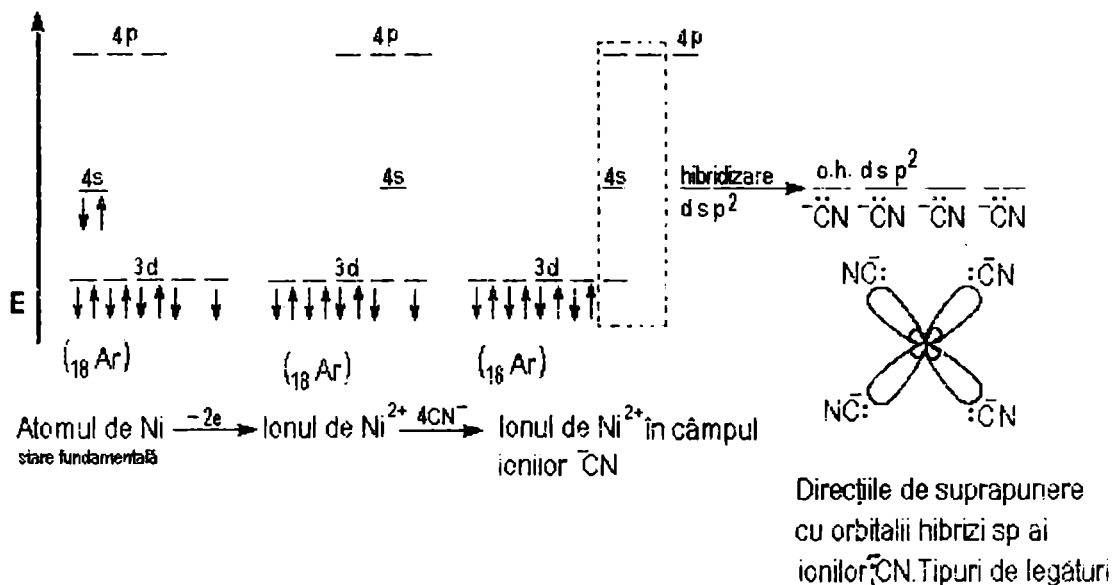


Fig. 4.37. Schema de hibridizare dsp^2 și modul de formare a legăturilor în ionul complex $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Diamagnetismul ionului, cât și o serie de alte proprietăți sunt în acord cu modul de interpretare al formării legăturilor în acest ion complex.

Spre deosebire de ionul complex $[Ni(CN)_4]^{2-}$, care prezintă geometrie plan-pătrată, ionul $[NiCl_4]^{2-}$ (ion complex al aceluiași ion metalic) are geometrie tetraedrică. Adoptarea unei astfel de geometrii, în cazul ionului $[Ni(CN)_4]^{2-}$, a fost legată de efectul puternic donor de electroni al ionului $:\bar{C}N^-$. În urma acestui efect are loc o cuplare a electronilor impari din

orbitalii d care determină o eliberare a unui orbital d, ce participă la hibridizare cu un orbital s și doi orbitali p.

Se desprinde, astfel, ideea că liganzii influențează, prin particularitățile lor structurale, geometria combinațiilor complexe.

Se evidențiază, de asemenea, posibilitatea de a prevedea geometria coordinării pe baza comportării magnetice.

b). Hibridizare octaedrică (d^2sp^3)

Pentru a explica forma octaedrică a unor ioni complecși ca : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, s-a admis starea de hibridizare d^2sp^3 pentru ioniile metalici respectivi. În fig. 4.38 se redă schematic formarea ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

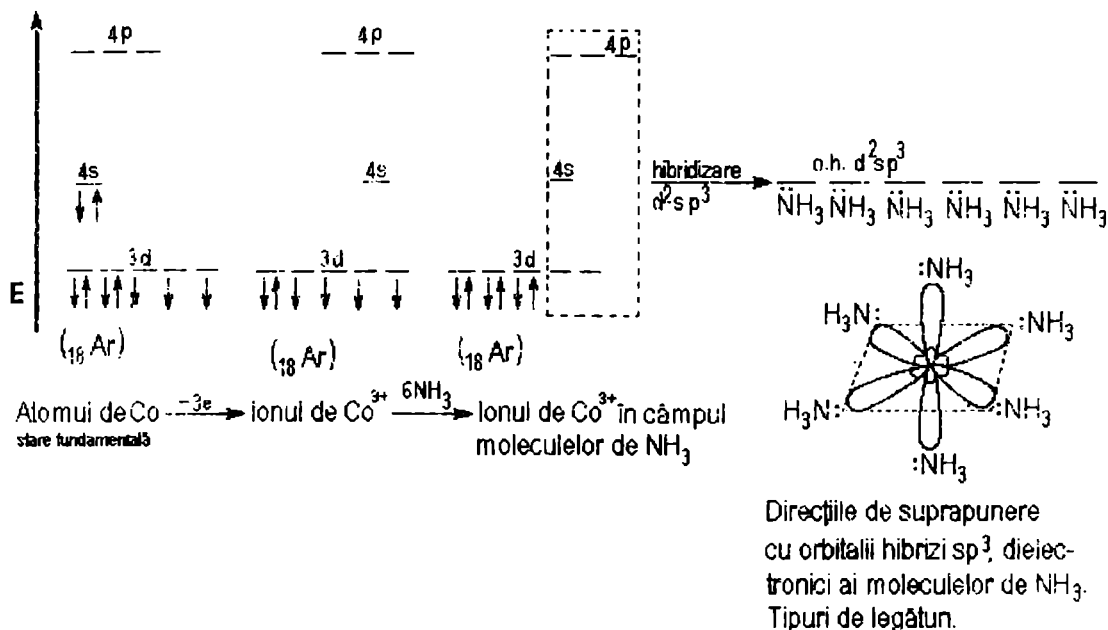


Fig. 4.38. Schema de hibridizare d^2sp^3 și modul de formare a legăturilor în ionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Acceptarea acestui tip de hibridizare este în acord cu diamagnetismul ionului complex respectiv.

În acest ion complex, câmpul creat de cei șase liganzi (care au o mare tendință de a ceda electronii neparticipanți) determină cuplarea spinilor celor patru electroni impari ai ionului de $\text{Co}(\text{III})$ și, deci, eliberarea a doi orbitali d care, hibridizându-se cu orbitalii 4s și 4p, formează cei șase orbitali hibridi d^2sp^3 vacanți. Prin suprapunerea acestor orbitali cu orbitalii hibridi sp^3 ai moleculelor de amoniac, care conțin câte o pereche de electroni neparticipanți, se formează șase legături covalente σ , de tip donor-acceptor.

Explicarea cuplării celor patru electroni și, respectiv, trecerea de la paramagnetismul (corespunzător la patru electroni impari) ionului liber la diamagnetismul ionului complex s-a făcut în limitele teoriei câmpului cristalin.

Considerăm, în acest sens, scindarea orbitalilor d ai $\text{Co}(\text{III})$ în cei trei orbitali t_{2g} (triplu degenerați) și doi orbitali e_g (dublu degenerați). Valoarea mare a parametrului de scindare ($\Delta_0 > P$), urmare a câmpului puternic creat de cei șase liganzi, face ca, la formarea

ionului complex cei șase electroni ai ionului metalic central, să se plaseze numai cei trei orbitali t_{2g} (conform cu nivelul lor energetic, principiul lui Hund și Pauli), cei doi orbitali e_g rămânând vacanți (fig. 4.39 - b).

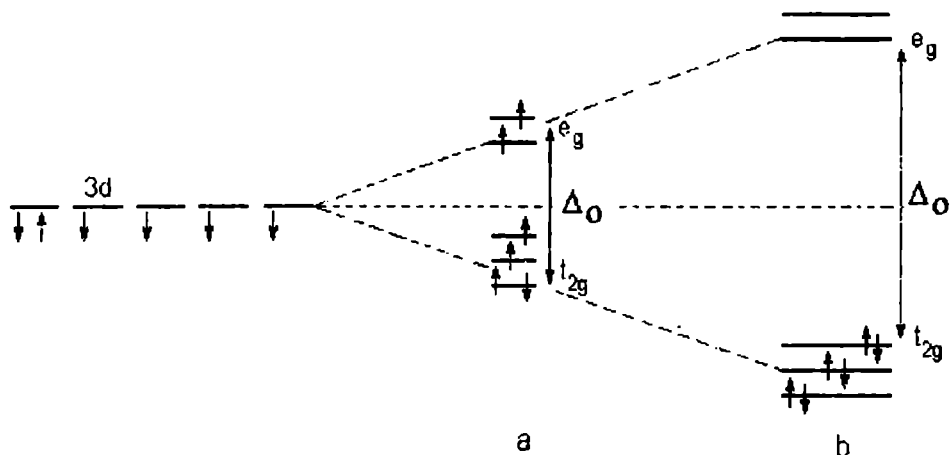


Fig. 4.39. Configurația ionului Co^{3+} în câmp puternic (b) și în câmp slab (a).

În cazul unui alt ion complex, al aceluiași ion metalic (Co^{3+}), cu o aceeași înconjurare octaedrică, dar cu un câmp slab al liganzilor, ($\Delta_0 < P$), redistribuirea electronilor în orbitalii t_{2g} și e_g (așa cum evidențiază diagrama din fig. 4.39-a) nu va determina modificarea proprietăților magnetice, paramagnetismul ionului complex rămânând același cu al ionului liber (corespunzător celor patru electroni neîmperechiați). Un astfel de exemplu îl întâlnim în cazul ionului complex $[CoF_6]^{3-}$.

Pentru a pune în acord paramagnetismul acestui ion complex, identic cu cel al ionului liber, Pauling a admis implicarea în hibridizarea octaedrică a orbitalilor externi $4d$, care hibridizează cu orbitalii $4s$ și $4p$, deci o hibridizare de tip sp^3d^2 (fig. 4.40).

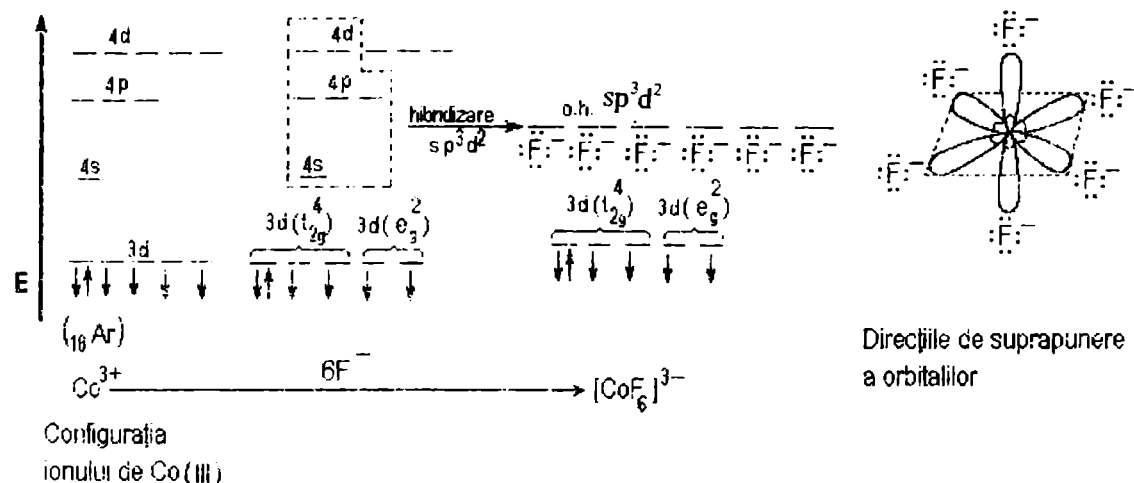


Fig. 4.40. Schema de hibridizare și modul de formare a legăturilor în ionul complex $[CoF_6]^{3-}$.

Hibridizarea sp^3d^2 , deși pare mai puțin probabilă, având în vedere diferența mai mare de energie dintre orbitalii atomici ns , np , nd , comparativ cu $(n-1)d$, ns , np , a permis explicarea (de către Pauling) și a paramagnetismului cationului cu geometrie octaedrică, hexaquo- $Fe(III)$. Evident, această interpretare trebuie corelată cu câmpul slab al celor șase molecule de apă ($\Delta_0 < P$), care va determina ca, la hidratarea cationului, configurația d^5 a

acestui să treacă în $t_{2g}^3 e_g^2$ ceea ce justifică menținerea paramagnetismului (corespunzător celor cinci electroni neîmperechiați). (fig. 4.41)

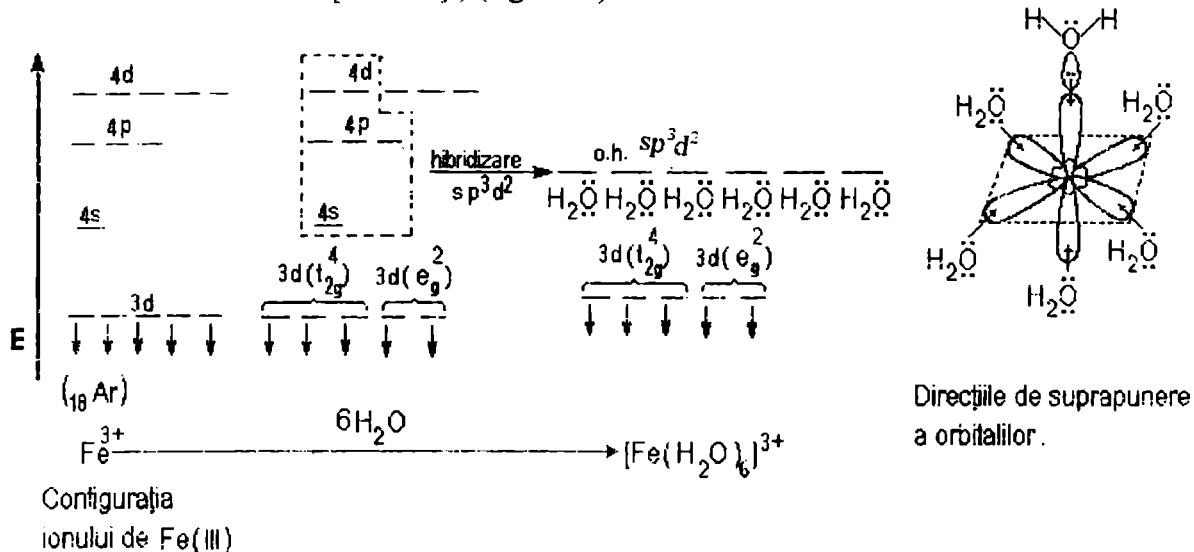


Fig. 4.41. Schema de hibridizare și modul de formare a legăturilor în ionul complex $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

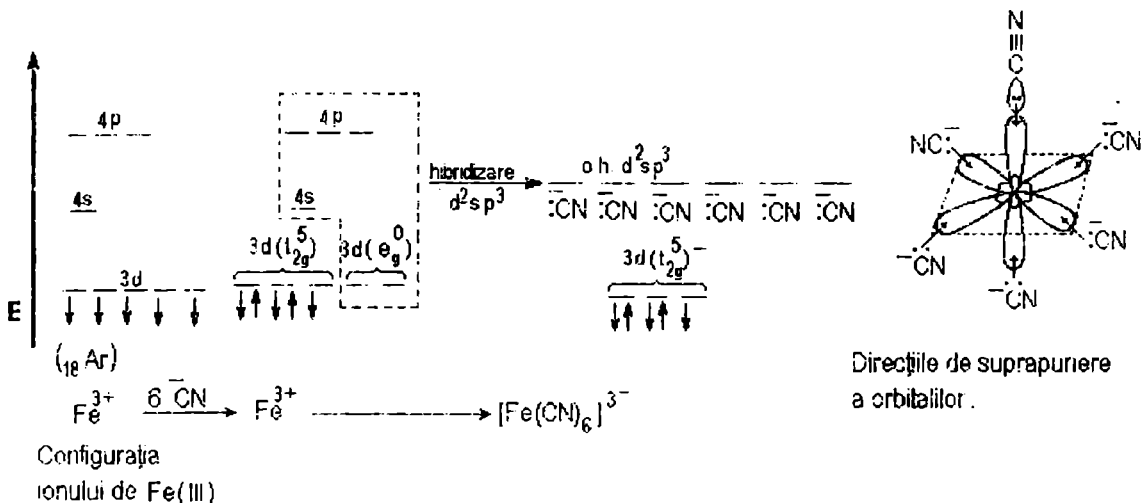


Fig. 4.42. Schema de hibridizare și modul de formare a legăturilor în ionul complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Înlocuirea celor șase molecule de apă din $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ de către șase liganzi puternic donori de electroni neparticipanți, deci de șase liganzi care crează un câmp puternic, determină un parametru de scindare mare ($\Delta_0 > P$) și, ca urmare, trecerea din configurația d^5 în configurația $t_{2g}^5 e_g^0$. Regruparea electronilor și eliberarea a doi orbitali d va determina scăderea paramagnetismului (la cel corespunzător unui electron neîmperechiat) și implicarea orbitalilor d eliberați în hibridizare d^2sp^3 cu orbitalii $4s$ și $4p$. În acest fel, se explică geometria octaedrică, de exemplu, a ionului complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$, fig. 4.42.

Structura spațială a moleculelor și ionilor.

Tratarea legăturilor chimice în limitele metodei legăturii de valență a permis stabilirea distribuției în spațiu a atomilor într-o moleculă sau într-un ion poliatomic.

Orientarea orbitalilor care participă la suprapunere a premisă să se stabilească unghiurile dintre legături, iar gradul lor de suprapunere tăria legăturilor. S-a stabilit faptul că

legăturile formate de orbitalii hibridi sunt mai puternice decât cele formate din orbitali atomici (puri), datorită unei mai bune suprapuneri.

Electronii neparticipanti care ocupă orbitalii de nelegătură influențează și ei forma spațială a moleculelor, în sensul modificării unghiurilor și distanțelor interatomice. Perechile de electroni, în tendința de distribuție energetică favorabilă, se plasează în direcția în care pot ocupa unghiul solid cel mai mare. Ca urmare a acestei tendințe, vor fi influențate, prin respingere electrostatică, direcțiile în care sunt plasate densitățile de electroni ale legăturilor vecine. Ca urmare, unghiurile dintre legături se micșorează odată cu creșterea numărului perechilor de electroni neparticipanți.

Structuri de rezonanță

Teoretic, existența unor structuri de rezonanță a fost stabilită inițial în limitele metodei legăturii de valență, în cazul moleculei de hidrogen.

Importanța structurilor de rezonanță s-a dovedit a fi, însă, mult mai mare. Astfel, în cazul unor molecule sau ioni, corelarea structurii reale cu datele experimentale privitoare la o serie de proprietăți fizice (în principal, lungimea unor legături) și chimice, nu se putea face decât pe baza acestor structuri de rezonanță. Prin intermediul unor structuri limită, aflate într-o permanentă rezonanță, s-au explicat particularitățile structurale și proprietățile unui număr de substanțe.

De exemplu, pentru molecule ca NO_2 , SO_2 , O_3 , CO_2 , sau ioni ca CO_3^{2-} , NO_3^- , etc. egalitatea legăturilor (dovedită experimental) s-a explicat pe baza structurilor

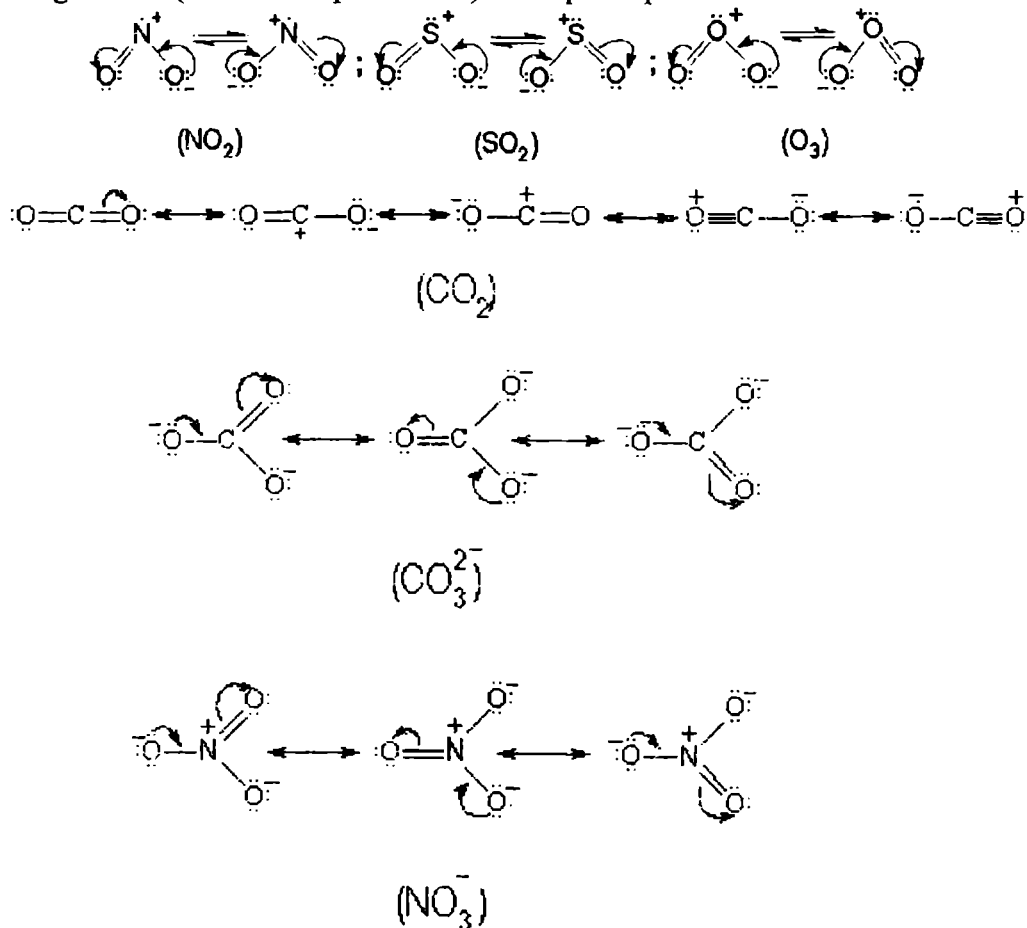


Fig. 4.43.a

de rezonanță a unor structuri limită, interpretate de metoda legăturii de valență cu simple și duble legături (în care atomilor li se atribuie o stare de hibridizare sp^2), fig. 4.43 a.

Existența acestor structuri de rezonanță a fost justificată pe baza interacției electronice intramoleculare. Interacția electronică în urma căreia au loc deplasări ale electronilor π ai unor legături multiple, a fost denumită **efect electromer** (E). Deplasarea electronilor poate avea loc datorită atragerii electronilor π de către un atom mai electronegativ din molecula sau datorită posibilității electronilor p de a interacționa (conjuga) cu electronii p sau alți electroni π .

Când acest efect, care se reprezintă grafic prin săgeți curbe (care indică sensul deplasării electronilor), constituie o deplasare permanentă în starea fundamentală a moleculei poartă denumirea de **efect electromer static** (E_s). Atomii sau grupările de atomi din moleculă pot exercita un efect electromer static respingător de electroni ($+E_s$) sau atrăgător de electroni ($-E_s$).

Deplasarea totală a unei perechi de electroni spre atomul, de obicei, cel mai electronegativ poartă numele de **efect electromer dinamic** și se notează cu simbolul E_d . Atomul care primește electronii capătă o sarcină negativă, iar celălalt atom, deficitar în electroni în urma deplasării electronilor π , va căpăta o sarcină pozitivă. Deplasarea electromeră dinamică are loc numai în cursul unei reacții chimice, în prezența unui reactant care determină această deplasare totală (la cererea reactantului).

În moleculele cu mai multe legături duble, între atomii învecinați, deplasările de electroni sunt mai pronunțate, electronii ocupând poziții intermediare care nu mai corespund formulelor prin care se simbolizează moleculele. Acest efect, numit **efect mezomer** sau **efect de conjugare** se exprimă prin structuri mezomere (în limba greacă "mezo" însemnând "la mijloc" și "mer"- "parte"), prin care se reprezintă atât efectul E_s (prin săgeți curbe), cât și efectul E_d , respectiv structurile limită, corespunzătoare deplasărilor dinamice (ce au loc la cererea reactantului), structuri care nu există în realitate. Între formule se pune semnul unei săgeți cu două sensuri, simbolul mezomeriei. De exemplu, în cazul butadienei sau al aldehidei acrilice se iau în considerare structurile limită (fig. 4.43.b) :

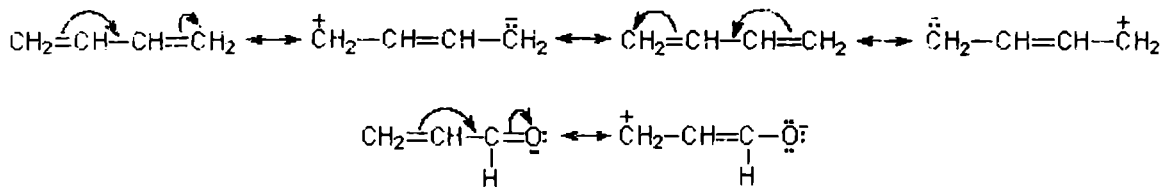


Fig. 4.43 b



Fig. 4.43 c

Conjugarea este un fenomen general având loc și în moleculele ce posedă duble legături și atomi cu electroni neparticipanți. De exemplu, ionii carboxilat pot fi reprezentați prin următoarele structuri limită (fig. 4.43 c) :

Interpretarea structurii reale a moleculelor și, în ultimă instanță, a proprietăților acestora pe baza conjugării electronilor p cu electronii π și π cu π , o regăsim, sub o altă formă, în metoda orbitalilor moleculari, accentuându-se, și în acest caz, modelarea reciprocă dintre cele două metode de aproximare (MLV și MOM).

Acceptarea conjugării electronilor p cu π , sau a electronilor π cu alți electroni π (argumentată, de altfel, experimental) a permis explicarea unor particularități structurale, cât și o serie de proprietăți ale moleculelor:

- creșterea stabilității legăturilor (și, deci, scăderea reactivității pentru aceste legături) stabilite între atomii de carbon hibridizați sp^2 și atomi cu electroni neparticipanți a fost atribuită conjugării $p-\pi$ ($+E_s$), respectiv unor structuri de rezonanță, prezentate pentru clorura de vinil și clorura de fenil, în fig. 4.43 d.

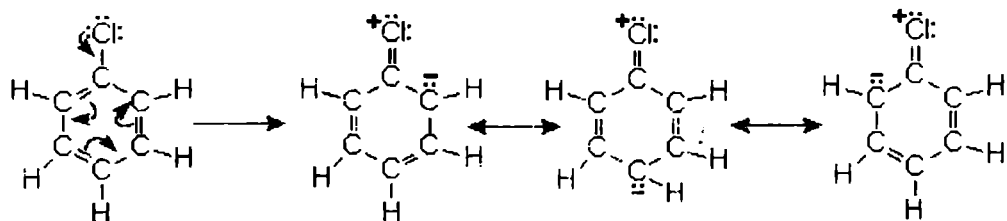
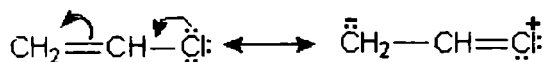


Fig. 4.43 d

Caracterul parțial de dubla legătură carbon-clor explică absența reacției de hidroliză (în prezenta soluțiilor de hidroxizi alcalini), cât și cea de sinteza a nitrililor (reacția cu KCN). Creșterea densității electronice în pozițiile "orto" și "para" (pe ciclu) explică orientarea spre aceste poziții al celui de-al doilea substituent electrolfil, în cazul clorurii de fenil.

Asemănător, în cazul fenolului, conjugarea $p-\pi$ și, deci, structurile de rezonanță prezentate în fig. 4.43 e, explică creșterea stabilității legăturii carbon-oxigen, care capată un

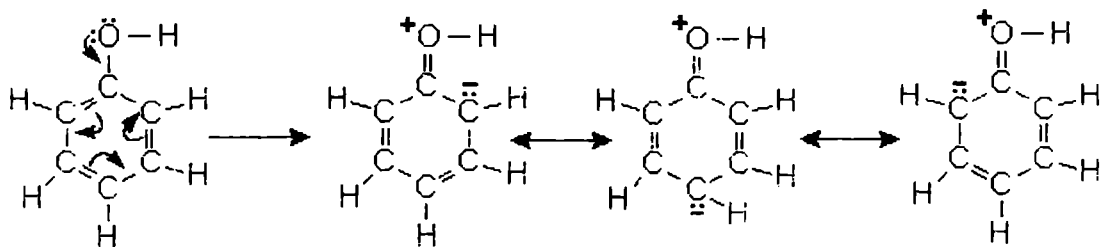


Fig. 4.43 e

caracter parțial de dublă legătură (fenolul nu formează eteri și esteri pe cale directă, ca alcoolii), orientarea celui de-al doilea substituent electrolfil în pozițiile "orto" și "para", cât și caracterul acid mai pronunțat al fenolului (la care pozitivarea oxigenului determină o protonizare mai avansată a atomului de hidrogen) față de alcoolii.

- Conjugarea $p-\pi$ în gruparea carboxil (fig. 4.43 f) explică pe baza pozitivării atomului de oxigen al grupării hidroxilice, caracterul acid al acestor compuși, cât și comportarea ca grupare funcțională unitară (nu se manifestă proprietăți separate ale grupeii

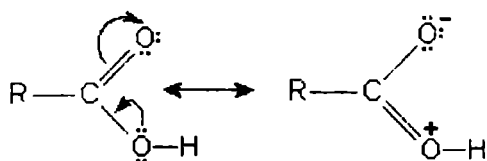
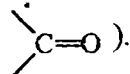


Fig. 4.43 f

- Analizând variația acidității compușilor carbonilici, s-a constatat o dependență a constantei de aciditate (K_a) a acestora de natura radicalilor. Astfel :

II-COOH	$K_a = 18.10^{-5}$
CH ₃ -COOH	$K_a = 1,8.10^{-5}$
CH ₃ -CH ₂ -COOH	$K_a = 1,6.10^{-5}$
HO-CH ₂ -COOH	$K_a = 11,2.10^{-5}$
I-CH ₂ -COOH	$K_a = 75.10^{-5}$
Br-CH ₂ -COOH	$K_a = 138.10^{-5}$
Cl-CH ₂ -COOH	$K_a = 155.10^{-5}$
F-CH ₂ -COOH	$K_a = 217.10^{-5}$

Aceste dovezi experimentale, alături de alte constatări experimentale de la alte clase de compuși, au condus la acceptarea interacției intramoleculare ce constă în deplasarea electronilor σ spre anumiți atomi într-o moleculă. Acest efect a fost numit *efect inductiv static*, putând fi pozitiv ($+I_s$), sau respingător, și negativ ($-I_s$), sau atrăgător de electroni.

Scăderea acidității de la acidul formic la acidul propionic este pusă, astfel, pe seama efectului $+I_s$ al grupelor alchil, care, cu cât este mai intens ($+I_s$ al grupei CH₃-CH₂- este mai mare decât cel al grupei -CH₃) produce o deplasare mai pronunțată a electronului σ către atomul de carbon al grupării carboxil, atenuându-se deficitul de electroni de la acest atom (deficit creat prin deplasarea electronilor π ai dublei legături către atomul de oxigen, mai electronegativ). Ca urmare, deplasarea electronilor p de la atomul de oxigen (al grupei OH) către atomul de carbon al grupei carboxil va fi mai redusă, atenuându-se astfel pozitivarea atomului de oxigen al acestei grupări. Această atenuare atrage (în gruparea OH) o deplasare mai redusă a electronilor σ spre oxigen, ceea ce va avea ca urmare o protonizare mai scăzută a atomului de hidrogen și, deci, o aciditate mai redusă (K_a mai mică).

Dacă gruparea metil a acidului propionic este înlocuită cu o grupare sau un atom electronegativ (acidul hidroxiacetic, bromacetic, cloracetic și fluoracetic) va predomina $-I_s$ (deci efectul atrăgător de electroni) care va determina o amplificare a deficitului de electroni de la atomul de carbon al grupei carboxil. Ca urmare, deplasarea electronilor p de la atomul de oxigen al grupei hidroxil va fi mai pronunțată, ceea ce va determina o pozitivare mai avansată a sa și, deci, o deplasare mai pronunțată a electronului σ dintre oxigen și hidrogen către oxigenul grupei hidroxilice. Acest efect va conduce la o protonizare mai avansată a atomului de hidrogen din grupa hidroxilică și, deci, la creșterea acidității, corespunzător $-I_s$ al substituentului (F, Cl, Br, I, OH).

Efectul inductiv, deci efectul care se manifestă pe traseul legăturilor σ , este un efect general și se modifică odată cu înlocuirea unui atom cu un substituent cu caracter electrochimic diferit de acesta. Astfel, de exemplu, la înlocuirea unui atom de hidrogen dintr-o catenă cu un substituent X, mai electronegativ, se va induce o polarizare succesivă a legăturilor σ . Factorul de atenuare per legătură, în propagarea efectului (generat de atomul X) este $x = 0,4$. Efectul inductiv resimțit în poziția Y a moleculei depinde de numărul legăturilor σ interpușe între X și Y și de numărul rutelor accesibile transmiterii efectului, fiind dat de relația :

$$I \simeq \sum_{j=1}^m x_{n_j}$$

în care x este factorul de atenuare, m - numărul rutelor accesibile, iar n_j numărul de legături interpușe între X și Y pe ruta j.

B. Modelul VSEPR (modelul R.J.Gillespie)

Acest model explică geometria moleculelor pe baza acceptării următoarelor reguli :

- a). Cele "m" perechi de electroni σ implicați în formarea legăturilor dielectronice dicentrice ale moleculei AB_m (în care A nu conține și electroni neparticipanți) adoptă astfel de poziții între ele încât să se plaseze la distanța maximă (urmare a respingerii electrostatice). Moleculele adoptă, în funcție de numărul perechilor de electroni care formează legăturile σ , geometrii diferite.

Astfel, dacă atomii elementului A formează două legături σ cu atomii elementului B, în compusul AB_2 (în care A nu prezintă și perechi de electroni neparticipanți) legăturile dintre A și B se distribuie linear una față de cealaltă; pentru o moleculă AB_3 (în care A nu prezintă perechi de electroni neparticipanți) în care avem trei perechi de electroni de legătură, în urma repulsiilor dintre densitățile lor electronice, cele trei legături se vor distribui spre vârfurile unui triunghi echilateral; în cazul unei molecule AB_4 (în care A nu prezintă perechi de electroni neparticipanți) cele patru legături se vor orienta spre vârfurile unui tetraedru regulat, ș.a.m.d.

Configurațiile geometrice ale unor astfel de molecule, de tip AB_m (în care A nu prezintă perechi de electroni neparticipanți) și exemple de astfel de molecule sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4.

Configurațiile geometrice ale moleculelor AB_m

Nr. perechi electroni de legătura ai atomului $\Lambda(m)$	Tipul de moleculă	Configurația geometrică	Unghiurile dintre legături	Exemple
2	AB_2	Digonală (lineară)	180°	$BeCl_2(g)$
3	AB_3	Plan -trigonală	120°	BF_3
4	AB_4	Tetraedrică	$109^\circ 28'$	$CH_4, CX_4, SiF_4, [SiO_4]^{4-}$
5	AB_5	Bipiramidă - trigonală	120° ecuatorial, 180°	PF_5, PCl_5
6	AB_6	Octaedrică	90° ecuatorial, 180°	$SF_6, [SiF_6]^{2-}$
7	AB_7	Bipiramidă - pentagonală	72° ecuatorial, 180°	IF_7

Interpretarea stereochemiei moleculelor, la care, după formarea celor „m” legături σ dielectronice, dicentrice, rămân la atomul A "n" perechi de electroni neparticipanți (E), deci a speciilor moleculare AB_mE_n , se face pe baza celei de-a doua reguli (b).

- b). Distribuția densității de probabilitate a unei perechi de electroni neparticipanți E prezintă un domeniu mai mare în jurul nucleului, comparativ cu cea corespunzătoare unei perechi de electroni de legătură.

Domeniul mai extins ocupat de electronii neparticipanți (E) comparativ cu cel al electronilor implicați în legături chimice, se explică pe baza faptului că electronii neparticipanți (E) sunt atrași numai de un singur nucleu, cel al atomului A, în timp ce perechile de electroni de legătură (dielectronică, dicentrică) se află sub influența concomitentă a nucleelor celor doi atomi (A și B). Ca urmare, s-a admis că intensitatea repulsiilor care apar între acești electroni neparticipanți (E) este maximă și faptul că această intensitate este mai mică în cazul interacțiilor dintre acești electroni neparticipanți (E) și electronii de legătură.

Cele mai slabe repulsii au fost atribuite, astfel, perechilor de electroni implicați în formarea legăturilor covalente.

Pentru a înțelege modul de abordare a configurațiilor moleculelor AB_mE_n , în modelul Gillespie, în tabelul 4.5 s-au prezentat câteva cazuri particulare.

Se poate vedea, astfel, că forma unghiulară a moleculei simple AB_2E derivă de la configurația plan-triunghiulară a moleculei AB_3 . Orbitalul E distribuindu-se în plan în locul unui atom B, la circa 120° față de celelalte două legături, influențează, prin efectul său repulsiv, în mică măsură unghiul de circa 120° , dintre cele două legături.

De la configurația moleculelor de tip AB_4 , derivă moleculele de tip AB_3E , în formă de piramidă triunghiulară turtită. Unghiul dintre covalențe, mai mic de 109° , este atribuit repulsiilor perechilor de electroni neparticipanți (E) asupra perechilor de electroni din cele trei legături covalente, compensate, într-o oarecare măsură, de repulsiile dintre cele trei perechi de electroni de legătură.

Moleculele de tip AB_2E_2 , de formă unghiulară, cu două perechi (E) de electroni neparticipanți, derivă de la aceeași configurație moleculară (AB_4). În acest caz, efectul respingător de electroni al celor două perechi de electroni de legătură (cu mult mai pronunțat decât între aceste ultime perechi) imprimă moleculelor respective o structură unghiulară cu unghiul sub $104,5^\circ$ ($104,5$ reprezentând valoarea unghiului din molecula de apă).

În mod asemănător, configurațiile moleculelor AB_4E , AB_3E_2 și AB_2E_3 derivă de la geometria de bază a moleculelor de tip AB_5 , în care atomii B, cu o distribuție bipiramidală sunt înlocuiți cu o pereche, două și, respectiv, trei perechi de electroni neparticipanți E.

Problema care se ridică în față noilor stereochimii rămâne legată de plasarea orbitalilor cu electroni neparticipanți E față de atomii B.

Plecăm, astfel, de la configurația de bipiramidă trigonală a moleculelor AB_5 . Unghiul din planul trigonal dintre perechile de electroni de legătură este de 120° , acestea fiind la rândul lor, plasate la 90° față de perechile de electroni plasați în poziții polare (fig. 4.44).

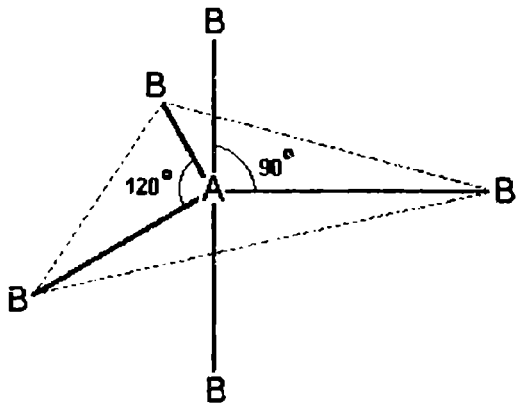


Fig. 4.44. Configurația moleculelor AB_5 ,

Urmare a unghiului diedru mai mare în plan ecuatorial (120°), conform celei de-a doua reguli (b), perechile de electroni neparticipanți vor ocupa planul ecuatorial, conducând la structuri: bisfenoidale (pentru tipul AB_4E), în forma de T (pentru tipul AB_3E_2) sau lineare (pentru tipul AB_2E_3).

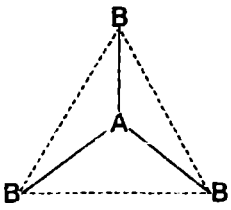
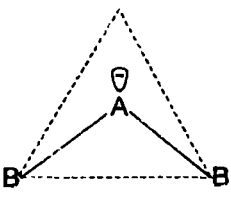
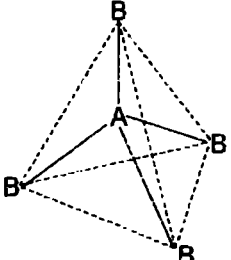
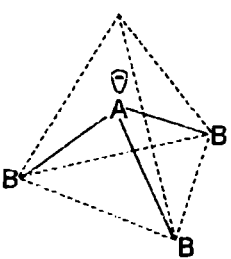
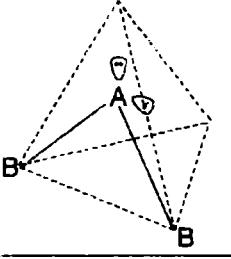
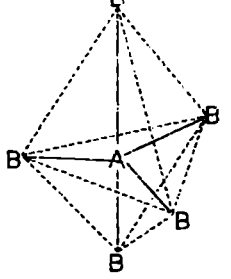
Considerente similare au condus la reprezentarea configurațiilor și pentru alte tipuri de molecule prezentate în tabelul 4.5.

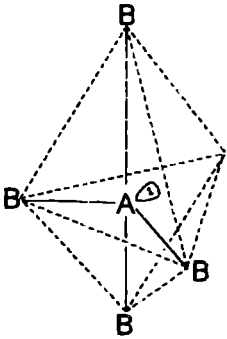
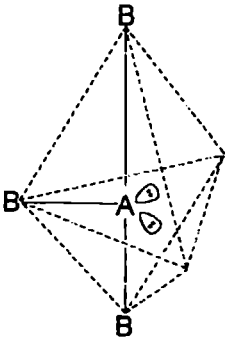
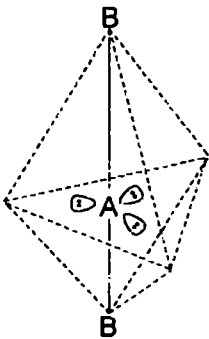
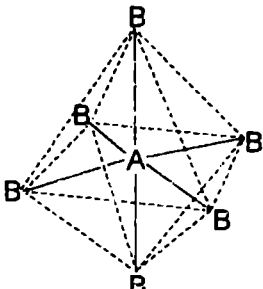
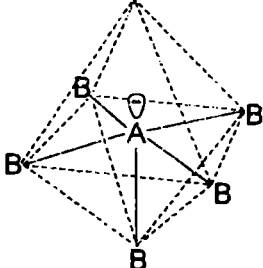
Corelând valoarea unghiurilor dintre covalențe, pentru diferite specii moleculare, cu diferența de electronegativitate dintre elementele care formează legăturile chimice, s-a elaborat o a treia regulă (c).

- c). Diferența de electronegativitate dintre elementele care formează legăturile σ , dielectronice dicentrice, în moleculele AB_mE_n , influențează valoarea unghiului dintre acestea, după cum urmează:

- pentru același element B, cu cât A este mai electronegativ, cu atât unghiurile dintre legături sunt mai mari, urmare a deplasării densității electronice către elementul A, care are ca efect reducerea acțiunii repulsive a electronilor neparticipanți E asupra acestora și creșterea repulsiei dintre aceștia.

Reprezentarea formei moleculelor în modelul Gillespie

Tip de moleculă	Configurația moleculară	Forma moleculei	Exemple
AB_2	$B-A-B$	diagonală	$BeCl_2$
AB_3		triunghiulară	BF_3
AB_2E		unghiulară	$GeCl_2$
AB_4		tetraedrică	CH_4 ; CCl_4
AB_3E		piramida trigonală	NH_3
AB_2E_2		unghiulară	H_2O ; H_2S
AB_5		bipiramida triunghiulară	PF_5 ; PCl_5

AB_4E		bisfenoid	SF_4
AB_3E_2		formă de T	ClF_3
AB_2E_3		linară	XeF_2
AB_6		octaedrică	SF_6
AB_5E		piramidă pătratică	BF_5, SF_5

AB_4E_2		pătratică	XeF_4
AB_7		bipiramidă pentagonală	IF_7
AB_6E		octaedru	

- pentru același element A, cu cât B este mai electronegativ, unghiurile dintre legături scad, intensificându-se acțiunea repulsivă a electronilor neparticipanți E.

Considerentele de mai sus sunt ilustrate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7

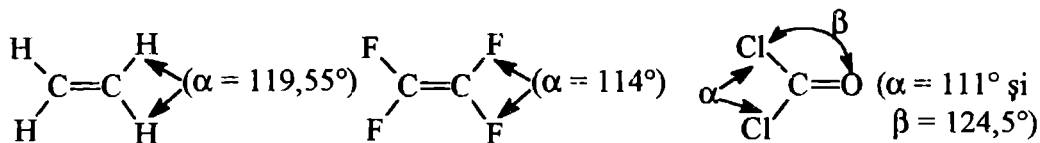
Valoarea unghiurilor dintre covalente la moleculele unor compuși ai elementelor grupelor V și VI.

$NH_3(107,3^\circ)$	$PH_3(93,3^\circ)$	$AsH_3(92^\circ)$	$SbH_3(91,3^\circ)$
$H_2O(104,5^\circ)$	$H_2S(92,16^\circ)$	$H_2Se(91^\circ)$	$H_2Te(90,1^\circ)$
-	$PF_3(104^\circ)$	$AsF_3(102^\circ)$	$SbF_3(101^\circ)$
-	$PCl_3(109,6^\circ)$	$AsCl_3(98,2^\circ)$	$SbCl_3(97,5^\circ)$

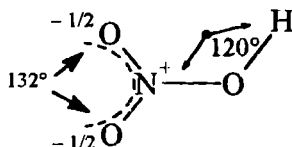
La legăturile care conțin legături multiple unghiurile dintre covalențe pot fi prevăzute pe baza celei de-a patra reguli (d).

- d). Perechile de electroni ale unei duble sau triple legături ocupă un spațiu mai mare ca perechea de electroni implicați în legătura simplă. Ca urmare, au un efect de deschidere a unghiului dintre covalențe, în urma efectelor repulsive mai pronunțate pe care le exercită asupra perechilor de electroni din legăturile simple (în multe cazuri se comportă ca o pereche de electroni neparticipanți) dar cu efect atenuat.

Ultimele doua reguli, (c) și (d) sunt, în general, corelate pentru aprecierea unghiului dintre covalențe. De exemplu :



O acțiune similară este atribuită legăturilor π în care au loc delocalizări ale electronilor, ca, de exemplu, în cazul acidului azotic :



În concluzie, în limitele modelului Gillespie, din particularitățile configurației electronice a atomilor elementului A, se determină "m" și, respectiv "n".

Astfel, în cazul SF_6 toți cei șase electroni de valență ai sulfurii sunt implicați în formarea a șase legături covalente σ (șase perechi de electroni de legătură), configurația rezultată fiind de tip AB_6 , deci octaedrică. În SCl_4 , patru electroni ai sulfurii formează patru legături covalente σ (deci patru perechi de electroni de legătură), rămânând o pereche de electroni neparticipanți (E), care determină o configurație AB_4E , de bisfenoid, ș.a.m.d.

Modelul Gillespie s-a conturat astfel ca o metodă complementară modelului valențelor dirijate (V.D.) în elaborarea stereochemiei substanțelor.

4.2.2.3. METODA ORBITALILOR MOLECULARI (M.O.M.)

În această metodă, se consideră că electronii, în câmpul creat de două sau mai multe nuclee, își modifică funcția de undă, respectiv, are loc o deformare a orbitalilor atomici, care generează, prin combinarea lor, noi orbitali, numiți **orbitali moleculari**. Ecuația lui Schrödinger este satisfăcută, în acest caz, de funcții de undă moleculare, care sunt rezultatul combinării lineare a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici.

În cazul cel mai simplu, al moleculei de hidrogen, ecuația lui Schrödinger admite ca soluție, pentru cele două posibilități de combinare lineară a funcțiilor de undă ale celor doi orbitali atomici Ψ_1 și Ψ_2 , funcția de undă a orbitalului molecular :

$$\Psi_{\text{mol}} = c_1\Psi_1 \pm c_2\Psi_2, \text{ respectiv}$$

$$\Psi_{\text{mol}_I} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \text{ și}$$

$$\Psi_{\text{mol}_{II}} = c_1\Psi_1 - c_2\Psi_2$$

Pentru această moleculă diatomică homonucleară, din condiția de normare, s-a stabilit că $c_1 = c_2 = 1/2^{1/2}$.

Reprezentarea grafică a densității de probabilitate

$$\Psi_{\text{mol}_I}^2 = c_1^2\Psi_1^2 + 2c_1c_2\Psi_1\Psi_2 + c_2^2\Psi_2^2 \quad \text{și}$$

$$\Psi_{\text{mol}_{II}}^2 = c_1^2\Psi_1^2 - 2c_1c_2\Psi_1\Psi_2 + c_2^2\Psi_2^2$$

în jurul celor doi atomi $H_{(1)}$ și $H_{(2)}$ ne arată că între cele două nuclee densitatea de probabilitate se menține la valori mari, cu maxime pronunțate în dreptul celor doi atomi, în cazul funcției de undă moleculare Ψ_{mol_I} .

Pătratul funcției de undă moleculare $\Psi^2_{\text{mol}_1}$ se anulează, însă, la mijlocul distanței dintre cele două nuclee.

Reprezentarea din fig. 4.45a sugerează că în primul caz ($\Psi^2_{\text{mol}_1}$) densitatea electronică se concentrează în regiunea dintre nuclee, determinând legarea celor doi atomi. Orbitalul respectiv a fost denumit **orbital molecular de legătură** sau **liant**, fiind responsabil de legarea atomilor.

Cel de-al doilea orbital molecular, pentru care densitatea de probabilitate se anulează între cele două nuclee a fost denumit, din aceleași considerente, **orbital molecular de antilegătură** sau **antiliant**.

La concluzii asemănătoare se ajunge urmărind și variația energiei corespunzătoare celor două funcții de undă moleculare, în funcție de distanța r dintre nuclee (fig. 4.45 b).

Energia orbitalilor de antilegătură (fig. 4.45 b - curba 2) prezintă o creștere asimptotică continuă, cu scăderea distanței dintre nuclee, în raport cu nivelul energetic al orbitalilor atomici. Această creștere corespunde, practic, unei destabilizări a sistemului.

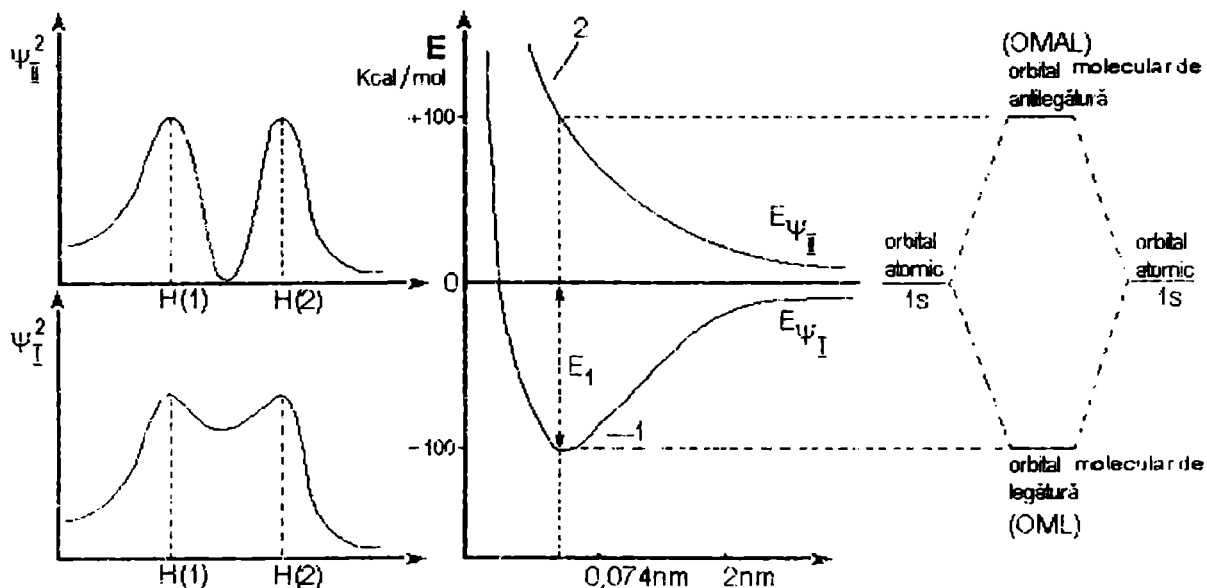


Fig. 4.45a

Fig. 4.45b

Energia orbitalului de legătură, în schimb, trece, scăzând, printr-un minim E_1 în raport cu energia (de referință) orbitalilor atomici, la distanța $r = 0,074$ nm. Sub această valoare, energia orbitalului de legătură prezintă și ea o creștere pronunțată. Distanța la care apare acest minim corespunde distanței internucleare din molecula de hidrogen, iar minimumul de energie, energiei de legătură. Această stare corespunde interacției dintre atomi, deci formării legăturii chimice, iar cea dintâi, respingerii atomilor.

Metoda orbitalilor moleculari s-a extins printr-o serie de aproximări și simplificări asupra moleculelor mai complicate. S-a stabilit, astel, că orbitalii periferici ai atomilor se implică în formarea legăturilor; din $2n$ orbitali atomici obținându-se n orbitali moleculari de legătură (OML) și n orbitali moleculari de antilegătură (OMAL)

Schematic, nivelele de energie ale orbitalilor atomici și moleculari (de legătură și antilegătură) se reprezintă prin segmente orizontale dispuse la distanțe proporționale și sugestive nivelelor energetice ale acestora, redată pentru molecula de hidrogen în fig. 4.45 b.

În funcție de simetria orbitalilor atomici care conduc la formarea orbitalilor moleculari și de direcția după care are loc contopirea acestora, orbitalii moleculari (de legătură și antilegătură) se clasifică în :

- orbitali moleculari de tip σ , cu simetrie axială față de axa internucleară

- orbitali moleculari de tip π , rezultați la contopirea orbitalilor ce au, fiecare, planul nodal extern coaxial axei internucleare și

- orbitali moleculari tip δ , rezultați la contopirea orbitalilor tetralobali, caracterizați prin două planuri nodale externe, perpendiculare unul pe altul, de-a lungul axei internucleare.

Orbitalii moleculari de antilegătură, indiferent de simetria lor, se notează cu asterix.

Metoda orbitalilor moleculari prevede că formarea legăturilor se realizează prin ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari. Electronii care intră în orbitalii de legătură determină stabilizarea sistemului, implicându-se în legătură, iar electronii care ajung în orbitalii de antilegătură anulează efectul de legătură al unui număr egal de electroni din orbitalii de legătură.

Diferența dintre numărul perechilor de electroni din orbitalii de legătură și numărul perechilor de electroni din orbitalii de antilegătură definește **ordinul de legătură**, mărime pe baza căreia se stabilește numărul legăturilor formate.

Popularea cu electroni a orbitalilor moleculari se face succesiv, de la orbitalul molecular cu cea mai mică energie la orbitalul molecular cu cea mai mare energie. Într-un orbital molecular pot intra maximum doi electroni cu spin antiparalel. Orbitalii de același fel (orbitali cu aceeași energie) se ocupă fiecare cu câte un electron până la semioocuparea tuturor și apoi cu cel de-al doilea electron.

În fig. 4.46 se redă diagrama energiei relative a orbitalilor, distanța internucleară și ordinul de legătură în cazul moleculei de hidrogen (în starea fundamentală și în starea excitată a acesteia, în care apare disocierea în atomi) a ionului H_2^+ și H_2^- , cât și a "moleculei" ipotetice de $[He_2]$.

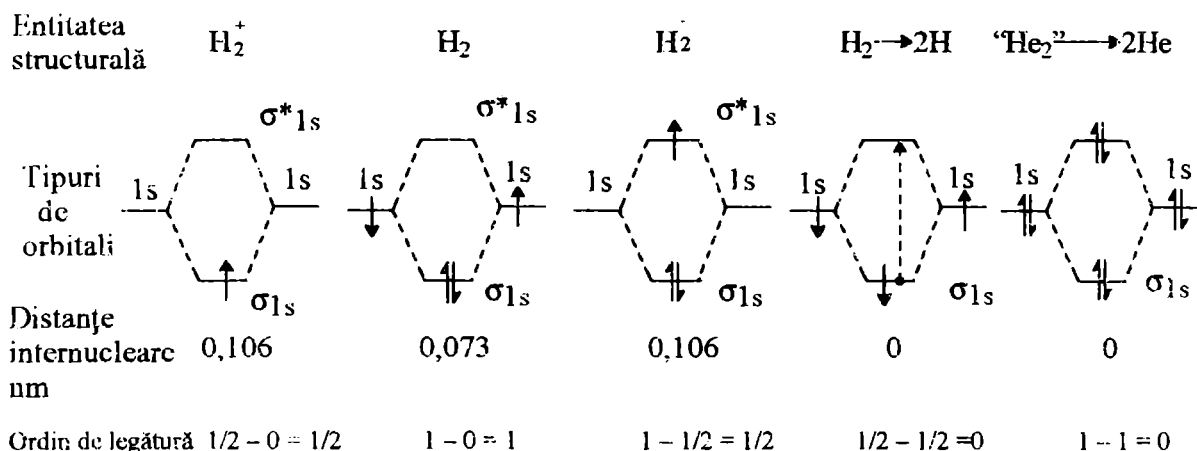


Fig. 4.46

Distanța dintre cei doi atomi în ionul H_2^+ este mai mare decât în molecula neutră de hidrogen, deoarece existența unui singur electron în orbitalul molecular de legătură (OML) determină o legare mai slabă decât în cazul moleculei de hidrogen (caz în care orbitalul de legătură este ocupat de doi electroni). În cazul moleculei de hidrogen, densitatea electronică

este dublă între cei doi atomi, față de ionul H_2^+ . La ionul H_2^- distanța internucleară egală cu cea din ionul H_2^+ se explică prin intrarea celui de-al treilea electron în orbitalul molecular de antilegătură. Anularea efectului de legătură al unuia din electronii din orbitalul de legătură conduce la același ordin de legătură (OL), de 1/2, față de 1 în cazul moleculei de hidrogen.

Excitarea unui electron, din orbitalul de legătură al moleculei de hidrogen în orbitalul de antilegătură, cu anularea efectului de legătură al electronului rămas în orbitalul de legătură (când ordinul de legătură devine zero) explică disocierea în atomi a moleculei de hidrogen.

Imposibilitatea formării moleculei de heliu (la care ordinul de legătură este zero) este în acord cu aceleași considerente privitoare la anularea efectului de legătură al celor doi electroni din orbitalul de legătură de către cei doi electroni din orbitalul de antilegătură.

Pe aceeași cale, diagrama energiilor relative ale orbitalilor moleculare explică posibilitatea formării unor unități structurale, de exemplu HHe (fig. 4.47)

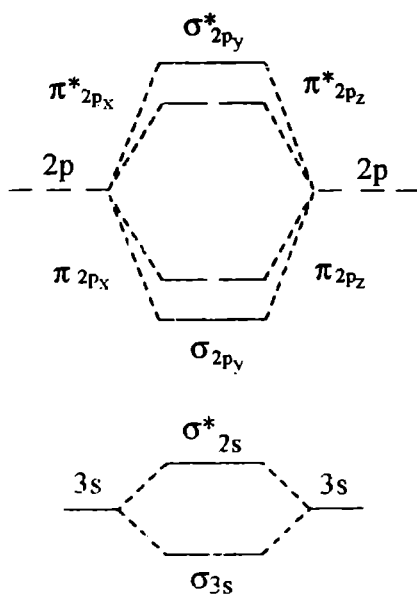


Fig. 4.48

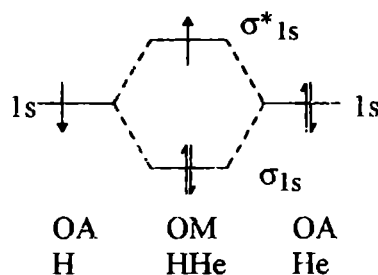


Fig. 4.47

Asemănător cu diagrama energiilor relative ale orbitalilor moleculari corespunzători elementelor primei perioade a sistemului periodic (fig. 4.46) au fost stabilite diagramele pentru moleculele diatomice ale elementelor aparținând perioadei a 2-a și a 3-a a sistemului periodic. În aceste diagrame (în care se iau în considerare numai electronii din stratul de valență) spre deosebire de diagrama corespunzătoare elementele primei perioade (fig. 4.46) se are în vedere și direcția axei internucleare. Astfel, în figurile 4.48 și 4.49 se redau diagramele energiilor relative ale orbitalilor moleculari (și tipurile acestor orbitali) pentru elementele perioadei a 2-a (fig. 4.48) și perioadei a 3-a (fig. 4.49), în cazul în care axa internucleară este O_y .

Redând schematic diagramele din fig. 4.48 a OML și OMAL, pentru elementele perioadei a 2-a (tabelul 4.8) se pot descrie, în limitele metodei orbitalilor moleculari, (în mod asemănător cu cazul elementelor primei perioade) formarea unor molecule și ioni ca : O_2 , O_2^{2-} , N_2 , CO , NO , NO^+ , F_2 . Se explică, de asemenea, inexistența moleculei de neon (considerente asemănătoare explicând starea atomică și a celorlalte gaze inerte).

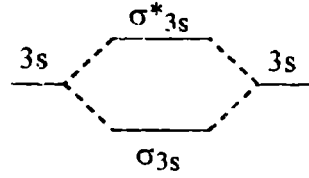
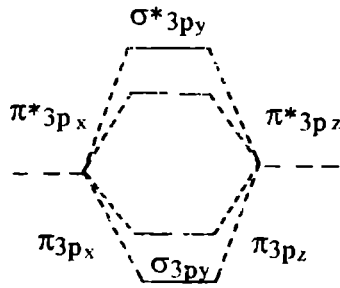
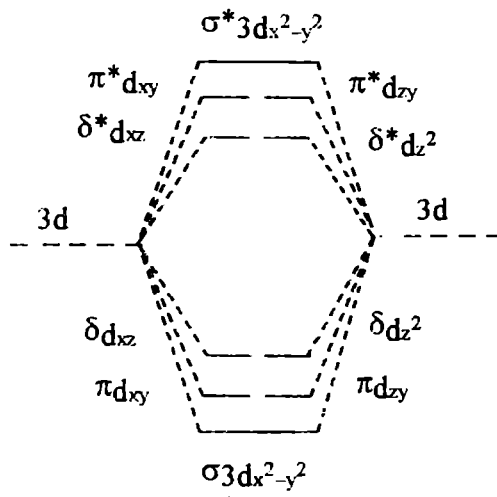


Fig. 4.49

Metoda orbitalilor moleculari explică multiplicitatea legăturii, implicit stabilitatea moleculei, precum și proprietățile magnetice ale acesteia. Se poate, de altfel, face un paralelism între modul de abordare a structurii moleculelor în metoda orbitalilor moleculari și structurile date în metoda legăturii de valență.

Astfel, de exemplu, structura moleculei de oxigen, cu o dubla legătură ($:\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}:$), structură în acord cu regula octetului și ordinul de legătură, nu explică paramagnetismul oxigenului (conform acestei structuri oxigenul ar fi trebuit să fie diamagnetic). Pentru a pune în acord structura moleculei de oxigen cu paramagnetismul acesteia, Pauling a atribuit o structură cu două legături de trei electroni ($:\ddot{\text{O}}\text{:}\times\ddot{\text{O}}:$). Structura poate fi interpretată, în termenii metodei orbitalilor moleculari, dacă luăm în considerare faptul că, în fiecare legătură de trei electroni, unul din electroni x se află în orbitalul de antilegătură. Ca urmare a anularii efectului de legătură de către acești electroni x, fiecare legătură de trei electroni poate fi considerată ca 1/2 legătura π . Practic, între cei doi atomi de oxigen avem o legătură covalentă de tip σ și 2.1/2 legătura π , deci o legătura π .

Molecule și ioni	O ₂	O ₂ ²⁻	N ₂	NO	NO ⁺	F ₂	Ne...Ne
σ^*_{2py}	-	-	-	-	-	-	$\uparrow\downarrow$
π^*_{2px} π^*_{2pz}	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	- -	- \uparrow	- -	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
π_{2px} π_{2pz}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ^*_{2py}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

σ^*_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Ordin de legătură	2	1	3	2,5	3	1	0
Propr. magnetice	para.	dia.	dia.	para.	dia.	para.	
lung. leg. (Å°)	1,21	1,49	1,10	1,18	1,09	1,43	

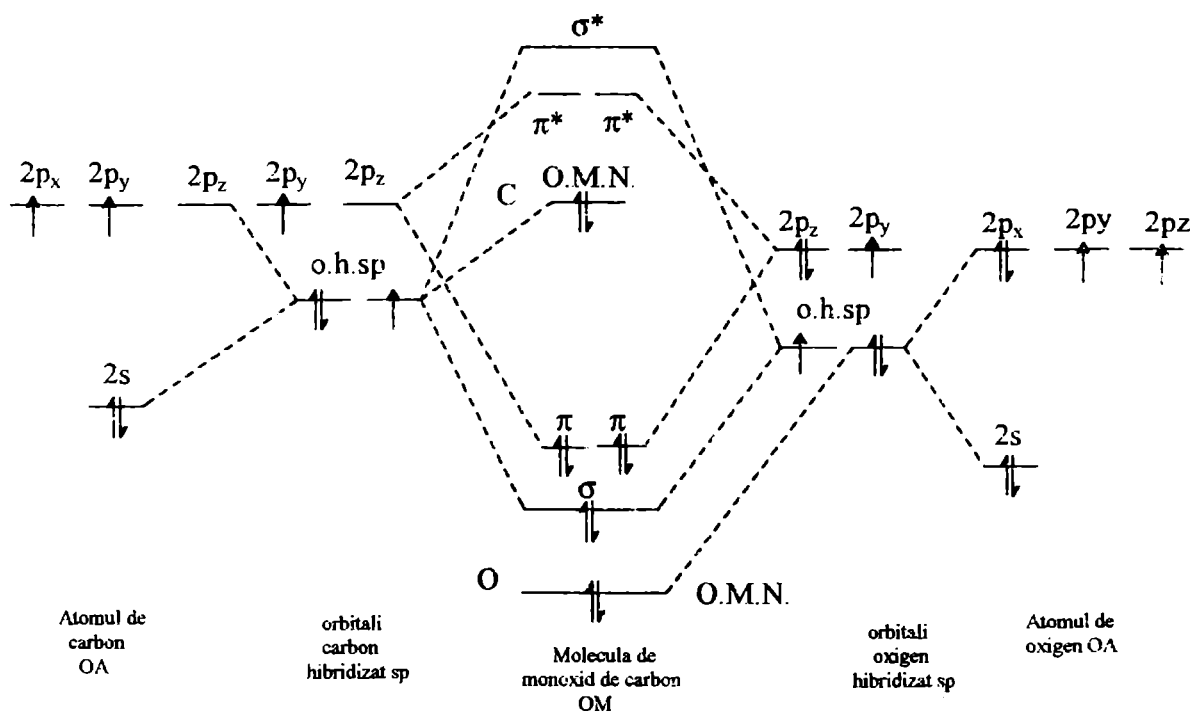


Fig. 4.50 Diagrama energiilor relative ale orbitalilor în molecula de oxid de carbon. (OMN - orbitali moleculari de nelegătură).

Pentru a pune în acord datele experimentale cu structura unor molecule, metoda orbitalilor moleculari a luat în considerare fenomenul de hibridizare al orbitalilor. Fenomenul este considerat o modificare a funcției de undă orbitale, în câmpul celor două sau mai multe

nuclee implicate în formarea legăturii chimice. Are loc o modificare a energiei orbitalilor (care devine identică pentru toți orbitalii hibridi) și o orientare în spațiu după direcțiile de legătură (care sunt de maximă simetrie). Diagramele energiilor relative, în aceste cazuri, iau în considerare energiile relative ale orbitalilor hibridi respectivi. Astfel de cazuri întâlnim la moleculele de monoxid de carbon, apa, metan, amoniac (figurile 4.50 și 4.51).

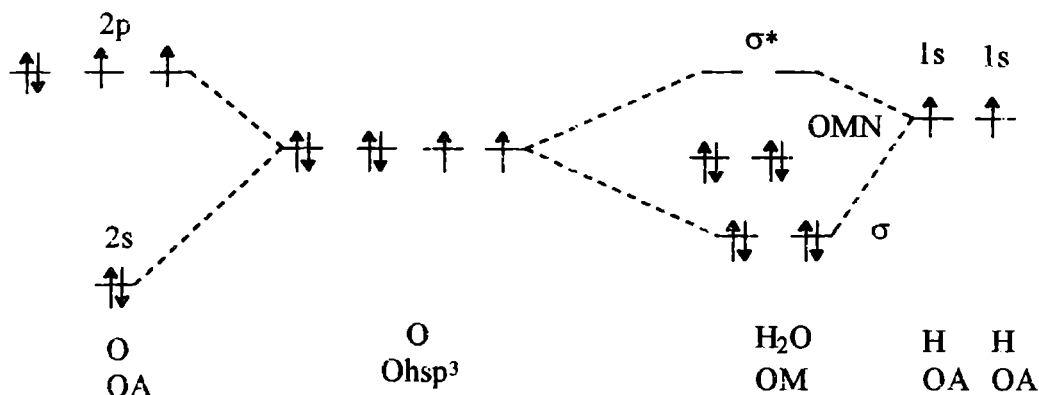


Fig. 4.51.a. Diagrama energiilor relative ale orbitalilor în molecula de apa (OMN - orbitali moleculari de nelegătură).

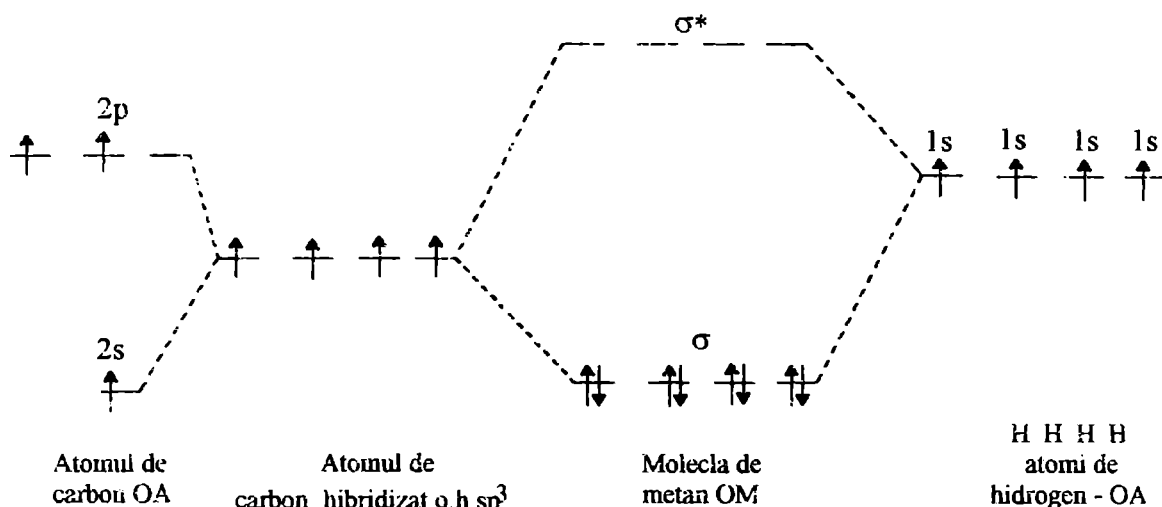


Fig. 4.51.b. Diagrama energiilor relative ale orbitalilor în molecula de metan

Formarea moleculelor poliatomice cu orbitali moleculari π extinși policentric

Reprezentarea prin orbitali moleculari dielectronici dicentrici a unor molecule sau ioni s-a dovedit a fi nesatisfăcătoare. Astfel, distanțele internucleare au fost găsite mai mici decât cele corespunzătoare unei simple legături, dar mai mari față de cele corespunzătoare unei duble legături.

Ca urmare, molecule triatomice ca O_3 , NO_2 , SO_2 , ClO_2 , etc. sau ioni ca CO_3^{2-} , NO_3^- , etc. au fost interpretate în limitele metodei legăturii de valență recurgându-se la reprezentarea moleculelor printr-o serie de "structuri limită" sau "mezomere". Repartiția reală a electronilor a fost considerată intermediară structurilor limită, urmare a unui efect de conjugare a electronilor p cu electronii π ai dublelor legături.

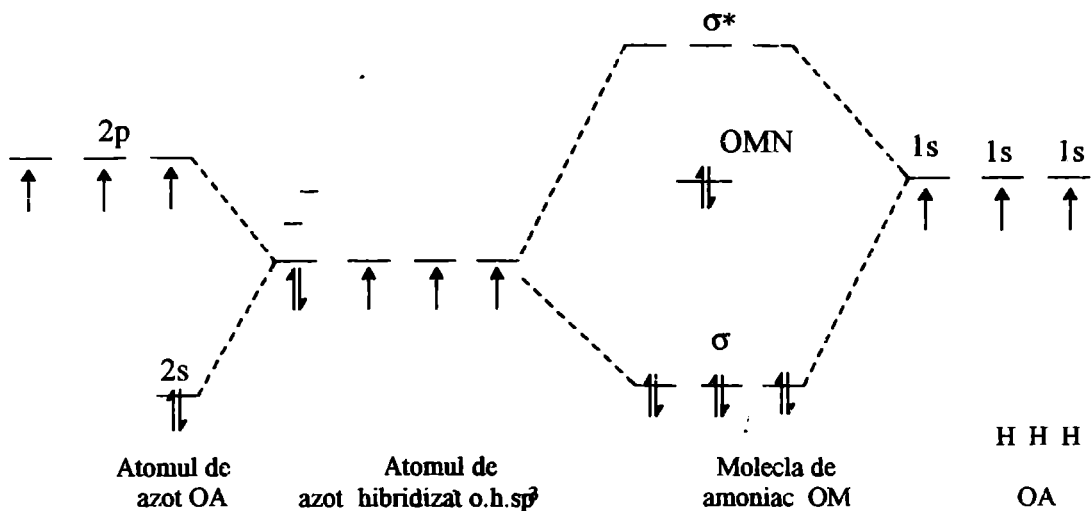


Fig. 4.51.c. Diagrama energiilor relative ale orbitalilor în molecula de amoniac (OMN - orbitali moleculari de nelegătura).

Interpretarea acestei stări reale "intermediare structurilor limită" s-a făcut, în metoda orbitalilor moleculari, considerându-se faptul că, peste legăturile σ localizate bicentric, se suprapun legături π extinse policentric. Reprezentarea moleculelor s-a făcut, astfel, printr-o singură structură moleculară.

Astfel, prin metoda orbitalilor moleculari, molecula de O_3 se reprezintă printr-o structură cu două legături σ dicentrice, provenind din contopirea orbitalilor hibridi sp^2 monoelectronici, peste care se suprapune o legătura π , extinsă tricentric. Orbitalul molecular π rezultă prin fuzionarea unui orbital π dielectronic, de la atomul de oxigen central, cu orbitalii p monoelectronici de la ceilalți doi atomi de oxigen. În acest orbital molecular π , se admite că se produce delocalizarea celor patru electroni din orbitalii p (îng. 4.52.)

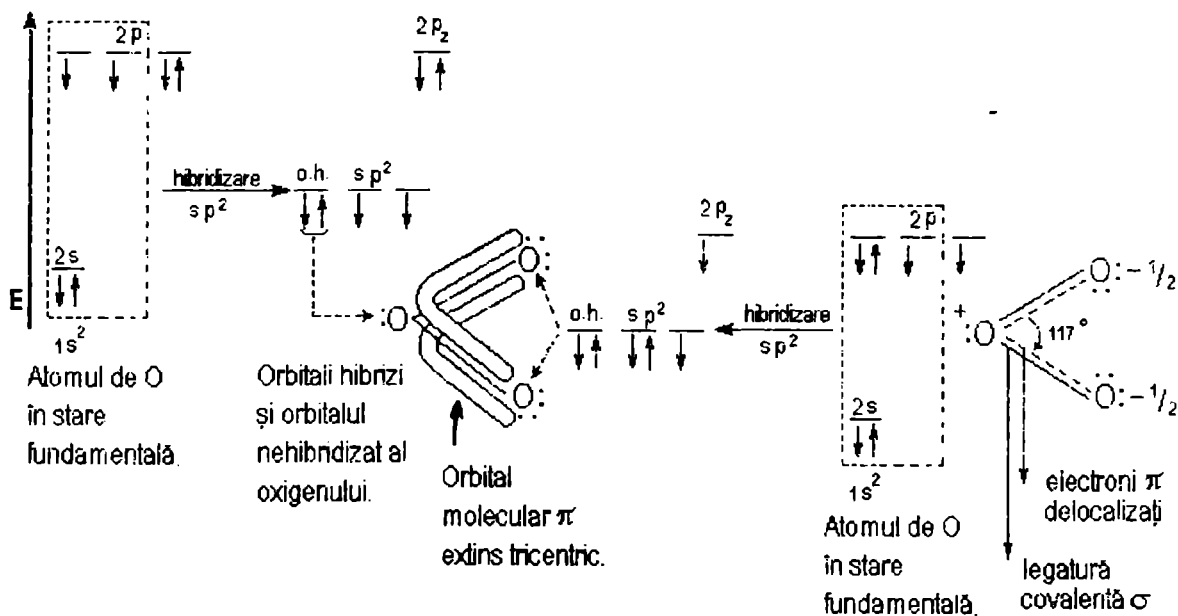


Fig. 4.52. Molecula de O_3 în MOM

În mod asemănător se explică și structura moleculelor de dioxid de azot (fig. 4.53) și dioxid de sulf (fig. 4.54). În cazul moleculei de dioxid de azot, pentru a explica paramagnetismul moleculei, cât și proprietatea de a dimeriza ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) se admite că la atomul de azot rămâne un electron neîmperechiat. Aceste considerații au determinat acceptarea faptului că, în cazul azotului, are loc o hibridizare sp^2 , însoțită de un fenomen de excitare a atomului de azot. Atomul de oxigen prezintă, atât în cazul moleculei de dioxid de azot, cât și în cazul moleculei de dioxid de sulf o hibridizare asemănătoare celor doi atomi de oxigen, legați de atomul central în cazul moleculei de ozon.

Formarea orbitalului molecular de tip π , extins tricentric, explică, pe seama delocalizării celor patru electroni, echivalența celor două legături (azot-oxigen și, respectiv, sulf-oxigen).

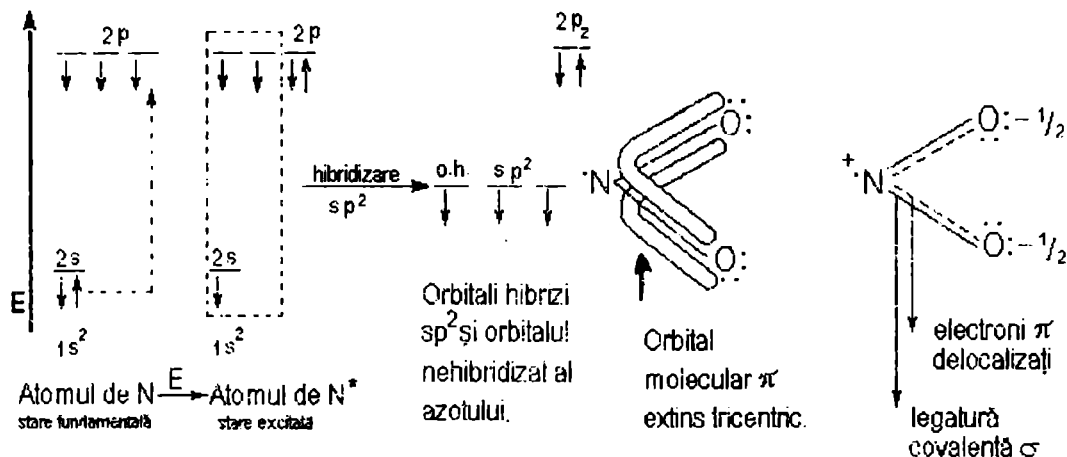


Fig. 4.53. Molecula de NO_2 în MOM

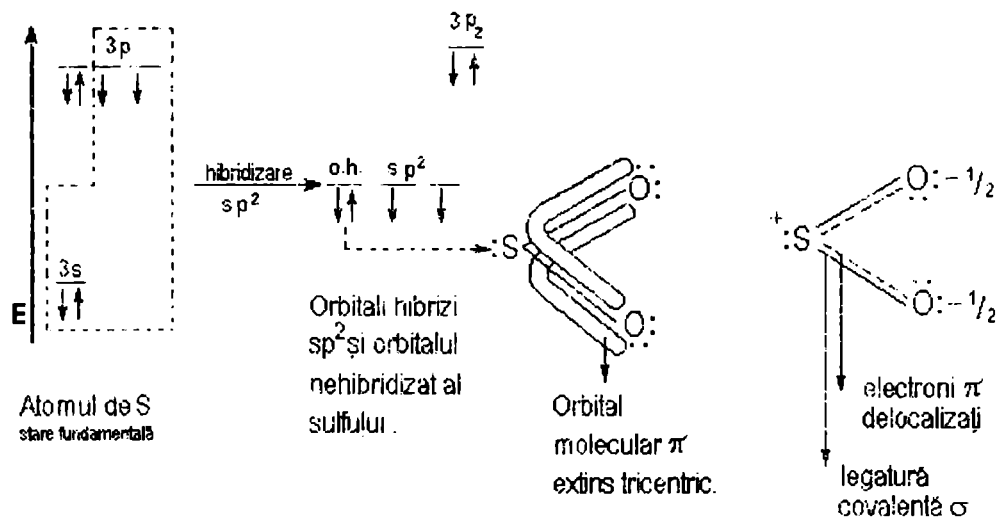


Fig. 4.54. Molecula de SO_2 în MOM

Structurile prezentate evidențiază faptul că forma spațială a moleculelor cu orbitali π delocalizați este determinată de orientarea legăturilor covalente σ .

Din exemplele considerate, atât în MLV, cât și în MOM, se constată că cele două metode de aproximare ajung, practic, la rezultate asemănătoare. Faptul a determinat modelări ale celor două metode de aproximare (MLV și MOM). O tratare "intersectată" prin cele două

metode a premis extinderea, cu rezultate bune, a acestui mod schematic de redare a structurii moleculelor.

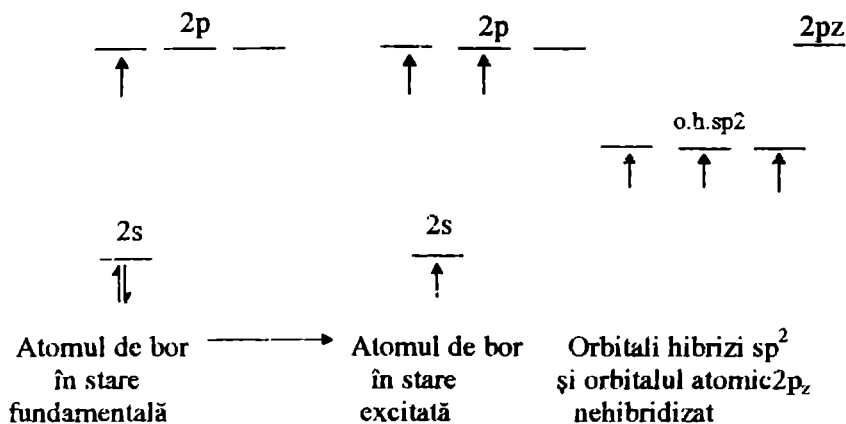
Pentru a se pune în acord structurile diferitelor molecule cu parametrii și proprietățile acestora, s-a admis că orbitalii moleculari de tip π se pot extinde și pe un număr mai mare de atomi. Orbitalii moleculari π extinși policentric sunt admiși în multe structuri ciclice, ca, de exemplu, ciclurile hexaatomice ale benzenului (C_6H_6), sau borazenului ($B_3N_3H_6$).

Formarea moleculelor deficitare în electroni.

Atomii elementelor grupei III^a nu ating configurația de octet la formarea covalențelor. Ca urmare, moleculele acestor elemente manifestă instabilitate dominată de tendința de a forma compuși dimeri sau polimeri, ca B_2H_6 , Al_2Cl_6 , etc.

Un astfel de exemplu îl oferă molecula diboranului (B_2H_6), corespunzătoare dimerului (BH_3)₂.

Formarea diboranului are la bază tendința borului de a-și ocupa orbitalul vacant al entității structurale BH_3 , orbital rămas la formarea celor trei legături covalente $\sigma(B-H)$. Legăturile se realizează prin orbitali hibridi sp^2 (fig. 4.55).



În absența electronilor neparticipanți de la un atom sau ion donor, ocuparea orbitalului vacant se realizează prin delocalizarea electronilor unei legături covalente σ bor-hidrogen, de la o entitate structurală BH_3 pe orbitalul vacant al celei de-a doua entități BH_3 . Delocalizarea concomitentă și reciprocă pentru ambele entități BH_3 conduce la formarea unui orbital molecular tricentric și, respectiv, a unei legături covalente dielectronice tricentrice. Procesul este precedat de o modificare a stării de hibridizare a borului, de la sp^2 , la sp^3 (fig. 4.56).

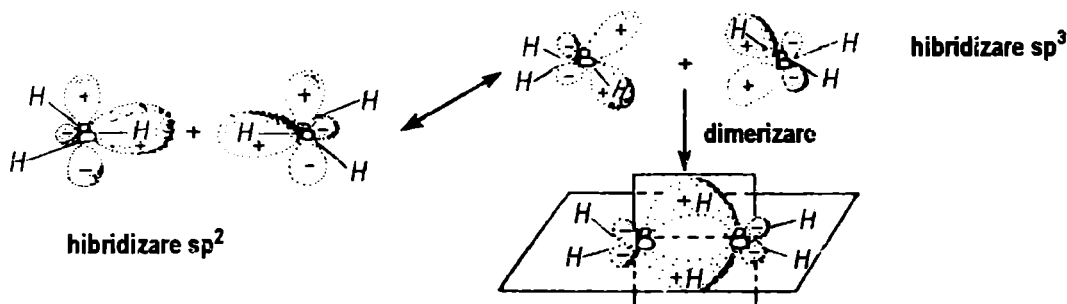


Fig. 4.56. Formarea diboranului

În cazul altor molecule, cum ar fi Al_2Cl_6 , se are în vedere ocuparea reciprocă a orbitalilor vacanți de către perechile de electroni neparticipanți de la atomii de halogen.

4.2.2.4. TEORIA CÂMPULUI LIGANZILOR (TCL)

La capitolul 4.1. "Legătura ionică" s-au explicat, în limitele teoriei lui Kossel și a teoriei câmpului cristalin, o serie de proprietăți ale combinațiilor complexe și, chiar, formarea acestora.

Teoria câmpului liganzilor, inițiată de Van Vleck, s-a dezvoltat în urma modelării reciproce a teoriei generale a orbitalilor moleculari și teoriei câmpului cristalin. Această modelare a condus, la apariția unei teorii unitare - teoria câmpului liganzilor - în limitele căreia se considera atât componenta ionică, cât și cea covalentă a legăturilor dintre metal și liganzi.

Astfel, plecând de la configurația electronică exterioară a ionului metalic și cea a liganzilor, cât și de la particularitățile de simetrie ale sistemului se determină funcțiile de undă ale orbitalilor moleculari de legătură și antilegătură. Practic acestea se stabilesc prin combinații lineare ale orbitalilor atomici ai ionului metalic central cu funcțiile de undă ale orbitalilor de grup ai liganzilor (cu aceeași simetrie cu orbitalii atomici ai ionului metalic). La rândul lor, funcțiile de undă ale orbitalilor de grup ai liganzilor se obțin prin combinarea lineară a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomului donator al liganzilor.

În funcție de simetria lor, orbitalii lianți (de legătură) și antilianți (de antilegătură) pot fi de tip σ sau π .

În limitele acestei teorii, de exemplu, pentru cazul unei simetrii octaedrice în distribuția liganzilor, orbitalii ionului metalic central se modifică după cum urmează : orbitalul s devine a_{1g} , orbitalii p devin t_{1u} , grupul de orbitali $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} devin e_g , iar cel format de d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} devine t_{2g} .

Cum orbitalii $a_{1g}(s)$, $t_{1u}(p)$ și $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ au, datorită orientării lor (simetriei lor), o probabilitate maximă de acoperire, în cazul simetriei octaedrice, aceștia vor genera, la combinarea cu cei șase orbitali de grup ai liganzilor șase orbitali lianți (în ordinea creșterii energiei : a_{1g} , t_{1u} și e_g) și șase orbitali antilianți (în ordinea creșterii energiei : a_{1g}^* , t_{1u}^* și e_g^*). Orbitalii $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}$ și $d_{yz})$, ca urmare a orientării lor (între axe), nu se acoperă cu nici un orbital de grup, rămânând orbitali nelianți.

Ierarhizarea energetică a orbitalilor moleculari depinde de gradul de acoperire mai mare sau mai mic pe care îl poate realiza grupul de orbitali. Astfel, orbitalii lianți a_{1g} și t_{1u} , formați prin acoperire mai pronunțată cu orbitalii de grup ai liganzilor, comparativ cu orbitalii lianți e_g , vor prezenta energiile cele mai scăzute. Orbitalii lianți e_g sunt, astfel, cei mai instabili orbitali moleculari de legătură, orbitalii antilianți e_g^* - cei mai stabili orbitali de antilegătură, în timp ce orbitalii t_{2g} (care nu participă la formarea legăturilor σ) rămân la același nivel energetic ca în ionul metalic liber.

În fig. 4.57 se prezintă schema orbitalilor moleculari pentru cazul unei combinații complexe octaedrice în care se formează șase legături covalente σ între un ion metalic cu configurație $3d^1$ și șase liganzi.

În limitele acestei teorii se admite că cei 12 electroni neparticipanți ai liganzilor (6 liganzi x 2 electroni) ocupă orbitalii moleculari lianți a_{1g} , t_{1u} și e_g , iar electronii ionului metalic (în exemplul din fig. 4.57, un singur electron) ocupă orbitalii nelianți t_{2g} și antilianți e_g^* .

Diferența energetică dintre orbitalii nelianți t_{2g} și orbitalii antilianiți e_g^* definește parametrul de scindare Δ_0 ($10D_q$). Apare, astfel, un paralelism cu teoria câmpului cristalin, cu deosebirea ca orbitalii e_g nu mai sunt orbitali atomici ai ionului metalic ci orbitali moleculari, iar diferența energetică dintre orbitali este atribuită, în această teorie, formării legăturilor covalente și nu efectului repulsiilor electrostatice.

Spectrul în domeniul vizibil și proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe sunt corelate cu modul de ocupare al orbitalilor moleculari t_{2g} și e_g^* . În funcție de acesta, se atribuie tranzițiile din orbitalii nelianți t_{2g} în orbitalii e_g^* și se stabilește numărul electronilor neîmperechiați. Ocuparea cu electroni este dependentă, ca și în teoria câmpului cristalin, de raportul dintre parametrul de scindare ($\Delta_0 = 10D_q$) și energia de cuplare a electronilor.

Astfel, pentru un parametru de scindare mai mic decât energia de cuplare a electronilor, cum este cazul ionului complex $[\text{CoF}_6]^{3-}$, la care parametrul de scindare este mai mic decât energia de cuplare a celor 18 electroni (6 electroni ai ionului Co^{3+} și 6×2 electroni neparticipanți ai liganzilor) distribuția electronilor va fi : $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^4 e_g^{2*}$, ceea ce corespunde paramagnetismului (corespunzător la patru electroni liberi) acestui ion. Diamagnetismul ionului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, pentru care parametrul de scindare (Δ_0) este mai mare decât energia de cuplare a celor 18 electroni, este datorat următoarei distribuții a electronilor : $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$.

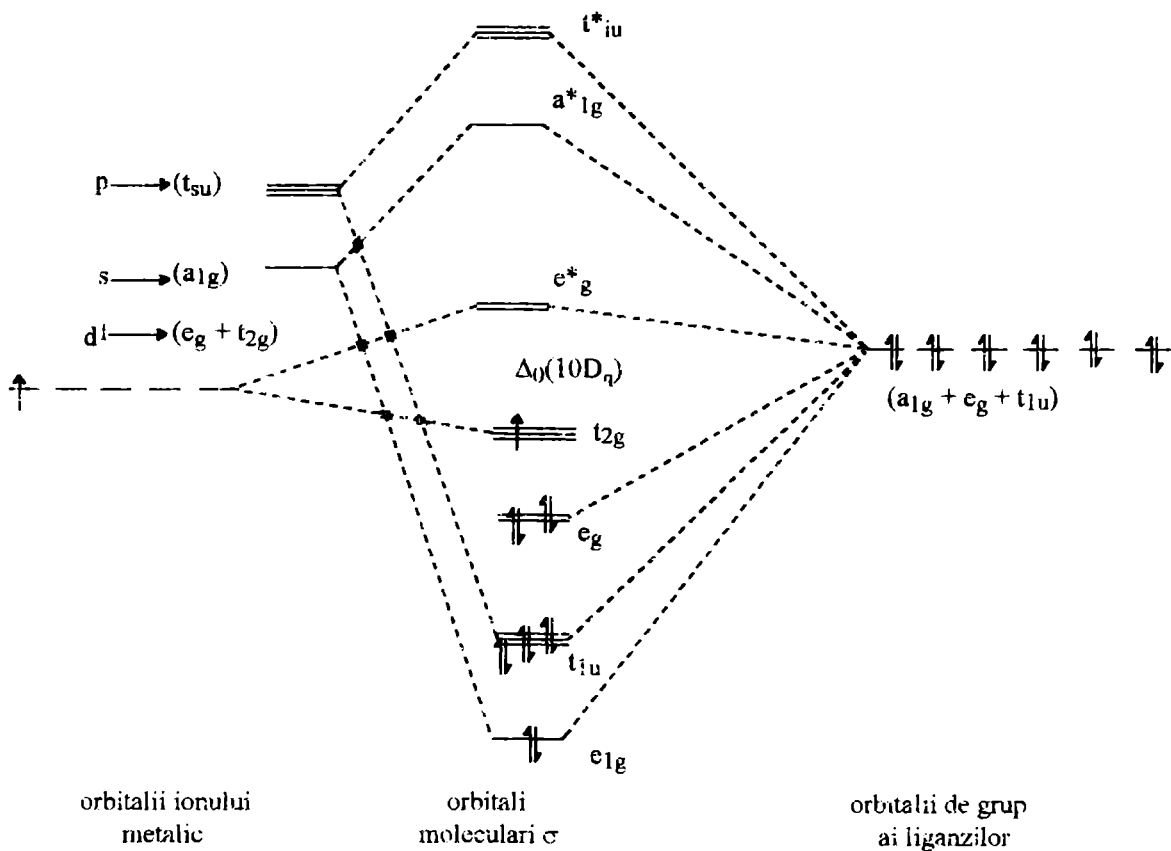


Fig. 4.57. Diagrama orbitalilor moleculari σ pentru o combinație complexă octaedrică a unui ion cu configurație $3d^1$.

Trebuie menționat că, într-o abordare mai complexă (care depășește cadrul acestui manual) teoria câmpului liganzilor ia în considerare faptul că cei trei orbitali nelianți t_{2g} , prin

combinarea cu trei orbitali de grup ai liganzilor, formează trei orbitali moleculari π (lianți) și trei orbitali moleculari π^* (antilianți). Aceste considerente au permis explicarea interacției mai puternice între ionul metalic și liganzi prin formarea și a unor legături π , $M \longrightarrow L$, alături de legăturile σ , cât și scăderea densității electronice pe ionul metalic central, mărită în urma formării legăturilor covalente σ donor-acceptor, $L \longrightarrow M$.

4.2.3. PARAMETRII LEGĂTURILOR COVALENTE LOCALIZATE

4.2.3.1. POLARITATEA MOLECULELOR. MOMENTUL DE DIPOL.

Intr-o moleculă diatomică homonucleară (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2) densitatea electronică este distribuită uniform de-a lungul axei internucleare. In astfel de cazuri, legăturile și, respectiv, moleculele nu prezintă polaritate.

La moleculele heteroatomice are loc o deplasare a densității electronice spre atomul mai electronegativ. In felul acesta, densitatea de sarcină negativă devine mai mare în vecinătatea nucleului elementului mai electronegativ. Această electroafinitate diferită a atomilor, care determină o distribuție diferită a electronilor între cele două nuclee, conduce la un **moment de dipol electric permanent**.

Dacă într-o moleculă AB, atomul B aparține unui element mai electronegativ decât atomul A, atunci în vecinătatea atomului B se va exercita o fracțiune din unitatea de sarcină negativă ($-\delta$) și, în aceeași măsură, în vecinătatea atomului A, care se dezecranază, o fracțiune din unitatea de sarcină pozitivă ($+\delta$). Legătura capătă un anumit grad de ionicitate. Astfel de legături se numesc legături covalent polare.

Contribuția celor doi orbitali atomici Ψ_A și Ψ_B la formarea legăturii este diferită, fiind mai mare pentru atomul B decât pentru atomul A ($C_B > C_A$). Ca urmare, în diagrama energiei relative a orbitalilor, nivelul energetic al orbitalului molecular de legătură este mai apropiat de nivelul orbitalului atomic cel mai electronegativ B și mai departat de nivelul energetic al orbitalului atomic mai puțin electronegativ A (fig. 4.58).

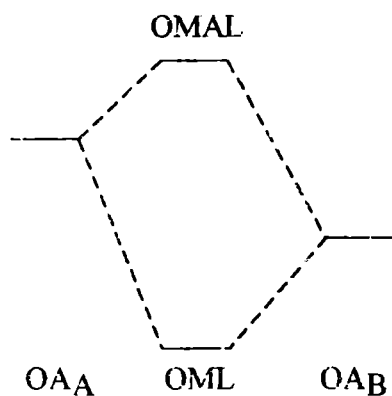


Fig. 4.58.

Polaritatea unei legături a fost apreciată de Pauling pe baza gradului de ionicitate. In acest sens pentru caracterizarea electronegativității elementelor, Pauling introduce noțiunea de coeficient de electronegativitate relativă χ , folosind ca element de referință litiul :

$$\chi_E = (I_E + A_E) / (I_{Li} + A_{Li}) \quad (4.20)$$

unde : I_E și I_{Li} sunt potențialele de ionizare ale elementului E și litiului, iar A - afinitățile electronice respective.

Pe baza coeficienților de electronegativitate relativă χ (4.20) s-a stabilit gradul de ionicitate ($i\%$) respectiv procentul de caracter ionic al covalentei, cu ajutorul relației propuse de Pauling (4.21).

$$i_{AB}\% = 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (4.21)$$

Polaritatea legăturii chimice, determinată în principal de diferența de electronegativitate a elementelor, este caracterizată de momentul de dipol (μ_{leg}), legat de gradul de ionicitate $i\%$ prin relația (4.22).

$$\mu_{\text{leg}} = \pm \delta e d \quad [\text{C.m.}] \quad (4.22)$$

unde: $\pm \delta = i/100$, e - sarcina electronului ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), iar d - distanța internucleară (în m).

În cazul moleculelor care conțin două sau mai multe legături, momentul de dipol electric al acestora se calculează prin compunerea vectorială a momentelor de dipol electric al legăturilor. Astfel, pentru moleculele care prezintă două legături polare ce formează între ele un unghi α și prezintă momentele de dipol ale legăturilor μ_1 și μ_2 , momentul de dipol rezultat μ_{mol} se calculează cu relația (4.23):

$$\mu_{\text{leg}} = (\mu_1^2 + \mu_2^2 \pm 2\mu_1\mu_2\cos\alpha)^{1/2} \quad (4.23)$$

Cunoașterea gradului de ionicitate și, respectiv, $\pm \delta$ (tabelul 4.9) a permis calcularea momentului de dipol pentru o serie de molecule.

Tabelul 4.9.

Legătura	% caracter ionic (grad de ionicitate)	$\pm \delta$
F -- H	60	0,6
O -- H	39	0,39
N -- H	20	0,2
C -- H	5	0,05

De exemplu, pentru molecula de apă, ținând cont că $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}} = 1,4$, iar $d = 0,96 \cdot 10^{-10}$ m se obține pentru μ_{OH} valoarea $5,99 \cdot 10^{-30}$ C.m. Luând în considerare unghiul dintre cele două legături ($104,5^\circ$) și compunerea vectorială a momentelor de dipol (fig. 4.59) pe baza relației (4.23) obținem :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = (2\mu_{\text{OH}}^2 + 2\mu_{\text{OH}}^2\cos\alpha)^{1/2} = 8,49 \cdot 10^{-30} \text{ C.m (1,84 D)}$$

unde D (unitatea Debye, mărime tolerată) = $0,33 \cdot 10^{-29}$ C.m.

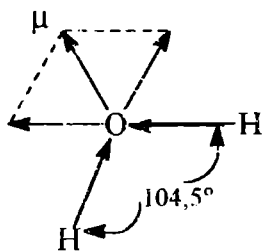


Fig. 4.59

Stabilirea experimentală a momentului de dipol a scos în evidență existența unor diferențe față de momentul de dipol calculat. Diferențele, care devin semnificative, în cazul moleculelor mai complicate, au fost explicate pe baza următoarelor considerente :

- condițiile standard de definire a coeficienților de electronegativitate nu sunt identice cu cele ale determinărilor experimentale ale momentelor de dipol;
- deși, cu rol predominant, electronegativitatea elementelor nu este singurul factor care influențează polaritatea legăturilor. O influență importantă o prezintă și diferențele foarte mari dintre dimensiunile

atomilor, prezența perechilor de electroni neparticipanți de tip p, conjugările electronilor p cu π (efectul electromer static pozitiv, $+E_S$) și π cu π (efectul electromer static negativ, $-E_S$), cât și efectele inductive statice ($+I_s$ și $-I_s$) ale atomilor sau grupărilor de atomi vecini.

De altfel, diferențele dintre momentul de dipol determinat experimental și cel calculat au condus, prin corelare cu alte proprietăți fizice și chimice la acceptarea interacțiilor interelectronice.

Pe baza acestor interacții interelectronice s-a putut explica reactivitatea și stabilitatea unor molecule, particularități ale proprietăților chimice, distanțe interatomice, unghiuri dintre legături.

Momentul de dipol al moleculelor, corelat cu alte proprietăți fizice și chimice, a stat la baza elucidării structurii acestora și a altor particularități cum ar fi starea de hibridizare a atomilor. Astfel, de exemplu, momentul de dipol al moleculelor de dioxid de carbon și

disulfura de carbon sunt nule, ceea ce este în acord cu structura lineară atribuită acestor molecule și, respectiv, stării de hibridizare sp a atomului de carbon. Momentele de dipol diferite de zero pentru moleculele de ozon (0,5 D), dioxid de azot (1,1 D), dioxid de sulf (1,6 D) sunt în acord cu structura unghiulară a acestor molecule, cu starea de hibridizare sp^2 atribuită atomilor de oxigen, azot și sulf în aceste molecule.

4.2.3.2. LUNGIMEA LEGĂTURILOR. RAZE COVALENTE.

Lungimea unei legături covalente este dată de distanța internucleară de echilibru dintre atomi în moleculă (distanță care se determină cu ajutorul razelor X sau din spectrele moleculare). Semidistanța internucleară de echilibru (în molecule sau în rețele atomice) reprezintă razele covalente.

Lungimea legăturilor și, deci, razele covalente ale atomilor ce se leagă între ei depind de multiplicitatea legăturilor.

Lungimea legăturilor în cazul în care diferența de electronegativitate dintre elemente este semnificativă se stabilește prin introducerea unui factor de corecție δ . În acest caz, calculul lungimii legăturii se face cu relația (4.24) :

$$l_{A-B} = r_A + r_B - \delta(\chi_A - \chi_B) \quad (4.24)$$

unde diferența $(\chi_A - \chi_B)$ este diferența dintre electronegativitățile relative ale atomilor celor două elemente (A și B), iar factorul δ este 0,09 - pentru legături simple, 0,06 - pentru legături duble și cuprins între 0,03 și 0,04 pentru legături triple.

4.2.3.3. ENERGIA DE LEGĂTURA

Energia de legătură reprezintă energia care se degajă la formarea unei covalențe din atomii liberi (aflați în stare gazoasă). Această energie este egală cu energia de disociere în atomi liberi. Energia de legătură se determină termochimic sau spectroscopic.

Energiile legăturilor heteronucleare (A-B) sunt în general mai mari decât media aritmetică a energiilor legăturilor simple covalente A-A și B-B. L. Pauling atribuie faptul existenței rezonanței între structuri covalente și ionice, iar diferența energetică a fost definită ca energie de rezonanță (E_r) :

$$E_r = E_{A-B} - 1/2(E_{A-A} + E_{B-B})$$

Cu cât energia de rezonanță este mai mare, cu atât molecula respectivă se consideră mai stabilă.

Considerând și diferența de electronegativitate între atomii elementelor A și B L. Pauling a propus pentru calcularea energiei unei legături heteronucleare A-B relația (4.25), care, deși empirică, și-a dovedit valabilitatea și de ce nu utilitatea :

$$E_{A-B} = (E_{A-A} + E_{B-B})/2 + 100(\chi_A - \chi_B)^2 + 6,5(\chi_A - \chi_B)^4 \quad (4.25)$$

În relația (4.25) E_{A-A} și E_{B-B} sunt energiile legăturilor homonucleare, iar χ_A și χ_B sunt electronegativitățile relative ale elementelor A și B.

4.3. LEGĂTURI INTERMOLECULARE

Polaritatea moleculelor, cât și polarizabilitatea atomilor și moleculelor explică apariția interacțiilor moleculare de care depind coeziunea, stabilitatea, precum și proprietățile macroscopice ale sistemelor respective. Aceste interacțiuni, fie între atomi cu configurații electronice stabile (gazele rare), fie între molecule, sunt forțele van der Waals și legăturile de hidrogen.

4.3.1. "LEGĂTURI" PRIN FORȚE VAN DER WAALS

În capitolele anterioare s-a prezentat modul de interacție al atomilor între ei. Faptul că o serie de elemente care se prezintă în stare atomică (gazele rare) sau sub formă de molecule nepolare (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , etc) se pot lichefia și solidifica ne arată că între aceste entități structurale apar forțe care conduc la amplificarea coeziunii.

Existența acestor forțe a fost acceptată inițial de van der Waals, pentru a explica abaterile gazelor reale de la legile gazelor ideale. În acest sens van der Waals a introdus în ecuația de stare o presiune suplimentară (a/v^2) și o corecție de volum (b).

Aceste forțe, denumite și forțe van der Waals, sunt forțe de coeziune de natură electrostatică care se exercită între dipolii existenți în molecule sau formați prin polarizarea moleculelor. Forțele van der Waals sunt forțe slabe ce se manifestă uniform în jurul particulelor respective, nefiind dirijate în spațiu. Raza lor de acțiune este mică (cca 2-3 diametre moleculare). Energia de interacție (E) este invers proporțională cu puterea a șasea a distanței (r) dintre particule. Acestor forțe li se opun forțele repulsive, datorate învelișurilor electronice exterioare, ceea ce determină apropierea particulelor până la o distanță de echilibru.

Comparativ cu legătura covalentă, caracterizată prin energii de legătură de ordinul sutelor de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, forțele van der Waals sunt slabe, caracterizate prin energii de legătură mici, de maximum câteva zeci de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

În funcție de particularitățile interacțiilor, forțele van der Waals se împart în:

- forțe de orientare sau interacție (efect) Keesom;
- forțe de inducție sau interacție (efect) Debye;
- forțe de dispersie sau interacție (efect) London.

4.3.1.1. EFECTUL KEESOM

Efectul Keesom ia în considerare interacțiile electrostatice dipol-dipol ce apar între moleculele ce prezintă moment de dipol permanent. Energia componentei de orientare a forțelor van der Waals este dată de relația (4.26):

$$E_K = - (2/3K)(\mu^4/Tr^6) \quad (4.26)$$

unde:

- μ - momentul de dipol permanent;
- K - constanta lui Boltzman;
- T - temperatura absolută;
- r - distanța dintre particule.

Relația (4.26) evidențiază că aceste forțe de orientare sunt cu atât mai puternice cu cât momentul de dipol al moleculelor este mai mare, iar temperatura sistemului este mai mică (agitație termică mai redusă).

4.3.1.2. EFECTUL DEBYE

Se manifestă între moleculele polare și nepolare. Urmare a acțiunii polarizante a moleculelor polare, apar interacții datorită inducerii de dipoli în moleculele nepolare. Energia componentei de inducție a forțelor van der Waals este dată de relația (4.27):

$$E_D = - 2\alpha\mu^2/r^6 \quad (4.27)$$

unde α este polarizabilitatea moleculei nepolare.

Interacțiile dipol-dipol indus sunt mai slabe decât interacțiile Keesom.

Starea lichidă nu se poate imagina fără admiterea unor forțe de atracție. Atomilor gazelor rare nu li se putea atribui un moment de dipol din cauza simetriei lor. În acest caz, efectele electrostatice clasice nu pot explica apariția unei interacții avansate, și deci lichefierea lor.

Mecanica cuantică a luat în considerare un alt tip de interacțiune, numită interacțiunea de dispersie.

Acest efect este determinat de oscilații ale învelișurilor electronice față de nucleu, ceea ce conduce la apariția unor dipoli temporari (10^{-10} s). Efectul prezintă importanță mai ales în cazul moleculelor nepolare și al gazelor rare monoatomice.

Forțele care apar între acești dipoli temporari, numite forțe de dispersie, explică apariția coeziunii în cazul particular al acestor particule. Energia potențială de atracție este dată de relația London (4.28):

$$E_L = - 3\alpha^2 I / 4r^6 \quad (4.28)$$

unde :

- α - polarizabilitatea electronica a particulelor;
- I- potențialul de ionizare;
- r- distanța dintre particule.

Din relația anterioară rezultă că intensitatea forțelor de dispersie crește cu deformabilitatea învelișului electronic al moleculelor α , care, la rândul ei, crește cu numărul și volumul atomilor. Ca urmare, pe măsură ce crește masa moleculară, va crește deformabilitatea, deci și intensitatea forțelor de dispersie. Acest fapt va determina creșterea temperaturilor de topire și de fierbere.

Din cele prezentate, reiese că forțele van der Waals sunt totdeauna prezente. Aceste forțe, din cauza energiei de interacție scăzute, nu conduc la formarea unor specii chimice cu molecule stabile.

Forțele van der Waals, însă, stau la baza formării compușilor de incluziune sau inserție. Acești compuși sunt combinații moleculare nestoichiometrice formate prin incluziunea moleculelor unei substanțe în golurile rețelei cristaline ale altei substanțe.

Când cavitățile în care se plasează moleculele străine au forma unor canale, combinația se numește **aduct**. Astfel, culoarea albastră a iodului în prezența amidonului este datorată formării unor aducți. Moleculele de iod se dispun linear în canalele formate de macromoleculele de amidon.

Când cavitățile în care are loc incluziunea moleculelor au forma unor celule închise, combinația se numește **clatrat**. Astfel, de exemplu, hidrochinona formează o rețea care prezintă cavități formate din trei molecule, legate prin legături de hidrogen. Aceste cavități, cu un diametru de 0,42 nm, pot include N_2 , O_2 , Kr, Xe, CO, CO_2 , SO, SO_2 , H_2S , HCl, ș.a.m.d.

Hidrații gazelor sunt, de asemenea, clatrați. Moleculele de apă sunt legate prin legături de hidrogen, iar moleculele străine intrate în rețea sunt reținute prin forțe van der Waals. Hidrații gazelor prezintă două structuri cubice analoage gheții. Una din structuri prezintă, pentru fiecare celulă elementară, două cavități de 0,52 nm, și șase cavități de 0,99 nm în diametru, iar pentru cealaltă structură revin pe celula elementară opt cavități cu diametrul de 0,69 nm. Compoziția acestor hidrați va diferi în funcție de numărul cavităților ocupate și de tipul de structură.

Există entități structurale a căror formare este atribuită interacțiunilor de tip London ($HgKr$ și $AgAr$, care se obțin prin descărcări în gaze). Energia de disociere foarte mică

0,8 kcal.mol⁻¹) indică, în aceste cazuri, o legătură foarte slabă, ce nu este caracteristică entităților moleculare.

Proprietățile sistemelor sunt direct influențate de forțele van der Waals. Astfel, vâscozitatea crește și volatilitatea scade când crește atracția van der Waals. Miscibilitatea reciprocă a lichidelor și solubilitatea neelectrolitilor solizi sau gazeși în lichide sunt determinate de interacțiunile van der Waals.

Interacțiunile van der Waals determină clivajul unor cristale cu structura în straturi. În grafit, care posedă o structură în straturi, distanța între atomii de carbon în interiorul stratului este de 0,142 nm, pe când distanța dintre straturi este de 0,335 nm. Între aceste straturi se exercită forțe slabe van der Waals care se rup ușor determinând alunecarea straturilor unul peste altul. Această proprietate stă la baza folosirii grafitului ca lubrefiant. Astfel de rețele stratificate, în care acționează forțele van der Waals între straturi, se întâlnesc la un număr important de compuși: CdCl₂, CdI₂, MoS₂, CrCl₃, BiI₃, HgI₂, HgBr₂, etc.

4.3.2. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Fenomenul "legătură de hidrogen" apare aproape în toate domeniile chimiei și biologiei. Acest fenomen a fost acceptat și interpretat în urma acumulării unui număr sporit de date privind interacțiunile moleculare și corelarea acestora cu proprietățile macroscopice ale sistemelor.

Influența legăturii de hidrogen asupra celor mai importante proprietăți fizice a fost utilizată, împreună cu alte metode de detecție, pentru evidențierea apariției legăturii de hidrogen în diverse sisteme. Efectele ce apar ca urmare a formării legăturilor de hidrogen pot fi rezumate în următoarele proprietăți:

- gazele formate din molecule care se asociază prin legături de hidrogen prezintă devieri mult mai pronunțate de la legile gazelor ideale decât cele care nu se asociază;
- soluțiile compușilor care conțin legături de hidrogen prezintă abateri de la legea lui Raoult;
- legăturile de hidrogen conduc la creșterea densității și scăderea volumului molar;
- compușii asociați prin legături de hidrogen au conductibilitatea termică și acustică mărită;
- compușii asociați prin legături de hidrogen au vâscozități mai mari și susceptibilități diamagnetice mai mici;
- formarea legăturilor de hidrogen între moleculele unei substanțe dizolvate și solvent mărește solubilitatea;
- punctele de topire și de fierbere sunt crescute la compușii care formează legături de hidrogen față de compușii cu compoziție asemănătoare (unii aparținând unei aceleiași clase de compuși).

Considerând, în acest sens, numai această ultimă particularitate, se poate exemplifica în cazul hidrurilor moleculare ale elementelor grupelor a V^a-a, a VI^a-a și a VII^a-a (fig. 4.60).

Aparentele anomalii au fost explicate acceptându-se că în toate aceste cazuri apar forțe de interacție intermoleculare mai puternice decât forțele van der Waals, care conduc la asocieri moleculare, cu efect direct în amplificarea coeziunii intermoleculare.

Cum abaterile au fost constatate numai la compușii care conțin atomul de hidrogen legat de un atom puternic electronegativ (la care se află cel puțin o pereche de electroni neparticipanți) s-a atribuit hidrogenului un rol exclusiv în formarea acestor asocieri moleculare. Asocierile prin atomi de hidrogen, deși nu posedă o coeziune suficientă pentru o

Cunoștințele asupra legăturii de hidrogen au evoluat în timp, concomitent cu apariția și perfecționarea mijloacelor de investigație. S-a trecut, astfel, de la o etapă inițială (1930-1950) caracterizată printr-o acumulare de date experimentale (mai ales pe baza spectrelor în infraroșu și ultraviolet care au permis evidențierea unor specii moleculare care formează asocieri prin legături de hidrogen) la o nouă etapă în care date de rezonanță magnetică nucleară (RMN) și tehnici de difracție a neutronilor au permis postularea unor modele de asociere, precum și studiul compoziției și configurației asocierilor.

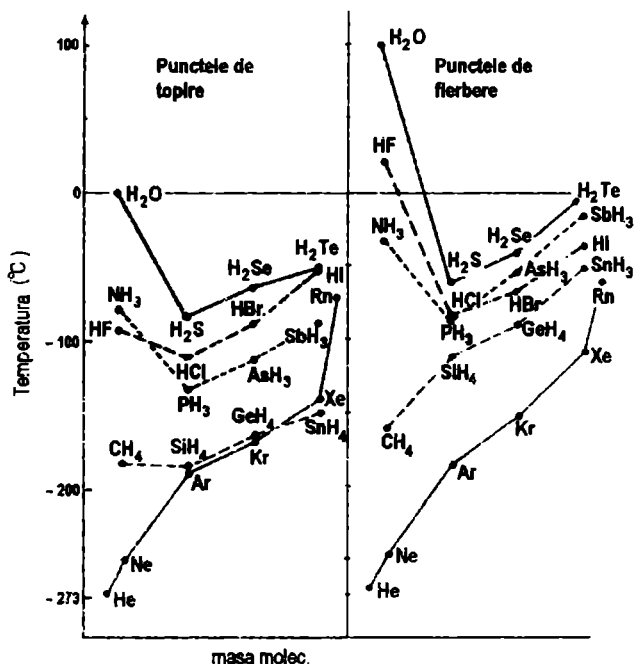


Fig. 4.60. Punctele de topire și de fierbere ale hidrurilor elementelor grupelor V^a, VI^a și VII^a

Datele experimentale acumulate au arătat că legăturile de hidrogen pot fi slabe sau asimetrice (cu energii de legătura de circa 15-30 kJ.mol⁻¹) și tari sau simetrice (cu energii de legătura de circa 40-80 kJ.mol⁻¹).

În legăturile de hidrogen asimetrice, ca cele din cazul apei, acidului fluorhidric, amoniacului, etc, hidrogenul (așa cum evidențiază determinările experimentale) se situează asimetric față de atomii electronegativi pe care îi leagă (fig. 4.61).

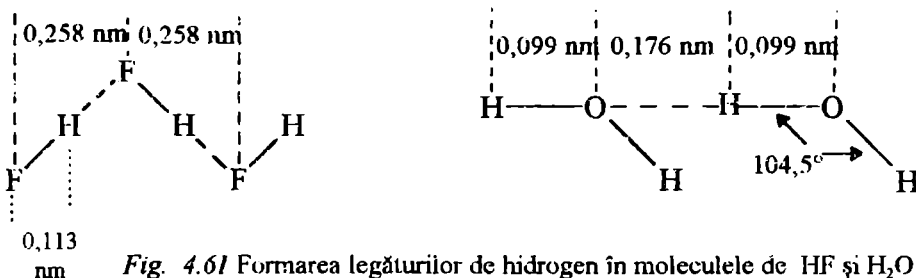


Fig. 4.61 Formarea legăturilor de hidrogen în moleculele de HF și H₂O

Se poate interpreta în acest sens, că atomul de hidrogen legat covalent într-o moleculă, se leaga mai slab de a doua moleculă prin intermediul atomului electronegativ.

Pauling a arătat ca hidrogenul poate participa la o singură covalență. Cea de-a doua legătură "cea de hidrogen" a fost atribuită unor interacții cu caracter ionic între hidrogenul parțial pozitivat de la o moleculă și electronii neparticipanți ai atomului electronegativ de la o moleculă vecină, purtator, de altfel, al unei fracțiuni de sarcină negativă.

Calculul energiei legăturii de hidrogen, prin metode electrostatice simple au scos în evidență dificultatea fundamentală a modelului electrostatic simplu de a stabili corect lungimea legăturii de hidrogen (Joesten și Schaad). De asemenea, Coulson a arătat că datele spectrale nu erau în acord cu cele calculate prin modelul electrostatic simplu, iar Pimental a evidențiat absența oricărei dependențe sistematice a entalpiei legăturii de hidrogen de momentul de dipol molecular (al acceptorului de proton).

evidențiat absența oricărei dependențe sistematice a entalpiei legăturii de hidrogen de momentul de dipol molecular (al acceptorului de proton).

Devenea necesară postularea unei forțe suplimentare. Astfel, s-a acceptat implicarea atomului de hidrogen, parțial protonizat, într-o acțiune de polarizare asupra învelișului electronic al atomului electronegativ de la molecula cu care formează legătura de hidrogen.

Se admite astfel că atomul electronegativ legat de hidrogen, măbind densitatea electronică în jurul său determină o protonizare parțială a atomului de hidrogen. Hidrogenul protonizat, în interacție electrostatică cu atomul electronegativ al moleculei vecine (care prezintă o fracție de sarcină negativă) exercită o acțiune polarizantă puternică asupra învelișului electronic al acestuia. Protonul, apropiindu-se de învelișul electronic al atomului electronegativ al moleculei vecine, interacționează cu o pereche de electroni neparticipanți de la acesta realizând această legătură de tip special, numită legătură sau punte de hidrogen.

Interpretarea legăturii de hidrogen pe baza fenomenului de polarizare sugerează că aceasta nu este o legătură pur electrostatică (așa cum a interpretat-o inițial Pauling) ci că are un anumit caracter covalent. De altfel, s-a stabilit ca legătura este dirijată în spațiu prezentând unghiuri și distanțe intermoleculare bine determinate.

În cazul legăturilor de hidrogen tari sau simetrice hidrogenul se află, practic, la mijlocul distanței dintre cei doi atomi electronegativi, ca, de exemplu, în cazul anionului difluorura $[FHF]^-$.

Modul anterior de interpretare al legăturii de hidrogen asimetrice nu a putut fi extrapolat în limite riguroase și pentru cazul legăturilor de hidrogen simetrice.

Metoda orbitalilor moleculari, într-o interpretare unitară, consideră că legătura de hidrogen se formează prin intermediul unui orbital molecular tricentric care leagă atomul de hidrogen de cei doi atomi electronegativi.

În acest sens, Pimental, pentru sistemul A-H...B (în care A și B sunt cei doi atomi electronegativi) consideră, pentru calculul funcțiilor de undă moleculare, orbitalii ψ_A , ψ_B (orientați de-a lungul legăturii) și orbitalul $1s$ al hidrogenului obținând trei orbitali moleculari prezentați în tabelul 4.10.

În funcție de valoarea coeficienților, determinați prin calcul variațional, orbitalii moleculari respectivi pot descrie cele două tipuri de legături (simetrică sau asimetrică). Astfel, pentru fiecare orbital, coeficientul "b" descrește de la 1 la zero când B se îndepărtează față de poziția de echilibru. Când B se află la o distanță mare (nu mai avem legătură de hidrogen), perechea de electroni din orbitalul Ψ_1 aparține legăturii A-H, iar cealaltă pereche rămâne la atomul B.

Tabelul 4.10.

Ψ_3 (antiliant)	$(\Psi_{pA} - \Psi_{pB}) - a_3\Psi_s$	$(\Psi_{pA} - b_3\Psi_{pB}) - a_3\Psi_s$	$\Psi_{pA} - a_3\Psi_s$
Ψ_2 (neliant)	$\Psi_{pA} + \Psi_{pB}$	$b_2\Psi_{pA} + \Psi_{pB}$	Ψ_{pB}
Ψ_1 (liant)	$(\Psi_{pA} + \Psi_{pB}) + a_1\Psi_s$	$(\Psi_{pA} + b_1\Psi_{pB}) + a_1\Psi_s$	$\Psi_{pA} + a_1\Psi_s$
Tipul legăturii de hidrogen.	simetrică	asimetrică	nu se formează legătura (B se află la infinit)

La formarea legăturii de hidrogen, cei patru electroni ocupă orbitalii corespunzători lui Ψ_1 și Ψ_2 . Cum numai o pereche de electroni ia parte la legătură (intrând în orbitalul Ψ_1 , cealaltă pereche ocupând orbitalul de nelegătura Ψ_2) printr-un orbital care se extinde de fiecare parte a hidrogenului, fiecare legătură este practic mai slabă. Astfel, de exemplu, lungimea legăturilor în HF_2^- este cu circa 25% mai mare față de legătura hidrogen - fluor din acidul fluorhidric gazos.

Cu cât cei doi atomi A și B sunt mai electronegativi, cu atât energia orbitalului Ψ_2 este mai scăzută, cu efect asupra tăriei legăturii, care va fi amplificată.

Dispariția echivalenței dintre cele două legături, în cazul legăturilor de hidrogen asimetrice foarte slabe se explică și pe seama ocupării parțiale a lobului dinspre hidrogen al orbitalului de antilegătură cu electronii atomului electronegativ al moleculei vecine. Are loc, în felul acesta, o anulare parțială a efectului de legătură, cu scăderea tăriei acestei legături și, deci, creșterea distanței dintre cei doi atomi.

În afără de legăturile de hidrogen intermoleculare, în unii compuși, se pot stabili și punți de hidrogen intramoleculare. Formarea acestora se realizează prin atomii a două grupări funcționale aflate în poziții sterice ce le mijlocesc interacția la nivel molecular.

Formarea intramoleculară a legăturilor de hidrogen a fost admisă inițial (Callow, 1924) pentru a explica o serie de particularități în proprietățile fizice și chimice ale unor compuși disubstituiți ai benzenului. S-a luat, astfel, în considerare formarea unor chelați, în cazul unor configurații spațiale favorabile ale celor doi atomi electronegativi față de hidrogen. Tăria legăturilor de hidrogen depinde, în acest caz de mărimea ciclului, deci de stabilitatea chelatului.

Conformația acestor chelați este o problemă complexă și se stabilește prin corelarea proprietăților acestora cu datele analizelor fizico-chimice.

Astfel, de exemplu, pentru a explica caracterul acid mai slab al ortonitrofenolului față de cel al paranitrofenolului s-a admis că, în primul caz, atomul de hidrogen, parțial protonizat, este parțial blocat într-o punte de hidrogen intramoleculară :

Această interpretare este în acord cu spectrul de absorbție al compușilor respectivi. În ortonitrofenol absorbțiile specifice celor două grupări funcționale scot în evidență existența unei interacții suplimentare între cele două grupări. Evident, formarea acestei legături de hidrogen intramoleculare are la bază fenomenul de conjugare $p-\pi$ și $\pi-\pi$ ce se realizează la nivel molecular, indicat sugestiv de cele două structuri mezo-

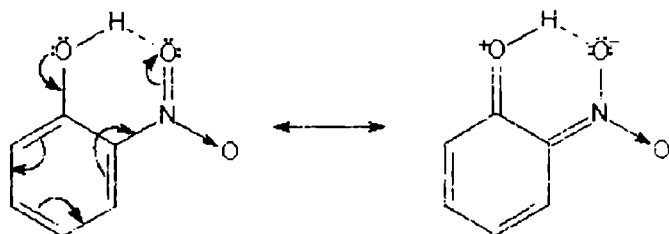


Fig. 4.61

indicat sugestiv de cele două structuri mezo-

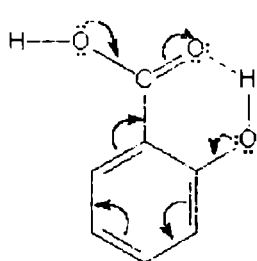


Fig. 4.62

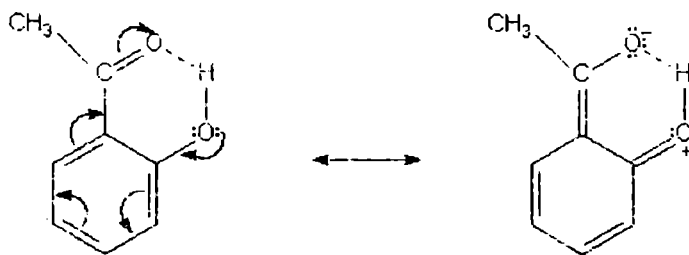


Fig. 4.63

În cazul acidului ortodihydroxibenzoic, pe seama efectelor electronice din moleculă și a formării unei legături de hidrogen intramoleculare se explică caracterul acid mai pronunțat al acestuia comparativ cu izomerii meta și para. Atribuirea acestui mod de formare a legăturii de hidrogen justifică amplificarea conjugării $p-\pi$ dintre electronii neparticipanți de la atomul de oxigen al grupei OH (din cadrul grupei carboxil) și electronii dublei legături, ceea ce conduce la creșterea caracterului acid al funcțiunii carboxil.

Asemănător se poate explica formarea legăturii de hidrogen și în cazul compusului 2-hidroxiacetofenonă.

Prezența legăturii de hidrogen intramoleculară determină caracteristici spectrale distincte pentru fiecare substanță în parte, caracteristici care s-au dovedit a fi utile pentru identificarea și studiul lor.

Stabilirea legăturilor de hidrogen la nivel intramolecular reduce la minim asocierea intermoleculară, capacitatea de formare a legăturilor de hidrogen fiind utilizată intern. Acest fapt va conduce la scăderea punctului de fierbere și de topire, determinând totodată și modificări ale altor proprietăți. Astfel, izomerii "orto" (care prezintă condiții sterice pentru formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare) au vâscozitate și densitate mai mică decât cei "meta" și "para" și, spre deosebire de aceștia, sunt solubili cu precădere în solvenți nepolari.

În ceea ce privește proprietățile dielectrice, în unele cazuri, legătura de hidrogen intramoleculară poate împiedica orientările dipolilor, scăzând constanta dielectrică.

Prezența legăturilor de hidrogen intramoleculare afectează ionizarea acizilor, efectul de chelatizare influențând astfel constantele de aciditate ale acestora.

Studiul legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare are o deosebită importanță, deoarece structura și proprietățile sistemelor macroscopice ale moleculelor multor substanțe (proteine, polipeptide, zaharuri, lignină, gelatină, amidon, etc.) sunt determinate de prezența și proprietățile acestor legături.

Astfel, în structurile polipeptidice și în proteine grupele peptidice formează legături de hidrogen de tipul $N-H \cdots O=C$ care determină un anumit tip de "împachetare" a lanțurilor polipeptidice, și deci o influență directă asupra proprietăților acestora.

Legăturile de hidrogen se formează, în aceste cazuri, în diferitele etape ale sintezei proteinelor. Astfel, molecule de racordare se leagă, temporar, prin legături de hidrogen de "matriță" și selecționează, prin enzime specifice, fiecare aminoacid.

Denaturarea proteinelor, pierderea proprietăților originale prin ruperea legăturilor de hidrogen care stabilizează structura lor, determină modificarea unor proprietăți cum ar fi: solubilitatea, activitatea biologică, forma moleculelor sau susceptibilitatea la reacții enzimatică.

Legătura de hidrogen este, de asemenea, factorul determinant al proprietăților numeroaselor materiale importante din punct de vedere tehnic începând cu cele "clasice", de tipul celulozei. Fibrele naturale și sintetice trebuie să conțină în macromoleculele lor grupe polare capabile să formeze legături intermoleculare puternice, în principal legături de hidrogen sau forțe van der Waals. Prin orientarea și paralelizarea lanțurilor macromoleculare în procesul de formare a fibrelor, se micșorează distanțele dintre lanțuri și aceste grupe pot ajunge la distanța necesară formării unor legături de hidrogen care "înmănunchează" lanțurile într-un fascicol ce conferă fibrei rezistență.

Legătura de hidrogen este implicată în importante procese biologice și în multe procese tehnologice, ca cel de colorare, de adsorbție, în procese de utilizare a adezivilor etc.

4.4. LEGĂTURA METALICĂ. STAREA METALICĂ.

Metalele în stare solidă se prezintă sub formă de structuri compacte. Aceste structuri aparțin, în general, rețelelor cubice cu fețe centrate, cubice centrate intern și rețelelor hexagonale compacte. Un număr foarte redus de metale cristalizează în rețea rombică, în rețea romboedrică hexagonală, în rețea de tip diamant și în rețea monoclinică.

Metalele nu sunt, însă, formate, decât în puține cazuri și aceasta atunci când solidificarea se realizează în anumite condiții și printr-o tehnică specială, dintr-o înfinitate de celule elementare identice și identic orientate în întreg volumul cristalului (deci sub forma de monocristale).

Analiza microscopică a suprafețelor metalelor corodate, corelată cu măsurătorile de raze X a arătat ca metalele sunt conglomerate policristaline formate din cristale microscopice de 25-150 nm, denumite cristalite.

Aderența dintre cristalite este perfectă. Prezența acestor legături interfaciale puternice a fost considerată o consecință a particularității legăturii metalice.

Formarea cristalitelor și, deci, structura de conglomerate policristaline a metalelor s-a explicat prin începerea simultană a procesului de cristalizare dintr-un număr mare de centre de cristalizare. Cristalele cresc, astfel, în toate direcțiile, venind în contact cu cristalele vecine până la solidificarea completă.

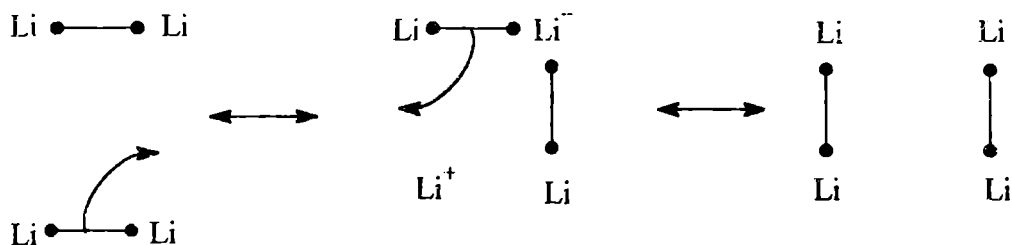
Orientarea cristalografică a cristalitelor diferă între ele la limita interfețelor; interfețele reprezintă, astfel, limită de trecere de la o orientare cristalografică la alta. Fiecare cristalit în parte este anizotrop. În structura policristalină, anizotropia diferitelor cristalite, care au orientări întâmplătoare, se poate compensa. Compensarea este cu atât mai pronunțată, cu cât cristalitele sunt mai mici și mai numeroase.

Proprietățile specifice stării metalice (rezistența mecanică, ductibilitatea, plasticitatea, opacitatea, luciul metalic, conductibilitatea electrică și termică) au fost atribuite unei interacții puternice între atomi și, în același timp, existenței unei mobilități a electronilor periferici (de valență). Corelarea acestei mobilități a electronilor cu modul de legare al atomilor a fost interpretată în mod diferentiat, în concordanță cu diversele teorii ale stării metalice.

Teoria precuantică a stării metalice (Drude-Lorentz) a presupus că rețeaua metalică este compusă din "resturi atomice" (mieziuri ionice pozitive) și electronii "de valență" (periferici) ai acestora, care se comportă în rețea ca un "gaz de electroni", ceea ce explică opacitatea, conductibilitatea electrică și termică și chiar legătura metalică, prin interacția ce apare între resturile atomice și "gazul de electroni". Interacția electrostatică dintre acești electroni cu mobilitate totală și miezurile ionice pozitive este astfel considerată că asigură coeziunea în rețelele metalice.

Neconcordanța între teoria Drude-Lorentz și o serie de determinări experimentale a condus la extinderea teoriilor mecanicii cuantice la starea metalică.

Metoda legăturii de valență (MLV), dezvoltată de Pauling, consideră existența electronilor mobili din rețeaua metalică ca o consecință a existenței unor structuri de rezonanță, care implică covalențe dielectronice dicentrice delocalizate pe diferitele direcții din rețea, printr-o serie de structuri limită. Astfel, în cazul litiului, care cristalizează în rețea cubică centrată intern, în care un atom de litiu prezintă în prima vecinătate 8 atomi de litiu și, în a doua vecinătate 6 atomi, formarea legăturilor între atomi în rețeaua metalică, este atribuită unui număr foarte mare de structuri, cu legături dielectronice dicentrice, care se desfac și se refac în urma unei rezonanțe permanente cu o serie de structuri ionice :



Existența rezonanței implică acceptarea structurilor ionice, iar acestea, existența cel puțin a unui orbital vacant în stratul de valență. În acest sens, în cadrul teoriei sale generale, Pauling admite că în rețeaua metalică atomii se implică cu orbitali de legătură (sau de valență), orbitali de nelegătură (sau magnetici) și orbitali metalici (liberi).

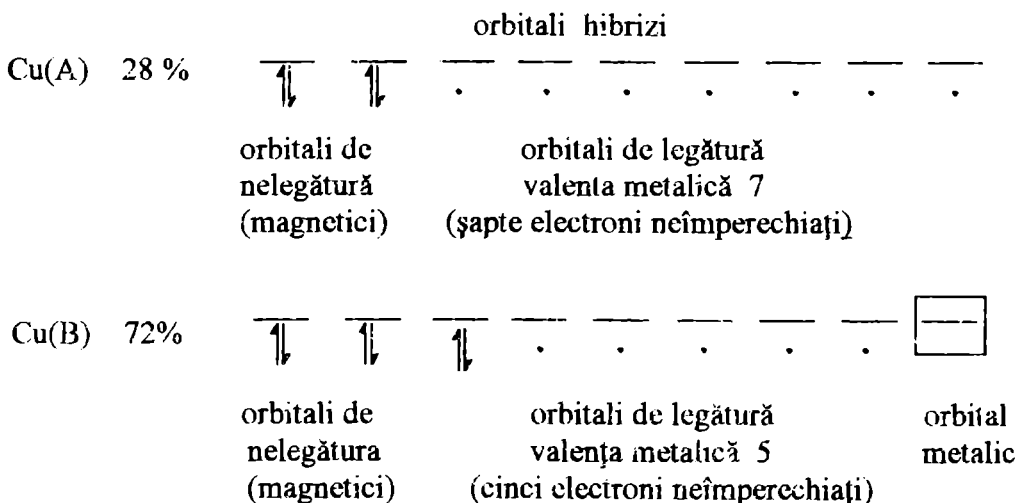
Mai mult, Pauling admite conceptul de "valență metalică", definită de numărul de electroni cu care fiecare atom al rețelei metalice participă efectiv la legătură (diferit de numărul de oxidare al atomului în combinațiile sale) și căreia îi atribuie o valoare maximă de șase (deoarece acesta este numărul maxim de valențe pe care le poate realiza un atom în rețeaua metalică, după cele șase direcții).

Considerente care să permită explicarea proprietăților magnetice l-au determinat pe Pauling să admită că fiecare atom al rețelei prezintă 9 orbitali hibridi (formați din cinci orbitali (n-1)d, doi orbitali ns și trei orbitali np) din care 0,72 orbitali/atom sunt orbitali liberi sau "metalici". Ceilalți orbitali (8,28 orbitali/atom) sunt considerați orbitali care se ocupă cu electroni, din care 2,28 orbitali/atom sunt orbitali de nelegătură sau "magnetici" (electronii care intră în acești orbitali sunt considerați responsabili de proprietățile magnetice). Acești orbitali (8,28/atom) sunt considerați orbitali care se ocupă pe rând cu câte un electron, astfel încât, după ocuparea completă a celor 2,28 orbitali/atom (orbitali magnetici) începe ocuparea cu cel de-al doilea electron și a celorlalți orbitali, fapt care determină o scădere a valenței metalice.

Astfel, pentru elementele perioadei a 4-a, Pauling atribuie valențele metalice astfel :

element	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
valența metalică	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,56	4,56	3,56	2,56	1,56

Valențele metalice fracționare, cât și numărul fracționar de orbitali de nelegătură și metalici/atom a fost explicat de Pauling pe baza existenței în rețeaua metalică a două specii de atomi cu valențe metalice diferite. Astfel, de exemplu, în cazul cuprului, se admite :



Din reprezentarea de mai sus rezultă că :

$$\text{valența metalică a cuprului} = (28 \cdot 7 + 72 \cdot 5) / 100 = 5,56$$

$$\text{numărul orbitalilor metalici/atom} = (28 \cdot 0 + 72 \cdot 1) / 100 = 0,72$$

Considerente legate de existența celor trei tipuri de orbitali au permis justificarea proprietăților magnetice ale metalelor și aliajelor (pe baza gradului de ocupare cu electroni impari a orbitalilor magnetici), cât și existența electronilor "liberi" în rețeaua metalică (pe baza deplasării, în cadrul structurilor de rezonanță a electronilor de la un atom către orbitalul metalic al altui atom). Coeziunea dintre cristalite a fost considerată o urmare a extinderii delocalizării electronilor, pe structuri de rezonanță, de o parte și de alta a interfețelor acestora.

Modelul undelor staționare (în limitele aproximării electronilor liberi), al undelor progresive (în aproximarea electronilor cvasiliberi), cât și teoria zonelor (teoria Brillouin) au adus dovezi asupra cuantificării stărilor energetice ale electronilor în rețeaua metalică, stabilind modul de distribuire a electronilor de valență în limitele acestor niveluri de energie permise.

Astfel, în modelul tridimensional al undelor staționare (în care starea electronului este asimilată cu cea a unei unde staționare care se reflectă pe marginile unui cristal cubic cu latura L), valorile energiilor proprii ale electronului (stabilite pe baza funcțiilor de undă proprii, care satisfac ecuația lui Schrödinger pentru cazul undelor staționare și pe baza căreia se stabilesc densitățile de probabilitate maximă, Ψ^2) se exprima ca o sumă a trei termeni (4.29) :

$$E = E_x + E_y + E_z = (\hbar^2/8\pi^2 m)(\pi^2/L^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (\hbar^2/8\pi^2 m)(\pi^2/L^2)(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (4.29)$$

Deci, o stare energetică permisă este caracterizată de tripletul de numere cuantice : $n_1 (1, 2, 3, \dots, n)$, $n_2 (1, 2, 3, \dots, n)$ și $n_3 (1, 2, 3, \dots, n)$, corespunzător distribuției după cele trei axe.

Diferența foarte mică dintre nivelurile energetice permise a determinat introducerea unei mărimi noi, *densitatea stărilor de energie* $N(E)$, care definește *numărul stărilor de energie* $g(E)$ cuprins într-un interval E și $E + \Delta E$ (4.31).

$$\text{Cum :} \quad g(E) = (L^3/6\pi^2)(8\pi^2 m/\hbar^2)^{3/2} E^{3/2} \quad (4.30)$$

$$N(E) = dg(E) / dE = (V/4\pi^2)(8\pi^2 m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} \quad (4.31)$$

Variația densității stărilor de energie $N(E)$ față de energia E indică o dependență parabolică a acestei mărimi (proporțională cu volumul cristalului), până la o anumită energie limită, energia Fermi (fig. 4.64).

La zero absolut, fiecare din cele $g(E)$ stări permise vor fi ocupate cu câte doi electroni, până la limita energiei Fermi. Numărul electronilor N din volumul V va fi dat, în acest sens de relația (4.32) :

$$N = 2 (L^3/6\pi^2)(8\pi^2 m/\hbar^2)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (4.32)$$

iar pentru limita Fermi, de relația (4.33) :

$$N = (V/3\pi^2) (8\pi^2 m/\hbar^2)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (4.33)$$

de unde rezultă expresia energiei Fermi (4.34) :

$$E_F = (3\pi^2 n_0)^{2/3} (\hbar^2/8\pi^2 m) \quad (4.34)$$

care ne arăta dependența acestei limite energetice de numărul electronilor din unitatea de volum ($n_0 = N/V$).

Distribuția electronilor pe niveluri energetice la temperaturi superioare lui zero absolut s-a stabilit pe baza funcției de distribuție Fermi-Dirac (4.35):

$$f_0(E) = 1/(e^{(E-E_F)/kT} + 1) \quad (4.35)$$

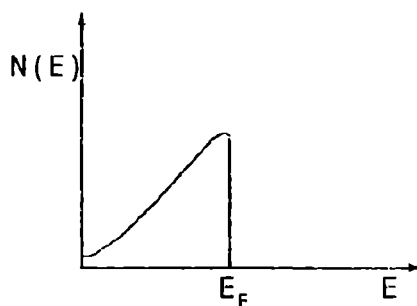


Fig. 4.64.

respectiv pa baza variației funcției de distribuție $f_0(E)$ față de diferența $E - E_F$ (k este constanta Boltzman, iar E_F energia Fermi).

Modelul undelor progresive, deci al undelor care se propagă de-a lungul cristalului, admite ca soluție a ecuației Schrödinger funcția de undă progresivă (4.36):

$$\Psi_K(r) = A \cdot e^{iKr} \quad (4.36)$$

unde r este vectorul de poziție cu componentele x , y și z , K este vectorul de undă sau numărul de undă cu componentele k_1 , k_2 și k_3 , iar A o constantă.

Vectorul de undă K definește, prin orientarea sa, direcția de propagare, și este legat de lungimea de undă și de lungimea cristalului L , prin relațiile: $k_1 = (2\pi/L) \cdot n_1$, $k_2 = (2\pi/L) \cdot n_2$ și $k_3 = 2\pi/L \cdot n_3$.

Nivelurile de energie corespunzătoare funcțiilor proprii:

$$E_k = (\hbar^2/8\pi^2m) \cdot |K|^2 \text{ și respectiv (4.37):}$$

$$E_k = [(\hbar^2/2m)/L^2] \cdot (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (4.37)$$

prezintă valori cuantificate de același triplet de numere cuantice $n_1(1, 2, 3 \dots n)$, $n_2(1, 2, 3 \dots n)$ și $n_3(1, 2, 3 \dots n)$.

Spațiul de acțiune al vectorului k a fost numit **spațiu K** sau **spațiu reciproc**.

În aproximarea electronilor cvasiliberi (aproape liberi) în care se presupune că electronii se mișcă într-un câmp "autoconsistent" al cărui potențial este periodic (cu periodicitatea rețelei), Bloch atribuie pentru descrierea unei astfel de stări funcția de undă (4.38):

$$\Psi_K(r) = e^{ikr} \cdot U_K(r) \quad (4.38)$$

unde K și r au aceeași semnificație ca și în cazul undelor progresive, iar $U_K(r)$ este o funcție de undă ce are periodicitatea rețelei.

Energia stărilor descrise de vectorul K este cuantificată, fiind o funcție multivalorică de K .

Reprezentarea energiei E în funcție de valorile vectorului de undă K , cunoscută ca schema zonelor reduse (fig. 4.65) ne indică existența unor zone energetice permise electronilor (pentru valori ale lui K cuprinse între $-(n+1)\pi/a$ și $-\pi/a$ și respectiv π/a și $(n+1)\pi/a$, unde $n = 1, 2, 3 \dots n$), separate prin discontinuități energetice de domenii interzise acestora (pentru $K = \pm n\pi/a$).

Zonele permise au fost numite zone Brillouin. Avem astfel:

- prima zonă Brillouin, pentru intervalul de valori cuprins între $-\pi/a$ și π/a ,

- a doua zonă Brillouin, pentru intervalul de valori corespunzător la $-2\pi/a$ și $-\pi/a$, respectiv $2\pi/a$ și π/a , ș.a.m.d.

Deci fiecare valoare a lui n este asociată cu o bandă de nivele energetice separate între ele, prin domenii interzise, de celelalte benzi.

Cu cât cresc valorile lui n , deci în zonele superioare, unde amplitudinea variației periodice a potențialului se atenuază, lărgimea zonelor permise crește, iar a zonelor interzise scade. Variația energiei în zonele Brillouin superioare se apropie tot mai mult de parabola, care este variația energiei în aproximarea electronilor liberi. Acest fenomen se explică prin faptul că odată cu creșterea valorii lui K , crește energia totală a electronilor, aceștia devenind mai puțin afectați de potențialul periodic al rețelei.

Teoria lui Brillouin stabilește că electronii contribuie la apariția curentului electric în funcție de modul de ocupare al stărilor energetice. Din considerente ale statisticii Fermi-Dirac s-a admis că ocuparea stărilor energetice din fiecare bandă de energie permisă se face în așa fel încât pentru fiecare electron care se mișcă într-o direcție anumită există alt electron care se mișcă în sens contrar, cele două contribuții anulându-se reciproc. Deci pentru o stare caracterizată prin vectorul K există o altă stare de mișcare caracterizată prin vectorul $-K$.

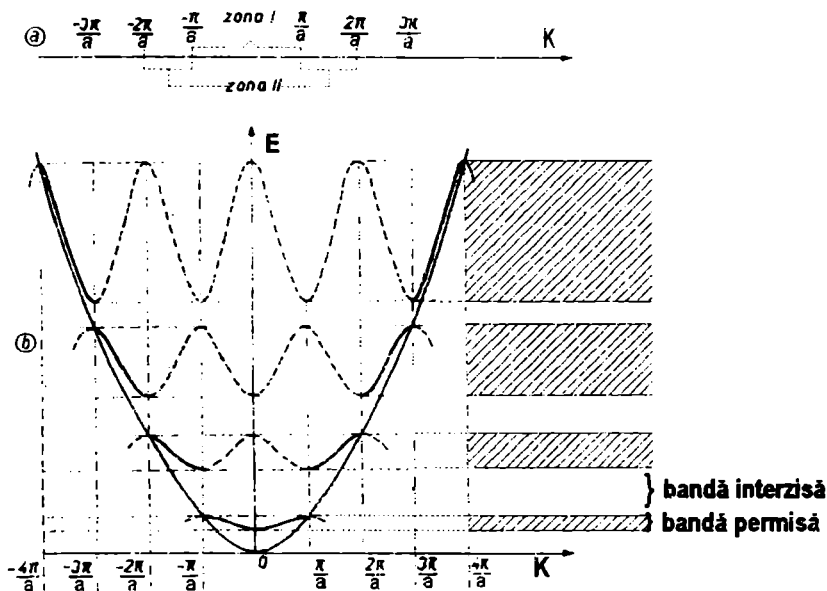


Fig. 4.65. Schema zonelor reduse.

Conductibilitatea electrică se interpretează în teoria lui Brillouin pe baza extinderii vectorului K sub acțiunea câmpului electric. Se admite astfel că electronul cu vectorul de undă $K = \pi/a$, ajuns la extremitățile zonei Brillouin, suferă "reflexie Braag", trecând în starea $K = -\pi/a$, devenind din nou apt pentru conducție. Ca urmare, distribuția se schimbă și este posibil ca starea K să devină ocupată de un număr mai mare de electroni decât starea compensatoare $-K$. În acest caz compensarea nemaiaivând loc, apare un curent rezultat, provenit din preponderența electronilor ce se deplasează într-o anumită direcție.

Ca un astfel de fenomen să se producă trebuie ca electronii să ocupe incomplet banda. Când banda de energie permisă este total ocupată cu electroni, va avea loc o distribuție simetrică, ceea ce duce la compensarea efectelor câmpului electric.

Luând ca bază de discuție structura zonelor energetice permise și gradul de ocupare a acestora, teoria Brillouin clasifică solidele în: conductori, izolatori și semiconductori.

Conductorii cuprind solidele în care predomină legătura metalică și pentru care zona Brillouin nu este complet ocupată cu electroni, aceștia putând promova, sub acțiunea câmpului electric, în partea superioară a benzii permise.

Izolatorii sunt solide care au zona Brillouin complet ocupată cu electroni, iar următoarea zona Brillouin (liberă) este separată de aceasta de o bandă interzisă mai mare de 3 eV.

Semiconductorii prezintă structură asemănătoare solidelor izolatoare, dar cu o zonă interzisă foarte îngustă, de circa 1 eV. În acest caz, mici fluctuații termice pot determina ca o parte din electroni să depășească zona interzisă, trecând în zona Brillouin superioară.

Teoria benzilor (zonelor) de energie a fost dezvoltată ulterior, de către metoda orbitalilor moleculari, într-un cadru mai larg care ia în considerare formarea legăturilor în rețeaua metalică. Metoda orbitalilor moleculari (MOM) consideră legătura metalică ca o legătură covalentă delocalizată în câmpul tuturor "resturilor atomice", orbitalii moleculari formați aparținând unor benzi de energie.

Astfel, pe baza considerentelor pe care este construită metoda, s-a stabilit că în cazul metalelor din grupele principale, ai căror atomi au în stratul de valență un orbital s și trei orbitali p , într-o rețea cu n atomi, din cei $4n$ orbitali atomici se formează $2n$ orbitali de legătură și $2n$ orbitali de antilegătură care aparțin unei benzi de energie.

Partea inferioară a benzii de energie, corespunzătoare orbitalilor molecularii de legătură, în care intră electronii de valență, a fost numită **bandă de valență**.

În funcție de numărul electronilor din stratul de valență al metalului, la ocuparea benzii de valență se formează o **bandă de legătură**, porțiunea neocupată din bandă devenind **bandă de conducție**.

Gradul de extindere (mai mare sau mai mic) al benzii de legătură, în cadrul benzii de valență, a stat la baza explicării tăriei legăturilor metalice (și deci a densității, durtității și punctului de topire) și a conductibilității termice și electrice (mai mari sau mai mici).

De exemplu, în cazul metalelor alcaline (ai căror atomi au un singur electron în stratul de valență), cele $n/2$ perechi de electroni corespunzători celor n atomi din rețea vor ocupa o pătrime $[(n/2)/2n]$ din banda de valență, trei pătrimi rămânând benzii de conducție. Ca urmare, era de așteptat ca aceste metale cu o legătură metalică mai slabă (bandă de legătură foarte îngustă) să prezinte în consecință densități, durtități și puncte de topire scăzute. Conductibilitatea electrică și termică mare a acestor metale este atribuită benzii de conducție mai largi și deci posibilității avansate de trecere a electronilor în această bandă.

În cazul elementelor din grupa a II-a principală, care au doi electroni de valență, cele n perechi de electroni ai celor n atomi vor ocupa jumătate $(n/2n)$ din banda de valență, deci o bandă de legătură care lasă jumătate din banda de valență pentru banda de conducție. Acest fapt conduce la o legătură mai puternică, și în consecință densități, durtități și puncte de topire mai mari și conductibilități electrice și termice mai mici.

Creșterea gradului de ocupare a benzii de valență, în cazul metalelor ai căror atomi posedă trei (grupa III^a) și patru (grupa IV^a) electroni de valență determină o lărgire a benzii de legătură, ceea ce va determina o creștere a densității, durtității și punctelor de topire. După ocuparea integrală cu electroni a benzii de valență $[(grupa IV^a, (4n/2)/2n]$ începe completarea orbitalilor de antilegătură din banda de energie. Aceasta va avea ca efect anularea efectului de legare al unui număr corespunzător de electroni din banda de legătură, care rămân ca orbitali de nelegătură, localizați la un singur atom, ceea ce determină variații corespunzătoare ale proprietăților.

La metalele aparținând grupelor secundare, din cei șase orbitali atomici (un orbital ns și cinci orbitali $(n-1)d$), care au energii apropiate, se vor forma, pentru o rețea cu n atomi, $3n$ orbitalii moleculari de legătură (OML) și $3n$ orbitali moleculari de antilegătură (OMAL), care se vor ocupa cu electroni la fel ca și orbitalii moleculari ai metalelor din grupele principale.

Creșterea numărului perechilor de electroni din banda de legătură și apoi anularea efectului de legătură de către electronii care vor intra în orbitalii de antilegătură va avea influență directă asupra proprietăților metalelor. Astfel, tăria legăturii dintre atomii se intensifică de la grupa a III^b-a până la grupa a VI^b-a, determinând o creștere a densității, durtității și punctelor de topire și concomitent o scădere a conductibilității electrice și termice. După grupa a VIII^a-a, intrarea electronilor în orbitalii de antilegătură ai benzii de energie conduce la o scădere a tăriei legăturii, și, în consecință, a densității, durtității și punctelor de topire, dar la creșterea razelor atomice și conductibilității electrice și termice.

Evident că în această interpretare nu se poate neglija tipul rețelei de cristalizare. Astfel, metalele care cristalizează în rețele cubice sau hexagonale compacte vor realiza legături în șase direcții, în timp ce metalele care cristalizează în sistemul cubic centrat intern vor realiza legăturile metalice după patru direcții, dar acest aspect, prin complexitatea pe care o implică, depășește cadrul acestui manual.

== == == == == ==

Capitolul 5

STĂRILE DE AGREGARE

O tratare riguroasă a proprietăților atomilor, moleculelor și ionilor are în vedere sistemul microscopic pe care îl formează, respectiv starea de agregare sub care se prezintă.

O stare de agregare este condiționată de doi factori: interacția dintre particule care tinde să ordoneze structural particulele și agitația termică a particulelor, care se opune tendinței de ordonare a interacției.

5.1. STAREA GAZOASĂ

Substanțele formate numai din atomi (gazele rare) sau din molecule compuse dintr-un număr relativ mic de atomi (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , H_2S , NH_3 , CH_4 , etc.) se află în condiții obișnuite, în stare gazoasă, deoarece interacțiile dintre particule (în urma ciocnirilor) sunt neesențiale față de agitația termică la temperatura obișnuită. Efectul global constă într-o tendință a gazului de a ocupa întregul volum în care se află. Tendința de expansiune se măsoară prin presiunea ce o exercită gazul respectiv asupra pereților vasului în care se află, presiune ce este proporțională cu numărul de ciocniri pe unitatea de suprafață.

Abaterile stării gazoase de la legea generală a gazelor ideale se accentuează, pe măsura ce se ajunge mai aproape de condițiile de lichefiere, deoarece forțele de atracție intermoleculare se amplifică.

Fiecare gaz are o temperatură critică și o presiune critică la care are loc tranziția din starea gazoasă în starea lichidă, când agitația termică este practic compensată de interacția moleculară.

Temperatura critică este temperatura deasupra căreia gazul nu mai poate fi lichefiat, iar presiunea minimă necesară pentru a putea lichefia un gaz aflat la temperatură critică se numește **presiune critică**. Volumul ocupat de un mol de gaz în aceste condiții se numește **volum critic**.

Pentru lichefierea unui gaz trebuie deci să se acționeze fie prin scăderea temperaturii, fie prin scăderea temperaturii și menținerea presiunii constante, fie prin creșterea presiunii și menținerea temperaturii constante, fie prin variația, atât a temperaturii, cât și a presiunii.

5.2. STAREA LICHIDĂ

Starea lichidă este o stare intermediară între starea gazoasă (caracterizată printr-o mișcare dezordonată a particulelor unele față de altele) și starea solidă (caracterizată printr-o poziție ordonată a particulelor între ele).

Forțele care acționează între particule în starea lichidă sunt puternice, dar insuficiente pentru a putea împiedica mișcarea de translație a acestora una față de alta.

Studiul stării lichide a scos în evidență existența unor distribuții ordonate a particulelor pe distanțe foarte mici, de ordinul a 2-3 diametre moleculare. Aceste unități structurale se formează și se desfac continuu, menținându-se circa 10^{-8} s. În intervalul de timp dintre desfacerea structurii și refacerea altora, particulele execută mișcări de translație și rotație ca în starea gazoasă, dar cu viteze mult mai mici.

Datorită agitației termice și a suprafeței libere, moleculele, în număr relativ limitat, părăsesc lichidul trecând în spațiul de deasupra acestuia unde se comportă corespunzător stării gazoase. Aceste molecule se ciocnesc între ele și de pereții vasului exercitând o presiune, numită presiune de vapori. Presiunea de vapori este dependentă de natura lichidului, temperatura acestuia și presiunea exterioară. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid egalează presiunea atmosferică (1 atmosferă) se numește **temperatura de fierbere**. La această temperatură, prin fierbere (proces care antrenează moleculele din tot volumul lichidului, spre deosebire de vaporizare, care este un fenomen superficial) lichidul este adus în faza gazoasă.

Temperatura de fierbere scade cu scăderea presiunii de la suprafața lichidului și crește cu creșterea acesteia.

Fenomenul prezintă importanță deoarece, cuplat cu un proces de condensare a vaporilor, stă la baza operației de distilare folosită ca metodă de purificare și separare a lichidelor.

Tensiunea superficială (care caracterizează atracția moleculelor spre interiorul lichidului), **tensiunea interfacială** (forța care se stabilește între două lichide nemiscibile sau parțial miscibile), **presiunea internă** (totalitatea forțelor de atracție dintre moleculele unui lichid) și **vâscozitatea** (care ia în considerare forța de frecare interioară a lichidelor) sunt celelalte mărimi importante care caracterizează starea lichidă.

5.3. STAREA SOLIDĂ

Termenul de solid definește starea materiei caracterizată prin tendința de a-și menține forma și volumul constant, stare în care se găsesc peste 90% din elementele cunoscute.

Rigiditatea stării solide și tendința de menținere a formei sunt datorate forțelor puternice de coeziune dintre particulele constituente, forțe care sunt dependente de natura substanțelor. În solide particulele se află în poziții bine determinate în care, la temperaturi peste zero absolut, efectuează mișcări de vibrație în jurul punctelor de echilibru. Translația și chiar rotația sunt împiedicate; de aceea, solidele se caracterizează prin volum propriu și formă proprie.

În funcție de gradul de ordonare a particulelor constitutive, se disting două categorii de solide: cristaline și necristaline sau amorfe.

Modificarea temporară, sub acțiunea unei forțe deformante a formei, cu revenire după îndepărtarea forței este numită **elasticitate**. Când această deformare se menține, proprietatea poartă denumirea de **plasticitate**.

Starea normală a materiei solide, de altfel cea mai răspândită, este considerată starea cristalină, respectiv starea în care particulele componente (atomi, molecule sau ioni) prezintă o distribuție ordonată în nodurile rețelei spațiale.

Substanțele cristaline prezintă o serie de proprietăți caracteristice. Astfel, acestea sunt **anizotrope** (proprietățile fizice sunt dependente de direcția din cristal), cu excepția celor care cristalizează în sistemul cubic, au temperaturi de topire fixe, în spărtură prezintă suprafață neregulată.

Solidele la care distribuția ordonată a particulelor apare numai pe porțiuni limitate (corespunzătoare unui număr mic de particule) se numesc **substanțe amorfe**. Starea care caracterizează această structură a solidelor se mai numește și **stare vitroasă**.

Prin structura lor dezordonată, cu o ordine doar la mică distanță, substanțele amorfe se aseamănă în anumite limite cu lichidele, cu deosebirea că particulele componente nu au libertatea de mișcare a particulelor din lichid. Starea amorfă prezintă o tranziție solid-lichid pe un interval de temperatură. Solidele aparținând acestei stări nu au punct de topire fix, ci un domeniu de temperatură în care, înainte de a se topi, suferă un fenomen de înmuiere. Proprietățile fizice ca dilatarea termică, elasticitatea, solubilitatea, etc., prezintă aceleași valori în toate direcțiile, deci substanțele amorfe sunt **izotrope**. În spărtură prezintă suprafață netedă concoidală.

Starea amorfă este mai puțin frecventă comparativ cu cea cristalină și este mai puțin stabilă. Este starea caracteristică unor compuși anorganici și organici ca : sticla, metalele amorfe (sticlele metalice), polifosfații, masele plastice, cauciucurile, cerurile, etc.

5.3.1. STRUCTURA INTERNA A CRISTALELOR IDEALE

Cristalele care nu posedă nici un fel de defect geometric, respectiv distribuția ordonată a particulelor se menține (se repetă) în tot cristalul se numesc **cristale ideale**.

Laturile paralelipipedului (a , b și c), descris de ordonarea particulelor și unghiurile (α , β și γ) dintre acestea definesc structura spațială a rețelei elementare a cristalului. Numărul și mărimea fețelor, cât și unghiurile diedre dintre acestea sunt definatorii pentru forma exterioară a cristalelor. Dacă dimensiunile fețelor pot varia, înclinarea lor se menține constantă pentru fiecare tip de cristal.

Pentru definirea planurilor dintr-o rețea, Miller a introdus un sistem de indici (cunoscuți ca indici Miller).

Considerăm, în acest sens, un cristal plasat cu unul din vârfuri în centrul de coordonate (muchiile sale devenind axe cu unghiurile dintre ele α , β și γ și a patra față ABC aflată la distanța OA, OB și OC (fig. 5.1).

Distanțele OA, OB și OC se numesc parametrii feței fundamentale, față de care se stabilesc parametrii altei fețe oarecare, de exemplu DEF. Fața DEF va intersecta axele de coordonate la distanțele OD, OE și OF. Parametrii feței DEF, multiplicați cu valorile h , k și l devin egali cu parametrii feței fundamentale, respectiv : $OD \cdot h = OA$, $OE \cdot k = OB$ și $OF \cdot l = OC$. Considerând parametrii feței fundamentale egali cu unitatea (ca unitate de măsură) avem :

$$h = 1/OD \quad k = 1/OE \quad \text{și} \quad l = 1/OF$$

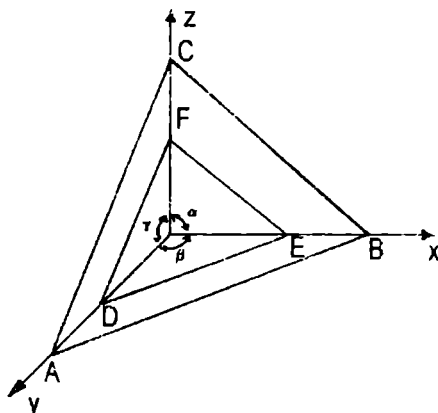


Fig. 5.1.

Fiecare față din cristal devine astfel caracterizată prin indicii h , k și l , indici care sunt inversul parametrului rețelei, dat de intersecția planului cu axele alese în prealabil.

Astfel, pentru un cristal cubic, (fig. 5.2a), planul ABCD are parametrii 1 , ∞ , ∞ și indicii Miller $1/1$, $1/\infty$, $1/\infty$, respectiv (100), care corespund notației axei x . Pentru planul ACEF se obțin, pe baza aceluiași considerente, indicii (010), iar pentru planul OFEG

(001). Indicii planului DFG (fig. 5.2b) se notează (111). Indicii negativi se notează cu o bară deasupra ($0\bar{1}0$, $\bar{1}00$, $00\bar{1}$).

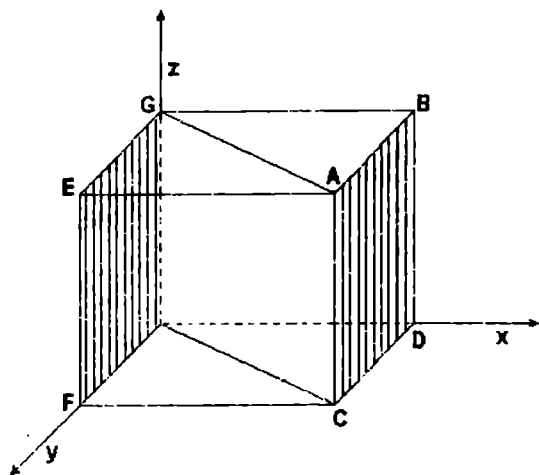


Fig. 5.2a.

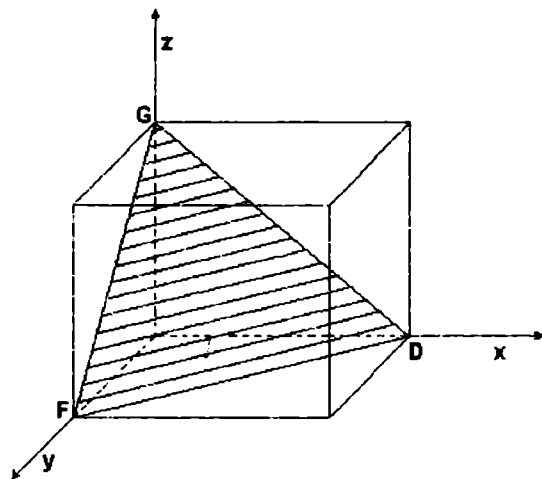


Fig. 5.2b.

5.3.1.1. STABILIREA STRUCTURII CRISTALELOR.

Caracteristica razelor X de a avea o lungime de undă de același ordin de mărime cu distanțele dintre nodurile rețelelor (respectiv dintre planurile nodale), condiție de interferență a razelor, a stat la bază fenomenului de difracție și interferență a acestor raze pe cristale. În acest fel, s-a putut deduce distribuția ionilor, atomilor sau moleculelor într-o rețea, din figurile de interferență obținute cu ajutorul diferitelor procedee de difracție.

Metoda care a fost dezvoltată și perfecționată în principal este metoda Bragg, metoda care analizează interferența ce se realizează când razele X se reflectă pe diferitele plane reticulare, urmarea a diferenței de parcurs.

Diferența de drum dintre două raze (I_1 și I_2) este dată de suma distanțelor $AB + BC$ (fig. 5.3). Din triunghiurile dreptunghice BCD și BAD rezultă că :

$$AB = BD \sin \alpha \text{ și}$$

$$BC = BD \sin \alpha$$

Diferența de drum este, deci :

$$\Delta = AB + BC = 2d \sin \alpha$$

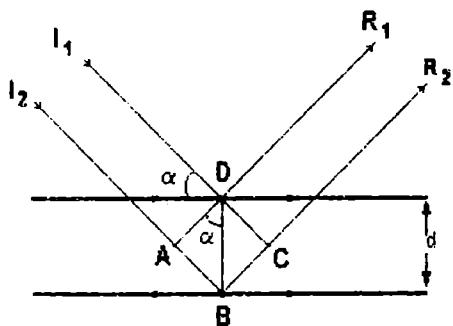


Fig. 5.3.

Maxime de interferență (deci înnegrirea plăcii fotografice) se obțin numai când diferența de drum a celor două raze este un multiplu întreg al lungimii de undă ($\Delta = n\lambda$), deci:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha$$

Modificând unghiul de incidență α se obțin maxime de interferență de diferite ordine ($n = 1, 2, \dots, n$). Cunoscând valoarea lui λ și diferitele valori ale lui α se poate calcula d .

Pentru determinarea parametrilor rețelei se efectuează reflexii pe fețele fundamentale (100), (010) și (001), folosind monocristale.

Ulterior s-a dezvoltat, plecând de la metoda Bragg, metoda cristalului rotitor (în care monocristalul este rotit în jurul unei axe cristalografice) și metoda pulberilor cristaline (aglomerate sub formă de pastile).

Imaginile de interferență se înregistrează pe un film fotografic dispus în jurul monocristalului sau se înregistrează efectul interferenței cu ajutorul unor dispozitive care, în esență, sunt camere de ionizare. În cazul acestor dispozitive (electronice), când razele X reflectate satisfac condiția de interferența Bragg, pătrund în camera de ionizare (proporțional cu intensitatea razelor reflectate) fiind înregistrate de un galvanometru (introdus în circuitul camerei de ionizare).

Cercetarea structurii interne a cristalelor a permis o analiză a elementelor de simetrie a rețelelor și o grupare a lor în funcție de acestea.

5.3.2. CLASIFICAREA REȚELELOR.

Sub aspectul simetriei lor, acestea pot aparține la unul din cele șapte sisteme cristalografice: cubic sau regulat, pătratic sau tetragonal, rombic (sau ortorombic), monoclinic, triclinic, romboedric (sau trigonal) și hexagonal.

Sistemul cristalografic reprezintă totalitatea formelor poliedrice ale căror fețe pot fi raportate, ca poziție în spațiu, la aceleași axe cristalografice, iar totalitatea formelor poliedrice care se definesc prin aceleași elemente de simetrie se numește clasă.

În figurile 5.4. - 5.10 se redau principalele caracteristici ale celulelor elementare corespunzător fiecărui sistem cristalin și unele forme simple corespunzătoare claselor de simetrie respective.

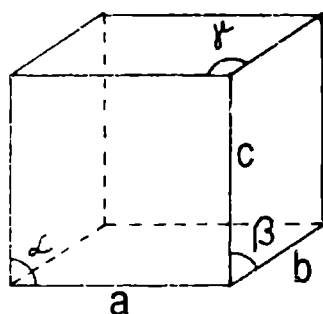


Fig. 5.4. Sistemul cubic.
 $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

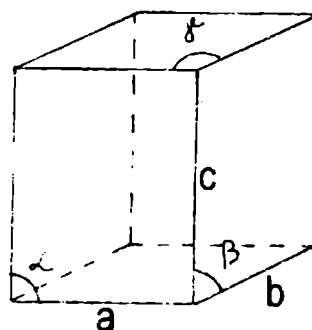


Fig. 5.5. Sistemul pătratic (tetragonal)
 $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

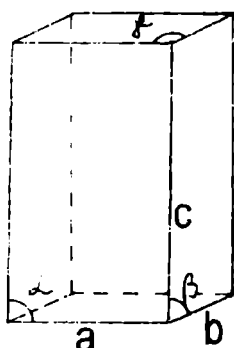


Fig. 5.6. Sistemul rombic (ortorombic).
 $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

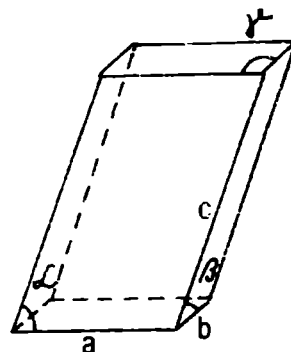


Fig. 5.7. Sistemul monoclinic ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$)

Sistemul cubic are cinci clase de simetrie. Formele cele mai simple sunt: cubul, octaedrul și tetraedrul

Sistemul pătratic are șapte clase de simetrie. Formele simple sunt piramidă pătratică, bipiramida pătratică, prisma tetragonală.

Sistemul rombic are trei clase de simetrie. Formele simple mai importante sunt piramida rombică și bipiramidă rombică.

În sistemul monoclinic nu apar forme simple.

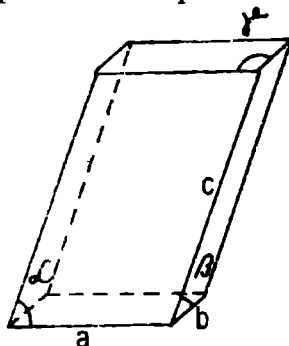


Fig.5.8. Sistemul triclinic ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)

Sistemul triclinic conține două clase de simetrie

Sistemul romboedric conține cinci clase de simetrie cu forme simple ca: piramida trigonală, bipiramida trigonală, prisma trigonală.

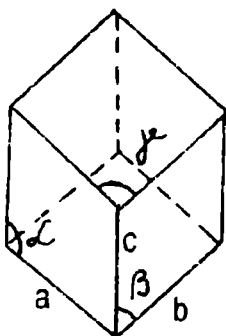


Fig.5.9. Sistemul romboedric sau trigonal
($a = b = c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)

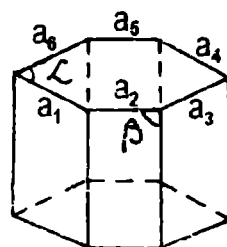


Fig.5.10. Sistemul hexagonal.
($a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a_5 = a_6$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$).

Sistemul hexagonal conține șapte clase de simetrie cu forme simple: piramida hexagonală, bipiramida hexagonală, prisma hexagonală, etc.

O serie de substanțe (în general cu formule chimice asemănătoare) cristalizează în forme cristaline identice, proprietate numită **izomorfism**, în timp ce alte substanțe au proprietatea de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline, caracteristică denumită **polimorfism**. Formele polimorfe pe care le adoptă unele elemente au fost numite **forme alotrope** (Berzelius : "allos" = "alta", "trapos" - schimbare).

Substanțele pot fi : dimorfe, trimorfe, etc. Forme polimorfe se întâlnesc la carbon (diamant, carbon și fullerene), sulfura de zinc (blenda și wurtzita), dioxid de siliciu (cuarț, tridinit și cristobalit), s.a.m.d.

Există două feluri de transformări polimorfe și anume **transformări ireversibile** sau **monotrope** și **transformări reversibile** sau **enantiotrope**.

Ca umare a agitației termice, particulele pot vibra în jurul pozițiilor de echilibru, cu amplitudini care se amplifică cu creșterea temperaturii. La punctul de topire, cristalul trece brusc în stare lichidă. La această temperatură, agitația termică egalează, practic, interacția dintre particule. Natura particulelor și a interacțiilor dintre acestea și, evident, caracteristicile rețelei influențează direct temperaturile de topire ale substanțelor, care temperaturi sunt constante caracteristice acestora.

În funcție de natura forțelor care stau la baza interacției dintre particulele componente, cristalele se clasifică în :

- cristale cu rețele ionice, la care în nodurile rețelelor se află ioni, aflați într-o puternică interacție electrostatică;
- cristale cu rețele atomice, la care în nodurile rețelelor se află atomi, care se leagă covalent între ei;
- cristale cu rețele moleculare, la care în nodurile rețelelor se află molecule (sau atomi, în cazul gazelor rare aduse în stare solidă) între care se exercită forțe slabe de natură van der Waals sau, în unele cazuri particulare, și legături de hidrogen;
- rețele metalice.

Clasificarea făcută nu este rigidă pentru că există un număr semnificativ de cristale cu caracter intermediar. Existența acestora este legată de faptul că scăderea gradului de ionicitate al legăturilor determină trecerea de la rețele ionice, prin rețele stratificate (cu legături covalent-ionice și forțe van der Waals) la rețele moleculare.

5.3.2.1. REȚELE IONICE

Distribuția ionilor în nodurile rețelelor ionice și, deci, adoptarea unei anumite structuri este determinată de doi factori și anume : dimensiunea ionilor și polarizabilitatea acestora.

În cazul unor dimensiuni apropiate, între cationi și anioni, se adoptă rețele cu aranjamente compacte, cu numere de coordinare mari. La dimensiuni mai mici ale cationilor (față de anioni) aceștia nu mai pot grupa decât un număr mai restrâns de anioni (deoarece aceștia ajung să se respingă între ei la apropierea de cationi). Numărul de coordinație și simetria rețelei scad, în acest caz, odată cu scăderea raportului dintre raza cationului (r_c) și cea a anionului (r_a), astfel :

r_c/r_a	1	0,73	0,40	0,22
nr. coordinare (N.C.)	8	6	4	
Simetrie rețea	cubică	octaedrică	tetraedrică	

Sub o anumită valoare a acestui raport începe să se manifeste acțiunea polarizantă a cationului asupra anionului și, ca urmare, gradul de ionicitate al legăturilor din rețea scade aparând un parțial caracter covalent al acestora, cu consecințe asupra particularităților rețelei.

Pauling (care a introdus noțiunea de valență metalică) adoptă pentru rețelele ionice conceptul de valență electrostatică (v_e) pe care o definește ca raportul dintre valența cationului (v_c) și numărul anionilor care îl coordonează.

Pe baza valenței electrostatice și a valenței anionului (v_a) cristalele ionice au fost împărțite în :

- **cristale izodesmice** pentru care $v_e < v_a/2$. Aceste cristale prezintă structuri ce sunt determinate de raportul dintre raza cationului și cea a anionului (r_c/r_a)
- **rețele mezodesmice**, pentru care $v_e = v_a/2$

- **cristale anizodesmice**, pentru care $v_e > v_a/2$. Aceste cristale conțin anioni poliatomici (formați uzual din atomii a două elemente între care se stabilesc legături predominant covalente). Astfel de anioni, ca CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. influențează proprietățile rețelelor prin structura lor spațială.

REȚELE IONICE IZODESMICE

Sub aspect stoichiometric, deci al raportului dintre cation și anion în rețea, rețelele izodesmice aparțin la tipurile : AB , AB_2 , A_2B_3 (unde A este cation, iar B este anion) și la tipurile ABO_3 și AB_2O_4 (unde A și B sunt cationi, iar O este oxigen) care sunt rețele de referință pentru o gamă largă de compuși ionici.

a) Rețele de tip AB.

În cadrul acestui tip de rețea distingem două rețele de referință, rețeaua clorurii de sodiu și rețeaua iodurii de cesiu.

- **rețeaua clorurii de sodiu**. Este o rețea cubică centrată având și fețe centrate (fig. 4.1). Ionii de clor ocupă vârfurile cubului și centrele fețelor, iar ionii de sodiu centrul acestuia și mijlocul muchiilor (sau invers). Este o rețea de tip AB. Astfel, 8 ioni de clor din vârfurile cubului aparțin fiecare la 8 cuburi, revenind pe celulă $8/8 = 1$ ion. La aceasta se adaugă ionii de clor de pe mijlocul celor 6 fețe. Cum fiecare față aparține la două cuburi, înseamnă că, pe celulă revin $6/2 = 3$ ioni. În total, revin pe celula 4 ioni de clor. Analog, stabilim pentru ionii de sodiu. Cei 12 ioni de sodiu de pe mijlocul laturilor aparțin fiecare la 4 cuburi, deci pe celula elementară revin $12/4 = 3$ ioni de sodiu care, cu ionul de sodiu din centrul cubului ridică numărul acestora la 4 ioni. Raportul dintre ionii de sodiu (A) și cei de clor (B) este de $4A : 4B$, deci rețea de tip AB.

Numărul de coordinație este 6, fiecare ion de clor având într-o primă vecinătate 6 ioni de sodiu și invers, urmare a unui raport r_c/r_a cuprins între 0,73 și 0,40.

În rețeaua clorurii de sodiu cristalizează halogenurile MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs), MCl (M = Li, Na, K, Rb), MI (M = Li, Na, K, Rb), oxizii MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Fe, Co, Ni), sulfurile MS (M = Mg, Ca, Sr, Ba), telururile MTe (M = Ca, Sr, Ba), PbS, etc.

Această structură o prezintă și o serie de minerale ca : halitul (NaCl), silvina (KCl), kerargiritul (AgCl), periclazul (MgO), galena (PbS), etc.

- **Rețeaua iodurii de cesiu**. Este o rețea cubică centrată intern (fig. 5.11). Ionii de cesiu ocupă vârfurile unui cub, iar cei de iod centrul cubului și invers. Numărul de coordinație este 8, fiecare ion de cesiu înconjurându-se cu 8 ioni de clor și invers, urmare a unui raport dintre raza cationului și cea a anionului cuprins între 1 și 0,73.

Rețeaua este de tip AB, având pe celula elementară 8 ioni de cesiu, care aparțin la 8 cuburi, deci $8/8 = 1$ ion de cesiu și 1 ion de iod în mijlocul cubului, deci rețea tip AB.

În acest tip de rețea cristalizează CsBr, CsI, CsCl (stabilă până la 460°C , după care trece în rețeaua NaCl), NH_4Cl peste 184°C , NH_4Br peste 137°C și NH_4I .

Nu se cunosc minerale care să aibă această structură.

- **Structuri adamantine de tip AB**. Aparțin rețelelor în care cationul are o acțiune puternic polarizantă, iar anionul este ușor deformabil. Urmare a acestui efect de polarizare, individualitatea ionilor se estompează legătura devenind predominant covalentă. Acest caz se realizează când raportul între raza cationului și cea a anionului are valori cuprinse între 0,4 și 0,22. Urmare a efectului de polarizare al ionilor, numărul de coordinație scade. Astfel de structuri întâlnim în cazul unor minerale ca : blenda (ZnS), wurtzita (ZnS), în cazul iodurii de argint, etc.

b) rețele de tip AB_2

- **Rețeaua fluorinei (CaF_2).** În această rețea ionii de calciu conturează un cub cu fețe centrate. Opt ioni de fluor formează un cub mic în interiorul cubului mare (fig. 5.12).

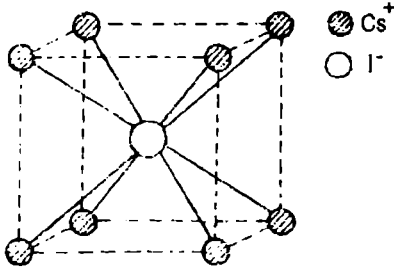


Fig. 5.11.

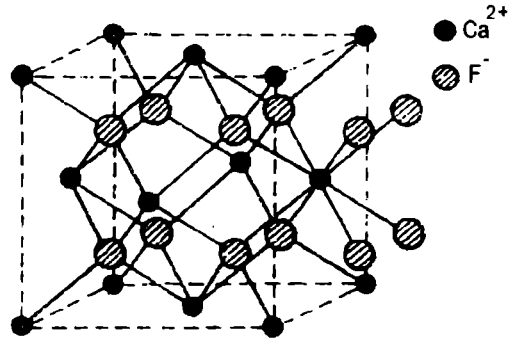


Fig. 5.12

Numărul de coordinație al ionului de calciu este 8 (4 ioni de fluor într-o celulă și 4 în celula alăturată), iar numărul de coordinație al ionului de fluor este 4. Pe celula revin 8 ioni de calciu din vârfuri, care aparțin la opt cuburi, deci $8/8 = 1$ ion calciu, la care se adaugă cei 6 ioni de calciu de pe mijlocul fețelor care aparțin la câte 2 cuburi, deci $6/2 = 3$ ioni de calciu. Deci, pe celula elementară, revin 4 ioni de calciu ($1+3$), în mijlocul cărora se află 8 ioni de fluor. Raportul 4:8, între ionii de calciu și cei de fluor ne indică o rețea de tip AB_2 .

În acest tip de rețea cristalizează fluorurile MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Cd, Eu$), oxizii MO_2 ($M = Th, Ce, Pr, U, Hf, Np, Pu, Am$).

- **Rețeaua antifluorinei**, geometric identică cu cea a fluorinei, dar având inversată poziția cationilor cu cea a anionilor. În acest tip de rețea cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile de litiu, sodiu, potasiu și rubidiu;

- **Rețeaua rutilului (TiO_2).** Aparține sistemului pătratic sau tetragonal. Fiecare ion de titan este înconjurat de 6 ioni de oxigen și fiecare ion de oxigen este înconjurat de 3 ioni de titan (fig. 5.13). La celula elementară revin 8 ioni de titan din vârfuri, care aparțin la 8 poliedre, deci $8/8 = 1$ ion pe celulă, la care se mai adaugă ionul de titan din centrul cubului, deci, în total, 2 ioni de titan. În cazul oxigenului, avem 2 ioni în centrul celulei, la care se adaugă ceilalți 4 ioni de pe cele două fețe, fiecare aparținând la două celule elementare, deci $4/2 = 2$ ioni de oxigen. În total, deci, 4 ioni de oxigen. Raportul este de 2/4, deci rețeaua este de tip AB_2 .

În acest tip de rețea cristalizează fluorurile MF_2 ($M = Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn$) și oxizii MO ($M = Sn, Ge, Pb, V, Nb, Te, Mn, Ru, Os, Ir$), cât și minerale ca rutilul (TiO_2), casiteritul (SnO_2), piroluzita (MnO_2).

c) Rețea de tip A_2B_3

- **Rețeaua corindonului (Al_2O_3).** În această structură, ionii de oxigen formează o structură hexagonală compactă. Cationii, care ocupă $2/3$ din golurile dintre ionii de oxigen, sunt înconjurați octaedric de oxigen. În această rețea cristalizează mineralele: corindon (Al_2O_3), hematit (Fe_2O_3), etc.

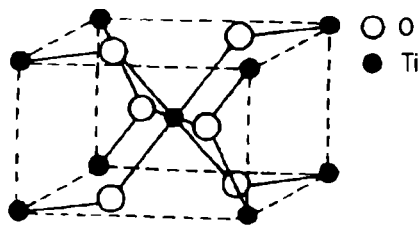


Fig. 5.13.

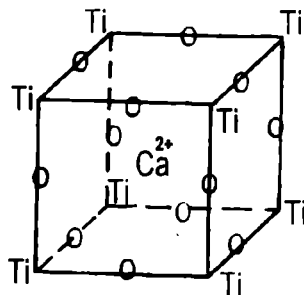


Fig. 5.14.

d). Rețea de tip ABO_3

- **Rețeaua perowskitului** (metatitanatului de calciu - $CaTiO_3$). Aparține sistemului cubic (fig. 5.14). În centrul cubului se află ionul de calciu, ionii de titan în vârfurile cubului, iar cei de oxigen pe mijlocul laturilor. Pe celula elementară revenind 1 ion de calciu (A), $8/8 = 1$ ion de titan (B) și $12/4 = 3$ ioni de oxigen, rețeaua este deci de tip ABO_3 . În această rețea cristalizează și o serie de alți compuși cu formulă asemănătoare. Astfel, în rețeaua de tip perowskit cristalizează $KMgF_3$, ionii de potasiu ocupând centrul cubului, cei de magneziu vârfurile, iar ionii de fluor mijlocul muchiilor.

e). Rețea de tip AB_2O_4 .

- Rețeaua spinelilor.

Spinelii formează o serie izomorfă aparținând sistemului cubic. Ionii de O^{2-} prezintă o așezare cubică compactă, coordinând tetraedric în jurul ionilor divalenți (A) și octaedric în jurul ionilor trivalenți (B). Celula elementară conține 32 ioni de O^{2-} , 8 cationi divalenți (A) și 16 cationi trivalenți (B).

Spinelul cu formula generală $MgAl_2O_4$ este un compus ionic tridimensional, format din ioni de Mg^{2+} , Al^{3+} și O^{2-} . $MgAl_2O_4$ aparține unei clase mai generale AB_2O_4 unde A poate fi Mg, Ni, Cd, Zn, iar B - Al, Cr, Fe.

Alături de acești compuși de tip AB_2O_4 , numiți spineli normali, există și o clasă de spineli inverși, cu formula $B(AB)O_4$, care indică faptul că 8 din cei 16 cationi divalenți ocupă 8 goluri octaedrice alături de alți 8 cationi trivalenți. Un astfel de exemplu îl avem în cazul magnetitului $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, care manifestă o semnificativă conductibilitate datorată schimbului continuu de electroni între ionii de Fe^{2+} și Fe^{3+} .

REȚELE IONICE ANIZODESMICE

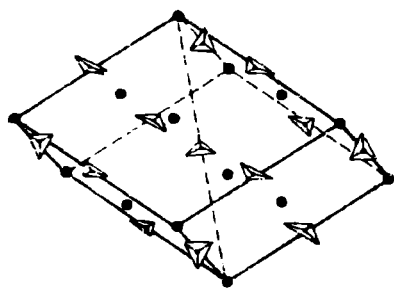
Aceste rețele conțin anioni compuși din mai multe elemente între care se stabilesc legături predominant covalente. În aceste rețele anionii compuși interacționează electrostatic ca un anion simplu, dar influențează proprietățile cristalului prin geometria distribuției atomilor în structura sa internă.

Un astfel de exemplu îl avem în cazul carbonatului de calciu (calcitul) sau în cel rombic (aragonitul). Structura calcitului apare la compuși pentru care raza cationului este mai mică de 110 pm, cum sunt mineralele: calcit - $CaCO_3$, magnezit - $MgCO_3$, dolomit - $CaMg(CO_3)_2$, smithsonit - $ZnCO_3$, siderit - $FeCO_3$, rodocrozit - $MnCO_3$, etc.

Structura aragonitului apare la carbonați care au raza cationilor mai mare de 110 pm, dar mai mică de 140pm, cum sunt : aragonitul - CaCO_3 , stronțianitul - SrCO_3 , witheritul - BaCO_3 , ceruzitul - PbCO_3 , etc.

Rețeaua calcitului, în care cristalizează LiNO_3 , NaNO_3 , MCO_3 (unde $M = \text{Mg, Zn, Cd, Ca, Fe}$) sau MBO_3 (unde $M = \text{Sc, In, Y}$), provine, practic, din cea a clorurii de sodiu, prin turtirea după o diagonală a cubului, acesta transformându-se astfel într-un romboedru. În această rețea, poziția ionilor de sodiu este ocupată de ioni de calciu, iar cea a ionilor de clor de ioni de carbonat (CO_3^{2-}). Ionii de carbonat cu structură plană și unghiuri de 120° între cei trei atomi de oxigen legați de atomul de carbon sunt orientați de așa natură încât să prezinte o împachetare maximă (fig. 5.15).

Cristale ionice mezodesmice



● Ioni calciu

△ Ioni carbonat

Fig. 5.15. Structura calcitului

Cristalele mezodesmice se formează numai atunci când un cation este înconjurat de un număr de anioni corespunzător valenței sale, respectiv când numărul de coordinați este egal cu valența cationului. În acest caz, anionii poliatomici au simetrie trigonală, ca în cazul grupărilor BO_3^{2-} sau tetraedrică, ca în cazul grupărilor SiO_4 (silicat) și GeO_4 (germanat), cu ioni O^{2-} în vârfurile grupărilor. Aceste cristale prezintă o structură mai diversificată, deoarece condensările între anionii respectivi pot da naștere la structuri foarte variate ale acestor anioni: inele, cicluri, lanțuri.

5.3.2.2. REȚELE ATOMICE

În acest tip de rețele, nodurile sunt ocupate de atomi, legați între ei covalent. Este vorba de un agregat tridimensional în care noțiunea de moleculă nu are sens. Legăturile covalente dirijate în spațiu dau acestor rețele un caracter direcțional. Astfel, în cazul diamantului (una din cele trei stări alotropice ale carbonului : diamant, grafit și fulerene - descoperite după 1985), siliciului și germaniului, rețelele sunt astfel formate încât fiecare atom se leagă într-o înconjurare tetraedrică de alți patru atomi, prin legături covalente (în care fiecare atom este hibridizat sp^3).

Diamantul cristalizează în sistemul cubic. Rețeaua respectivă constă dintr-un cub cu fete centrate, la care se mai adaugă, alternativ, 4 atomi în centrul a patru din cele opt cuburi mici, în care se împarte cubul mare (fig. 5.16).

O rețea de referință a structurilor adamantine o reprezintă rețeaua blendei (fig. 5.17). Formal, rețeaua blendei constă dintr-o rețea de tip diamant în care jumătate din atomii de carbon sunt înlocuiți cu atomi de zinc, iar cealaltă jumătate cu atomi de sulf, fiecare atom de zinc fiind înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers. În rețeaua blendei cristalizează BeS , BeSe , NiTe , ZnO , ZnSe , CdS , GdTe , HgS , HgSe , HgTe , etc.

O altă rețea de referință în care poate cristaliza sulfura de zinc este o rețea aparținând sistemului hexagonal compact, numită wurtzită. Structura wurtzitei se prezintă simplu, dacă luăm în considerare o translație a atomilor în stratul paralel cu planele compacte ale atomilor. Atât în cazul blendei, cât și în cazul wurtzitei numai jumătate din golurile tetraedrice sunt ocupate de sulf. În aceasta rețea cristalizează : ZnO , BeO , ZnS , CdSe , SiC , MnS .

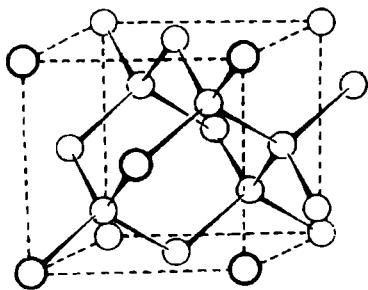
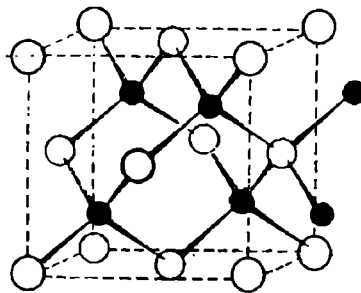


Fig. 5.16.



● Atomi de zinc
○ Atomi de sulf
Fig. 5.17.

Rețele atomice se întâlnesc și în cazul carburii de siliciu (SiC), la sulfura de germaniu și la alți compuși binari, pentru care suma electronilor exteriori ai atomilor celor două elemente componente este opt, iar perechile de elemente componente se găsesc în grupele I și VII, II și VI și III și V, ca. de exemplu : AgI, ZnO, ZnS, CdS, HgS, AlP.

Realizarea acestor structuri este datorată acțiunii puternic polarizante a cationilor asupra anionilor, astfel încât electronii anionului devin electroni de legătură covalentă. În urma acestei acțiuni de deformare a anionului de către cation, la formarea rețelei, rețeaua ionică capătă un caracter predominant covalent. Astfel de structuri poartă numele de structuri adamantine.

Dacă cristalele atomice propriu zise (sau tipice) au durități foarte mari (diamantul - cea mai mare duritate) și puncte de topire ridicate (diamantul se topește peste 6000°C), structurile adamantine au duritate nesemnificativă, temperaturi de topire scăzute, unele dintre ele descompunându-se ușor la încălzire. Aceste structuri, spre deosebire de structurile ionice (care în anumite limite au parametri asemănători) prezintă variații foarte mari de la o varietate la alta.

Astfel, cristale tipice ca diamantul, siliciul, germaniul, carbura de siliciu, etc. au puncte de topire ridicate, densități mari, nu conduc curentul electric nici chiar în topituri, nu se dizolvă în nici un solvent, decât cu reacție chimică. În cazul structurilor adamantine, deși legăturile sunt predominant covalente, proprietățile acestor structuri sunt inferioare celor constituite dintr-un singur fel de atomi. Structurile adamantine cu unghiuri de refracție mari sunt colorate.

5.3.2.3. REȚELE MOLECULARE.

Rețelele moleculare prezintă în nodurile rețelei molecule între care se exercită forțe slabe. Acest tip de rețele se întâlnesc la majoritatea combinațiilor organice. Conductibilitatea electrică este extrem de mică atât în topitura, cât și în soluții. Se dizolvă ușor în solvenți nepolari.

Rețele moleculare formează și unele combinații anorganice, cum ar fi : H₂O, NH₃, HCN, CO₂ și, evident, gazele rare.

5.3.2.4. REȚELE CU STRUCTURI INTERMEDIARE

a). Rețele ionice stratificate

În rețelele ionice care prezintă anioni cu o deformabilitate avansată, sub acțiunea cationilor cu acțiune puternic deformatoare are loc o stratificare a acestora, sub formă de entități structurale constituite dintr-un plan de cationi situat între două planuri de anioni.

În straturile anion-cation-anion, legăturile ionice capătă un pronunțat caracter covalent, iar între aceste straturi apar legături slabe de tip van der Waals.

Astfel de structuri apar la compuși ca de exemplu : CdI_2 , CoI_2 , PbI_2 , aparținând grupei rețelelor izodesmice, cât și în cazul unor compuși ca silicații stratificați care aparțin rețelelor mezodesmice.

b). Rețele atomice stratificate

O astfel de rețea se întâlnește în cazul grafitului, unde atomii de carbon hibridizați sp^2 se leagă între ei prin legături covalente σ în planuri formate din cicluri de șase atomi de carbon. În planurile formate de ciclurile hexagonale în care se distribuie atomi de carbon, electronii p de la atomii de carbon se delocalizează uniform de-a lungul legăturilor σ C-C. Între planuri apar legături slabe de tip van der Waals (fig. 5.18).

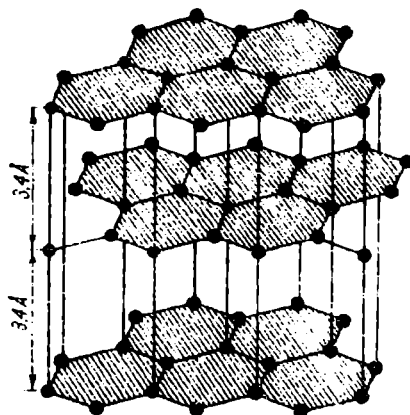


Fig. 5.18.

c). Rețele covalent-metalice

Există o serie de oxizi și sulfuri cum ar fi Cu_2O , Ag_2O , PbS (galena), FeS_2 (pirita), MoS_2 (molibdenită) ale căror rețele având în vedere caracteristicile lor se plasează între rețelele covalente și cele metalice. Compușii care cristalizează în aceste rețele prezintă luciu metalic și conductibilitate electrică.

5.3.3. CRISTALE REALE

În natură numai în mod accidental rețelele cristaline au structuri perfecte. La majoritatea cristalelor existente în natură sau obținute prin sinteză se constată abateri de la periodicitatea perfectă a distribuției particulelor admisă în cazul cristalelor ideale.

Defectele cristalografice de ordin structural sau reticulare, de altfel cele mai importante, sunt de două tipuri :

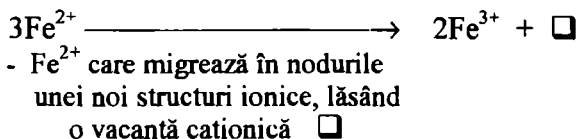
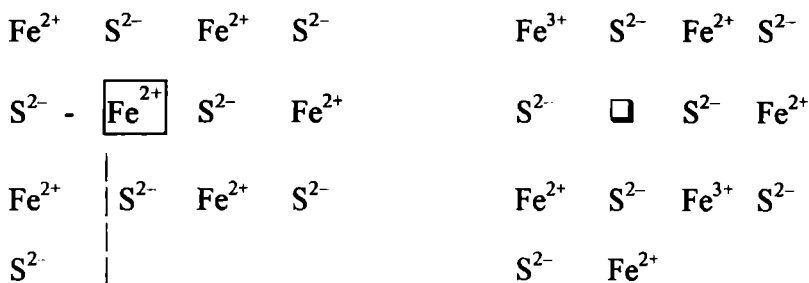
- defecte geometrice
- defecte chimice

Defectele geometrice sunt datorate unor poziții neocupate de constituenții rețelei, urmare a unei împachetări defectuoase sau a dislocării acestora în timpul împachetării (defect de tip Schottky), cât și intrării unor ioni constituenți ai rețelei între constituenții din noduri (defect de tip Frenkel) deformând în general rețeaua.

Defectele chimice sunt datorate ocupării cu atomi străini a rețelelor de bază. Aceștia pot ocupa nodurile rețelei sau pozițiile dintre nodurile rețelelor, cu deformare mai mare sau mai mică a rețelei.

Pe baza acestor prime considerente s-a putut explica nestoichiometria unui număr mare de compuși binari în stare solidă, în special oxizi, sulfuri, seleniuri sau halogenuri, la formarea cărora legea lui Proust nu mai rămâne riguroasă.

Un astfel de exemplu îl avem în cazul sulfurii de Fe(II). Analiza pirotinei (FeS natural) și a sulfurii de Fe(II) a condus la concluzia că structura acestora se caracterizează printr-o compoziție nestoichiometrică, variabilă de la $Fe_{0,99}S$ la $Fe_{0,88}S$ și niciodată FeS . Acest fapt a fost explicat ca o urmare a apariției în rețea a unor defecte de tip Schottky.



Din schema de mai sus se vede că fixarea unui ion S^{2-} în nodurile unei noi structuri ionice, determină migrarea în nodurile noii structuri, în formare, a unui nou ion de Fe^{2+} , formându-se o vacanță cationică (defect de tip Schottky). Neutralitatea rețelei se menține prin faptul că, pentru fiecare gol format, 2 ioni de Fe^{2+} vecini se oxidează la Fe^{3+} , reducerea S la S^{2-} putându-se realiza pe baza acestui proces de oxidare.

În cazul oxidului de Fe(II), determinările de structură au arătat că și în acest caz din rețea lipsesc ioni de Fe^{2+} , deci rețeaua prezintă defecte de tip Schottky. Formarea lor este interpretată prin migrarea ionului de Fe^{2+} în nodurile unei noi structuri, la fixarea oxigenului. Pentru fiecare gol apărut în rețea doi cationi de Fe^{2+} vecini trec în starea de oxidare +3.

În urma formării vacanțelor cationice, compușii devin semiconductori de tip p.

În cazul altor compuși, rețelele sunt excedentare în metal, urmare a formării unor "vacante anionice".

Defectele de tip Frenkel au fost stabilite și ele în cazul unui număr mare de compuși. Astfel, de exemplu, la halogenurile de argint, care cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu, ionii de argint părăsesc poziția din rețea și se intercalează interstițial.

5.4. CRISTALE LICHIDE

Există o serie de substanțe de natură organică la care tranziția de fază solid-lichid nu este directă. Între faza solidă și cea lichidă apar faze intermediare stabile, faze fluide condensate (faze mezomorfe) care sunt anizotrope ca și cristalele solide, dar care au proprietatea de fluiditate, caracteristică lichidelor.

Structural, majoritatea cristalelor lichide au un aranjament practic paralel al moleculelor de formă alungită sau de asociații moleculare alungite. Prezintă dipoli electrici permanenți și grupări ce se polarizează ușor.

Proprietățile fizice ale cristalelor lichide (birefringentă, activitatea optică, conductivitatea termică, etc.) sunt sensibile la forțele exterioare.

Efectele optice provin din modificarea structurii acestora sub influențele exterioare ale câmpurilor electrice, magnetice, electromagnetice (energii termice), acustice, asupra suportului cristalului lichid.

Ordonarea și reordonarea acestor molecule de către un câmp electric și magnetic și de interacția cu pereții, stă la baza obținerii de dispozitive electro-optice. Câmpul poate exercita influență de orientare asupra moleculelor cristalelor lichide, datorită anizotropiei dielectrice și magnetice. O altă cauză a reorientării moleculelor este prezența unei interacțiuni electrodinamice, datorată, de asemenea, anizotropiei. Orice reorientare schimbă proprietățile optice datorită anizotropiei cristalului lichid.

Capitolul 6

SISTEME DISPERSE

Sistemul format prin distribuirea particulelor unei substanțe într-o altă substanță se numește sistem dispers.

După gradul de dispersie se deosebesc :

- sisteme disperse grosiere, în care particulele dispersate au mărimi cuprinse între 10^{-3} și 10^{-6} m;
- sisteme disperse coloidale, în care particulele dispersate au mărimi cuprinse între 10^{-6} și 10^{-9} m;
- sisteme disperse omogene, în care particulele dispersate sunt ioni sau molecule, deci particule cu dimensiuni de circa 10^{-9} - 10^{-10} m, numite curent "soluții".

6.1. DISPERSII GROSIERE

Aceste sisteme eterogene sunt instabile datorită tendinței de a se separa gravitațional. Componentele sunt ușor vizibile în acest caz. În funcție de starea de agregare a mediului și a fazei dispersate avem :

- suspensiile - sisteme în care mediul de dispersie este lichid, iar substanța dispersată este solidă;
- emulsiile - sisteme în care atât mediul de dispersie cât și substanța dispersată sunt lichide nemiscibile sau parțial miscibile;
- aerosolii - sisteme în care mediul de dispersie este gazos, iar substanța dispersată este un lichid.

6.2. DISPERSII COLOIDALE

Coloizii, sisteme disperse cu dimensiuni intermediare ale fazei dispersate între suspensii și soluții, prezintă o serie de proprietăți specifice, pe baza cărora aceste sisteme se individualizează mai riguros decât pe baza dimensiunilor particulelor, criteriu care nu poate stabili o delimitare riguroasă.

Sistemele coloidale, pentru care mediul de dispersie este lichid, iar faza dispersată solidă, sunt, în funcție de interacția dintre faze, de două tipuri :

- **Coloizi liofobi** ("hidrofobi" - atunci când mediul dispergent este apă).

În cazul acestor coloizi interacția dintre faza dispersată și mediul de dispersie se manifestă foarte slab. Se obțin prin mijloace de dispersie mecanică, ultrasonică sau electrică, cât și pe cale chimică prin precipitare (aur coloidal, sulfură de arsen coloidală, etc.).

- **Coloizii liofili** ("hidrofili" - când mediul dispergent este apă).

În acest caz se stabilesc interacții între mediul dispergent și faza dispersată.

După natura particulelor coloidale, coloizii liofili sunt: coloizi macromoleculari și coloizi micelari sau de asociație.

Coloizii macromoleculari pot fi neutri și electroliți coloidali.

Electroliții macromoleculari sunt substanțe macromoleculare care, prin dizolvare într-un solvent adecvat, disociază în macroioni și ioni cu sarcini de semn contrar.

Coloizii de asociație se formează în urma asocierii, prin forțe van der Waals sau legături de hidrogen, a moleculelor mai mici. Asociațiile moleculare insolubile în mediul de dispersie, formează **miceli**. Astfel de asociații întâlnim în cazul săpunurilor, oxizilor hidratați ai metalelor, etc.

Menținerea unui sistem în stare coloidală este, în principal, determinată de proprietatea particulelor dispersate de a prezenta sarcină electrică.

Sarcina electrică a particulelor coloidale apare în urma adsorbției ionilor din soluția de electrolit, electrizării prin contact sau încărcării electrice în urma disocierii fazei disperse.

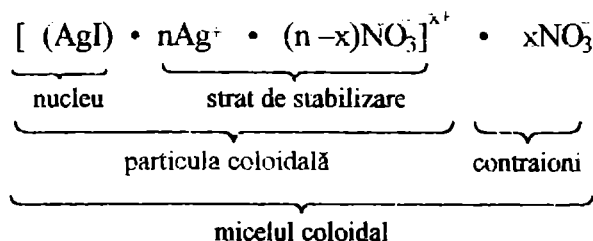
6.2.1. STRUCTURA MICELARĂ A SISTEMELOR COLOIDALE

Particula coloidală este alcătuită în principal din două părți: o parte interioară (neutră) numită "nucleu" și o parte exterioară, ionogenă, formată din două straturi de ioni (stratul fix, de adsorbție sau stabilizator și stratul mobil sau difuz de contraioni). Stratul de stabilizare este format din ioni adsorbiți la suprafața nucleului.

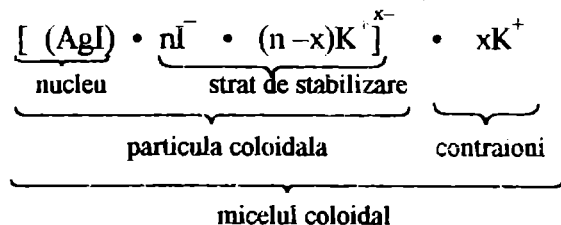
Nucleul (cu o dimensiune specifică particulelor coloidale) împreună cu stratul de stabilizare formează particula coloidală, care poate fi încărcată pozitiv sau negativ. Sarcina electrică a particulelor coloidale depinde de natura lor chimică și de adsorbția preferențială a unui anumit ion. Ionii adsorbiți de particule determină stabilizarea sistemului coloidal (de unde și denumirea de "strat de stabilizare").

Stratul de contraioni (mai slab legat de nucleu decât stratul de stabilizare) împreună cu particula coloidală formează micelul coloidal. În funcție de condițiile de preparare, pentru aceeași fază dispersă și același mediu de dispersie se pot obține coloizi pozitivi sau negativi, prin adsorbția unora sau altora din ionii comuni ce rămân în soluție.

Astfel, la precipitarea iodurii de argint prin tratarea unei soluții de azotat de argint (AgNO_3 , aflat în exces) cu soluție de iodură de potasiu (adaugată în picătură) se obține următorul micel coloidal :



La precipitarea inversă a AgI, prin adăugarea (în picătură) a unei soluții de AgNO_3 peste o soluție de iodură de potasiu (aflată în exces) se obține micelul coloidal :



Purificarea sistemelor coloidale

Sistemele coloidale se purifică de substanțele reținute din mediul în care au fost preparate prin : dializă, electrodializă și ultrafiltrare.

Dializa are la bază trecerea electrolitilor (moleculelor și ionilor de dimensiuni mici) prin membrane semipermeabile (filtre cu pori de anumite dimensiuni, ce nu permit trecerea particulelor coloidale).

Electrodializa (electroliză + dializă) are la bază un proces de dializă prin membrane semipermeabile realizat în câmpul electric creat de un catod și un anod.

Purificarea prin **ultrafiltrare** necesită folosirea unor ultrafiltre cu porozitate foarte fină, astfel încât se pot separa numai particulele coloidale. Pe această cale se pot separa coloizii între ei.

6.2.2. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE SISTEMELOR COLOIDALE

Coloizii prezintă o serie de proprietăți generale, care îi deosebesc de soluțiile moleculare, proprietăți ce sunt influențate în parte de gradul de dispersie.

Proprietăți optice

Aceste proprietăți sunt datorate diferenței dintre indicii de refracție al fazei dispersate și al mediului dispersent.

Astfel, privind perpendicular trecerea unui fascicul luminos printr-o soluție coloidală limpede se observa formarea unui con cu particule luminoase (efect Faraday-Tyndall).

O altă proprietate optică caracteristică este culoarea solilor. Un sol liofob poate fi colorat diferit în funcție de mărimea și forma particulelor coloidale, a absorbției specifice și a difuziunii luminii. Ca exemplu, un sol de aur cu grad mic de dispersie este colorat în albastru datorită absorbției radiației roșii din spectru, iar la un grad mare de dispersie, este colorat în roșu, din cauza absorbției în domeniul verde al spectrului.

Proprietăți electrice. Electroforeza.

Ca urmare a sarcinilor electrice pe care le prezintă particulele coloidale în câmpul electric creat de doi electrozi, coloizii purtători de sarcină (pozitivă sau negativă) migrează spre unul din electrozi. Fenomenul se numește electroforeză. În cazul unui gel (sistem coloidal cu structură afânată care reține în ochiurile rețelei cantități mari de lichid) în câmpul creat de cei doi electrozi are loc procesul numit *electroosmoză*. Acest proces constă în migrarea fazei lichide din gel spre electrozi, scheletul de rețea cristalină nedeplasându-se.

Coagularea (aglomerarea).

Un sistem coloidal liofob este considerat stabil atât timp cât procesul de formare al agregatelor este neglijabil. Când formarea și creșterea agregatelor este urmată de separarea fazelor, procesul se numește coagulare.

Coagularea este datorată modificărilor care apar în stratul dublu electric care determină diminuarea respingerilor electrostatice dintre particule (în urma neutralizării sarcinilor ionilor adsorbiți).

Procesul de coagulare este, astfel, influențat de concentrația electrolitului (care, până la o anumită concentrație limită frânează procesul de coagulare), sarcina ionilor, temperatura ș.a.m.d.

Peptizarea

Peptizarea, proces invers coagulării, constă în obținerea unui sol liofob din agregatul coagulat (precipitat).

Acest proces se realizează sub acțiunea unor agenți de peptizare care sunt, în general, electroliți ce au rolul de a mări sarcina particulei coloidale și, deci, a respingerii dintre particule.

Salifierea

Salifierea este procesul de coagulare al solilor liofili. Procesul decurge în prezența unor cantități foarte mari de electrolit care modifică interacțiunile dintre particulele coloidale și mediul de dispersie.

Gelifierea

Gelifierea este o etapă intermediară a procesului de coagulare. Se deosebește de salifiere prin faptul că nu conduce la separarea sistemului în cele două faze. În acest caz nu se formează un precipitat, ci tot sistemul trece într-o masă unitară numită "gel". Procesul de gelifiere se realizează prin tratarea cu un electrolit sau prin răcirea unui sol liofil.

La transformarea solilor în geluri se atenuează o serie de proprietăți ale lichidelor (de exemplu curgerea) apărând o serie de particularități specifice fazei solide (duritate, elasticitate, etc.).

6.3. DISPERSII OMOGENE. SOLUȚII LICHIDE

Soluția este un sistem dispers omogen în compoziția căruia intră doi sau mai mulți componenți chimici. Substanța care dizolvă (de altfel predominantă cantitativ) se numește **solvent**. Substanța care se dizolvă se numește **solut** sau **solvat**.

În funcție de natura substanței dispersate avem : soluții de gaze în lichide, soluții de solide în lichide și soluții de lichide în lichide.

Cantitatea substanței dizolvate la care aceasta se află în echilibru cu faza nedizolvată a solutului, este definită ca solubilitate a substanței (la temperatura respectivă), iar soluția se numește *soluție saturată*.

Când în soluție se află o cantitate de solut mai mică decât solubilitatea maximă, soluția este numită *nesaturată* și când este mai mare - *suprasaturată* (sistemul devenind eterogen).

Solubilitatea substanțelor se exprimă prin cantitatea maximă în grame (sau volumul în litri pentru substanțe gazoase) de substanță dizolvată, la o anumită temperatură, în 100 g solvent.

Substanțele, în funcție de solubilitate, se împart în : *ușor solubile* (când se dizolvă mai mult de 10 g de substanță în 100 g solvent), *greu solubile* (când se dizolvă mai puțin de 1 g de substanță în 100 g solvent) și *insolubile* (când se dizolvă mai puțin de 10^{-2} g de substanță în 100 g solvent).

6.3.1. SOLUȚIU DE GAZE ÎN LICHIDE

Solubilitatea gazelor depinde de natura lichidului, a gazului și de valorile temperaturii (scade cu creșterea temperaturii) și presiunii (crește cu creșterea presiunii).

Gazele pot fi îndepărtate din lichide (cu excepția cazului amestecurilor azeotrope ca cele de HCl, HBr, HI), prin ridicarea temperaturii sistemului până la punctul de fierbere.

Amestecurile azeotrope prezintă, pentru o anumită compoziție, puncte de fierbere diferite de ale componentelor pure. În aceste amestecuri, deși au loc interacții mai puternice între componente, nu se individualizează formarea de noi specii chimice, compoziția lor necorespunzând unor proporții stoichiometrice.

6.3.2. SOLUȚII DE LICHIDE ÎN LICHIDE

Mișcibilitatea lichidelor (care poate fi totală sau parțială) este influențată de natura forțelor de coeziune, respectiv de presiunea internă a lichidelor precum și de temperatură (mișcibilitatea crescând cu creșterea temperaturii).

6.3.3. SOLUȚII DE SOLIDE ÎN LICHIDE

Solubilitatea solidelor în lichide este determinată de particularitățile structurale ale solidului, de natura solventului, cât și de felul interacțiilor dintre particulele solidului și ale solventului.

Substanțele ionice (cristalizate în diferite tipuri de rețele ionice) se dizolvă în solvenți polari, urmare a formării legăturilor ion-dipol, ce se realizează între ionii din nodurile rețelei și poli de semn contrar ai moleculelor solventului (fenomen cunoscut sub numele de *solvatare*, iar în cazul particular al apei - *hidratare*). Când suma acestor forțe depășește energia de rețea, ionii hidratați se desprind din rețea trecând în soluție.

Substanțele cristalizate în rețele moleculare se dizolvă în solvenți nepolari, pe baza unor interacții de tip van der Waals între solvent și solut, interacții care, de altfel, există și între particulele rețelei moleculare.

Substanțele care cristalizează în rețele atomice nu se dizolvă în nici un solvent, datorită legăturilor puternice (de tip covalent) dintre particulele rețelei.

Desprinderea particulelor din rețeaua cristalină este un proces endoterm ($\Delta H > 0$), în timp ce interacția dintre aceste particule și solvent este un proces exoterm ($\Delta H < 0$). Căldura de dizolvare va fi dată, astfel, de însumarea celor două efecte. Fenomenul poate fi astfel exoterm (de exemplu dizolvarea în apă a K_2CO_3) sau endoterm (de exemplu dizolvarea în apă a NH_4NO_3), în funcție de predominarea unuia dintre efecte.

Trecerea particulelor din rețea în soluție este influențată și de agitația termică. Ca urmare, solubilitatea substanțelor solide crește cu temperatura.

Procesul este, de asemenea, amplificat cu creșterea suprafeței de contact solut-solvent, deci de procesul de amestecare.

6.3.4. DEFINIREA COMPOZIȚIEI SOLUȚIILOR

Compoziția soluțiilor se definește prin indicarea cantității (în moli sau echivalenți gram) dintr-un solut (solvat) care se află dizolvată într-un volum stabilit de soluție (1 litru, 1000 cm^3) sau într-o masă de solvent (1000 g), cât și prin indicarea cantității (în unități de masă - grame) de solut aflată într-o cantitate stabilită (100 unități de masă - grame) de soluție. Se folosesc în acest sens :

- **concentrația în procente de masă** ($c\%$) ne indică masa de substanță dizolvată (m_d) la 100 g soluție. Notând masa soluției cu m_s , concentrația procentuală se poate calcula cu relația (6.1.)

$$c\% = (m_d / m_s) \cdot 100 \quad (6.1)$$

Pentru amestecuri de gaze (soluții gaz-gaz) se folosește curent (din considerente practice) concentrația în procente de volum ($c\% \text{ vol}$) a volumului unui gaz din amestec (V_g) în volumul amestecului V_a , respectiv relația (6.2):

$$c\% (\text{vol}) = (V_g / V_a) \cdot 100 \quad (6.2)$$

- **concentrația molară**, m (molaritatea) exprimă numărul de moli de substanță dizolvată la 1 litru (1000 cm^3) soluție. Cum numărul de moli aflat în V_s litri de soluție este

dat de raportul dintre masa de substanță dizolvată (m_d) și masa moleculară M , molaritatea m va fi dată de relația (6.3) :

$$m = m_d / (M \cdot V_s) \quad (6.3)$$

- **concentrația molală** (molalitatea) ne indică numărul de moli de substanță dizolvată la 1000 g solvent;

- **concentrația normală**, n (normalitatea) indică numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată la 1 litru (1000 cm^3) soluție; ea va fi dată de relația (6.4)

$$n = m_d / (E_g \cdot V_s) \quad (6.4)$$

unde: E_g este echivalentul gram al substanței respective, iar V_s , ca și în cazul molarității (m) este volumul soluției în litri.

- **titrul** (T) al unei soluții ne dă cantitatea de substanță dizolvată în 1 cm^3 soluție;

- **fracția molară** a unui component dintr-o soluție este dată de raportul dintre numărul de moli din acest component și numărul total de moli din sistem. Suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor din acel sistem este egală cu unitatea.

6.3.5. SOLUȚII DE NEELECTROLIȚI

6.3.5.1. PRESIUNEA DE VAPORI A SOLUȚIILOR DILUATE

Soluțiile diluate de neelectroliti manifestă proprietăți care depind de numărul moleculelor din sistem, fapt care le apropie de gaze.

Raoult stabilește, în acest sens, că scăderea presiunii de vapori a unei soluții, față de presiunea de vapori a solventului (p_0) la aceeași temperatură este direct proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate (x_2). (6.5).

$$(p_0 - p) / p_0 = x_2 \quad (6.5)$$

Ca o consecință a scăderii presiunii de vapori, o astfel de soluție va fierbe la o temperatură mai ridicată decât solventul pur, dar va solidifica la o temperatură mai mică.

Raoult a stabilit legea conform căreia creșterea molală (K_e - constanta ebullioscopică) a punctului de fierbere și coborârea molală (K_c - constanta crioscopice) a punctului de solidificare pentru un anumit dizolvant sunt constante și independente de natura substanței dizolvate.

Luând în considerare această lege se poate calcula creșterea punctului de fierbere ($\Delta T_f = T - T_0$) și scăderea punctului de solidificare ($\Delta T_s = T_0' - T'$) la dizolvarea a g_2 grame de substanță în g_1 grame de solvent (6.6.) și (6.7) :

$$\Delta T_f = T - T_0 = K_e \cdot 1000 g_2 / (M_2 \cdot g_1) \quad (6.6) \text{ și}$$

$$\Delta T_s = T_0' - T' = K_c \cdot 1000 g_2 / (M_2 \cdot g_1) \quad (6.7)$$

unde : T_0 - temperatura de fierbere a solventului;

T - temperatura de fierbere a soluției;

T_0' - temperatura de solidificare (topire) a solventului;

T' - temperatura de solidificare (topire) a soluției;

K_e - constanta ebullioscopică a solventului;

K_c - constanta crioscopice a solventului;

M_2 - masa moleculară a substanței dizolvate

Relațiile (6.6) și (6.7) servesc la determinarea maselor moleculare ale substanțelor solubile nevolatile, care formează soluții diluate de neelectroliti (metoda ebullioscopică și metoda crioscopice).

6.3.5.2. OSMOZA

Trecerea de la sine, în procesul de amestecare prin difuzie a unui solvent în soluția pe care acesta o formează cu un neelectrolit sau de la o soluție mai diluată la una mai concentrată, când cele două lichide sunt separate între ele printr-o membrana semipermeabilă (care permite trecerea numai a unui singur component) se numește **osmoză**.

Dispozitivul cu care se urmărește acest proces (numit osmometru) este format dintr-un vas cilindric închis la partea inferioară cu o membrană semipermeabilă (2) și terminat la partea superioară cu un tub de sticlă deschis (3) (fig. 6.1).

Introducând celula osmometrică (2), în care se află o soluție de neelectrolit (de exemplu zahar în apă), în vasul (1), în care se află solventul soluției din osmometru (apa) se constată o creștere a nivelului de lichid în tubul (3) al osmometrului de la reperul A la B. Datorită porilor foarte mici ai membranei semipermeabile aceasta a fost străbătută numai de moleculele foarte mici ale solventului (apci). În felul acesta soluția din celulă s-a diluat determinând ridicarea nivelului în tubul (3).

Nivelul de lichid în tubul celulei (3) se stabilizează atunci când presiunea sa hidrostatică h ajunge la o valoare la care să se opună pătrunderii mai departe a solventului.

Această presiune se numește presiune osmotică. Pe baza datelor experimentale ale lui Pfeffer, van't Hoff a formulat ecuația generală a presiunii osmotice (6.8) ecuație care se aplică soluțiilor foarte diluate pentru care nu au loc interacții între materialele dizolvate și solvent :

$$\pi = c R T \quad (6.8)$$

unde : c este concentrația ($c = n/V$, n - numărul de moli dizolvați, iar V - volumul soluției), R - constantă, aproximativ egală cu constanta universală a gazelor.

Extrapolând legea lui Avogadro, la soluții diluate de neelectroliți, se poate conchide că: soluțiile echimoleculare au, la aceeași temperatură, aceeași presiune osmotică sau două soluții care au la aceeași temperatură aceeași presiune osmotică conțin același număr de molecule.

Soluțiile care au aceeași presiune osmotică se numesc **izoosmotice** sau **izotonice**.

Procesul de osmoză stă la baza determinării maselor moleculare, în special ale macromoleculilor.

Procesele de difuzie și osmoză au un rol important în sistemul celular al plantelor și animalelor, pereții celulelor respective comportându-se ca membrane semipermeabile. O soluție cu presiune osmotică mai mare decât a soluției din interiorul celulei (deci o soluție hipertonică) produce o contracție a acesteia. Fenomenul, numit **plasmoliză**, este datorat difuziei apei din celulă. Invers, o soluție cu presiune osmotică mai mică (hipotonică) decât cea din celula umflă (putând chiar să spargă) celula, datorită pătrunderii solventului. Un astfel de fenomen, numit **turgescență**, este folosit, de exemplu, la extragerea zahărului din sfeclă. Pentru a evita astfel de procese, pentru organismul uman se folosește o soluție, numitul ser fiziologic (NaCl sol.0,86 %) care este izotonică cu plasma sanguină.

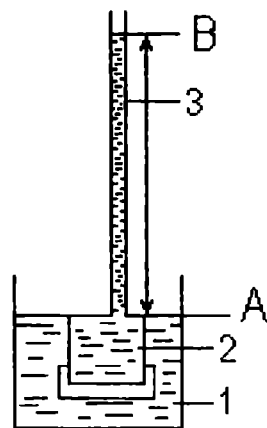


Fig. 6.1

6.3.6. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI. DISOCIEREA ELECTROLITICĂ

Soluțiile diluate care respectă legile lui Raoult și ale presiunii osmotice au fost denumite **soluții ideale**, iar soluțiile care prezintă abateri față de aceste legi, **soluții reale**.

Corelând existența acestor abateri, cu faptul că soluțiile respective (care nu mai respectă legile soluțiilor ideale) conduc bine curentul electric, S. Arrhenius (1887) a elaborat teoria disociației electrolitice.

În esență, această teorie (care explică aceste abateri) consideră că la dizolvare în apă acizii, bazele și sărurile disociază total sau parțial, în ioni cu sarcini contrare, ca urmare a interacției dintre dizolvant și substanța dizolvată.

În funcție de mecanismul formării ionilor în soluție distingem :

- electroliți reali, substanțe cristaline cu rețele ionice, din care ionii existenți în rețea, în urma interacțiunilor ion-dipol cu moleculele polare ale apei (sau ale altui solvent polar) se desprind din edificiul cristalin devenind mobile în soluție:

- electroliți potențiali, substanțe ale căror legături covalent polare permit ionizarea în momentul dizolvării în apă (sau în alt solvent polar).

6.3.6.1. GRADUL DE DISOCIERE (α)

Cantitativ, acest proces de disociere se definește prin gradul de disociere (α), care reprezintă raportul dintre numărul (n) de molecule disociate și numărul total (m) de molecule dizolvate (6.9) :

$$\alpha \% = n/m \cdot 100 \quad (6.9)$$

În funcție de gradul de disociere $\alpha\%$ (determinat experimental prin măsurători de conductibilitate) electroliții se împart în :

- electroliți tari, cu $\alpha\% = 50-100$ (de exemplu HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH, NaCl, NaI, K₂SO₄, etc.);

- electroliți medii, cu $\alpha\% = 5 - 50$ și

- electroliți slabi, cu $\alpha\% = 0,001 - 5$.

6.3.6.2. CONSTANTA DE DISOCIERE. *LEGEA DILUȚIEI A LUI OSTWALD.*

Disocierea unui electrolit slab sau de tărie mijlocie (AB) este un proces de echilibru :



caracterizat de constanta de disociere K (6.10)

$$K = [A^+][B^-] / [AB] \quad (6.10)$$

W. Ostwald (1888) a stabilit o relație între gradul de disociere (α) și constanta de disociere (K). Astfel, notând cu c concentrația substanței AB dizolvată (în mol/l) și, ținând cont de gradul de disociere α , concentrațiile la echilibru devin:

$$[A^+] = [B^-] = \alpha c, \text{ iar } [AB] = c(1 - \alpha)$$

Introducând aceste valori în relația (6.10) se obține (6.11) :

$$K = \alpha^2 c^2 / c(1 - \alpha) = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad (6.11)$$

care reprezintă legea diluției aplicată la electroliți slabi.

6.3.6.3. ACTIVITATEA IONICĂ

La soluțiile diluate, densitatea ionilor fiind mai redusă, influența reciprocă dintre ioni este mică. Starea ideală, în care ionii nu se mai influențează este o stare limită care se atinge la diluție infinită.

În cazul soluțiilor concentrate de electroliti tari, interacția electrostatică dintre ioni este puternică, ceea ce face ca mobilitatea acestora să se reducă și, odată cu aceasta, și manifestarea independentă a acestora.

Datele experimentale arată faptul că, la electrolitii tari, numai o fracțiune din numărul ionilor existenți în soluție contribuie efectiv la caracterul ionic al sistemului. Concentrația acestei fracțiuni se numește activitate a a soluției. Activitatea a a soluției se corelează cu concentrația c a acestuia, prin intermediul factorului de activitate f_a (6.12) :

$$a = f_a c \quad (6.12)$$

Factorul de activitate f_a reflectă abaterile unei soluții de electrolit de la comportarea ideală. Acesta are valori subunitare tinzând către unitate la soluții foarte diluate când a tinde către c .

Valorile factorilor de activitate f_a și, respectiv, a activităților a sunt dependente de sarcina ionilor, concentrația electrolitilor și de natura solvenților (cu cât constanta dielectrică a acestora este mai mare, mobilitatea ionilor este mai mare).

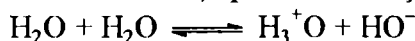
6.3.7. ECHILIBRE IONICE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

Starea care, în condiții date (de temperatură și presiune), corespunde unei anumite compoziții în reactanți și produși de reacție se numește **echilibru chimic**.

Într-un astfel de sistem ajuns la echilibru (la o anumită temperatură) raportul dintre produsul concentrațiilor molare ale produsilor de reacție și produsul concentrațiilor molare ale reactanților este o constantă (legea Guldborg - Waage).

6.3.7.1. ECHILIBRUL PROTOLITIC AL APEI.

Datorită caracterului amfoter, apa suferă reacție de autoionizare :



pentru care avem constanta de ionizare (6.13)

$$K = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{HO}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad (6.13)$$

Apa este un electrolit foarte slab cu gradul de disociere α foarte mic ($\alpha = 2 \cdot 10^{-9}$). Ca urmare concentrația molară a moleculelor de apă nedisociate este practic constantă. În acest sens relația (6.13) devine (6.14) :

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{HO}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.14)$$

Produsul concentrațiilor molare ale ionilor de hidroniu și de hidroxil a fost denumit produs ionic al apei sau constantă de autoprotoliză. Acest produs este o constantă $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (notat curent și prin K_w) pentru o temperatură dată.

Luând în considerare valoarea constantei de ionizare $K(1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l, la } 298^\circ \text{ K})$ și a concentrației molare a apei ($1000/18 = 55,55 \text{ moli}$) se obține pentru produsul ionic al apei valoarea $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} (\text{mol/l})^2$.

În apa pură $[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HO}^-]$, deci ;

$$[\text{H}_3^+\text{O}]^2 = [\text{HO}^-]^2 = 10^{-14} (\text{mol/l})^2$$

de unde : $[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Pentru simplificare, în locul $[H_3^+O]$ se folosește uzual $[H^+]$ care este egală cu $[H_3^+O]$, deși în apă și în soluții apoase nu poate exista H^+ .

Prin adăugarea de acid în apă are loc o creștere a concentrației ionilor de hidroniu, iar la adăugarea unei baze o scădere a concentrației acestora.

Concentrația molară a ionilor de hidroniu și, respectiv, a ionilor de hidroxil devin astfel mărimi ce pot fi folosite ca măsură a caracterului acid sau bazic al unei soluții. Caracterul acid sau bazic se exprimă, astfel, prin puterea (p) negativă :

$$[H^+] = 10^{-p}$$

S.Sørensen a introdus în 1909, în locul acestei exprimări greoaie a concentrației ionilor de hidrogen (respectiv de hidroniu) dintr-o soluție, deci a caracterului acid sau bazic, o scară logaritmică. În acest sens, s-a introdus noțiunea de exponent al concentrației molare pentru ionii de hidrogen sau pH. Între această mărime și concentrația molară a ionilor de hidrogen dintr-o soluție a stabilit relația (6.15) :

$$pH = -\log[H^+] \quad (6.15)$$

Similar, pentru concentrația ionilor de hidroxil s-a introdus exponentul concentrației molare a acestora, respectiv (6.15')

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (6.15')$$

Cum activitățile "a" ale acestor ioni sunt practic egale cu concentrațiile lor doar pentru soluții diluate, pentru soluții concentrate relațiile (6.15) și (6.15') devin :

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \text{și} \quad pOH = -\log a_{OH^-}$$

O soluție apoasă este neutră când concentrațiile ionilor de hidrogen și de hidroxil sunt egale, deci când $[H_3^+O] = [OH^-] = 10^{-7}$, respectiv când $pH = pOH = 7$ ($pH + pOH = 14$)

Pentru diferitele valori ale concentrației ionilor de hidrogen corespunde o anumită valoare a pH-ului care caracterizează caracterul acid sau bazic al sistemului :

$[H^+] =$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-] =$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
pH =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH =	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	← caracter acid				neutr				caracter bazic →						

Indicatori de pH

Indicatorii de pH sunt, în general, substanțe organice cu molecule mari, care au proprietatea de a-și modifica culoarea în funcție de pH-ul soluțiilor, consecință a modificărilor structurale în urma acceptării sau cedării protonului. Domeniul de pH în care are loc modificarea sensibilă a culorii indicatorului este numit *interval de viraj* și acesta este o măsură a sensibilității indicatorului.

Astfel, de exemplu, fenolftaleina în formă lactoidă este incoloră, iar în formă chinoidică este roșie, formă în care trece în mediu bazic (fig. 6.2).

Indicatorii de pH sunt folosiți curent pentru a marca momentul în care procesul de neutralizare s-a finalizat într-un sistem.

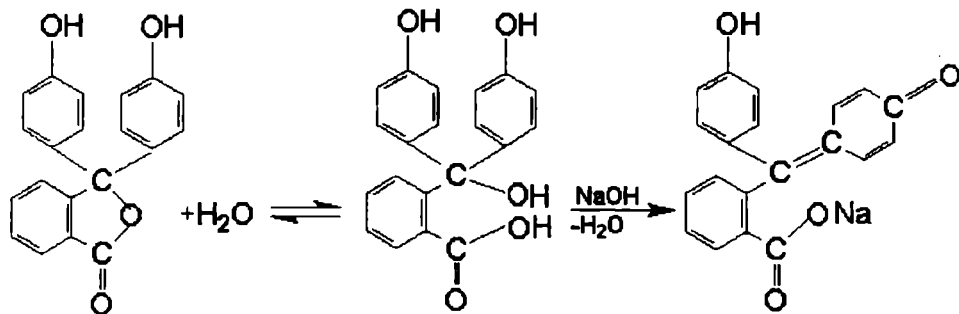
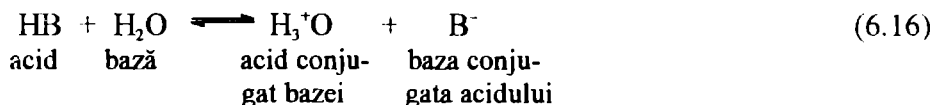


Fig. 6.2

6.3.7.2. ECHILIBRE PROTOLITICE DE ACIZI SI BAZE

Teoria lui Brönsted referitoare la caracterul acid sau bazic al substanțelor explică apariția caracterului acid prin interacția cu un solvent capabil să fixeze protonul (respectiv o substanță cu caracter bazic) și invers. Caracterul acid sau bazic apare numai într-un sistem chimic deoarece stabilirea oricărei interacții, deci scindări și refaceri a unor legături, este rezultatul unei reacții chimice.

Un acid oarecare HB, la introducerea într-un solvent adecvat, de exemplu în apă, ionizează punând în libertate baza sa conjugată B⁻, ca urmare a stabilirii echilibrului (6.16) :



pentru care, aplicând legea acțiunii maselor, obținem constanta de echilibru (6.17)

$$K = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{B}^-] / [\text{HB}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (6.17)$$

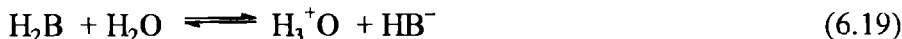
Concentrația molară constantă a apei [H₂O] se include în K, rezultând o nouă constantă K_a (**constantă de aciditate**) :

$$K_a = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{B}^-] / [\text{HB}] \quad (6.18)$$

K_a fiind direct proporțională cu concentrația ionilor de hidroniu și a bazei conjugate acidului [B⁻], este direct proporțională cu tendința acidului de a ceda protonul, deci cu tăria acestuia.

Echilibrul reacției acid-bază (6.16) este cu atât mai deplasat spre dreapta cu cât K_a (6.18) este mai mare, respectiv, acidul mai tare.

Ionizarea acizilor poliprotici se face succesiv, fiecărei trepte de ionizare fiindu-i caracteristică o constantă de ionizare și, respectiv, o constantă de aciditate. Astfel, de exemplu, pentru acidul H₂B, la prima treaptă de ionizare (6.19) :



$$K_{a1} = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{HB}^-] / [\text{H}_2\text{B}] \quad (6.20)$$

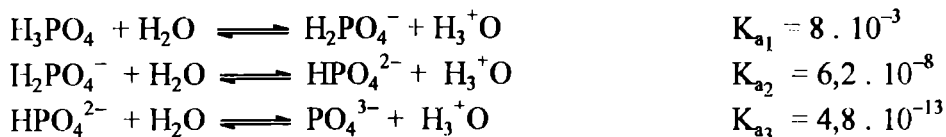
iar la a doua treapta de disociere (6.21) :



$$K_{a2} = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{B}^{2-}] / [\text{HB}^-] \quad (6.22)$$

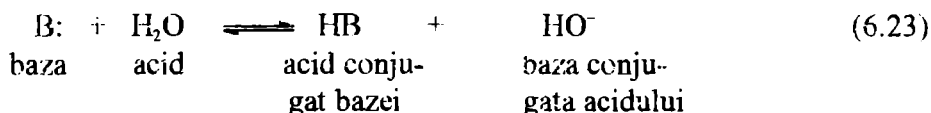
K_{a1} este mai mare decât K_{a2}, respectiv H₂B este un acid mai tare ca HB⁻. Această comportare este legată de faptul ca HB⁻ este un acid anionic care cedează mai greu protonul.

Un astfel de exemplu, în care avem chiar trei trepte de disociere, îl întâlnim în cazul acidului ortofosforic :



Procesul de disociere în trepte explică formarea sărurilor acide.

În mod similar, în cazul ionizării unei baze B într-un solvent, de exemplu în apă, se stabilește echilibrul (6.23) :



Pentru acest echilibru constanta de echilibru K este (6.24) :

$$K = \frac{[\text{HB}] [\text{HO}^-]}{[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.24)$$

Incluzând în valoarea constantei de echilibru K concentrația molară constantă a apei $[\text{H}_2\text{O}]$ rezultă o nouă constantă - constanta de bazicitate, K_b , pentru acest echilibru (6.25) :

$$K_b = \frac{[\text{HB}] [\text{HO}^-]}{[\text{B}]} \quad (6.25)$$

K_b fiind direct proporțional cu concentrația molară a acidului conjugat bazei $[\text{HB}]$ și a bazei conjugate acidului $[\text{HO}^-]$ este direct proporțională cu tendința bazei de a fixa protonul, deci cu tăria bazei.

Echilibrul reacției bază-acid (6.23) este cu atât mai puternic deplasat spre dreapta, cu cât K_b este mai mare, deci baza este mai tare.

Din procesele de echilibru în care intră apa (6.16, 6.19, 6.21, 6.23) se evidențiază caracterul sau amfoter. Apa este un acid foarte slab ce are o bază conjugată (HO^-) tare, care deplasează din acizi bazele conjugate ale acestora (mai slabe). Apa este, însă, și o bază foarte slabă, deci acidul sau conjugat H_3^+O este un acid tare care va reacționa cu bazele punând în libertate acizii lor conjugati.

Acizii tari (de exemplu HCl , H_2SO_4 , etc.) în soluții apoase, sunt practic total disociați. Ionul de hidroniu este, astfel, singura specie cu caracter acid prezentă în soluție apoasă. În consecință, în apă acizii tari nu mai prezintă diferențe semnificative între ei, având, practic, același grad de ionizare. Acest efect de nivelare a acidității de către apă poate fi modificat prin folosirea unor baze mai slabe decât apa (de exemplu alcoolii).

O mărime folosită pentru caracterizarea caracterului acid și bazic, alături de K_a și K_b este *exponentul de aciditate* $\text{p}K_a$, respectiv *exponentul de bazicitate* $\text{p}K_b$; valoarea acestora reprezintă logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate sau de bazicitate (6.26) :

$$\text{p}K_a = -\log K_a \qquad \text{p}K_b = -\log K_b \quad (6.26)$$

Valori mai mici ale $\text{p}K_a$ corespund acizilor tari (cu baze conjugate slabe), iar valori $\text{p}K_a$ mari corespund acizilor slabi (cu baze conjugate tari).

Calcularea concentrației ionilor de hidroniu (hidrogen). pH-ul soluțiilor de acizi și baze.

În cazul soluțiilor de acizi tari concentrația molară a ionilor de hidroniu $[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{H}^+]$ este practic egală cu concentrația normală a acidului.

La acizii slabi valoarea concentrației $[\text{H}_3^+\text{O}]$ și, respectiv, a pH-ului se stabilește ținând seama că acidul, în cea mai mare parte, se găsește în soluție neionizat. În acest sens, se va ține

seama de echilibru de disociere al acestuia. Astfel, considerând un acid oarecare HB, pentru care avem (6.16) :



cu
$$K_a = [\text{H}_3^+\text{O}] [\text{B}^-] / [\text{HB}] \quad (6.28)$$

și, notând cu c concentrația molară inițială a acidului, concentrația molară a acestuia la echilibru este $[\text{HB}] = c - [\text{H}_3^+\text{O}]$. Ținând cont ca $[\text{H}_3^+\text{O}] = [\text{H}^+] = [\text{B}^-]$, relația (6.18) devine (6.27) :

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / \{c - [\text{H}^+]\} \quad (6.27)$$

respectiv (6.28):

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c = 0 \quad (6.28)$$

Rezolvând ecuația (6.28) în raport cu $[\text{H}^+]$ se obține (6.29) :

$$[\text{H}^+] = -K_a/2 + (K_a^2/4 + K_a \cdot c)^{1/2} \quad (6.29)$$

Pentru acizi foarte slabi se poate aproxima $c - [\text{H}^+] \simeq c$ și în acest caz :

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot c)^{1/2} \quad (6.30)$$

Similar, pentru baze slabe se obține (6.31):

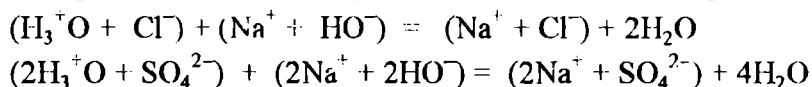
$$[\text{HO}^-] = -K_b/2 + (K_b^2/4 + K_b \cdot c)^{1/2} \quad (6.31)$$

iar pentru baze foarte slabe (6.32) :

$$[\text{HO}^-] = (K_b \cdot c)^{1/2} \quad (6.32)$$

Reacția de neutralizare

Reacțiile dintre acizi și baze (în soluții), cu formare de săruri și apă (cu grad de disociere nesemnificativ) poartă numele de reacții de neutralizare. De exemplu :



În aceste reacții, ionii de sodiu și ionii de clor, respectiv ionii de sodiu și ionii sulfat sunt ioni "pasivi". Clorura de sodiu și sulfatul de sodiu sunt ionizate total, iar ionii lor rămân în soluție în stare "liberă". Singurii ioni activi (pentru reacții) sunt ionii de hidroxil și ionii de hidroniu (formați prin fixarea protonului de la acizi de către moleculele apei) care nu pot coexista. Aceștia interacționează între ei cu formarea moleculelor de apă (substanță compusă stabilă și foarte puțin ionizată), determinând deplasarea echilibrului reacției de neutralizare.

6.3.7.3. HIDROLIZA SĂRURILOR

Reacția dintre ionii sărurilor dizolvate și moleculele de apă în urma căreia se formează acizi slabi sau (și) baze slabe se numește **hidroliză**. La reacția de hidroliză participă sărurile provenind de la acizi tari și baze slabe, acizi slabi și baze tari, cât și de la acizi slabi și baze slabe.

a) Hidroliza sărurilor provenind de la acizi tari și baze slabe

La dizolvarea în apă, o astfel de sare BA suferă procesul de echilibru (6.33):



pentru care constanta de echilibru are expresia (6.34):

$$K = [\text{BOH}] [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{B}^+] [\text{A}^-] [\text{H}_2\text{O}] \quad (6.34)$$

Concentrația molară a apei fiind practic constantă, se include în valoarea constantelor de echilibru, rezultând o nouă constantă, *constantă de hidroliză* K_b (6.35):

$$K_b = [\text{BOH}] [\text{H}^+] / [\text{B}^+] \quad (6.35)$$

BOH fiind o bază slabă, disociază conform echilibrului (6.36):



corespunzându-i constanta de bazicitate K_b (6.37):

$$K_b = [\text{B}^+][\text{HO}^-] / [\text{BOH}] \quad (6.37)$$

Introducând valoarea raportului $[\text{BOH}] / [\text{B}^+]$ din relația (6.37) în relația (6.35) se obține, pentru constanta de hidroliză (6.38):

$$K_h = [\text{H}^+] [\text{HO}^-] / K_b = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_b \quad (6.38)$$

Din ecuația reacției de hidroliză (6.33) rezultă că la echilibru $[\text{BOH}] = [\text{H}^+]$. Ținând cont că $[\text{B}^+]$ este egală cu concentrația c_{BA} a sării dizolvate, relația constantei de hidroliză (6.35) devine (6.39):

$$K_b = [\text{H}^+]^2 / c_{\text{BA}} \quad (6.39)$$

Corelând această relație (6.39) cu expresia constantei de hidroliză funcție de $\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}$ și K_b (6.38) se obține relația (6.40), cu ajutorul căreia se poate calcula pH-ul unor astfel de soluții:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} / K_b = [\text{H}^+]^2 / c_{\text{BA}} \text{ respectiv } [\text{H}^+] = (K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{BA}} / K_b)^{1/2} \quad (6.40)$$

Hidroliza acestor săruri imprimă soluțiilor un caracter acid.

Pentru a atenua un astfel de proces de hidroliză se recurge la deplasarea echilibrului (6.33) spre stânga, prin adăugarea în cantități limitate din acidul tare HA.

b). Hidroliza sărurilor provenind de la acizi slabi și baze tari

Prin dizolvare în apă, o astfel de sare BA, suferă următorul proces de echilibru (6.41):



Constanta de echilibru K a acestui proces are expresia (6.42)

$$K = [\text{HA}] [\text{B}^+] [\text{HO}^-] / [\text{B}^+] [\text{A}^-] [\text{H}_2\text{O}] \quad (6.42)$$

Concentrația molară a apei fiind practic constantă se include în valoarea constantei de echilibru K cu obținerea unei noi constante (6.43):

$$K_h = [\text{HA}] [\text{HO}^-] / [\text{A}^-] \quad (6.43)$$

Acidul slab HA are constanta de aciditate K_a (6.44):

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (6.44)$$

Înlocuind valoarea raportului $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ din această relație, constanta de hidroliză devine, în acest caz (6.45):

$$K_h = [\text{H}^+] [\text{HO}^-] / K_a = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_a \quad (6.45)$$

Ținând cont că la echilibru în reacția de hidroliză (6.41) concentrația de $[\text{HA}] = [\text{HO}^-]$ iar concentrația c_{BA} a sării dizolvate este egală cu $[\text{A}^-]$, relația constantei de hidroliză (6.43) devine (6.46):

$$K_h = [\text{HO}^-]^2 / c_{\text{BA}} \quad (6.46)$$

Corelând această relație cu relația (6.45) se obține relația (6.47):

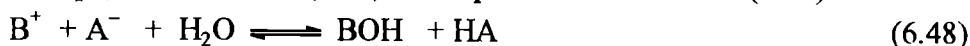
$$K_{\text{H}_2\text{O}} / K_a = [\text{HO}^-]^2 / c_{\text{BA}}, \text{ respectiv } [\text{HO}^-] = (K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{BA}} / K_a)^{1/2} \quad (6.47)$$

Hidroliza unor astfel de săruri imprimă soluțiilor lor un caracter bazic. Stabilirea concentrației molare a HO^- și, respectiv, a pH-ului acestor soluții are la bază expresia (6.47).

Atenuarea acestui proces de hidroliza se realizează prin adăugarea de cantități limitate din baza tare BOH, când are loc o deplasare a echilibrului (6.41) spre stânga.

c) Hidroliza sărurilor provenind de la acizi slabi și baze slabe

La dizolvare în apă, o astfel de sare, BA, suferă procesul de echilibru (6.48) :



căruia îi corespunde constanta de hidroliză (6.49) :

$$K_b = [BOH] [HA] / [B^+] [A^-] \quad (6.49)$$

Înlocuind în expresia constantei de hidroliză (6.49) raporturile $[BOH] / [B^+]$ și $[HA] / [A^-]$ cu valorile lor din relațiile (6.37) și (6.44) se obține (6.50) :

$$K_b = [HO^-] [H^+] / (K_a \cdot K_b) = K_{H_2O} / (K_a \cdot K_b) \quad (6.50)$$

În aceste soluții va predomina un caracter slab acid sau slab bazic în funcție de valorile lui K_a și K_b .

6.3.7.4. SOLUȚII TAMPON

Soluțiile unor amestecuri de substanțe, care au proprietatea de a atenua modificările sensibile de pH, la adăugarea de cantități limitate de acizi și baze tari se numesc soluții tampon.

Pentru a menține pH-ul constant este nevoie de două substanțe :

– o substanță cu caracter acid, capabilă să consume excesul ionilor de hidroxil, apărut în urma adăugării bazei, cu formarea apei (substanță cu grad foarte scăzut de disociere) care blochează, practic, ionul de hidroxil și

– o substanță cu caracter bazic, capabilă să fixeze excesul de protoni (ioni de hidroniu) apărut în urma adăugării de acid într-un compus cu grad de disociere foarte redus.

O soluție tampon este astfel, formată, din amestecul, în cantități echimoleculare al unui acid slab anorganic sau organic cu baza sa conjugată tare (pe care o generează în soluție o sare a acestuia cu baze tari). Acidul sau baza tare adăugată în cantități limitate se neutralizează prin interacția cu una din perechile cuplului tampon (cu baza conjugată sau acidul corespunzător acesteia).

De exemplu, o soluție obținută prin dizolvarea de cantități echimoleculare de acid acetic și acetat de sodiu funcționează ca soluție tampon. La adăugarea unui acid tare, respectiv bază tare, au loc reacțiile :



Variația pH-ului va fi minimă, acidul tare fiind trecut într-un acid slab, iar baza tare în bază slabă (substanțe cu grad redus de disociere).

Evident că o serie de substanțe chimice, cum ar fi aminoacizii, care prezintă în moleculă atât grupări cu caracter acid, cât și grupări cu caracter bazic se comportă ca sisteme tampon.

= = = = = = =

Capitolul 7

PROPRIETĂȚI OPTICE ALE SUBSTANȚELOR

7.1. SPECTRE DE ABSORBȚIE

La trecerea radiațiilor electromagnetice cu spectru continuu prin substanțe, din aceste radiații se absorb în mod selectiv numai anumite radiații (cu energii și deci lungimi de undă bine definite).

Urmărirea acestui proces se face cu ajutorul spectrometrelor (adaptate tehnic pentru anumite domenii spectrale: vizibil - V, infraroșu - IR și ultraviolet - UV), care ne dau spectrul de absorbție al substanței, respectiv reprezentarea absorbției în funcție de frecvența ν a radiațiilor (proporțională cu energia, $E = h\nu$) sau de lungimea de undă a acestora.

Abscisa unui spectru de absorbție (mai ales în IR) este uzual gradată linear în frecvențe exprimate ca numere de undă ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}), mărime care ne dă numărul de lungimi de undă (λ) cuprins în unitatea de lungime ($\tilde{\nu} = 10^7/\lambda$ [nm]). Ordonata spectrului ia în considerare transmisia procentuală [$T\% = (I/I_0) \cdot 100$] și, mai rar, absorbția parțială [$A\% = [(I_0 - I)/I_0] \cdot 100$] a fluxului inițial de intensitate I_0 și a celui remanent, I .

În funcție de mărimile de referință, în reprezentarea grafică a spectrelor apar diferențe de aspect. Astfel, la reprezentările care au pe abscisă lungimea de undă, benzile se distanțează mult între ele la valori mari ale lungimii de undă; reprezentările care au pe abscisă numărul de undă ν prezintă benzile mai echidistante. Reprezentarea în care, pe ordonată se folosește transmisia $T\%$, conduce la benzi de absorbție sub formă de minime. Această orientare este inversată când pentru ordonată se folosește absorbția $A\%$.

Vastul material experimental acumulat în direcția selectivității acestor absorbții a condus, cu timpul, la o corelare riguroasă între particularitățile structurale ale substanțelor și cele ale radiațiilor absorbite. Acest fapt a reprezentat un pas important spre explicarea mecanismului care stă la baza acestui proces de absorbție.

Astfel, absorbția radiațiilor electromagnetice de către gazele monoatomice (gazele rare) sau de clementele aduse în stare atomică a fost atribuită (și argumentată teoretic) tranziției electronilor de pe un nivel energetic inferior pe unul superior; cuantele de energie absorbite corespundea diferenței de energie dintre nivelurile energetice, determinate cuantic.

Datele experimentale au arătat că, întocmai ca și atomii, moleculele absorb (și emit) energia tot sub formă de cuante de energie. În acest caz au loc tranziții de la nivelul energetic la care se află molecula la un nivel superior. Aceste tranziții se produc, însă, numai atunci când energia fotonului cu care a interacționat molecula corespunde diferenței de energie între două niveluri energetice posibile cuantic.

După un timp foarte scurt de la excitare (circa 10^{-10} - 10^{-7} s), molecula poate emite o cantă de energie egală cu cea absorbită inițial, revenind în starea energetică inițială (fenomen de **fluorescență**) sau o cantă de energie mai mică, ca urmare a trecerii într-o altă stare energetic inferioară (dar superioară energetic stării inițiale) permisă cuantic. Moleculele pot pierde energia și printr-un număr de socuri termice.

Când cuanta de energie absorbită depășește o anumită valoare (specifică fiecărei molecule), aceasta poate determina ruperea legăturilor interatomice, molecula disociind în atomi sau radicali.

Nivelurile energetice posibile, pe care le adoptă moleculele, au fost legate de existența anumitor stări de rotație ale acestora, și de vibrație a atomilor, unul față de altul și, nu în ultimul rând, de starea pe care o ocupă electronii în orbitalii moleculari.

În funcție de diferența energetică între fiecare dintre aceste niveluri energetice posibile (în care moleculele se pot afla sau pot trece), cuantele de energie absorbite aparțin anumitor domenii spectrale.

7.1.1. SPECTRE DE MICROUNDE (ROTAȚIE)

Absorbția cuantelor de energie din acest domeniu (cu lungimi de undă de 0,1-10 cm) a fost atribuită (și confirmată experimental) tranzițiilor între anumite stări de rotație pe care le pot adopta moleculele care posedă moment electric permanent. Moleculele nepolare, ca O₂, N₂, X₂, CH₄, CCl₄ sunt inactive în domeniul microundelor.

S-a stabilit, prin metode specifice mecanicii cuantice, că moleculele (polare) nu pot adopta decât anumite stări de rotație, a căror energie este cuantificată de relația (7.1):

$$E_r = (h^2 / 8\pi^2 I) j(j+1) \quad (7.1)$$

în care I este momentul de inerție al moleculei în jurul axei de rotație, iar j - **numărul cuantic de rotație** (j = 0, 1, 2, 3, ...)

Trecerea de la starea fundamentală de rotație (j = 0) la prima stare excitată de rotație (j = 1) corespunde astfel unei cuante de energie (7.2):

$$\Delta E = E_{j=1} - E_{j=0} = h^2/8\pi^2 I \quad (7.2)$$

În mod asemănător se stabilesc valorile cuantelor de energie pentru trecerea în niveluri de rotație superioare. Energiile mici, de circa 0,003 kcal mol⁻¹, explică absorbția din acest domeniu al spectrului.

Este ușor de văzut că, determinând experimental valorile ΔE din spectru, se poate stabili valoarea momentului de inerție al moleculei (I).

Cunoașterea, în cazul moleculelor heterodiatomice, a momentului de inerție I (din datele experimentale) a permis, ținând cont că I = mr² [unde r este distanța dintre cei doi heteroatomi, iar m - masa redusă a celor doi atomi de mase m₁ și m₂ - egală cu raportul m₁m₂/(m₁+m₂)], să se stabilească cu mare precizie (10⁻³⁰ Å) distanța r dintre atomi. În cazul unor molecule poliatomice simple s-au putut face chiar aprecieri asupra unghiurilor dintre legături, permițând evaluarea orientării orbitalilor în spațiu și, deci, a tipului de hibridizare.

7.1.2. SPECTRE ÎN INFRAROȘU (ROTAȚIE - VIBRAȚIE)

În acest domeniu al spectrului absorb moleculele polare (cu moment electric permanent), cât și moleculele nepolare, dar care posedă momente electrice de legătură (deci legături polare), care se comportă ca un dipol electric oscilant la interacția cu radiația electromagnetică din acest domeniu spectral.

Moleculele absorb în infraroșu radiațiile corepunzătoare anumitor cuante de energie, de până la câteva zeci de kcal/mol, ceea ce determină trecerea atomilor într-o anumită stare de vibrație. Vibrațiile atomilor în moleculă sunt cuantificate, respectiv energia unui astfel de "oscilator armonic molecular" nu poate adopta decât anumite valori date de relația (7.3):

$$E_v = hv(v+1/2) + (h^2v^2/4D)(v+1/2)^2 \quad (7.3)$$

unde v (0,1,2,3,...) este **numărul cuantic de vibrație**, v frecvența proprie de vibrație a legăturii și D energia de disociere a moleculei.

În spectrul de absorbție se înregistrează absorbții corespunzătoare tranzițiilor de la nivelul energetic cuantificat de $v = 0$ la nivelul cuantificat de $v = 1$, de la același nivel (cuantificat de $v = 0$) la nivelul de vibrație cuantificat de $v = 2$, ș.a.m.d.

În principal, în molecule se produc două tipuri de vibrații și anume: vibrații de alungire, care sunt vibrații de apropiere și îndepărtarea atomilor de-a lungul legăturii (și care pot fi simetrice - v_s și antisimetrice v_{as}) și vibrații de deformare, în cursul cărora se modifică unghiul de valență (vibrațiile de deformare produse în plan sunt numite vibrații de forfecare - δ , iar cele care au loc fără modificarea unghiului în plan sunt vibrații de legănare - γ). Energia necesară producerii vibrațiilor de alungire este superioară celei care produce vibrațiile de deformare, fapt care permite o individualizare a lor în spectrul de absorbție.

Ca urmare a faptului ca tranzițiile între două niveluri de vibrație sunt însoțite și de tranziții între diferitele niveluri de rotație, aparținând celor două niveluri de vibrație (dar care necesită energii mai mici), spectrele de vibrație sunt combinate (întotdeauna) cu spectrele de rotație. Din acest motiv, tranziția dintre două niveluri de vibrație nu produce în spectru o singură linie, ci un număr mai mare de linii echidistante și apropiate (individualizate doar în cazul moleculelor simple ca HX , NH_3 , etc.). În cazul moleculelor mai complicate (care au mai multe axe de rotație și momente de legătură) se contopesc în benzi. Maximele acestor benzi corespund practic tranzițiilor cele mai probabile între nivelurile de vibrație-rotație cele mai probabile.

Corelând spectrele de absorbție în infraroșu ale unui mare număr de substanțe cu structura acestora, s-a stabilit că fiecare legătură se manifestă în spectru prin benzi caracteristice. În acest fel spectrul de absorbție în infraroșu a devenit o importantă modalitate de stabilire a modului de grupare a atomilor în moleculă.

7.1.3. SPECTRE ÎN VIZIBIL ȘI ULTRAVIOLET

Spectrele obținute la absorbția radiațiilor electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse între 120 și 800 nm, care acoperă domeniul ultravioletului de vid (cu lungimi de undă de 120 - 180 nm și energii ale cuantelor de 160 - 290 kcal), ultravioletului apropiat (cu lungimi de undă de 180 - 400 nm și energii ale cuantelor de 70 - 160 kcal) și vizibilului (cu lungimi de undă de 400 - 800 nm și energii ale cuantelor de 35 - 70 kcal) sunt numite spectre electronice deoarece se formează în urma tranzițiilor electronilor de valență între nivelurile electronice diferite ale moleculei. Are loc tranziția electronilor de valență de pe un orbital stabil (de legătură sau de nelegătură), prin absorbția unei cuante de energie, într-un orbital instabil (de antilegătură).

În fig. 7.1. sunt prezentate diferitele tranziții electronice ce pot avea loc la absorbția cuantelor din domeniul vizibil și ultraviolet, după natura electronilor sau, mai exact, a orbitalilor implicați.

Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ după cum se vede din fig. 7.1, necesită cuante de energie cu cea mai mare valoare. Aceste tranziții, care se întâlnesc la compuși ce conțin numai legături σ , (cum ar fi hidrocarburile saturate) apar în regiuni cu lungimi de undă foarte mici (sub circa 150 nm; de exemplu, CH_4 absoarbe la 125 nm).

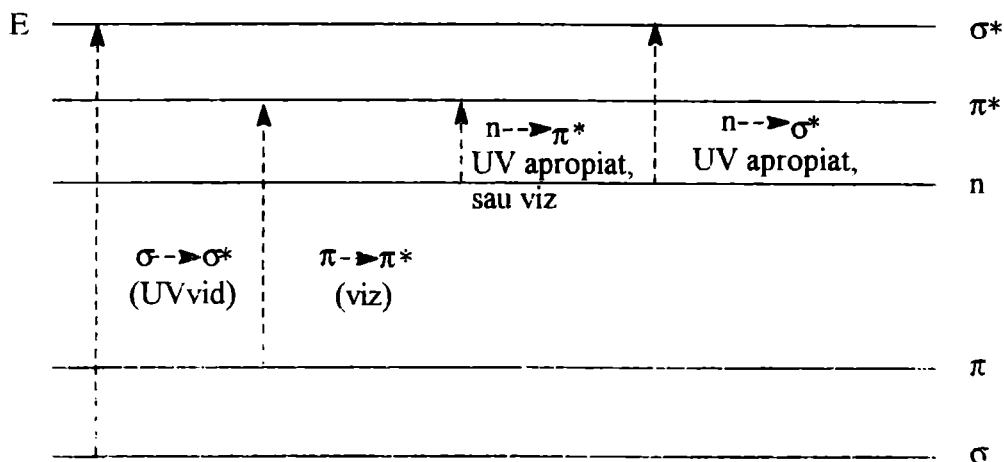


Fig. 7.1. Reprezentarea tranzițiilor permise la excitarea electronilor în molecule.

Spectrele sunt compuse dintr-o serie de benzi regulate, care converg către o regiune de absorbție continuă, sub 120 nm. La lungimi de undă cuprinse între 120 și 180 nm absorb și componentele aerului și cuarțul, de aceea decelarea tranzițiilor din acest domeniu se realizează cu spectrofotometre speciale, în vid.

Tranzițiile $n \rightarrow \sigma^*$ și $n \rightarrow \pi^*$, care necesită energii mai mici, sunt specifice compușilor ce conțin atomi ce se leagă covalent și care conțin electroni neparticipanți. Aceste tranziții, necesitând energii mai mici, se vor situa la lungimi de undă mai mari decât cele corespunzătoare tranzițiilor $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Astfel, de exemplu, alcoolii și eterii (cu electroni neparticipanți la oxigen) absorb la lungimi de undă de circa 190 nm, aminele (cu electroni neparticipanți la azot) absorb la lungimi de undă de peste 250 nm, ș.a.m.d.

Compuși ce prezintă duble legături $>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, etc. absorb la lungimi de undă mai mari prin tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ și, în cazul unor molecule ce conțin și electroni neparticipanți, și tranziții $n \rightarrow \pi^*$.

În cazul particular al combinațiilor complexe, alături de benzile de absorbție proprii liganzilor (care apar în general în domeniul ultraviolet), atribuite tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$, apar benzi specifice, și anume: benzile de transfer de sarcină și benzile atribuite tranzițiilor $d \rightarrow d$.

Benzile de transfer de sarcină, care apar în domeniul ultravioletului apropiat (în unele cazuri, deplasate și spre vizibil, determinând apariția culorii combinațiilor complexe) se formează ca urmare a tranzițiilor electronilor dintr-un orbital al ionului metalic central într-un orbital al ligandului sau invers (de unde și denumirea de *transfer de sarcină*).

Benzile atribuite tranzițiilor $d \rightarrow d$, din domeniul vizibilului, au fost atribuite tranzițiilor electronilor între orbitali d , scindați în câmpul creat de liganzi.

Deplasarea maximumului de absorbție (datorită unor influențe asupra substanței respective) spre lungimi de undă mai mari este numită **efect batocrom**, iar spre lungimi de undă mai mici, **efect hipsocrom**.

Efectul în urma căruia crește intensitatea absorbției este numit **efect hipercrom**, iar cel de scădere, **efect hipocrom**.

7.1.3.1. CULOAREA SUBSTANȚELOR (ATOMILOR, MOLECULELOR ȘI IONILOR)

Spectrul de absorbție în vizibil explică, între altele, și senzația subiectivă de culoare. Astfel, substanțele colorate sunt cele care absorb anumite radiații din spectrul vizibil. Ochiul,

receptor al radiațiilor din domeniul vizibil (sistemul nervos preluând numai nivelurile energetice din acest domeniu spectral) percepe cuantele de energie transmise, senzația de culoare furnizând date echivoce privind spectrul de absorbție. Astfel, senzația de culoare albastră rezultă când substanța absoarbe toate radiațiile vizibile afără de cele albastre, dar și atunci când absoarbe exclusiv radiația galbenă, adică culoarea complementară a albastrului. Evident că domeniul în care o substanță absoarbe lumina vizibilă nu se poate bizui riguros pe acest organ de simț (ochiul), ci trebuie folosite metode obiective. Se stabilește astfel o relație între spectrul de absorbție al unei substanțe în vizibil (determinat prin spectrometrie în vizibil), deci între radiația (sau radiațiile) absorbite (corespunzătoare unor anumite culori) și culoarea complementară transmisă și receptată de ochi (tabelul 7.1).

Tabelul 7.1.

Radiația absorbită		Culoarea complementară transmisă
λ (nm)	Culoare	
400 - 440	violet	galben - verzui
440 - 480	albastru	galben
480 - 490	albastru - verzui	portocaliu
490 - 500	verde - albastrui	roșu
500 - 560	verde	purpuriu
560 - 580	galben - verzui	violet
580 - 595	galben	albastru
595 - 605	portocaliu	verde - albastrui
605 - 760	roșu	albastru - verzui

Atomii gazelor rare și ionii cu înveliș electronic de gaz rar (ex. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , O^{2-} , etc) absorb numai în ultravioletul de vid, deoarece tranziția unui electron într-un orbital superior necesită cuante de energie mari, plasate în acest domeniu spectral. De asemenea, numai în ultraviolet absorb și ionii poliatomici ca : NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ etc.

Sunt colorați, deci absorb în vizibil, ionii metalelor tranziționale, cu orbitali d și ionii lantanoidelor și actinoidelor, cu orbitali f, incomplet ocupați cu electroni. Culoarea ionilor metalelor tranziționale este influențată de natura interacției acestora. Astfel, ionul de Cu^{2+} hidratat este albastru, în timp ce același ion complexat cu ioni Cl^- este galben. Ionul Co^{2+} hidratat este roz, în timp ce în stare anhidră este albastru, ș.a.m.d. Spectrele electronice, și deci culoarea, multor ioni din această clasă au putut fi interpretate în limitele teoriei câmpului cristalin.

Compușii care conțin duble legături absorb la lungimi de undă mai mari (prin tranziții $\pi-\pi^*$ și chiar $n-\pi^*$), corespunzătoare, în unele cazuri domeniului vizibil. Aceste grupe de atomi, dublu legați, sunt numite **grupe cromofore**. Coloranții organici, cu structuri complicate sau mai puțin complicate, conțin astfel de grupări cromofore, ca de exemplu :

- gruparea aldiminică sau cetiminică, $=\text{C}=\text{N}-$ (diferite nuanțe de galben);
- gruparea azoică, $-\text{N}=\text{N}-$ (galben roscat) ;
- gruparea nitrozo, $-\text{N}=\text{O}$ (albastru vernil) ;
- gruparea nitro , $-\text{NO}_2$ (galben)
- gruparea carbonil, $=\text{C}=\text{O}$ (galben), ș.a.m.d.

În general, două sau mai multe asemenea grupe alăturate (conjugate) provoacă o deplasare considerabilă a benzii de absorbție înspre lungimi de undă mari, ce ajung până la

regiunea vizibilă a spectrului. Tranziția electronică se produce, deci, în cazul acestor substanțe, cu atât mai ușor cu cât molecula conține orbitali moleculari mai extinși, care implică un număr mai mare de legături π conjugate. *Culoarea se închide odată cu numărul crescând al legăturilor duble* de la galben la roșu.

7.2. REFRACTIA SPECIFICĂ ȘI MOLECULARĂ

Pătrunderea luminii dintr-un mediu mai puțin dens într-un mediu mai dens are loc cu o schimbare a vitezei acesteia (de la c_0 la c), ceea ce determină (cu excepția cazului în care incidența este normală) schimbarea direcției de propagare. Această schimbare de direcție se caracterizează prin indicii de refracție n , care este raportul dintre cele două viteze (c_0/c , când lumina pătrunde din vid), raport egal cu raportul dintre sinusul unghiului de incidență i și cel de refracție, r :

$$n = c_0 / c = \sin i / \sin r \quad (7.4)$$

Pentru măsurarea indicelui de refracție, care variază cu lungimea de undă a luminii și cu temperatura, se folosește, ca mediu de referință aerul (al cărui indice de refracție față de vid este practic 1), lumină monocromatică (de obicei, linia galbenă, D, a sodiului, cu $\lambda = 589,3$ nm) și temperatură constantă (de obicei, 25°C).

Indicele de refracție determinat (cu ajutorul refractometrelor) în aceste condiții, notat cu n_D^{25} , este o constantă caracteristică fiecărei substanțe, fiind utilizat pentru identificarea și controlul purității substanțelor. Pentru substanțele lichide, n_D^{25} variază între 1,3 și 2, ajungând până la 2,5 la substanțele solide.

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a fost definită o nouă mărime - **refracția specifică** - r , dată de relația (7.5):

$$r = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot 1/d \quad (7.5)$$

Produsul dintre refracția specifică și masa moleculară (M) a fost numit **refracție moleculară**:

$$R_M = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot M/d \quad (7.6)$$

unde n este indicele de refracție, iar d este densitatea.

Refracția moleculară este o caracteristică a fiecărei substanțe, depinzând însă de lungimea de undă a radiației care o parcurge.

Cum refracția luminii este determinată de interacția radiației electromagnetice cu electronii din moleculă, s-a considerat refracția moleculară ca o sumă a refracțiilor tuturor legăturilor dintr-o moleculă. În acest sens, pe baza unui vast material experimental, s-au stabilit valorile "refracțiilor" diferitelor legături.

7.3. ACTIVITATEA OPTICĂ

O serie de substanțe, când sunt străbătute de lumina polarizată, rotesc planul acesteia de la orientarea sa inițială.

Când substanțele optic active rotesc planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic (deci spre dreapta) se numesc **dextrogire** (+) și când rotesc planul luminii polarizate în sens invers acelor de ceasornic (deci spre stânga) se numesc **levogire** (-).

Unghiul α , cu care o substanță deviază (rotește) planul luminii polarizate, depinde de grosimea stratului de substanță străbătut, de lungimea de undă a radiației și de temperatură, iar în cazul soluțiilor, de concentrația acestora.

Pentru a caracteriza activitatea optică, se folosește uzual **rotația specifică** $[\alpha]$, dependentă numai de temperatură și de lungimea de undă λ a luminii polarizate (se lucrează, în general, cu linia galbenă, D, a sodiului). Rotația specifică pentru o substanță pură este dată de relația (7.7):

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha / (l \cdot d) \quad (7.7)$$

unde l este lungimea parcursă (dm) și d este densitatea (g/cm^3).

Pentru o soluție rotația specifică este dată de relația (7.8):

$$[\alpha]_D^{20} = 100 \alpha / (l \cdot c) \quad (7.8)$$

unde c este concentrația soluției (g/100 cm^3 soluție).

Acest fenomen fost constatat inițial la un număr restrâns de substanțe solide, ca de exemplu cuarțul. Cum activitatea optică dispărea la distrugerea rețelei (prin topire sau dizolvare), aceasta a fost legată de asimetria rețelelor cristaline ale substanțelor.

Fenomenul a fost ulterior întâlnit la numeroase alte substanțe care rămăneau optic active independent de starea lor fizică, solidă, lichidă (sau topitură), gazoasă (sau aduse în stare gazoasă) sau aduse în soluție. Cum moleculele acestor substanțe prezentau asimetrie, s-a atribuit acesteia cauza activității optice. Condiția s-a dovedit a fi necesară, dar nu și suficientă. O analiză riguroasă a scos în evidență condiția necesară și suficientă pentru ca moleculele să prezinte activitate optică, și anume aceea de a nu fi superpozabile, prin mișcări de rotație și translație, cu imaginea lor în oglindă. Moleculele care posedă această proprietate au fost numite **chirale**, iar moleculele care coincid cu imaginea lor în oglindă, **achirale**. Toate moleculele achirale au plan sau centru de simetrie, ceea ce face să nu mai îndeplinească condiția de nesuperpozabilitate cu imaginea de oglindire și deci să rămână optic inactive.

Moleculele chirale se prezintă sub formă de perechi de izomeri care arată unul față de celălalt că imaginea în oglindă față de obiect. Perechile de izomerii optici au fost numite **enantiomeri**, unul fiind dextrogir (+), iar celălalt levogir (-). Amestecul echimolecular al acestora, numit **racemic**, prin compensarea efectelor, este optic inactiv. Separarea celor doi enantiomeri nu se poate realiza decât prin metode speciale, proprietățile fizice și chimice ale acestora fiind identice.

Reacțiile acestora cu reactivi optic inactivi sunt identice. Cu reactivi chimici optic activi, enantiomerii dextrogiri și levogiri pot da reacții cu viteze diferite, proprietate ce s-a folosit pentru separarea lor.

Capitolul 8

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE SUBSTANȚELOR

Substanțele, în funcție de particularitățile lor structurale, se comportă în mod diferențiat la introducerea într-un câmp electric sau magnetic. Această comportare diferită a permis să se facă o serie de aprecieri asupra structurii substanțelor.

8.1. PROPRIETĂȚI ELECTRICE

La introducerea în câmp electric, o serie de substanțe, unele aflate în stare solidă (metale), altele în topitură sau în soluție (electroliti) produc transferul de sarcină. Această proprietate a fost corelată cu faptul că substanțele respective conțin purtători de sarcină "liberi" (electroni sau ioni) prin intermediul cărora se transferă sarcina electrică. Substanțele care nu prezintă acești purtători de sarcină, nu conduc curentul electric fiind izolatori sau dielectricei

Un dielectric produce asupra câmpului electric un efect de scădere a intensității acestuia, proprietate caracterizată prin constanta dielectrică ϵ , care este dată de relația (8.1) :

$$\epsilon = E_0 / E_D = C_D / C_0 \quad (8.1)$$

unde E este intensitatea câmpului electric în vid (E_0) și în prezența dielectricului (E_D), iar C este capacitatea condensatorului (între plăcile cărui se formează câmpul electric) în vid (C_0) și în prezența dielectricului (C_D).

Conductibilitatea electrică se apreciază prin inversul rezistivității (rezistenței specifice - ρ), mărime ce poartă denumirea de **conductivitate** (sau conductibilitate specifică), dată de relația (8.2) pentru un conductor electronic :

$$\gamma = 1 / \rho [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}] \quad (8.2)$$

Transportul curentului în soluții de electroliți

În cazul soluțiilor de electroliți conductibilitatea electrică se explică prin transportul electricității de către ionii din mediu.

Conductivitatea soluțiilor de electroliți evaluează, în acest caz, conductibilitatea unei soluții plasate într-o celulă cu electrozi în suprafață de 1 cm^2 plasați la distanța de 1 cm unul față de altul; deci pentru condiții standard.

Conductivitatea electrică a soluțiilor de electroliți depinde de natura ionilor, concentrația acestora și temperatură. Ca urmare, a fost introdusă o nouă mărime (specifică

soluțiilor de electroliți) care să se raporteze la o anumită cantitate de electrolit și anume **conductibilitatea echivalentă** Λ_e definită de relația lui F.Kohlrausch (8.3) :

$$\Lambda_e = \gamma / c \quad [\Omega^{-1}\text{cm}^2] \quad (8.3)$$

unde : c este concentrația soluției, exprimată în echivalenți-gram continui în 1 cm³ de soluție.

Conductibilitatea echivalentă ar trebui, practic, să nu varieze cu concentrația (la temperatură constantă).

În cazul electrolitilor tari, conductibilitatea echivalentă are valori mari, chiar și în soluții concentrate. Cu diluția, însă, conductibilitatea echivalentă Λ_e , prezintă o ușoară creștere atribuită creșterii numărului de ioni "activi" urmare a reducerii interacției dintre ioni, ceea ce atrage o creștere a mobilității acestora.

La electroliții slabi (care prezintă echilibre de ionizare), conductibilitatea echivalentă are valori mult mai mici comparativ cu electroliții tari. Aceste valori cresc, însă, mult cu diluarea, datorită deplasării echilibrelor spre formarea ionilor în soluție. Această creștere a conductibilității echivalente tinde către o valoare maximă la diluție infinită. Mărirea respectivă, numită conductibilitate echivalentă la diluție infinită, Λ_∞ , este o proprietate caracteristică a unui electrolit.

Stabilirea conductibilității echivalente la diluție infinită (Λ_∞) are la bază determinarea experimentală a conductibilității echivalente (Λ_e) la concentrații din ce în ce mai mici (deci la diluții din ce în ce mai mari) și extrapolarea valorii acestora pentru concentrația 0 (diluție infinită).

Pe baza măsurătorilor conductibilităților la o anumită concentrație și stabilirii conductibilității echivalente la diluție infinită s-au determinat coeficienții de activitate ai ionilor (f_a) și gradul de ionizare α ($\alpha = \Lambda_e / \Lambda_\infty$) al substanțelor pentru o anumită temperatură.

De asemenea, măsurătorile conductimetrice au stat la baza determinării experimentale a constantelor de aciditate și bazicitate.

Astfel, dacă luăm în considerare legea diluției lui Oswald (6.11), pentru un acid slab se obține pentru constanta de aciditate relație (8.4) :

$$K_a = \alpha^2 c / (1-\alpha) \quad (8.4)$$

în care, dacă înlocuim gradul de ionizare α cu $\Lambda_e / \Lambda_\infty$ obținem relația (8.5) :

$$K_a = \Lambda_e^2 \cdot c / \Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_e) \quad (8.5)$$

expresie care permite stabilirea cu precizie a constantelor de aciditate, mai ales dacă în locul lui Λ_∞ se folosește conductibilitatea echivalentă a unui echivalent de ioni liberi la concentrația αc .

Mobilitatea ionilor în soluții

Viteza deplasării unui ion, sub acțiunea unui câmp electric, este dependentă nu numai de intensitatea acestuia, ci și de interacțiile electrostatice cu ceilalți ioni, de volumul său, de forță de frecare în timpul deplasării, de vâscozitatea solventului, ș.a.m.d. Viteza de migrare v a ionului se poate exprima ca raportul dintre forța electrostatică de deplasare, F, și rezistența la frecare, R, deci prin relația : $v = F / R$.

Cum forța ce acționează asupra ionilor este proporțională cu sarcina lor Ze și intensitatea câmpului electric E (deci $Ze.E = Ze.dV/dx$, unde dV/dx este gradientul de potențial), obținem pentru viteza cationului și anionului relațiile (8.6) și (8.6') :

$$v_c = (Z_c \cdot e / R_c) (dV/dx) = u_c \cdot dV/dx \quad (8.6)$$

$$v_a = (Z_a \cdot e / R_a) (dV/dx) = u_a \cdot dV/dx \quad (8.6')$$

unde u_c și u_a sunt mobilitățile absolute ale cationului și anionului, respectiv viteza acestora (în cm/s) în apă, la 18°C, sub o diferență de potențial de 1V/cm.

Plecând de la relația lui Stokes, referitoare la forța de frecare R , se obține o relație între mobilitatea ionului și raza acestuia, relație cu ajutorul căreia se pot calcula razele ionice în soluție, cunoscând valoarea mobilității lor. Mobilitatea ionilor se poate determina direct sau se poate calcula din numerele de transport n și din conductibilități.

Numere de transport

Noțiunea de număr de transport n , introdusă de W.Hittorf, caracterizează cantitatea de electricitate transportată de un anumit ion, cantitate proporțională cu viteza sa de migrare. Această mărime este definită de raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de ionul respectiv și cantitatea de electricitate transportată de toți ionii din soluție. Deci :

$$n_c = u_c / (u_c + u_a) \quad n_a = u_a / (u_c + u_a) \quad (8.7)$$

de unde :
$$n_a + n_c = 1 \quad (8.7')$$

Micșorarea cantității de electrolit în jurul catodului este proporțională cu mobilitatea anionului și scăderea în jurul anodului este proporțională cu mobilitatea cationului. Ținând cont de cantitățile, în echivalenți-gram, dispărute la anod (E_a) și catod (E_c) se poate scrie relația (8.8) :

$$E_a / E_c = u_c / u_a \quad (8.8)$$

Ținând cont de relațiile (8.7, 8.7' și 8.8) se obține relația (8.9) :

$$n_a / n_c = u_a / u_c = E_c / E_a \quad (8.9)$$

și, respectiv (8.10) :

$$n_a = E_c / (E_a + E_c) \text{ și } n_c = E_a / (E_a + E_c) \quad (8.10)$$

Rezultă astfel ca numărul de transport al cationului este egal cu raportul între numărul de echivalenți dispăruți în spațiul anodic și numărul de echivalenți depuși prin electroliză sau dispăruți în ambele spații, când prin aceasta trece un Faraday. Numărul de transport al anionului are o definiție asemănătoare.

Numerele de transport, determinate prin scăderea concentrațiilor în spațiile anodic și catodic, ne dau informații asupra fenomenului de hidratare. Astfel, de exemplu, numerele de transport ale ionilor de Li^+ (0,274), Na^+ (0,366), K^+ (0,482) ne arată că viteza cationului crește de la Li^+ la K^+ , deși ar fi trebuit ca ionul cu volumul cel mai mic (Li^+) să aibă viteza de migrare cea mai mare și ionul K^+ , cea mai mică. Această comportare, indicată de numerele de transport respective, a fost legată de faptul că în soluție ionul hidratat de Li^+ are volumul cel mai mare în urma hidratării mai avansate. Acesta creează în jurul său un câmp foarte puternic, datorită volumului său mic, atragând un număr mai mare de molecule. Cationii cu volume ionice mai mari sunt mai puțin hidratați. Anionii având volume mai mari decât cationii sunt mai puțin hidratați.

8.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Cum orice sarcină electrică în mișcare este generatoare de câmp magnetic, proprietățile magnetice ale unui atom, ion sau molecule sunt rezultatul cuplării totale sau parțiale ale momentelor magnetice, corespunzătoare purtătorilor de sarcină. La nivel macroscopic se vor distinge, în funcție de natura purtătorilor de sarcină :

- proprietăți magnetice electronice, datorate invelișului electronic și
- proprietăți magnetice nucleare datorate "protonilor" din nucleu

8.2.1. PROPRIETĂȚI MAGNETICE DETERMINATE DE ÎNVELIȘUL ELECTRONIC

Comportarea în câmp magnetic exterior este direct influențată de starea electronilor în atom, ioni sau molecule, respectiv de momentele magnetice ale acestora.

Substanțele posedă proprietăți magnetice, suferind un proces de magnetizare în câmp magnetic exterior. Acest fenomen este o consecință a modificării sub acțiunea câmpului magnetic exterior, a mișcării orbitale și de spin a electronilor în atom. În cazul metalelor și aliajelor proprietățile magnetice sunt datorate în principal sistemului de electroni colectivizați din cristal (care se mișcă cvasiliber) dar își aduc contribuția și electronii legați de miezurile ionice.

Mărimea care caracterizează comportarea unei particule într-un câmp magnetic extern este momentul sau magnetic m_i , care determină cuplajul cu acest câmp, iar momentul magnetic al substanței reprezintă suma momentelor m_i ale sistemului de particule componente. Pentru caracterizarea efectului câmpului magnetic extern se utilizează noțiunea de **magnetizare M** definită ca momentul magnetic al unității de volum.

Magnetizarea M a unei substanțe se asociază și cu o altă mărime, numită polarizare magnetică B_i ($B_i = \mu_0 M$, unde μ_0 este permeabilitatea vidului). În acest sens, inducția magnetică B este legată de magnetizarea M și intensitatea câmpului prin relația (8.11):

$$B = \mu_0 M + B_0 = \mu_0(H + M) \quad (8.11)$$

Magnetizarea, respectiv momentul magnetic indus, fiind proporțională (în cazul unui corp izotrop) cu intensitatea H a câmpului magnetic exterior, această mărime se poate exprima prin relația (8.12):

$$M = \chi H \quad (8.12)$$

în care constanta de proporționalitate χ , numită *susceptivitate (susceptibilitate) magnetică de volum* (magnetizarea atomilor, ionilor sau moleculelor din 1cm^3) este o mărime cu caracter tensorial (direcția magnetizării putând să nu coincidă cu cea a câmpului magnetic extern).

În unele cazuri proprietățile magnetice se caracterizează prin *susceptivitatea magnetică masică sau specifică* ($\chi_m = \chi/d$, unde d este densitatea) pe baza căreia s-a introdus susceptivitatea magnetică molară ($\chi_{\text{mol}} = \chi_m \cdot M$).

Susceptivitatea magnetică caracterizează răspunsul substanței la acțiunea câmpului magnetic exterior, iar mărimea și modul de dependență de câmp dau indicații asupra formei de manifestare a magnetismului substanțelor.

Susceptivitatea magnetică a substanțelor se determină cu ajutorul balanței magnetice Gouy. Practic, proba aflată într-o celulă fixată de talerul unei balanțe prin intermediul unui braț mobil, este introdusă între polii unui electromagnet, poziție pentru care balanța este adusă în echilibru. Prin introducerea în circuit a electromagnetului, substanța va fi atrasă sau respinsă, și pentru restabilirea echilibrului se adaugă sau se scot G unități de masă (grame) de pe talerul balanței. Folosind o substanță etalon (cu un χ_0 cunoscut) supusă aceleiași determinări din raportul celor două greutateți de echilibrare în câmp, se determină susceptibilitatea substanței necunoscute, din relația (8.13):

$$G_0 / G = \chi_0 / \chi \quad (8.13)$$

Cu ajutorul relației (8.14):

$$G = \int_0^{H_{\text{max}}} \chi H dH = \chi / 2 H_{\text{max}}^2 \quad (8.14)$$

măsurând pe G și cunoscând intensitatea maximă H se poate calcula χ în cazul în care nu folosim o substanță de referință.

8.2.1.1. SUBSTANȚE DIAMAGNETICE. DIAMAGNETISM.

Diamagnetismul este o formă de magnetism caracterizată printr-o susceptivitate magnetică negativă, $\chi_{\text{dia}} < 0$, determinată de o magnetizare indusă, opusă câmpului magnetic exterior. Această proprietate este o consecință a fenomenului de inducție electromagnetică apărut la scară atomică. Efectul diamagnetic este determinat de modificarea mișcării orbitale a electronilor cuplați și această formă de magnetism este specifică tuturor substanțelor.

Practic, mișcarea unuia dintre electroni este accelerată, iar a celuilalt încetinită. Ca urmare, mișcările acestora nu se mai compensează și ia naștere, astfel, un slab moment magnetic indus, direct proporțional cu intensitatea câmpului magnetic inductor, care se menține cât durează acesta. Momentul magnetic indus fiind de semn opus câmpului magnetic inductor (magnetizare negativă) substanțele diamagnetice vor fi respinse de liniile de forță ale câmpului magnetic exterior (legea lui Lenz). Valorile susceptivității diamagnetice sunt foarte mici, de ordinul 10^{-5} - 10^{-6} și, practic, independente de temperatură și de câmp.

Diamagnetismul este considerat o proprietate generală a materiei deoarece chiar și substanțele paramagnetice posedă diamagnetism, pentru orbitalii complet ocupați (cu 2 electroni). Susceptibilitatea paramagnetică datorată electronilor neîmperechiați fiind de sute de ori mai mare decât cea diamagnetică și de semn contrar, susceptivitatea globală va rămâne strict paramagnetică (atenuată într-o foarte mică măsură de acest efect diamagnetic). O tratare riguroasă a paramagnetismului impune mai ales pentru molecule aparținând unor elemente cu număr atomic mare, considerarea și a aportului diamagnetismului electronilor.

În cazul metalelor, în anumite condiții, efectul diamagnetic se manifestă puternic, dar natura sa este diferită, el fiind datorat nu atât diamagnetismului orbital, cât mai ales diamagnetismului electronilor de conducție.

8.2.1.2. SUBSTANȚE PARAMAGNETICE. PARAMAGNETISM.

Paramagnetismul reprezintă o formă de manifestare a magnetismului, caracterizată printr-o susceptivitate magnetică pozitivă, $\chi_{\text{para}} > 0$, practic independentă de câmpul magnetic. Paramagnetismul este datorat existenței unor momente magnetice proprii ale substanței (orbital, de spin sau de ambele feluri) care, în absența câmpului magnetic sunt orientate haotic, astfel încât magnetizarea rezultantă este nulă. Aceasta situație este specifică substanțelor fără ordonare magnetică, adică substanțelor la care interacțiunea dintre momentele magnetice este slabă și acțiunea agitației termice, de dezorientare a momentelor magnetice proprii, nu permite formarea unei anumite orientări ordonate a acestora. În prezența câmpului magnetic momentele magnetice se orientează paralel cu câmpul extern conducând la apariția magnetizării paramagnetice. Susceptivitatea paramagnetică are, în aceste cazuri, valori de 10^{-3} - 10^{-5} . Paramagnetismul este caracteristic numai acelor substanțe care conțin electroni neîmperechiați ca, de exemplu : O_2 , NO , NO_2 , radicali organici etc.

În cazul metalelor fără ordonare magnetică (metalele alcaline, alcalino-pământoase) susceptivitatea paramagnetică este, practic, independentă de temperatură. Această comportare este datorată faptului că la aceste metale magnetizarea indusă este datorată momentelor magnetice proprii ale electronilor de conducție.

Momentele magnetice ale atomilor, ionilor și moleculelor se exprimă în magnetoni Bohr (μ_B). Astfel, ținând cont numai de momentele magnetice de spin, pentru cazul existenței

a n electroni impari, vom avea un moment magnetic rezultat de : $[n(n + 2)]^{1/2} \mu_B$, respectiv, pentru un electron impar $\mu = [1(1 + 2)]^{1/2} \mu_B = 3^{1/2} \mu_B$, pentru doi electroni impari $\mu = [2(2 + 2)]^{1/2} \mu_B = 8^{1/2} \mu_B$ ș.a.m.d. In cazul în care contribuția momentelor magnetice orbitale devine apreciabilă (pentru $l > 0$) atunci se va lua în considerare momentul magnetic global (suma momentelor magnetice de spin și orbitale).

In cele mai multe cazuri, contribuția momentelor magnetice orbitale este mică, momentele magnetice determinate experimental fiind foarte apropiate de momentele magnetice de spin.

REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Momentul magnetic de spin nu poate adopta într-un câmp magnetic exterior decât două orientări și anume : una paralelă și alta antiparalelă cu câmpul, corepunzător numerelor cuantice de spin $s = + 1/2$ și $s = -1/2$.

Cele două orientări corespund unor energii diferite și anume una inferioară ($+ 1/2 g H \mu_B$) și alta superioară ($-1/2 g H \mu_B$) ; g este factorul Lande, care pentru un electron este $g = 2,0002$.

Trecerea electronului de la o orientare la alta se face prin absorbția unei cuante de energie $h\nu$ (8.15) :

$$h\nu = 1/2 g H \mu_B - (- 1/2 g H \mu_B) = g H \mu_B \quad (8.15)$$

ș. a. cărei frecvență ν este dată de relația (8.16) :

$$\nu = g H \mu_B / h \quad (8.16)$$

este situată în domeniul microundelor ($\nu \approx 28.000$ MHz).

Aparatele cu ajutorul cărora se înregistrează aceste tranziții folosesc anumite intensități H ale câmpului, pentru care absorbția acestor cuante de energie se face în domeniul microundelor (lungimi de undă de ordinul centimetrilor, deci energii mici).

Practic, se modifică intensitatea câmpului magnetic prin modificarea curentului din bobina electromagnetului, iar când intensitatea câmpului magnetic H atinge valoarea de rezonanță, adică cea care satisface relația (8.16) pentru frecvența dată, are loc absorbția undelor de către probă. Intensitatea undelor care ajung la receptor scade este redată în coordonate intensitate radiație - intensitate câmp magnetic.

Înălțimea maximelor de absorbție, dependentă de concentrația electronilor cu spini necuplați, dă informații asupra structurii substanțelor.

8.2.1.3. MAGNETISMUL SUBSTANȚELOR CU MOMENTE MAGNETICE PROPRII ORDONATE

In cazul unor substanțe, interacțiunea internă dintre momentele magnetice atomice este puternică. Ca urmare, până la o anumită temperatură caracteristică prezintă stabilitate din punct de vedere energetic o stare în care există o ordonare a momentelor magnetice atomice, care nu depinde de câmpul magnetic exterior.

Această ordonare este datorată interacției de schimb dintre electronii atomilor. In acest caz, susceptivitatea magnetică este pozitivă, $\chi > 0$, dar dependentă de câmpul magnetic (H) și de temperatură.

a) FEROMAGNETISM. SUBSTANȚE FEROMAGNETICE.

Feromagnetismul reprezintă o formă de manifestare a magnetismului cu ordonare magnetică în care interacțiunea de schimb favorizează o orientare paralelă a momentelor

atomice. Ca urmare, în absența câmpului magnetic exterior, sub o anumită temperatură, substanțele feromagnetice prezintă o magnetizare naturală slabă (practic nedetectabilă), pe anumite "domenii magnetice", numite domenii Weiss. În fiecare domeniu momentele magnetice elementare sunt orientate paralel, dar magnetizările rezultante ale domeniilor sunt orientate haotic (fig. 8.1). Magnetizarea rezultantă a sistemului (în absența câmpului extern) dată de suma vectorială a magnetizărilor fiecărui domeniu, prin compensare devine ne semnificativă. Prin introducerea acestor substanțe într-un câmp magnetic extern, domeniile se orientează paralel după direcțiile câmpului, conducând la o magnetizare M , care crește cu intensitatea câmpului chiar la valori foarte mici ale acestuia.

Acest fapt justifică susceptibilitățile magnetice cu valori foarte mari, $\chi = 10^2 - 10^4$, în comparație cu substanțele paramagnetice.

Susceptivitatea magnetică a acestor substanțe scade cu creșterea temperaturii, asemănător substanțelor paramagnetice, până la o anumită temperatură ("saturație magnetică"). Deasupra acestei temperaturi, numită **punct Curie**, substanțele feromagnetice devin paramagnetice. Răcite sub punctul Curie, redevin substanțe feromagnetice.

Aceste substanțe cristaline, cu permeabilitate magnetică mare, au o magnetizare care se menține (spre deosebire de substanțele paramagnetice) și după îndepărtarea câmpului magnetic exterior.

Magnetizarea remanentă este legată de faptul că domeniile magnetice nu se pot dezorienta în totalitate. Procesul de magnetizare este urmat de o demagnetizare lentă. Cele două procese nu au variații similare, dar opuse, fenomen numit hysterezis magnetic. Pentru anularea rapidă a magnetizării remanente este necesară aplicarea unui câmp magnetizant de sens contrar, numit câmp coercitiv.

Unele substanțe feromagnetice, introduse într-un câmp magnetic, sub punctul Curie, rămân magnetizate, devenind magneți permanenți. În acest caz orientările paralele ale domeniilor Weiss rămân și după îndepărtarea câmpului. La punctul Curie, datorită mișcărilor termice, se revine la starea normală întâmplătoare.

Aceste substanțe care prezintă momente magnetice foarte mari (de circa un milion de ori mai mari decât substanțele paramagnetice), denumite feromagnetice (fierul fiind cel mai uzual reprezentant al materialelor feromagnetice) aparțin unor rețele cristaline de tip metalic (metale, aliaje și combinații intermetalice) sau de tip ionic (oxizi, oxizi micști, hidruri, azoturi, halogenuri, etc).

Dintre elementele metalice prezintă proprietăți feromagnetice metale 3d (Fe, Co, Ni) și metale 4f (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). și unele aliaje ale metalelor feromagnetice menționate cu metale paramagnetice și diamagnetice, precum și un număr de compuși (de exemplu MnSb, EuS, CdNi₂, etc).

b. ANTIFEROMAGNETISM. SUBSTANȚE ANTIFEROMAGNETICE.

O serie de substanțe prezintă domenii feromagnetice, dar, în fiecare domeniu existând un aranjament antiparalel al momentelor magnetice, momentul magnetic rezultat al domeniului este nul (ordine antiferomagnetică). În prezența câmpului magnetic extern apare, și în acest caz, un proces de orientare a momentelor magnetice pe direcția și în sensul câmpului, ceea ce are ca urmare o susceptivitate magnetică pozitivă ($\chi > 0$).

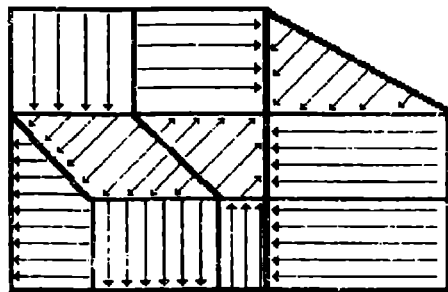


Fig. 8.1.

Diferit de substanțele feromagnetice, la temperatura obișnuită, substanțele antiferomagnetice au o comportare în câmp magnetic asemănătoare substanțelor paramagnetice.

Aceste substanțe se magnetizează în câmp magnetic extern cu creșterea temperaturii, până la o anumită temperatură când se ajunge la saturația magnetică maximă. Peste această temperatură critică (temperatura Néel) orientarea momentelor magnetice devine haotică și substanța se comportă paramagnetic având loc o demagnetizare treptată a substanței.

În acest caz, la creșterea temperaturii, energia agitației termice predomină față de energia de schimb, determinând o orientare treptată a vectorilor magnetici, până la temperatura Néel, peste care, datorită agitației termice, aceste momente dobândesc o orientare dezordonată.

Dintre metalele cu proprietăți antiferomagnetice fac parte Cr, Mn- α , unele lantanide (Ce, Pr, Nd, Sm și Eu), precum și o serie de aliaje metalice ale acestora.

c. FERIMAGNETISMUL. SUBSTANȚE FERIMAGNETICE

Ferimagnetismul reprezintă o formă de magnetism cu o ordonare de tip antiferomagnetic a momentelor atomice, dar cu o compensare parțială a acestor momente în fiecare domeniu magnetic. Ordonare antiferomagnetică necompensată conduce la apariția unor magnetizări naturale în fiecare domeniu magnetic, caracterizate prin moment magnetic rezultat. Astfel, în cazul Fe_3O_4 (FeFe_2O_4), momentele opuse ale ionilor Fe^{2+} se suprapun momentelor necompensate ale ionilor Fe^{3+} , conducând la un moment magnetic rezultat.

Aceste substanțe au proprietăți magnetice asemănătoare metalelor și aliajelor feromagnetice, dar nu sunt substanțe metalice. Din această clasă de substanțe fac parte feritele (oxizi micști cu structură spinelică, corespunzător formulei generale $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Ni, Zn, Mn, Co, etc.}$).

8.2.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE NUCLEARE. MAGNETISMUL NUCLEAR.

Întocmai ca și electronul, protonul prezintă o mișcare de rotație în jurul axei sale (spin nuclear). Mișcarea de rotație a protonului generează un moment magnetic de spin. Dacă nucleele care sunt formate dintr-un număr par de protoni și neutroni (ca de exemplu, ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) au spini totali nuli, deci nu posedă momente magnetice nucleare, nucleele formate din număr impar de nucleoni (ca, de exemplu ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P) au proprietăți magnetice determinate de spinul nuclear.

Momentul magnetic nuclear poate adopta (ca și momentul magnetic de spin) doar două orientări (paralele și antiparalele cu câmpul) corespunzător la două stări magnetice diferite.

Trecerea de la un nivel energetic inferior (corespunzător spinului $s = -1/2$) în cel superior (corespunzător lui $s = 1/2$) se face prin absorbția unei cuante de energie (8.17) :

$$h\nu = g_n H \mu_n \quad (8.17)$$

unde μ_n este magnetonul nuclear (în expresia căruia masa electronului este înlocuită cu masa protonului), iar g_n este factorul giromagnetic nuclear specific pentru fiecare nucleu (pentru proton $g_n = 5,5849$).

Pentru a detecta absorbția cuantei de energie se menține constantă frecvența radiațiilor electromagnetice și se variază intensitatea câmpului magnetic H_2 până când diferența de energie dintre cele două niveluri energetice, devine egală cu cea corespunzătoare frecvenței fixe ν . Reprezentarea absorbției radiației electromagnetice de către nucleele probei, în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat, reprezintă spectrul RMN.

Capitolul 9

CHIMIA ELEMENTELOR

9.1. METODE GENERALE DE OBȚINERE A ELEMENTELOR

Elementele sunt aduse în starea lor normală, fie prin separarea ca atare (prin metode fizice și chiar chimice) în cazul în care se găsesc libere în natură, fie prin obținerea (pe baza unor procese chimice) din compuși în compoziția cărora intră și care se pot separa din natură.

9.1.1. SEPARAREA ELEMENTELOR PREZENTE ÎN STARE LIBERĂ

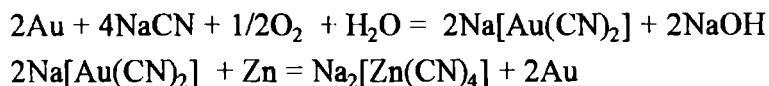
Azotul, oxigenul și gazele rare se separă prin lichefierea și distilarea fracționată a aerului. Procedeele constă în vaporizarea repetată a aerului lichid și condensarea ulterioară a vaporilor cu ajutorul lichidului care curge în contracurent (de sus în jos, în urma condensării vaporilor) și are la bază diferența dintre punctele de fierbere ale componentelor (heliu, $-268,78^{\circ}\text{C}$; neon, -245°C ; argon, $-185,8^{\circ}\text{C}$; oxigen, -183°C ; kripton, -153°C ; xenon, -107°C).

Sulfurul de suprafață se separă prin topirea lui din minereu în cuptoare speciale (procedeele calcheronilor) și prin extragerea din minereu cu vapori de apă, în autoclave (procedeele Lenfant).

Sulfurul aflat în depozite subterane se extrage cu ajutorul unor sonde speciale prin care se introduc în minereu aburi supraîncălziți ($160 - 180^{\circ}\text{C}$) sub presiune. Sub acțiunea presiunii sulfurul topit este adus la suprafață.

Aurul, argintul și metalele platinice aflate în stare nativă în diferite roci se separă direct, pe baza diferenței de densitate, prin spălări repetate ale rocilor sfărâmate sau prin amalgamare.

Separarea acestor metale din rocile sărace în metal nobil se face prin procedeele cianurării. Astfel, în cazul aurului se tratează minereul cu cianură de sodiu, în prezența aerului și apoi se reduce aurul din leșiile rezultate cu zinc:

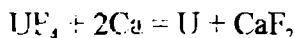
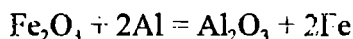
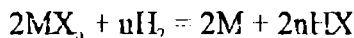
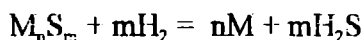
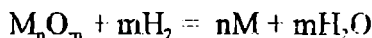
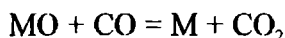
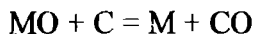


9.1.2. OBȚINEREA ELEMENTELOR DIN COMPUȘI

În compuși, elementele se pot găsi atât în stări de oxidare negative, cât și pozitive. Din acești compuși, elementele se obțin prin oxidare (când se află în stări de oxidare negative) sau prin reducere (când se află în stări de oxidare pozitive) cu agenți chimici adecvați sau pe cale electrochimică prin oxidare la anod și reducere la catod, iar în unele cazuri, prin oxido-reducere intramoleculară inițiată termic (descompunere termică).

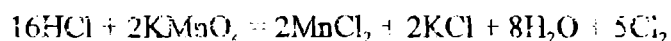
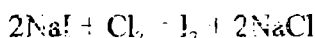
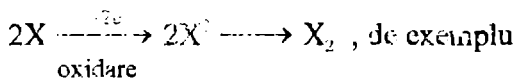
9.1.2.1. METODELE CHIMICE

- Metalele și semimetalele se obțin din compușii lor, în care se află în stări de oxidare pozitive, prin reducere la cald cu carbon, oxid de carbon, hidrogen sau cu alt metal, în funcție de natura compusului, prin reacțiile generale (unde M este metalul în stare de oxidare pozitivă):

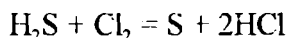
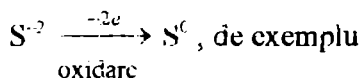


- Elementele cu caracter nemetalic se găsesc în compușii lor, atât în stări de oxidare negative, cât și pozitive, obținându-se atât prin oxidare, cât și prin reducere din acești compuși.

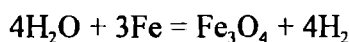
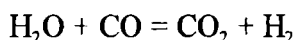
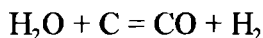
Asifel, halogenii (X_2), cu excepția fluorului, (care este elementul cel mai electronegativ) se obțin ușor prin oxidarea ionilor la starea elementară, cu diverși agenți oxidanți.



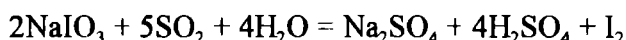
Sulfur se poate obține ușor prin reacții de oxidare



Obținerea elementelor cu caracter nemetalic din compușii în care se află în stări de oxidare pozitive se realizează cu diverși agenți reducători (metale, carbon, oxid de carbon, dioxid de sulf, etc.). Astfel, la temperaturi ridicate:



sau la temperaturi obișnuite:



9.1.2.2. METODELE ELECTROCHIMICE

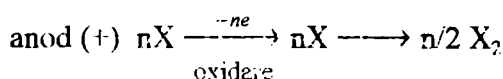
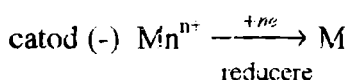
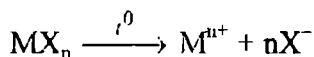
În aceste metode se produc concomitent procese de oxidare (la anod) și de reducere (la catod). Obținerea elementelor pe cale electrochimică se poate realiza atât în soluții apoase, cât și în topitură, și se aplică numai compușilor ionici (care disociază în ioni).

- Electroliza în topitură

În topitură, substanțele ionice disociază în cationi, care se vor reduce la catod, și anioni, care se vor oxida la anod.

Considerăm halogenura MX_n , unde M este un metal alcalin sau alcalino-pământos, iar X, clor, brom sau iod.

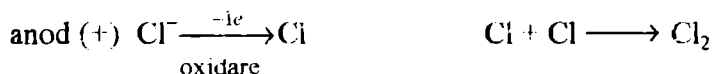
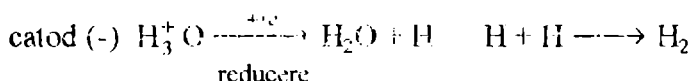
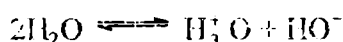
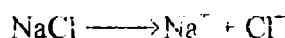
În urma proceselor de electroliză:



- Electroliza în mediu apos

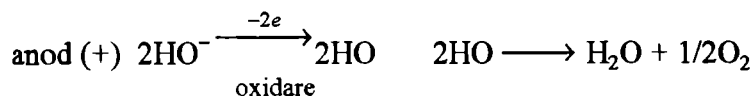
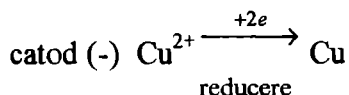
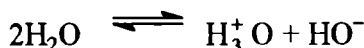
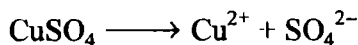
La electroliza sărurilor metalelor mai active ca hidrogenul (din seria activității chimice) se va reduce la catod ionul de hidroniu, format în mediu, iar la electroliza sărurilor metalelor mai puțin active ca hidrogenul se vor reduce cationii metalelor respective.

Astfel, la electroliza soluției de NaCl (separând prin diafragmă poroasă catodul de anod) se obține, în urma procesului de electroliză H_2 , Cl_2 și NaOH, în urma proceselor:



În spațiul catodic, Na^+ (care migrează electrostatic spre acest electrod, dar nu se reduce), a cărui concentrație crește continuu cu concentrația ionilor HO^- , rămași prin reducerea H_3^+O , formează hidroxidul de sodiu.

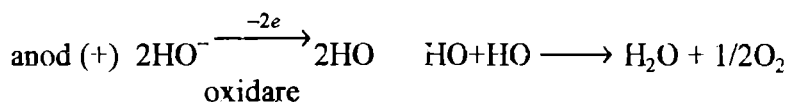
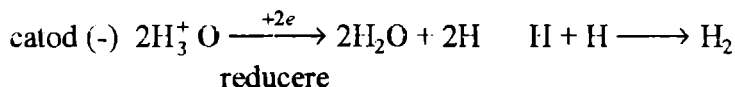
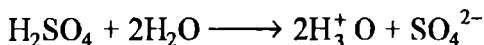
În cazul electrolizei soluției de sulfat de cupru (sare a unui metal cu activitatea chimică mai mică decât hidrogenul, în seria activităților chimice), la catod se va reduce ionul Cu^{2+} , iar la anod se va oxida ionul de hidroxil, conducând la producții finale Cu și O_2 , conform proceselor:



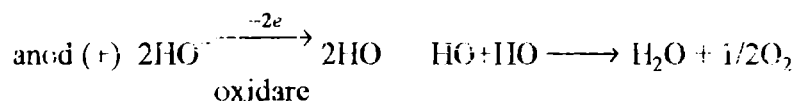
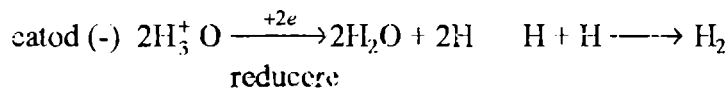
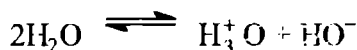
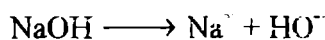
În urma acestui proces, în mediul de reacție va crește concentrația în ioni de hidroniu, deci caracterul acid al sistemului.

Un exemplu important de electroliză îl întâlnim în cazul apei. Apa, a cărei disociație este foarte redusă, nu este electrolizabilă. Acidulând apa cu un acid tare (H_2SO_4) sau alcalinizând-o cu o bază tare (NaOH sau KOH), prin disocierea, practic totală, a acidului sau bazei, se creează condiții optime pentru desfășurarea procesului de electroliză, astfel:

– **apa acidulată**



– **apa alcalinizată**



9.2. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR DE TIP "s"

În acest grup intră elementele care au electronul distinctiv într-un orbital ns (unde $n = 1-7$), respectiv elementele de tip ns^1 , aparținând grupei I^a (hidrogenul și metalele alcaline: Li, Na, K, Rb, Cs și Fr) și elementele de tip ns^2 , aparținând grupei II^a: Be, Mg, Ca, Sr și Ba, numite metale alcalino-pământoase, după reprezentanții tipici ai acestei grupe: Ca, Sr și Ba; oxizii acestor elemente au proprietăți intermediare între oxizii metalelor alcaline și oxizii elementelor grupei III^a, cu reprezentantul tipic aluminiu, element întâlnit în compoziția tuturor argilelor (pământuri).

Cu excepția hidrogenului, aceste elemente au caracter metalic. Raza mică și sarcina mare a ionului Be^{2+} fac ca acest element să prezinte o chimie predominant covalentă (specifică nemetalelor).

Configurația electronică a hidrogenului este justificativă pentru apartenența sa la grupa I^a. De asemenea, o serie de proprietăți ale acestui element reclamă și ele apartenența la această grupă, în timp ce alte proprietăți îl apropie de elementele grupei VII^a.

Hidrogenul, deși prezintă o afinitate pentru electron foarte scăzută (0,716 eV), acceptă un electron de la metalele puternic electropozitive, trecând în ionul de hidrură (H^-), ion stabil datorită configurației de dublet ($1s^2$). Ionul de hidrură existent în hidrurile metalelor alcaline

și alcalino-pământoase (compuși cu caracter ionic), în care hidrogenul se comportă ca un element electronegativ are, în anumite limite, un rol asemănător ionilor de halogen în halogenurile aceluiași elemente.

Cu toate că prezintă un potențial de ionizare destul de mare (13,59 eV) hidrogenul cedează electronul său trecând în ionul sau pozitiv (H^+), deci, în proton. Protonul nu poate exista, însă, ca atare decât în stare gazoasă. Obșnuit, acesta este legat coordinativ de alte molecule. Astfel, apa îl fixează prin intermediul unei perechi de electroni neparticipanți, formând ionul de hidroniu ($H_3^+ O$).

Atomii de hidrogen au tendință pronunțată de a se lega covalent, realizând în acest mod configurația stabilă de dublet ($1s^2$). Legăturile covalente formate prezintă o polaritate mai mare, sau mai mică, în funcție de natura elementului de care se leagă, sau pot fi nepolare în cazul moleculei proprii (H_2).

Caracteristicile enumerate sînt în evidență că primul element al acestei grupe se diferențiază într-o foarte mare măsură de toate celelalte elemente din grupa I^a. Într-o anumită măsură fenomenul se extinde și asupra celui de-al doilea element, litiu. Fenomenul va rămâne caracteristic, practic, și pentru cazul primului element din celelalte grupe ale sistemului periodic.

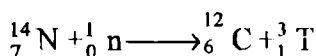
Particularitățile acestui prim element al sistemului periodic atît în privința proprietăților sale fizice, cît și chimice, justifică tratarea sa separată.

9.2.1. HIDROGENUL

Hidrogenul are un electron într-un orbital $1s$, avînd, deci, configurația electronică $1s^1$. Acest element există sub forma a trei izotopi:

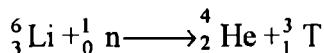
- izotopul obișnuit ${}_1^1 H$, numit **protiu**, al cărui nucleu (H^+) este protonul;
- izotopul ${}_1^2 H$, numit **deuteriu** (${}_1^2 D$), al cărui nucleu (D^+) este deuteronul și
- izotopul ${}_1^3 H$, numit **tritiu** (${}_1^3 T$).

Hidrogenul obișnuit este însoțit de circa 0,015% din izotopul său deuteriu și de tritiu în cantități infime ($1 \cdot 10^{-18}$ față de hidrogenul obișnuit). Proveniența tritiului este atribuită reacțiilor nucleare induse de razele cosmice, cum ar fi:

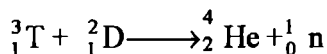


Tritiul este un izotop radioactiv, care prin dezintegrare β (cu un timp de înjumătățire de 12,4 ani) trece în izotopul heliului ${}_2^3 He$.

Obșnuit, acest izotop se obține prin reacții nucleare, ca de exemplu, iradierea litiului cu neutroni lenți (în reactor nuclear):



Este folosit în reacții de fuziune nucleară, ca de exemplu:



Această reacție, puternic exotermă, alături de alte reacții de fuziune, va sta la baza surselor de energie ale viitorului.

Deuteriul reacționează similar hidrogenului obișnuit, formând compuși echivalenți, dar reacțiile sunt mai lente.

9.2.1.1. HIDROGENUL MOLECULAR

Hidrogenul molecular obișnuit prezintă alotropie, fiind format dintr-un amestec de trei părți orto-hidrogen (la care nucleele celor doi atomi se rotesc în jurul axei proprii în același sens, deci au același spin) și o parte para-hidrogen (la care cele două nucleee se rotesc în sens opus, deci au spin opus), care au aceleași proprietăți chimice (prezentând ușoare diferențieri ale spectrului și a căldurilor specifice).

Proprietăți fizice

În condiții obișnuite (25°C, 1atm), hidrogenul este un gaz fără culoare, fără gust și fără miros. Este foarte puțin solubil în apă, ceva mai solubil în alcool și benzen.

Cu masa moleculară cea mai mică, hidrogenul are cea mai mare putere de difuziune dintre toate gazele. La temperatură ridicată, hidrogenul este adsorbit de unele metale (Ni, Pt, Pd, Fe, etc.), care, de altfel, sunt folosite drept catalizatori ai unor reacții de hidrogenare și dehidrogenare.

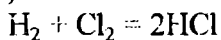
Hidrogenul are o deosebită conductibilitate termică.

Proprietăți chimice

La temperatură obișnuită, hidrogenul este puțin reactiv. Totuși, cu fluorul reacționează exploziv, la rece. Reacția, de altfel, se produce și la -252°C, când hidrogenul este lichid, iar fluorul - solid.

În anumite condiții, care facilitează ruperea sau relaxarea legăturilor dintre cei doi atomi din moleculă (temperatură înaltă, radiații ultraviolete, descărcări electrice, catalizatori) hidrogenul reacționează ușor.

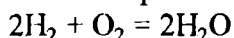
Clorul gazos nu reacționează cu hidrogenul molecular, decât peste 400°C, iar în prezența luminii, trece, în urma unei reacții înlănțuite, în acid clorhidric :



Cu bromul, hidrogenul molecular formează acid bromhidric, în urma unui proces de echilibru, la peste 400°C, sau la 100°C, în prezența luminii.

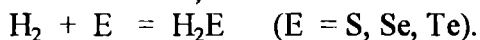
La peste 200°C, în prezența azbestului platinat, iodul formează cu hidrogenul molecular acidul iodhidric, în urma unui proces de echilibru.

Hidrogenul molecular se combină cu oxigenul numai în contact cu o flacără sau sub acțiunea catalitică a buretelui de platină. Reacția :



începe la 180°C, rămânând lentă până la cca 300°C și devine explozivă între 550-850°C. Temperatura flăcării realizate atinge circa 3000°C.

Cu sulful și seleniul, hidrogenul molecular reacționează la temperaturi de peste 250°C, iar cu telurul la temperaturi mai mari, de 400°C formând hidrurile respective :

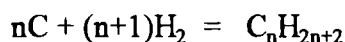


Azotul reacționează cu hidrogenul molecular trecând, în urma unui proces de echilibru, la temperatură ridicată, în prezență de catalizatori și la presiune, în amoniac :

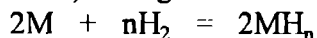


Combinările hidrogenului cu arsen, stibiu, siliciu, germaniu și bor (elemente cu caracter semimetalic) nu se obțin direct din elemente. Acest fapt este datorat vitezei de reacție foarte mici a acestor elemente la temperaturi pentru care începe, practic, descompunerea acestora în hidruri.

Cu carbonul, în funcție de condiții, formează metan, acetilenă și, chiar, amestecuri de hidrocarburi :



Cu metalele puternic electropozitive ale grupei I^a și II^a (excepție beriliul), la temperaturi de cca 300°C, hidrogenul molecular formează hidruri ionice:



iar cu un număr mai mare de metale tranziționale, hidruri interstițiale, cu caracteristici apropiate de ale aliajelor.

Hidrogenul molecular se numără printre agenții reducători importanți față de oxizii, sulfurile și halogenurile unor elemente. În principiu, hidrogenul reduce ușor oxizii a căror căldură de formare este mai mică decât a apei, când reacția respectivă este exotermă. Astfel sunt reduși, la diferite temperaturi oxizii de: argint, paladiu, cupru, plumb, cadmiu, nichel, stibiu, fier, cobalt și wolfram. În cazul metalelor care formează oxizi în diferite stări de oxidare, oxizii stărilor de oxidare superioare sunt reduși mult mai ușor. Oxizii a căror căldură de formare este mai mare decât a apei (oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, oxizii de aluminiu, crom, fosfor, bor și siliciu) sunt reduși foarte greu chiar și în condiții energice (temperaturi înalte și sub presiune).

Hidrogenul molecular reduce ușor clorurile de argint, paladiu(II), platina(IV), aur(III), fier(III).

9.2.1.2. HIDROGENUL ATOMIC

Se obține prin trecerea hidrogenului molecular printr-un arc electric format între doi electrozi de wolfram sau la temperaturi foarte mari, disocierea hidrogenului fiind un proces puternic endoterm ($\Delta H = 433,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

La recombinația atomilor de hidrogen pe o suprafață metalică se obține temperaturi înalte de cca 4000°C, temperaturi la care sunt aduse în stare de topitură metalele cu punctele de topire cele mai ridicate (molibden, wolfram, tantal).

Hidrogenul atomic, cum era de așteptat are o mare reactivitate chimică comparativ cu hidrogenul molecular. Astfel, în instalații specifice formează, la rece, cu metalele alcaline și alcalino-pământoase hidrurile lor ionice și acoperă cu hidrură suprafețele unor metale sau semimetale ca: Hg, Be, Ge, In, Ta, Sn, As și Sb. Elementele S, Se, Te, As și P sunt transformate în hidrurile lor (H_2S , H_2Se , H_2Te , AsH_3 , PH_3) la temperatură obișnuită.

Clorul, bromul și iodul reacționează cu hidrogenul atomic la rece și întineric formând hidracizii respectivi.

Cu oxigenul molecular hidrogenul atomic formează uneori cu explozie apă și apă oxigenată.

9.2.1.3. HIDROGENUL ÎN STARE NASCÂNDĂ

Hidrogenul obținut direct în mediul de reacție prin acțiunea acizilor asupra metalelor, a metalelor alcaline asupra alcoolilor, amalgamelor metalelor alcaline asupra apei, are acțiune reducătoare asupra unor compuși care nu pot fi reduși cu hidrogenul molecular.

Hidrogenul astfel rezultat, reduce cromații, halogenurile, clorurile de Fe(III), iar sărurile de arsen și stibiu sunt transformate în AsH_3 și SbH_3 .

Se admite că hidrogenul, în acest caz, are o stare mai bogată în energie, aflându-se în prima fază de formare, de unde și denumirea de "hidrogen în stare născândă".

Activitatea chimică deosebită, în particular acțiunea reducătoare mai puternică decât a hidrogenului molecular, a fost legată de reducerea protonilor de către electronii metalului, chiar la nivelul suprafeței metalice, la atomi de hidrogen. Atomii de hidrogen liberi formați se repartizează între suprafața metalului pe care se adsorb în stare atomică și mediul de reacție, proces aflat în echilibru cu formarea hidrogenului molecular din cel atomic.

9.2.2. METALELE ALCALINE

Aceste elemente prezintă electronul distinctiv într-un orbital ns, deci au configurațiile electronice ns^1 , unde $n = 2 - 7$. Posedă, deci, în orbitalul s al stratului de valență un electron pe care îl pierde ușor trecând în ioni M^+ , cu înveliș de gaz rar (litiul - dublet, iar celelalte elemente - octet). În consecință, elementele grupei I^a sunt elemente electropozitive.

Cu excepția sodiului și cesiului, care sunt elemente unitare, celelalte metale alcaline prezintă mai mulți izotopi ${}^6_3\text{Li}$ și ${}^7_3\text{Li}$, ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$ și ${}^{41}_{19}\text{K}$, ${}^{85}_{37}\text{Rb}$ și ${}^{87}_{37}\text{Rb}$, iar de la franciu se cunosc opt izotopi toți instabili, franciu fiind un element radioactiv.

Radioactiv este și izotopul ${}^{40}_{19}\text{K}$ (cu timp de înjumătățire $1,18 \cdot 10^9$ ani), cât și ${}^{85}_{37}\text{Rb}$ (cu timpul de înjumătățire $4,6 \cdot 10^{10}$ ani). Prin dezintegrarea radioactivă ${}^{40}_{19}\text{K}$ trece în ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ sau ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ iar ${}^{85}_{37}\text{Rb}$, trece prin emisie de particule β în izotopul stabil ${}^{87}_{38}\text{Sr}$.

Proprietăți fizice

Metalele alcaline cristalizează în rețele aparținând sistemului cubic centrat, cu densitățile cele mai mici ($0,53 - \text{Li}$, $0,97 - \text{Na}$, $0,86 - \text{K}$, $1,53 - \text{Rb}$, $1,90 - \text{Cs}$ g/cm^3) și puncte de topire scăzute ($180^\circ\text{C} - \text{Li}$, $97,8^\circ\text{C} - \text{Na}$, $63,7^\circ\text{C} - \text{K}$, $39^\circ\text{C} - \text{Rb}$ și $28,6^\circ\text{C} - \text{Cs}$), urmare a volumelor atomice mari. Toate aceste metale au o duritate mică, astfel încât pot fi ușor tăiate. Suprafața lor, în tăietură proaspătă, prezintă luciu metalic alb-argintiu, cu excepția cesiului care este alb-auriu.

Aceste metale sunt deci, moi și compresibile. Cel mai dur dintre ele este mai moale decât talcul (primul în scara Mohs, a durităților). Cesiul - metalul cu cea mai mică duritate are aproximativ consistența cerii.

Conductibilitatea electrică a metalelor alcaline este mare, fiind depășite doar de aur, argint și cupru (de exemplu, conductibilitatea sodiului este de circa 40% din cea a argintului).

Metalele alcaline sunt paramagnetice. Deși obișnuit, în stare de vapori metalele alcaline sunt monoatomice, în anumite condiții s-au pus în evidență moleculele de Li_2 , Na_2 și, chiar Cs_2 .

Vaporii metalelor alcaline sunt colorați intens (sodiu - purpuriu, potasiu - verde-albăstrui, rubidiu și cesiu - albastru-verzui).

Această caracteristică a metalelor alcaline, datorată ușurintei atomilor de a fi excitați și de a emite, prin revenire la starea fundamentală, radiații electromagnetice cu anumite lungimi de undă se extinde și asupra ionilor. Astfel, compuşii volatili ai metalelor alcaline colorează flacăra în culori caracteristice (litiu - roșu carmin, sodiu - galben, potasiu - violet, rubidiu - roșu închis, iar cesiu - albastru), proprietate folosită pentru identificarea preliminară, calitativă a sărurilor acestor elemente.

Proprietăți chimice.

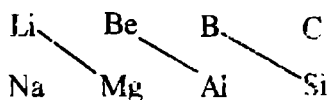
Metalele alcaline sunt foarte reactive din punct de vedere chimic. Această mare reactivitate care se accentuează cu creșterea numărului atomic Z în grupă, este datorată faptului că aceste metale manifestă cea mai mare tendință de ionizare dintre toate elementele. Sarcina nucleară este ecranată, într-o anumită măsură, de stratul electronic de gaz rar. Cu cât acest efect de ecranare se amplifică, electronul distinctiv devine mai slab legat, ceea ce duce la o scădere a potențialului de ionizare.

Aceste elemente cu potențiale de ionizare foarte mici, în jur de 4 eV, ocupă primele locuri în seria tensiunilor electrochimice. Litiul, deși are cea mai mare energie de ionizare

din grupă, are un potențial de electrod relativ mic, ca urmare a căldurii de hidratare mari a acestui ion, consecință a volumului său mic .

Litiul, primul element din grupa metalelor alcaline se aseamănă prin comportarea sa chimică mai mult cu magneziul (al doilea element din grupa principală următoare) decât cu celelalte elemente ale grupei metalelor alcaline.

Asemănarea litiului, în comportarea sa chimică, cu magneziul, se încadrează în regula generală a asemănării proprietăților unui element din perioada a doua cu cele ale elementului din perioada a treia a grupei principale următoare :



Acest fenomen se explică pe baza acțiunii de polarizare a cationilor (v. polarizarea ionilor), fenomen care se amplifică în perioada, datorită măririi sarcinii, dar se atenuează în grupă, datorită creșterii razei ionice.

Asemănarea litiului cu magneziul, în sensul celor de mai sus, poate fi justificată de faptul ca raportul sarcină ionică/rază ionică, de altfel foarte mare pentru litiu, este comparabil cu acela al ionului de magneziu.

Ținute în aer liber (care prezintă o anumită umiditate) metalele alcaline se acoperă cu o crustă de oxid sau peroxid, hidroxid sau carbonat, din care cauză se păstrează sub petrol.

Comportarea metalelor alcaline față de oxigen este diferită. Astfel, la ardere în oxigen, litiul formează oxid de litiu (Li_2O), alături de urme de peroxid, sodiul formează peroxid de sodiu (Na_2O_2) și urme de oxid de sodiu (Na_2O), iar potasiul, rubidiul și cesiul - superoxizi (MO_2). Această comportare diferită este cauzată de creșterea razei cationului. Sodiul, potasiul, rubidiul și cesiul formează și compuși MO_3 numiți ozonide.

La temperaturi ridicate, metalele alcaline se combină energetic cu sulful, formând sulfurile respective :

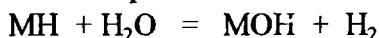


Dintre metalele alcaline, numai litiul și sodiul se combină direct cu carbonul, formând acetilurile: Li_2C_2 și Na_2C_2 . Celelalte metale ale acestei grupe formează compuși interstițiali cu grafitul, în care atomii de metal se intercalează între planele hexagonale ale grafitului.

Soluțiile amoniacale ale litiului, reacționează cu grafitul, formând, de asemenea, compuși interstițiali de tipul $\text{LiC}_{12}(\text{NH}_3)_2$.

Numai litiul reacționează direct cu siliciul formând Li_6Si_2 .

Cu hidrogenul, reacționează la o ușoară încălzire (aproximativ 300°C). În aceste reacții, în care hidrogenul se comportă ca un element electronegativ, se formează hidrurile ionice (MH) care se descompun în contact cu apa formând hidroxizi și hidrogen :

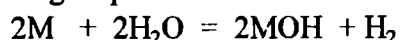


Reacția metalelor alcaline cu halogenii conduce la formarea de săruri tipice (MX), combinații ionice, incolore, cristaline.



Interacțiile au loc cu degajare de căldură. Energia de combinare se intensifică de la litiu la cesiu. Astfel, litiul și sodiul reacționează liniștit cu bromul, pe când celelalte elemente, în contact cu bromul reacționează violent, producând explozii.

Metalele alcaline descompun energetic apa cu formare de hidroxizi și hidrogen:



În aceste reacții, reactivitatea crește de la litiu la cesiu, odată cu amplificarea caracterului electropozitiv. Astfel, dacă litiul este slab atacat de apă, în condiții obișnuite, sodiul reacționează cu apa mai energetic, încât căldura de reacție dezvoltată topește metalul. În

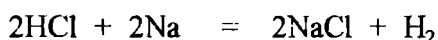
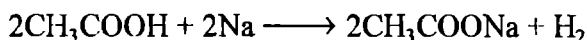
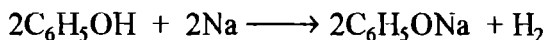
cazul potasiului, reacția este atât de violentă încât hidrogenul format se aprinde. La rubidiu și cesiu, reacția este explozivă.

Asemănător, reacționează cu alcoolii, cu formare de alcoolați (alcoxizi) și hidrogen :



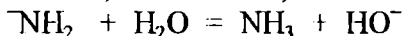
Reacția, mai puțin energetică, este folosită pentru realizarea de sisteme reducătoare (hidrogen în stare născândă).

Este ușor de presupus. ceea ce se evidențiază, de altfel, și experimental, că metalele alcaline, puternic electropozitive, care reduc atomul de hidrogen parțial protonizat din apă și chiar din alcoolii, vor produce un astfel de efect și asupra altor compuși cu caracter slab acid, de exemplu asupra acizilor, fie ei organici, dar, mai ales anorganici, unde reacțiile devin violente:



De altfel, aceste metale pot fi reactive și cu compuși al căror caracter acid este aproape nesemnificativ, cum ar fi amoniacul, care, practic, poate fi considerat un compus cu caracter bazic.

Cu amoniacul gazos, la temperatura de topire a metalului alcalin, formează amiduri (MNH_2), combinații ionice, alb cristaline, care se descompun în contact cu apa:



Caracterizarea compușilor mai importanți.

Hidroxizi

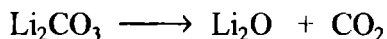
Hidroxizii metalelor alcaline sunt substanțe albe cristaline, opace, higroscopice. Sunt ușor solubile în apă, cu excepția hidroxidului de litiu și parțial solubile în alcool. Dizolvarea este însoțită de degajare de căldură. Sunt baze tari, caracterul bazic se amplifică de la hidroxidul de litiu la hidroxidul de cesiu (care este baza cea mai tare). Se topesc la temperaturi relativ joase (300-400°C). În stare topită, hidroxizii alcalini atacă sticla, porțelanul și chiar platina.

Spre deosebire de ceilalți hidroxizi alcalini, care, prin încălzire peste punctul de topire se volatilizează, hidroxidul de litiu se descompune termic :

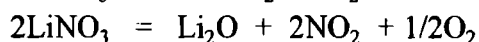
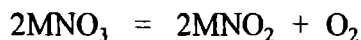


Săruri

O serie de săruri de litiu se comportă diferit față de aceleași săruri ale celorlalte metale alcaline. Astfel, carbonatul de litiu, spre deosebire de ceilalți carbonați ai metalelor alcaline (care sunt stabili termic) se descompune termic (ca și carbonatul de magneziu și ceilalți carbonați ai metalelor din grupa a doua) :



Această comportare a sărurilor de litiu, asemănătoare cu cea a sărurilor de magneziu se extinde și asupra azotaților. Astfel, azotatul de litiu, spre deosebire de toți ceilalți azotați ai metalelor alcaline, care se descompun termic în azotit și oxigen, se descompune, cu trecere în oxid de litiu :



Această comportare diferită a hidroxidului și sărurilor de litiu se explică pe seama acțiunii polarizante puternice a ionului de litiu (v. polarizația ionilor).

Sărurile metalelor alcaline sunt incolore și, aproape toate, ușor solubile în apă (sărurile de litiu în care legătura ionică are un grad de ionicitate mai redus sunt mai greu solubile - v. polarizația ionilor).

Unele săruri ale metalelor alcaline cristalizează din soluții sub forma de cristalohidrați; cu cât raza ionilor este mai mică, cu atât tendința de hidratare este mai mare.

Sărurile metalelor alcaline cu acizi slabi, în soluție, au reacție puternic bazică în urma hidolizei acestora. Astfel, soluțiile acetatului de sodiu prezintă un caracter bazic datorită hidrolizei :



9.2.3. METALE ALCALINO-PĂMÂNTOASE

Aceste metale au electronul distinctiv într-un orbital ns, având configurația electronică ns^2 , unde $n = 2 - 7$. Elementele cu această configurație (Be, Mg, Ca, Sr, Ba și elementul radioactiv Ra) sunt plasate în grupa II^a.

Proprietăți fizice

Cu excepția radiului, elementele acestei grupe sunt metale ușoare. Razele atomice mai mici decât ale metalelor alcaline și numărul electronilor de legătură dublu, față de metalele alcaline, fac ca aceste elemente să prezinte densități mai mari (Be - 1,86 ; Mg - 1,75; Ca - 1,55; Sr - 2,60; Ba - 3,7 și Ra - 5,6 g/cm³), durități și puncte de topire (Be - 1278°C, Mg - 651°C, Ca - 843°C, Sr - 769°C Ba - 725°C și Ra - 700°C), mai ridicate decât metalele alcaline.

Potențialele de ionizare pentru procesul $M - 2e \longrightarrow M^{2+}$ sunt relativ mari la Mg, Ca, Sr, Ba (între 15 și 9,5 eV), dar ele sunt ușor compensate prin energia mare de hidratare a ionilor formați sau prin energia de rețea, ceea ce explică formarea a numeroși compuși ionici de către aceste elemente.

Elementele din grupa II^a, cu excepția magneziului, care este alb-argintiu, sunt metale cenușii. Beriliul și magneziul își mențin luciul metalic în aer, datorită unui strat protector de oxid, subțire și transparent, asemănător cu cazul aluminiului. Celelalte metale din această grupă, calciu, stronțiu și bariu, își pierd repede luciul metalic, datorită oxidării superficiale, motiv pentru care se păstrează sub ulei de parafină.

Particularitățile acestor elemente de a cristaliza în rețele diferite (beriliul în rețea hexagonal compactă deformată, magneziul în rețea hexagonal compactă regulată, iar calciul, stronțiu și bariul în rețele cubice), explică variația neregulată a densităților, care inițial scad și apoi cresc cu numărul atomic Z, cât și variația neregulată a punctelor de topire.

Din cauza razei metalice mici (care determină legături puternice între atomi) beriliul este un metal dur (duritate în jur de 7, deci zgârie sticla), în timp ce omologii săi sunt moi (magneziul are duritate 2,5 iar calciul 2,3).

La temperatură obișnuită, beriliul este casant, în timp ce magneziul este ductil și rezistent.

Dacă conductibilitatea electrică de tip metalic a beriliului este mică, conductibilitățile electrice ale celorlalte elemente (Mg, Ca, Sr) sunt mult mai mari (circa 1/3 din conductibilitatea argintului).

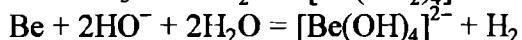
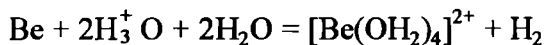
Ca și în cazul metalelor alcaline, sărurile volatile ale calciului, stronțiu și bariului colorează flacăra caracteristic: calciul în cărămiziu, stronțiu în roșu carmin și bariul în galben-verzui.

Proprietăți chimice

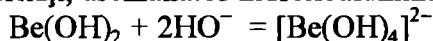
Primul element al acestei grupe, beriliul, are o comportare chimică mult mai diferită de cea a elementelor grupei sale decât litiul de congenerii săi. Astfel, spre deosebire de celelalte elemente ale grupei, are o tendință accentuată de a forma legături covalente, manifestând în acest sens o chimie predominant covalentă. Se aseamănă, din acest punct de vedere, mai mult cu aluminiul, al doilea element din grupa III^a (pentru care raportul sarcină ionică/raza ionică este 6, practic egal cu al beriliului, deci și acțiune polarizantă asemănătoare), decât cu omologii săi din grupă.

Asemănarea în comportarea chimică a celor două elemente se reflectă într-o serie de proprietăți. Astfel:

– asemănător aluminiului, beriliul reacționează atât cu acizii (cu excepția HNO₃ concentrat, care-l pasivează la rece), cât și cu hidroxizii tari, cu formare de ioni complecși:



– hidroxidul de beriliu, ca și hidroxidul de aluminiu, are caracter amfoter, formând hidroxoberilați, asemănător hidroxoaluminajilor:



– oxidul de beriliu (BeO) se aseamănă cu oxidul de aluminiu (Al₂O₃), fiind extrem de dur și având un punct de topire ridicat (2570°C). Încălzit în cuptor electric, cu cărbune, trece în carbura de beriliu (Be₂C), care se aseamănă cu carbura de aluminiu (Al₄C₃). Are caracter amfoter ca și oxidul de aluminiu.

– sărurile de beriliu, ca și cele de aluminiu, sunt puternic hidrolizate în soluție.

Chimia magneziului (al doilea element din grupa II^a) ocupă (spre deosebire de al doilea element cu caracter metalic din grupa I^a, al cărui caracter chimic se aseamănă în totalitate cu al celorlalte elemente ale grupei sale) o poziție intermediară între beriliu și celelalte elemente din grupă (Ca, Sr, Ba și Ra). Acest element se aseamănă în mare măsură cu primul element al grupei II^b, zincul.

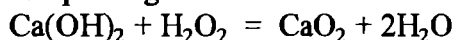
În această grupă (spre deosebire de elementele grupei I^a) abia la al treilea element, calciu, începe să se manifeste caracterul grupei. Evident, această comportare este legată de variația caracterului electropozitiv al elementelor în perioadele și grupele sistemului periodic.

Elementele alcalino-pământoase propriu-zise (Ca, Sr și Ba) se aseamănă foarte mult cu metalele alcaline.

Beriliul și magneziul, deși au o mare afinitate pentru oxigen, la temperatura obișnuită sunt atacate numai la suprafață, datorită formării unei pelicule protectoare, ceea ce permite folosirea lor ca atare, sau ca și constituenți ai aliajelor. Aliajele cuprului cu 6-7% beriliu ajung la o duritate apropiată de cele mai dure oțeluri, menținându-se totodată proprietățile mecanice și electrice ale cuprului. Aliajul cu 90% Mg, iar restul Al, Zn, Cu, Mn și Si, cunoscut ca "metal electron" este foarte rezistent față de soluții alcaline și față de acidul fluorhidric.

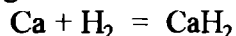
Dacă la temperaturi scăzute magneziul nu reacționează cu oxigenul (sub formă de pulbere sau șpan), când este aprins în aer dă naștere unei dispersii abundente de MgO (fum), emițând o lumină albă orbitoare. Din cauza căldurii de formare mari a oxidului sau, magneziul reduce unele metale din oxizii lor, conducând la MgO și metalul respectiv.

Metalele alcalino-pământoase formează și ele în interacție cu oxigenul oxizi bazici de tipul MO. Unele metale formează și peroxizi de tipul MO₂. Unii peroxizi se obțin prin tratarea hidroxizilor cu apa oxigenată:



Stabilitatea peroxizilor crește cu numărul atomic Z. Beriliul nu formează peroxid.

Cu hidrogenul, cu excepția beriliului (la circa 400°C), formează direct hidruri cu caracter ionic, hidrogenul fiind elementul mai electronegativ:



Hidrura de beriliu, $(\text{BeH}_2)_n$ se obține din BeCl_2 și LiH sau din $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ și LiAlH_4 . Hidrura de beriliu, asemănându-se cu hidrura de litiu, este un polimer catenar.

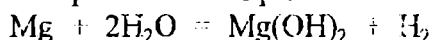
Metalele alcalino-pământoase, cu excepția beriliului, reacționează energetic, la cald, cu halogenii și sulfurul, formând sărurile respective (halogenuri, sulfuri). Cu azotul reacționează relativ ușor, la încălzire (300-700°C), formând nitruri ionice. Bariul reacționează cel mai ușor, chiar la temperatura camerei.

Toate aceste elemente reacționează cu acizi minerali, cu excepția beriliului, care este pasivat de acidul azotic concentrat, la rece.

Metalele alcalino-pământoase (cu excepția beriliului și magneziului) se dizolvă în amoniac lichid, dând, ca și metalele alcaline, soluții de culoare albastră. Prin evaporarea amoniacului, rămân cristale de culoare aurie, cu compoziția $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$. Sub influența catalitică a platinei asupra soluțiilor acestor metale în amoniac lichid se formează amidurile, $\text{M}(\text{NH}_2)_2$, cu degajare de hidrogen.

Poziția acestor elemente în seria tensiunilor electrochimice explică proprietatea lor de a reduce ionul de hidroniu chiar din apă, pe care o descompun.

La beriliu și magneziu această reacție este foarte lentă, deoarece, pe de-o parte hidroxizii rezultați din reacția cu apa sunt greu solubili și protejează suprafața metalului de atac în profunzime, iar, pe de altă parte sunt protejați de stratul protector de oxizi. Astfel, magneziul nu reacționează cu apa la rece; la cald, se combină mai ușor; amaiganul de magneziu reacționează cu apa chiar la temperatura camerei :



Metalele alcalino-pământoase propriu-zise reacționează cu apa mai ușor deoarece hidroxizii lor sunt mai solubili.

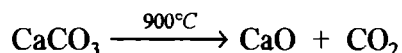
Cu toate ca potențialele de ionizare ale acestor metale sunt considerabil mai mari decât acelea ale metalelor alcaline, energiile de rețea mai mari ale sărurilor acestora, cât și energiile de hidratare mari ale ionilor de M^{2+} , compensează energia necesară formării lor. Acest fapt determină ca potențialele de electrod standard ale acestor elemente să fie apropiate de cele ale metalelor alcaline.

Caracterizarea compuşilor mai importanți

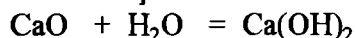
Oxizi

Cu excepția oxidului de beriliu, care este un oxid cu caracter amfoter, sunt oxizi cu caracter bazic, caracter ce se amplifică în grupă.

Se obțin (cu excepția oxidului de beriliu) prin calcinarea sărurilor acestor metale cu oxiacizii, în special din carbonați, mai rar din azotați :



Oxidul de beriliu, practic insolubil în apă, nu reacționează cu aceasta, asemănându-se astfel cu oxidul de aluminiu. În cazul oxidului de magneziu (la care predomină caracterul bazic) acesta nu reacționează cu apa decât în modificatia pulverulentă afânată (nu și sub forma cristalizată sau calcinată a MgO) și foarte lent. Această reacție cu apa decurge ușor, cu degajare de caldură în cazul celorlalți oxizi. Astfel :



Hidroxizii

Hidroxizii metalelor alcalino-pământoase pierd apa prin încălzire, transformându-se în oxizi, reacție pe care nu o întâlnim la grupa I^a decât la LiOH. Cel mai ușor se deshidratează hidroxidul de magneziu :



în timp ce la hidroxidul de bariu temperatura de descompunere se apropie de 1000°C.

Hidroxizii de beriliu (amfoter) și de magneziu se precipită din săruri cu baze tari, ceilalți hidroxizi se obțin din oxizii lor bazici și apă.

Bazicitatea hidroxizilor de beriliu și de magneziu este foarte scăzută încât sărurile acestor metale hidrolizează în soluție apoasă. Hidroxidul de bariu este cea mai puternică bază a grupeii, bariul fiind metalul cel mai electropozitiv al grupeii a II^a-a.

Solubilitatea și bazicitatea acestor hidroxizi este mai mică decât a celor alcalini, datorită gradului de ionicitate mai mic al legăturilor din acești compuși, urmare a sarcinii ionice mai mari și volumului ionic mai mic.

Halogenuri

Halogenurile metalelor alcalino-pământoase (cu excepția beriliului) sunt compuse, atât în stare cristalină, cât și în soluție numai din ioni. Ionii metalelor alcalino-pământoase ca și cei ai metalelor alcaline sunt incolori.

Sărurile metalelor alcalino-pământoase cu oxiacizii, ca azotații, acetatii și tiocianații sunt ușor solubile în apă; sulfații (cu excepția celui de beriliu $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ și de magneziu MgSO_4) și carbonații sunt greu solubili în apă.

9.2.3.1. ROLUL FIZIOLOGIC AL ELEMENTELOR DE TIP "s"

Sodiul, potasiul, calciul și magneziul sunt elemente indispensabile pentru viața organismelor vii.

În organismul animal concentrația sărurilor acestor cationi influențează presiunea osmotică a lichidelor, de mare însemnătate pentru o funcționare normală a celulelor. De aceea, concentrația ionilor conținuți în lichidele din organism trebuie să existe în anumite raporturi constante, fără de care procesele vitale nu decurg normal.

Sodiul și potasiul apar în cantități aproape egale în organism. Sodiul este conținut sub forma de NaCl, dar și bicarbonat și fosfat, ultimele două săruri având un rol important în modificările de pH.

Necesarul zilnic în NaCl (al unui om adult) este de cca 5 g, iar cel de KCl de 3 g, care sunt introduse odată cu hrana.

Dacă la un exces de ioni de sodiu (peste necesarul zilnic) organismul s-a acomodat, eliminându-l prin urină, un ușor exces de ioni de potasiu poate avea un rol toxic.

Ionii de calciu introduși odată cu hrana au, sub influența vitaminei D, un rol important în formarea și consolidarea scheletului osos.

Magneziul este important în organism pentru funcționarea anumitor enzime importante cum ar fi carboxilaza.

În plante magneziul joacă un rol deosebit de important, fiind component al clorofilei (care este colorantul verde din plante) cu ajutorul căreia acestea absorb (din radiația solară) energia necesară fotosintezei.

9.3. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR DE TIP "p"

Aceste elemente, cu o configurație electronică ns^2np^{1-6} , au electronul distinctiv într-un orbital de tip p. Sunt plasate în grupele principale III^a - VII^a și grupa gazelor rare, VIII^a.

După cum am văzut, caracterul electropozitiv scade în perioada, cu creșterea numărului atomic Z, apărând și amplificându-se caracterul electronegativ (nemetalic). În grupe, odată cu creșterea numărului atomic Z, se amplifică caracterul electropozitiv, respectiv scade caracterul electronegativ.

Ca urmare, în acest caz, primul său primele elemente vor prezenta un caracter nemetalic, iar ultimul sau ultimele un caracter metalic. În grupa a VII^a toate elementele au caracter strict nemetalic. Evident, elementele grupei gazelor rare, care prezintă de altfel o mare inerție chimică, sunt elemente cu caracter nemetalic.

9.3.1. ELEMENTE CU CARACTER NEMETALIC

Aceste elemente se găsesc în toate cele trei stări de agregare: gazoasă (gazele rare în stare atomică, oxigenul, azotul, fluorul, clorul în stare de molecule diatomice), lichidă (bromul în stare de molecule diatomice, singurul nemetal lichid) și solidă (borul, cu o rețea specială în stare poliatomică, fosforul P₄, sulful S₈, iodul I₂, cu rețele specifice, iar carbonul și siliciul în rețele atomice).

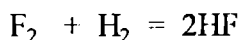
Unele nemetale prezintă alotropie, găsindu-se sub mai multe forme. Astfel, carbonul se găsește sub trei forme (diamant, grafit și sub forma de fulerene, entități structurale cu 60 atomi de carbon), fosforul sub forma de fosfor alb, roșu, violet, roșu-deschis și negru, oxigenul sub formă diatomică (O₂), triatomică (O₃), iar sulful, sub formă de sulf-α (rombic) și sulf-β (monoclinic).

Nemetalele în stare solidă nu prezintă conductibilitate termică și nici electrică, cu excepția grafitului.

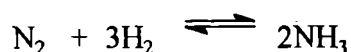
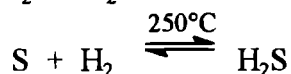
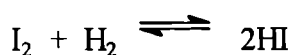
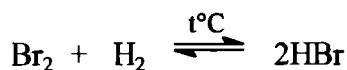
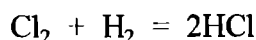
Cu excepția carbonului și siliciului, care cristalizează în rețele atomice, ceilalți metaloizi solizi care cristalizează în rețele moleculare, se dizolvă în solvenți nepolari, ca sulfura de carbon și tetraclorura de carbon sau solvenți cu moment de dipol foarte redus.

Proprietăți chimice.

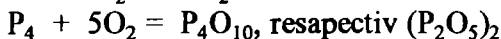
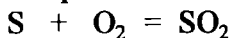
Aceste elemente (cu excepția borului, fosforului, arsenului și a gazelor rare) reacționează cu hidrogenul formând, în diferite condiții, care depind de electronegativitatea lor, hidruri moleculare sau covalente :



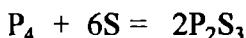
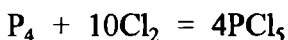
Reacția are loc exploziv, chiar la -252°C, când fluorul este solid, iar hidrogenul lichid.



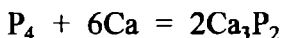
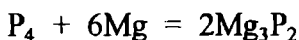
Toate nemetalele, cu excepția halogenilor și gazelor rare reacționează cu oxigenul formând oxizi de tip covalent :



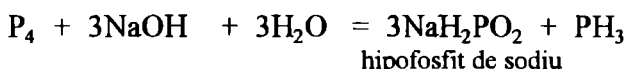
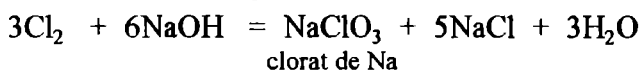
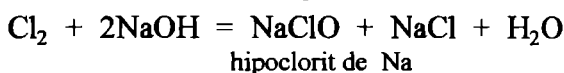
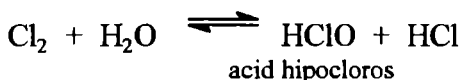
Nemetalele reacționează între ele formând compuși covalenți:



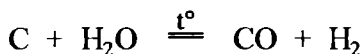
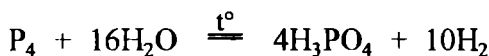
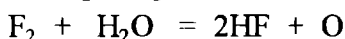
Reacționează cu metalele de tip s și p :



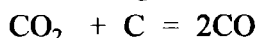
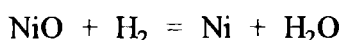
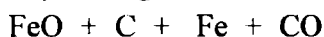
Putând trece atât în stări de oxidare pozitive, cât și negative, unele nemetale disproporționează în mediu apos, dar mai ales în mediu bazic :



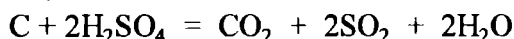
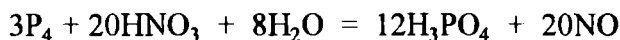
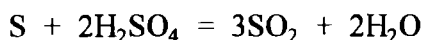
în timp ce altele oxidându-se acționează reducător. Astfel, cu excepția sulfului, azotului și gazelor rare, descompun apa :



Carbonul și hidrogenul reduc oxizii metalici și chiar oxizii nemetalici :



Acizii oxigenați cu caracter oxidant oxidează nemetalele la oxizi și chiar acizi, aceștia fiind reduși de nemetale la oxizi în stări de oxidare inferioare. Astfel,



Sărurile cu caracter oxidant oxidează, de asemenea, multe nemetale :



Halogenii (Cl_2 și Br_2) dau reacții de substituție cu alcanii, alchenele (în poziția alilică) cu arenele la nucleu sau la catena laterală. De asemenea, halogenii dau reacții de adiție la hidrocarburile nesaturate.

Oxigenul oxidează alcanii la compuși în stări de oxidare superioare (alcooli), aldehide și acizi carboxilici.

În această serie de elemente cu caracter nemetalic se integrează și elementele grupei a VIII-a* (grupa O) cunoscute și sub denumirea de gaze rare, monoatomice sau nobile.

Aceste gaze, care există sub formă atomică, formează o familie omogenă, caracterizată printr-o mare inerție chimică, datorată configurației stabile (de dublet - He și octet - celelalte).

De la aceste elemente, cu potențiale de ionizare excesiv de mari, s-au obținut numai unii compuși cu oxigenul și fluorul (și aceasta numai la xenon, kripton și, într-o oarecare măsură la argon). De altfel, mult timp (până în 1962) s-a crezut că aceste elemente sunt total inerte din punct de vedere chimic. Chimia gazelor rare a început să fie studiată după anul 1962, an în care Bartlett a obținut hexafluoroplatinatul de xenon $Xe[PtF_6]$ prin interacția dintre xenon și PtF_6 .

Caracterizarea compușilor mai importanți

Un loc important în rândul compușilor acestor elemente îl prezintă oxiacizii și sărurile acestora care prin diversitatea lor (dată de diferitele stări de oxidare în care elementele pot forma acești compuși) și a proprietăților lor prezintă importanță atât teoretică, cât și practică.

Tabelul 9.1

Oxiacizii halogenilor

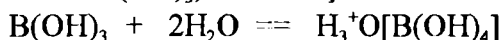
Stare de oxidare	Clor	Brom	Iod	Variație proprietăți		
+1	$HClO^*$ acid hipocloros	$HBrO^*$ acid hipobromos	HO^* acid hipiodos	crește stabili- tatea	crește tăria	crește acțiunea oxidantă
+3	$HClO_2^*$ acid cloros	$HBrO_2^{**}$ acid bromos	HIO_2^{**} acid iodios			
+5	$HClO_3^*$ acid cloric	$HBrO_3^*$ acid bromic	HIO_3 acid iodic			
+7	$HClO_4$ acid percloric	$HBrO_4^{**}$ acid perbromic	$HIO_4 (I_2O_7 \cdot H_2O)$ acid metaperiodic			
			$H_4I_2O_9 (I_2O_7 \cdot 2H_2O)$ acid dimezoperiodic			
			$H_5IO_7 (I_2O_7 \cdot 3H_2O)$ acid mezoperiodic			
			$H_5IO_6 (I_2O_7 \cdot 5H_2O)$ acid paraperiodic			

Astfel, în funcție de starea lor de oxidare halogenii formează mai mulți oxiacizi (tabelul 9.1). Unii dintre aceștia se cunosc însă numai în soluție(*), iar de la alții se cunosc cu precizie numai sărurile lor(**).

Dintre elementele grupei VI^a sulfurul prezintă, în funcție de starea de oxidare, gama cea mai largă de oxiacizi (Tabelul 9.2). Și în acest caz, unii oxiacizi se cunosc numai în soluție, dar sărurile lor sunt substanțe stabile, izolabile, cu importanță practică.

În grupa V^a fosforul, element din aceeași perioadă cu sulfurul prezintă o capacitate similară de a da un număr mare de oxiacizi (pentru diferitele stări de oxidare în care poate funcționa) comparativ cu celelalte elemente ale grupei, oxiacizi prezentați în tabelul 9.3. Mulți din acești acizi, dar mai ales sărurile lor, au importanță deosebită din punct de vedere tehnic și științific.

Evident că la acești oxiacizi se adaugă și oxiacizii importanți pe care-i formează azotul (acidul azotic - HNO_3 și acidul azotos - HNO_2) carbonul și siliciul (acidul carbonic - H_2CO_3 , acidul metasilicic - H_2SiO_3 , acidul ortosilicic- H_4SiO_4) și, nu în ultimul rând, acidul boric (H_3BO_3). În soluții apoase acidul boric se comportă ca un acid monobazic slab. Acest compus comportându-se ca un acid Lewis față de apă (ca și ceilalți compuși ai grupei III^a), formează cu această o specie complexă a ionului de hidroniu care-i conferă caracterul acid. Caracterul acid nu este datorat, deci, atomilor de hidrogen protonizați (inșuficient) din structura compusului $\text{B}(\text{OH})_3$, ci interacției :



Tabelul 9.2

Oxiacizii sulfului

Stare de oxidare	$\text{H}_2\text{SO}_n (n=2-5)$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n (n=3-8)$	$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 (n=3-6)$
+2	$(\text{H}_2\text{SO}_2)^{**}$; $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ acid sulfoxilic (hipomonosulfuros)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3^*$ $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HS} \quad \text{O} \end{array}$ acid tiosulfuric	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6^*$; $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid tritronic
+3	—	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4^*$; $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid ditionos	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6^*$ acid tetratronic
+4	H_2SO_3^* ; $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{S}-\text{OH} \end{array}$ acid sulfuros	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5^{**}$; $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid piosulfuros (disulfuros)	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6^*$ acid pentatronic
+5	—	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6^*$; $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid ditionic	
+6	H_2SO_4 ; $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ acid sulfuric H_2SO_5 ; $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ acid peroximonosulfuric (monopersulfuric)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid piosulfuric (disulfuric) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ acid peroxidisulfuric	

Oxiacizii fosforului

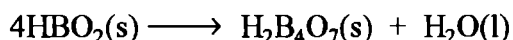
Stare de oxidare	H_3PO_n (n=2,3,4,5) ortoacizi	HPO_{n-1} (n=3,4) metaacizi	$H_4P_2O_n$ (n=5,6,7,8) diacizi
+1	H_3PO_2 ; $O-P \begin{matrix} /H \\ /OH \\ /H \end{matrix}$ acid hipofosforos	—	—
+3	H_3PO_3 ; $\begin{matrix} O & OH \\ & / \backslash \\ & P \\ & / \backslash \\ H & OH \end{matrix}$ acid fosforos	HPO_2 acid metafosforos	$H_4P_2O_5$ acid pirofosforos (difosforos)
+4	—	—	$H_4P_2O_6$; $\begin{matrix} HO & OH \\ & / \backslash \\ & P & - & P & - & OH \\ & / \backslash & & / \backslash \\ O & & & O \end{matrix}$ acid hipofosforic
+5	H_3PO_4 ; $O-P \begin{matrix} /OH \\ /OH \\ /OH \end{matrix}$ acid fosforic	$(HPO_3)_n$; $O=P \begin{matrix} /OH \\ /O \end{matrix}$ acid metafosforic	$H_4P_2O_7$; $\begin{matrix} HO & OH \\ & / \backslash \\ HO & - & P & - & O & - & P & - & OH \\ & / \backslash & & / \backslash \\ O & & & O \end{matrix}$ acid pirofosforic
	H_3PO_5 ; $H-O-O-P \begin{matrix} /OH \\ /OH \\ /OH \end{matrix}$ acid peroximonofosforic		$H_4P_2O_8$; $\begin{matrix} HO & OH \\ & / \backslash \\ HO & - & P & - & O & - & O & - & P & - & OH \\ & / \backslash & & / \backslash \\ O & & & O \end{matrix}$ acid peroxidifosforic

Specia de ion complex $[B(OH)_4]^-$ se regăsește și în reacția de neutralizare a acidului boric :



De altfel, chiar caracterul său amfoter, în care predomină caracterul acid se justifică la interacția cu acizi prin formarea unor specii asemănătoare de ioni complecși.

Prin încălzirea acidului boric se formează acidul metaboric care trece în acidul tetraboric și, în final, în trioxidul de dibor :



Oxizii și hidrurile acestor elemente (despre care s-au făcut referiri la clasificarea elementelor) sunt, de asemenea, compuși cu proprietăți importante.

9.3.2. ELEMENTE CU CARACTER METALIC

Din punct de vedere al proprietăților, metalele de tip p (care se întâlnesc în grupele III^a, IV^a și V^a), spre deosebire de metalele de tip s (metalele alcaline și alcalino-pământoase) prezintă o variație mai puțin ordonată a proprietăților lor generale.

Caracterul mai puțin omogen al proprietăților acestor elemente poate fi atribuit efectului de contractie al orbitalilor d și f, deci, naturii penultimului strat electronic, comportării perechii de electroni inerți (ns^2) și, nu în ultimul rând, naturii rețelelor în care cristalizează.

Astfel, perechea de electroni care ocupă orbitalul s din stratul exterior al elementelor respective este atrasă mai puternic de nucleu și, ca atare, manifestă o tendință redusă de a participa la interacția chimică (fie prin eliminarea lor și formarea de specii ionice, fie la formarea de legături covalente).

Efectul este atenuat la elementele grupei III^a și mai pronunțat la elementele grupei IV^a și V^a. În cadrul grupelor respective, efectul se manifestă cu atât mai puternic, cu cât crește numărul atomic Z.

Acest efect explică (în parte) tendința unora din elemente (în general cele de la sfârșitul grupei) de a forma compuși stabili într-o stare de oxidare cu două unități sub starea de oxidare maximă (dată de numărul grupei).

Proprietăți fizice

Aceste metale au culoare albă, luciu metalic, cu excepția plumbului care în tăctura proaspătă este cenușiu-albăstrui.

Sunt maleabile, cu excepția bismutului.

Conductibilitatea electrică și termică variază de la plumb, care este slab conducător, la aluminiu, care are o bună conductibilitate electrică și termică.

Au puncte de topire care variază neregulat, dar relativ scăzute. Punctul de topire cel mai scăzut îl are galiul (29,8°C). Având un interval larg de temperatura între punctul sau de topire și cel de fierbere (2070°C) galiul se folosește ca lichid pentru termometrele de cuarț utilizate în măsurarea temperaturii de la 30°C până la peste 1000°C.

Particularitățile fizice trebuie să fie foarte probabil legate de particularitățile rețelelor acestor elemente.

Astfel dintre elementele de tip p aluminiul, plumbul și taliul cristalizează în rețele compacte asemănătoare rețelelor de tip metalic (aluminiul și plumbul în rețele cubice cu fețe centrate, iar taliul care există în două modificații, în hexagonal compactă și cubică cu fețe centrate). Indiul cristalizează într-o rețea tetragonală cu fețe centrate. Staniul alb cristalizează într-o rețea compactă asemănătoare (dar nu identică) cu rețelele metalice, iar staniul cenușiu într-o rețea de tip diamant.

Modificarea structurii cristaline în trecere de la un element la altul determină în unele cazuri modificări esențiale în proprietățile lor fizice. Astfel, în timp ce staniul cenușiu se comportă ca semiconductor, staniul alb și plumbul prezintă conductibilitate metalică.

Din acest punct de vedere, staniul se aseamănă cu germaniul și siliciul, care cristalizează în rețele de tip diamant și care sunt semiconductori. De altfel, chiar și din punct de vedere chimic, proprietățile germaniului rămân intermediare între cele ale siliciului și staniului.

Deși elementele aluminiu, indiu, talii și plumb cristalizează în rețele compacte sau aproape compacte, acestea se deosebesc de rețelele tipic metalice, ca urmare a distanțelor interatomice mai mari în comparație cu elementele învecinate în sistem. Această comportare

este atribuită faptului că la legătura metalică nu participă și "perechea de electroni inerți" (rămași localizați în orbitali în jurul "resturilor" atomice din nodurile rețelei) ci numai electronul p .

Proprietăți chimice.

Au caracter electropozitiv mai slab decât metalele de tip s , motiv pentru care se combină în special cu elementele cele mai electronegative.

În interacțiile lor, metalele de tip p pot adopta o stare de oxidare maximă pozitivă (dată de numărul grupei) care corespunde implicării în formarea legăturilor chimice atât a electronilor din orbitali p , cât și a electronilor din orbitalul s , respectiv perechea de electroni inerți. Aceste elemente pot adopta însă și o stare de oxidare cu două unități mai mici decât starea de oxidare maximă și care corespunde implicării în formarea legăturilor chimice numai a electronilor din orbitalul p .

Tendența de a funcționa în starea de oxidare minimă este specifică ultimului element din grupele III^a, IV^a și V^a. Proprietatea se regăsește și la alte elemente din grupă, dar stabilitatea compușilor acestora pentru stări de oxidare inferioară rămâne mai mică.

Astfel, starea de oxidare +3 este specifică tuturor elementelor grupei III^a. Starea de oxidare +1 devine, în această grupă mai stabilă, cu cât crește numărul atomic Z al elementelor. O asemenea variație o întâlnim și în cazul stărilor de oxidare +4, respectiv +2, la elementele staniu și plumb. Asemănător se constată și stabilizarea stării de oxidare +3 la bismut în grupa V^a.

În acest sens pledează faptul că ultimul element din grupa III^a, taliul, se deosebește de celelalte elemente ale grupei prin stabilitatea mare a compușilor săi în care acesta funcționează în starea de oxidare +1. Această comportare este o caracteristică dominantă a acestui element. Din punct de vedere chimic, taliul în starea de oxidare +1 se aseamănă în unele privințe cu metalele alcaline, iar în altele cu argintul, comportare justificată și de faptul că raza ionului Tl^+ este cuprinsă între cea a ionilor Rb^+ și, respectiv, Ag^+ .

În grupa a IV-a, diferența de stabilitate a celor două stări de oxidare +4 și +2 este mai mică. Se constată totuși că în timp ce derivații staniului sunt mai stabili în starea de oxidare +4, pentru derivații plumbului starea de oxidare +2 reprezintă starea caracteristică.

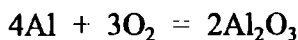
Acest raport al stabilității celor două stări de oxidare este ilustrat semnificativ de caracterul reducător al compușilor staniului (II) în urma cărui trec în compuși ai staniului (IV), mai stabili și caracterul oxidant al compușilor plumbului (IV) care se reduc la compuși mai stabili ai plumbului (II).

Datele experimentale privitoare la combinațiile pe care aceste elemente le formează, în cele două stări de oxidare, au permis să se aprecieze că inerția perechii de electroni s , (respectiv potențialul de ionizare mare pentru acești electroni) nu este singură cauză care determină proprietatea elementelor respective. O influență semnificativă a fost atribuită și tăriei legăturilor formate de compușii predominant covalenți și, respectiv, energiei de rețea pentru compușii predominant ionici. Astfel, în cazul unui compus predominant ionic factorul care pare să aibă o contribuție importantă la stabilizarea stării de oxidare inferioare îl reprezintă energia de rețea.

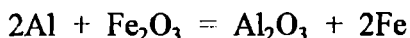
În condiții obișnuite, aluminiul, galiul și plumbul se acoperă cu un strat extrem de subțire, dar puternic aderent, care protejează restul metalului de oxidare. Această proprietate explică rezistența la coroziune a acestor metale.

Dacă în aer, staniu este stabil la temperatură obișnuită, încălzit la peste 200°C și acest element se oxidează la suprafață.

Încălzit la 700°C, aluminiul pulbere arde în aer cu lumina strălucitoare formând Al_2O_3 :



Cantitatea mare de căldură din această reacție ($\Delta H = -1692 \text{ kJmol}^{-1}$) dovedește marea afinitate a aluminiului față de oxigen. Acest fapt explică tendința aluminiului de a scoate oxigenul din oxizii metalelor mai puțin active față de oxigen, reacție care stă la baza obținerii unor metale (Mn, Cr, V, etc. - din oxizi). De exemplu :



Din cauza stratului protector de oxid aderent, aluminiul nu este atacat de apă, deși potențialul sau de oxidare este numai ceva mai mic decât al sodiului. Aluminiul amalgamat (prin introducerea într-o soluție de clorură sau cianură mercurică) devine mult mai reactiv față de apă, deoarece pe amalgam oxidul protector nu mai aderă. Numai în aceste condiții aluminiul, sub acțiunea apei, trece în hidroxid de aluminiu și hidrogen :

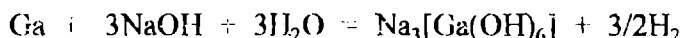
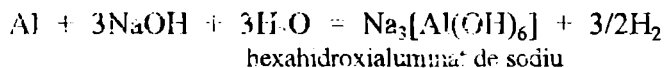


Metalele de tip p sunt atacate de halogeni. În cazul aluminiului reacția cu clorul și bromul are loc la temperatura obișnuită, iar cu iodul numai la încălzire. Staniul dă cu halogenii compuși în starea de oxidare +4 (SnCl_4 , SnBr_4).

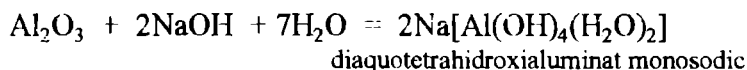
Prin trecerea vaporilor de sulf peste aluminiu topit se obține sulfura de aluminiu Al_2S_3 (existând numai în stare solidă; cu apa reacționează formând $\text{Al}(\text{OH})_3$ și H_2S). Staniul reacționează și el cu sulfii formând sulfura de staniu (IV), SnS_2 .

Cu aluminiul încălzit la roșu azotul molecular reacționează formând nitrura de aluminiu AlN (compus stabil, de asemenea, numai în stare solidă)

Datorită caracterului lor amfoter, aluminiul și galiul reacționează relativ ușor cu hidroxizii alcalini :

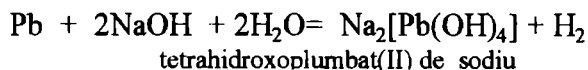
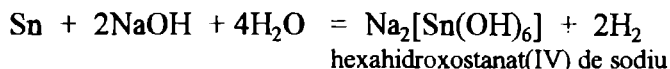


Reacția se inițiază ușor datorită caracterului amfoter al oxizilor și hidroxizilor acestor metale, proprietate care determină interacția între pelicula protectoare de oxid și hidroxizii alcalini. Astfel, în cazul aluminiului :

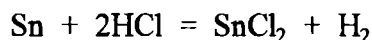
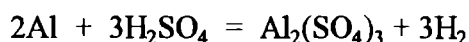
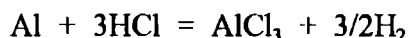


Indiul, dar mai ales taliul, sunt stabile față de hidroxizii alcalini (în absența oxidanților puternici) urmare a predominării din ce în ce mai pronunțate a caracterului bazic al hidroxizilor acestor elemente.

Staniul și plumbul, prin încălzire cu hidroxizi alcalini formează compuși asemănători (respectiv, hidroxicompuși) :



Acizii minerali tari (clorhidric și sulfuric) în soluții diluate atacă aceste elemente formând săruri și hidrogen :



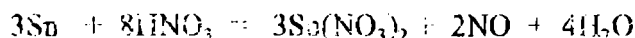
Acidul sulfuric concentrat, reducându-se, oxidează staniul la sulfat de staniu(II) :



Deși plumbul este așezat înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice (ca și aluminiul și staniul) el nu este, în general, atacat de acizi diluați datorită formării la suprafață a unei pelicule insolubile, protectoare, de clorură de plumb sau sulfat de plumb.

Peste concentrația de 80% plumbul este atacat de acidul sulfuric, mai ales la cald. Această interacție este facilitată de faptul că în soluția care depășește concentrația de 80% acid sulfuric, stratul protector de sulfat de plumb trece rapid în sulfat acid de plumb, mai solubil.

Față de acidul azotic aceste elemente au o comportare diferită. Astfel, în timp ce aluminiul nu reacționează cu acidul azotic atât diluat cât și concentrat (datorită pasivării suprafeței sale, în urma formării unei pelicule aderente protectoare de oxid) staniul și plumbul reacționează. Această comportare a staniului și plumbului față de acidul azotic se poate evidenția amplificarea caracterului metalic la trecerea de la aluminiu la staniu și plumb. Astfel, dacă acțiunea oxidantă a acidului azotic concentrat determină trecerea staniului în acid stanic ($x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) față de acidul azotic diluat staniul se comportă tipic unui metal, fiind transformat în azotat de Sn(II) :



Plumbul se comportă ca un metal față de acidul azotic, indiferent de concentrația acestuia, cu formarea de azotat de plumb (II) :



Elementele staniu și bismut nu deplasează hidrogenul din acizi (fiind situate după aceste în seria activităților chimice) ele putând reacționa numai cu oxazații cu caracter oxidant (cum ar fi HNO_3 concentrat).

Caracterizarea compușilor metalelor de tip p

Plecând de la poziția acestor elemente în sistemul periodic, cât și în seria tensiunilor electrochimice, poziție între elementele cu caracter nemetalic și metalic, cât și particularitatea configurațiilor lor electronice, este de așteptat ca metalele de tip p să formeze compuși cu un grad de ionicitate redus.

Scăderea gradului de ionicitate este pronunțată mai ales la compușii în care elementele se află în stările lor de oxidare pozitive maxime. În acest caz, predomină, practic, caracterul covalent al legăturilor, urmare a acțiunii puternic polarizante a ionilor acestor elemente (cu configurații electronice de 18 sau 18+2 electroni, rază mică și sarcină mare). Evident că există o variație a gradului de ionicitate al legăturilor pentru compușii acestor elemente, de la un compus la altul (pentru același element) și de la un element la altul (pentru același compus).

Aceste considerente explică de ce compușii aluminiului, galiului și chiar indiumului se caracterizează prin proprietăți intermediare între acelea ale metalelor și acelea ale nemetalelor.

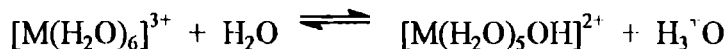
În acest sens, se poate menționa faptul că trifluorura de aluminiu este un compus ionic, în timp ce bromura și iodura se prezintă sub formă de dimeri moleculari Al_2X_6 , în toate stările de agregare. Clorura de aluminiu se comportă diferit și anume în stare lichidă și chiar gazoasă se prezintă în stare dimeră, în timp ce în stare solidă formează o rețea stratificată.

Această tendință de dimerizare, care se extinde la grupa III^a și la galiu Ga_2X_6 (X = Cl, Br, I) și chiar la indiu poate fi ușor corelată cu faptul că EX_3 sunt molecule deficitare în electroni, comportându-se ca acizi Lewis față de molecule sau anioni cu proprietăți donoare. În absența acestora, aceste molecule se stabilizează prin dimerizare.

Comportarea ca acceptori de electroni a acestor elemente (care prezintă un orbital vacant, în care tinde prin primirea unei perechi de electroni neparticipanți să-și formeze octetul) explică tendința lor de a forma combinații complexe cu o varietate relativ mare de anioni (X^-) sau molecule (H_2O , NH_3 , PCl_3 și o serie de alți compuși organici) cu proprietăți donoare (baze Lewis) cu formarea de specii tetraedrice (de exemplu halogeno-complecși).

Aceleași particularități structurale explică și faptul că un număr mare de compuși ai elementelor grupei III^a, se separă din apă sub formă de cristalohidrați care conțin hexaaquocationi $[M(H_2O)_6]^{3+}$, ca de exemplu: $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, etc.

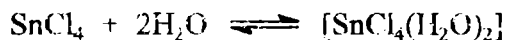
Caracterului slab bazic al hidroxizilor elementelor grupei III^a (la care în limitele caracterului amfoter, se amplifică în grupe caracterul slab bazic) i se datorează proprietatea sărurilor acestor elemente de a hidroliza; soluțiile rezultate având caracter slab acid. Astfel :



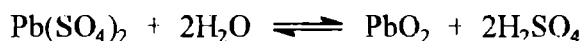
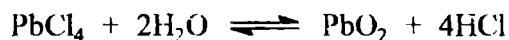
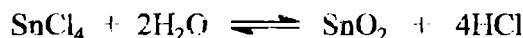
unde hexaaquocationul $[M(H_2O)_6]^{3+}$ aparține unor compuși ai aluminiului (III), galiului (III), indialui (III) sau taliului (III).

De altfel, datorită marii tendințe de hidroliză, multe combinații ale acestor elemente (cum sunt sulfurile, carburile, azoturile, carbonații și cianurile) nu pot fi obținute în soluție apoasă.

Compușii staniului (II) și plumbului (II), hidrolizează și ei, dar cu formarea de săruri bazice de tipul $M(OH)X$. Când cele două elemente se află în compuși în stare de oxidare maximă (deci +4) aceștia sunt hidrolizați până la dioxidul elementului respectiv, iar în cazul staniului chiar la acidul hexahidroxostanic, urmare a faptului că ionii acestor elemente în stare de oxidare +4 nu pot exista în soluție :



sau :



Perechea de electroni care ocupă orbitalul s din stratul exterior al elementelor respective este atrasă mai puternic de nucleu și ca atare manifestă o tendință redusă de a participa la interacția chimică (fie prin eliminarea lor și formarea de specii ionice, fie prin formarea de legături covalente).

Efectul este atenuat la elementele grupei III^a și mai pronunțat la elementele grupei IV^a și V^a. În cadrul grupelor respective efectul se manifestă cu atât mai puternic cu cât crește numărul atomic Z. Acest efect explică (în parte) tendința unora din elemente (în general cele sau cele de la sfârșitul grupei) de a forma compuși stabili într-o stare de oxidare cu două unități sub starea de oxidare maximă (dată de numărul grupei).

9.4. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE DE TIP "d"

Sunt considerate elemente tranziționale elementele cu caracter metalic, care, din punct de vedere a configurației electronice a atomilor sau (și) ionilor lor, au orbitalii *d* sau *f* parțial ocupați cu electroni (în curs de completare cu electroni).

Metalele cupru, argint și aur, care au pentru starea fundamentală a atomilor o configurație $(n-1)d^{10}ns^1$, iar pentru speciile ionice, Cu(II), Ag(II) și Au(III), au $(n-1)d^9$, sunt încadrate în seriile tranziționale d.

Elementele zinc, cadmiu și mercur, din punct de vedere al configurației electronice, atât a atomului în stare fundamentală, $(n-1)d^{10}ns^2$, cât și a ionului lor, $(n-1)d^{10}$, nu sunt incluse în seriile metalelor tranziționale, cu toate că multe din proprietățile lor le apropie de metalele tranziționale. O serie de proprietăți ale acestor elemente sunt însă asemănătoare cu cele ale magneziului, element din grupa a II^a-a. În cadrul aceleiași rigurozități a definiției tranziționalelor de tip d, se încadrează și plasarea în seria metalelor tranziționale de tip d a scandiului, ytriului și lantanului, elemente cu configurația atomilor $(n-1)d^1ns^2$, deși, printr-o serie de proprietăți aceste elemente se aseamănă cu metalele grupei III^a.

Scandiul, ytriul, lantanul și actiniul, cât și zincul, cadmiul și mercurul, prin proprietățile lor pot fi considerate elemente care fac trecerea între metalele reprezentative și cele tranziționale.

Lantanul, metalul cu care începe cea de-a treia serie de metale tranziționale, se aseamănă în comportarea sa foarte mult, cu lantanoidele (lantanidele), cele 14 elemente care-l urmează în sistemul periodic. Acest fapt a determinat includerea sa în seria metalelor tranziționale 4f, deși configurația stării sale fundamentale $5d^16s^2$ ar îndreptăți plasarea acestui element în seria metalelor tranziționale. Din acest punct de vedere, seria a treia de metale tranziționale se poate considera, că practic începe cu elementul Hafniu (cu configurație electronică atomică în stare fundamentală $5d^26s^2$).

Plasarea electronului distinctiv în cazul metalelor tranziționale într-un orbital d, conferă acestor elemente o serie de proprietăți, care le diferențiază într-o oarecare măsură de metalele reprezentative (metalele din grupele principale). Astfel, variația razelor atomice la elementele tranziționale este în general neînsemnată (mai ales pentru ultimele două elemente din grupă, seriile 4d și 5d) comparativ cu variația razelor atomice ale elementelor reprezentative. Această proprietate poate fi justificată pe seama faptului că intrarea electronului distinctiv într-un orbital d (interior) face ca variația de volum să nu fie mare.

Datorită creșterii ecranării, pe măsură ce se ocupă orbitalii d, sarcina nucleară efectivă (Z_{ef}) prezintă o creștere neînsemnată, (cu câteva excepții nesemnificative) care justifică valorile relativ apropiate ale razelor atomice (între elementele 4d și 5d de numai 0,002 nm, iar între elementele 3d și 4d diferența se ridică la cca 0,01 nm). Diferența mică și aproape constantă între razele atomice ale metalelor din seriile tranziționale 4d și 5d este o consecință a contracției orbitalilor f, care este mult mai pronunțată ca în cazul orbitalilor d. Această contracție mai pronunțată la orbitalii 4f și, respectiv, 5f este datorată faptului ca electronii din orbitalul f nu sunt implicați în legătura metalică.

De-a lungul unei perioade, raza atomică prezintă o ușoară scădere, cu numărul atomic Z, ca o consecință a creșterii sarcinii nucleare efective în același sens, creștere determinată de o ecranare incompletă a electronilor, din stratul de valență, unul asupra altuia.

Creșterea razelor metalice pentru elementele de la sfârșitul seriilor metalelor tranziționale este considerată o consecință a ocupării orbitalilor antilianiți, care determină o creștere a distanțelor interatomice în rețeaua metalică.

Metalele tranziționale prezintă toate proprietățile generale ale metalelor. Plasarea electronului distinctiv, într-un orbital d interior va influența însă comportarea generală a acestor elemente, printr-o serie de proprietăți care le diferențiază de metalele reprezentative.

Proprietăți fizice.

Metalele tranziționale d au luciu metalic și sunt bune conducătoare de căldură și electricitate. Sunt maleabile și ductile. Având volume atomice mai mici ca metalele reprezentative de tip p, cristalizează în rețele compacte (cubică compactă, hexagonală compactă și cubică centrată intern, cu mici excepții).

Urmare a acestui fapt, metalele tranziționale d au densități mai mari și puncte de topire mai ridicate, comparativ cu metalele de tip p.

Punctele de topire ale metalelor tranziționale de tip d cresc de-a lungul seriilor, cu creșterea numărului atomic Z, atingând valori maxime la elementele grupei VI^b, după care prezintă o scădere regulată (excepție manganul și tehneciul).

Proprietăți chimice

Cea mai importantă caracteristică din punct de vedere chimic a metalelor tranziționale este proprietatea acestora de a funcționa în mai multe stări de oxidare pozitive. Starea de oxidare maximă pozitivă pe care o pot adopta metalele tranziționale este dată de numărul grupei din care fac parte (excepție grupa VIII^b unde numai osmiul și ruteniul ating starea de oxidare +8).

Primii membri ai seriilor metalelor tranziționale prezintă un număr relativ mic de stări de oxidare, pentru ca spre centrul seriilor acest număr să crească, atinge un maxim (la grupa VII^b și VIII^b), după care, pentru ultimii membri ai seriei să descrească. În grupe, tendința de a funcționa în stări de oxidare superioare crește cu numărul atomic Z, deci, în acest sens, scade acțiunea oxidantă a compușilor acestora. Astfel, de exemplu, ionul CrO_4^{2-} , în soluție, are caracter oxidant reducându-se ușor, în timp ce speciile analoge ale moliбdenului (MoO_4^{2-}) și wolframului (WO_4^{2-}) sunt mult mai greu de redus. Această comportare este atribuită scăderii sarcinii nucleare efective la care sunt supuși electronii d, ca o consecință a ecranării lor față de nucleu, prin numărul mai mare de nivele electronice completate, inferioare nivelului d în curs de completare. Acest efect mărește tendința de a funcționa cu un număr mai mare de orbitali d în interacție, deci, într-o stare de oxidare superioară.

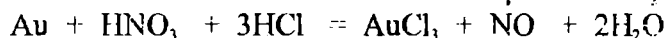
În stări de oxidare inferioare, în special elementele din prima serie de tranziționale d, (la care tendința de a funcționa în stare de oxidare minimă este cea mai mare) formează combinații cu caracter predominant ionic, în timp ce, în stări de oxidare superioare formează combinații cu caracter predominant covalent și numai cu elementele cele mai electronegative (fluor, clor, brom, oxigen). Stările de oxidare superioare se stabilizează mai ales sub forma unor specii oxoanionice (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- , etc).

De-a lungul unei serii se constată că reactivitatea elementelor tranziționale prezintă o anumită regularitate și anume, primii membri ai unei serii sunt în general mai reactivi (în sensul că formează ușor compuși stabili), în timp ce ultimele elemente, mai ales aparținând seriilor 4d și 5d, sunt, în general, mai puțin reactive.

În condiții obișnuite, metalele tranziționale de tip d sunt în general puțin reactive față de oxigen, sulf, azot, hidrogen, halogeni, apă, etc. La temperaturi ridicate, însă, acestea reacționează mai mult sau mai puțin energic. Argintul, platina și aurul nu se combină direct cu oxigenul nici la temperaturi ridicate. Din această cauză ele au fost numite metale nobile (sau prețioase).

Azotul, hidrogenul și carbonul formează cu majoritatea metalelor tranziționale d, compuși interstițiali.

În funcție de poziția lor în seria activității chimice, deci în funcție de potențialul standard de oxidare, metalele tranziționale (cu excepția aurului și platinei) pot reacționa cu hidracizii (metalele aflate înaintea hidrogenului în seria de activitate) și cu oxiacizii. Oxiacizii cu caracter oxidant (HNO_3 , H_2SO_4) reacționează și cu metalele tranziționale aflate după hidrogen în seria activităților chimice (de exemplu cupru, argint) aceștia reducându-se la oxizi aparținând unor stări de oxidare inferioare. Metalele nobile ca de exemplu aurul și platina (care nu sunt atacate de acidul azotic) sunt atacate de un amestec format dintr-o parte acid azotic și trei părți acid clorhidric (apa regală clorurantă), ambii concentrați. Acțiunea oxidantă este datorată în acest caz clorului care se dezvoltă și reactivității clorurii de nitrozil :



O caracteristică a majorității sărurilor metalelor tranziționale este aceea de a fi colorate atât în stare solidă, cât și în soluție. Absorbția în regiunea vizibilului pentru compușii acestor elemente este o consecință a efectului exercitat de vecinătate asupra nivelului energetic al orbitalilor d ce are ca urmare apariția tranzițiilor d-d.

Tabelul 9.4

Culoarea ionilor

Ioni	Configurație	Nr. electroni impari	Culoare
Ti^{3+}	$3d^1$	1	purpuriu
V^{4+}	$3d^1$	1	albastru
V^{3+}	$3d^2$	2	verde
Cr^{3+}	$3d^3$	3	violet
V^{2+}	$3d^3$	3	violet
Mn^{3+}	$3d^4$	4	violet
Cr^{2+}	$3d^4$	4	albastru
Mn^{2+}	$3d^5$	5	roz
Fe^{3+}	$3d^5$	5	galben
Fe^{2+}	$3d^6$	4	verde
Co^{2+}	$3d^7$	3	roz
Ni^{2+}	$3d^8$	2	verde
Cu^{2+}	$3d^9$	1	albastru

În funcție de numărul electronilor care ocupă orbitalii d și modul de ocupare al acestora, absorbția va fi diferențiată deoarece aceasta va depinde de tipul tranziției d-d. Ionii care nu conțin nici un electron d (Sc^{3+} , Ti^{4+}) sau ionii cu nivelul d complet ocupat (Cu^+ , Zn^{2+}) formează compuși incolori, asemănători metalelor reprezentative. Cealalți ioni cu configurații de la d^1 la d^9 , în urma tranzițiilor d-d, absorb din spectru anumite cuante de energie și imprimă sistemului o anumită culoare (Tabelul 9.4).

Capacitatea atomilor metalelor tranziționale, dar mai ales a ionilor acestora, de a funcționa ca acceptori de electroni (acizi Lewis) față de ioni sau molecule care prezintă electroni neparticipanti (baze Lewis) a stat la baza obținerii unor importante clase de compuși ce au fost grupate sub denumirea de combinații complexe. Deși drept ion metalic central, în combinațiile complexe pot funcționa practic toate elementele cu caracter metalic, în diversele lor stări de oxidare, metalele tranziționale d, spre deosebire de metalele de tip s și p (care

formează un număr restrâns de combinații complexe și multe dintre acestea cu un grad mic de stabilitate) formează o diversitate foarte mare de combinații complexe caracterizate printr-o stabilitate deosebită. Din aceste considerente, chimia unor metale tranziționale este practic dominată de chimia combinațiilor lor complexe și, din acest punct de vedere, una din particularitățile proprietăților metalelor tranziționale este considerată această proprietate, de a forma combinații complexe.

9.5. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE DE TIP "f"

(cu electronul distinctiv într-un orbital $(n-2)f$)

În afără de elementele propriu-zise - scandiu (Sc), ytriu (Y), lantan (La) și actiniu (Ac), grupeii III^b i se alătură și elementele cu numerele de ordine Z între 58 și 71, numite lantanide (Ln), precum și elementele cu număr atomic Z cuprins între 89 și 103, numite actinide (An).

Spre deosebire de elementele tranziționale din seria d, la atomii acestor două serii electronul distinctiv este plasat în antepenultimul strat în curs de completare și anume 4f pentru lantanide și 5f pentru actinide, stratul exterior având doi electroni în orbitalul 6s (pentru lantanide) și, respectiv 7s (pentru actinide).

Dintre lantanide numai lantanul, gadoliniul și lutetiul aparțin configurației generale $[\text{Xe}]4f^n 5d^1 6s^2$ (unde n este 0 pentru La, 7 pentru Gd și 14 pentru Lu). Celelalte lantanide au o configurație în care electronul din orbitalul 5d aluneca într-un orbital f.

Configurația electronică a tranziționalelor 5f manifestă neregularități în privința ocupării orbitalilor cu electroni, abătându-se de la configurația generală $[\text{Rn}]5f^n 6d^1 7s^2$, mai mult decât lantanidele. Astfel deși formal ar trebui să se considere că ocuparea orbitalilor 5f începe la primul element - thoriu - și continuă succesiv până la lawrenciu, în realitate s-a stabilit ca thoriul nu are electroni în 5f (dar are doi electroni în 6d), primul element din seria actinidelor, care are electroni în 5f fiind protactiniul. ($[\text{Rn}]5f^2 6d^1 7s^2$). În continuare are loc ocuparea firească a orbitalilor 5f, ca la plutoniu și americiu să regăsim fenomenul de alunecare a electronului din 6d în 5f. Configurația pentru curium și berkeliu se stabilizează cu un electron în orbitalul 6d, după care, până la nobeliu, pentru toate configurațiile electronul din 6d este alunecat în 5f.

Asemănarea mare între elemente în cadrul fiecărei serii (4f) și (5f) se extinde într-o oarecare mare măsură și între seriile de elemente 4f și 5f.

Totuși, deși există asemănări între lantanide și actinide, între cele două serii de elemente există și deosebiri, unele dintre ele semnificative. Într-o oarecare măsură existența unor diferențieri era de așteptat, deși ambele serii de elemente au electronul distinctiv în antepenultimul strat. Astfel, în comparație cu electronii 4f, electronii 5f sunt mai slab legați de nucleu; la acești electroni, ecranarea efectivă de către electronii interiori este mai redusă. Ca urmare, orbitalii 5f, au o extindere mai mare în spațiu, față de orbitalii 6s și 6p decât o au orbitalii 4f față de orbitalii 5s și 5p, ceea ce poate determina o participare a orbitalilor 5f la formarea legăturilor între un element tranzițional 5f și atomul altui element.

Configurația electronică exterioară a elementelor din cele două serii de tranziționale f determină ca starea de oxidare obișnuită să fie +3, deși se întâlnesc atât stări de oxidare inferioare, +2, cât și superioare +4, +5, +6. Pentru unele elemente (Po, U, Np, Pu) starea de oxidare superioară se manifestă chiar cu o stabilitate avansată.

9.5.1. SERIA LANTANIDELOR (SERIA TRANZIȚIONALELOR 4f)

Scandiul, ytriul și lantanul sunt elemente puțin răspândite în scoarța Pământului (Sc - $2 \cdot 10^{-4}$; Y - $5 \cdot 10^{-4}$; La - $2 \cdot 10^{-4}$).

Seria lantanidelor conține 14 elemente (cu numărul de ordine cuprins între 58 și 71). În linia mari, proprietățile acestora se apropie mult de elementele din subgrupa scandiului, majoritatea proprietăților situându-se foarte regulat între cele ale lantanului și ale scandiului.

Timp de aproape 150 de ani aceste elemente erau cunoscute sub denumirea de pământuri rare. Această denumire este astăzi perimată, deoarece noțiunea de "pământuri", care se dădea oxizilor metalici a dispărut, iar noțiunea de "rar" nu mai este justificată, cel puțin pentru majoritatea elementelor seriei.

Denumirea de "lantanide" înseamnă analogi ai lantanului și reunește elementele cuprinse între ceriu și lutețiu, deși, mai recent, se înglobează și lantanul în această grupă.

Lantanidele apar în natură întotdeauna asociate și însoțite, de asemenea, de lantan și ytriu. Din clarck-urile relative ale acestor elemente s-a constatat că lantanidele cu numere de ordine pare au clarck-urile mai ridicate decât lantanidele învecinate, cu numere de ordine impare.

Principalul minereu al lantanidelor este monazita, care conține un amestec de fosfați și se găsește din abundență în Brazilia și India. Monazita, alături de gadolinia, constituie sursa principală pentru obținerea ceriului și lantanului. Conținutul lor în scoarța Pământului este superior multor elemente mai comune, cum ar fi: iodul, mercurul, argintul, aurul, etc. Utilizarea lor este încă restrânsă din cauza dificultăților de izolare și respectiv separare între ele.

Se prepară prin electroliză sărurilor topite fiind elemente foarte reactive. Până în prezent, nu s-a putut izola în stare mai mult sau mai puțin pură decât: Ce, Pr, Nd, Sm și Eu. Proprietățile acestora se apropie de ale lantanului, pe când celelalte lantanide se aseamănă cu ytriul.

Prometiul a fost obținut pe cale artificială și este un element radioactiv.

Lantanidele sunt elemente lucioase, de culoare albă, cu puncte de topire între 825°C (europiu) și 1547°C (terbiu). Nu sunt prea bune conducătoare de electricitate și de căldură. Sunt elemente puternic electropozitive, după potențialul de ionizare ele se situează după metalele alcalino-pământoase, deci sunt agenți reductori puternici (comparabili cu metalele alcalino-pământoase și aluminiu).

În grupă, raza atomică a elementelor crește cu creșterea numărului atomic Z . În cazul lantanidelor, creșterea numărului atomic Z este însoțită de o micșorare a razei atomice, datorită creșterii sarcinii nucleare efective și pătrunderii electronilor în stratul interior 4f. Scăderea razei atomice :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lw
1,22	1,18	1,16	1,15	(1,14)	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

cunoscută sub denumirea de "contractia lantanidelor" determină uşoare deosebiri între proprietățile acestor elemente, deosebiri care au fost folosite în elaborarea unei metode de separare prin procedeul schimbătorilor de ioni.

Toate lantanidele sunt, în general, trivalente, formează ionii M^{3+} în care s-au eliminat electronii 6s și 5d, ca și la elementele subgrupeii scandiului. Unele lantanide pot funcționa și în stare de oxidare +2, expulzându-se numai electronii 6s sau în starea de valență +4, când se elimină și un electron din 4f.

Astfel, în reacție cu oxigenul, metalele acestei grupe formează oxizi de forma E_2O_3 . Acești oxizi sunt substanțe albe (sub formă de pulberi fine) foarte refractare, practic insolubile în apă,

Metalele din grupa scandiului dau hidroxizi de forma $E(OH)_3$, compuși ce sunt în marea lor majoritate insolubili. Bazicitatea acestora crește de la scandiu la lantan, astfel încât $La(OH)_3$ este o baza tare.

Ionii de Sc^{3+} , Y^{3+} și La^{3+} , neavând electroni neîmperechiați, sunt incolori.

Sărurile acizilor obișnuiți (clorurile, azotații, acetatii, etc.) sunt insolubile în apă, iar fluorurile, carbonații și fosfații sunt puțin solubili în apă. Solubilitatea sulfatilor scade de la scandiu la lantan. Hidroliza sărurilor se atenuază de la scandiu la lantan, odată cu creșterea caracterului bazic al hidroxizilor acestor elemente.

Întrebuințări

Timp îndelungat lantanidele nu și-au găsit aplicații practice. În ultimul sfert de secol producția concentratelor de lantanide însă a crescut. La început s-au utilizat îndeosebi oxizii și alte combinații, azi s-a trecut și la folosirea metalului ca atare. Primele întrebuințări au vizat fabricarea sitelor (Auer) cu incandescență alcătuite din ThO_2 și 1% CeO_2 . Se folosesc la fabricarea aliajelor piroforice, aliaje ce folosesc pentru obținerea pietrelor de brichetă (aliaj Ce, La și Fe - metalul mixt).

În metalurgie se întrebuințează lantanidele pentru ameliorarea calității fontelor, oțelurilor, reacționând la cald cu oxigenul, sulfurul, azotul, fosforul, hidrogenul, carbonul - elemente care, dacă rămân în oțel dăunează foarte mult calității acestuia. Un rol important îl joacă aici ceriul (respectiv feroceriul sau mischmetalul - un aliaj cu 94 - 99% lantanide, ce conțin 65% ceriu). Se pot folosi în reacții metalo-termice, ceriul fiind un agent reducător mai energetic ca aluminiul, la obținerea altor metale ca Nb, Zr, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, U, B în stare suficient de pură.

Aliajele de aluminiu și ceriu își găsesc largi aplicații în confecționarea cu o mare rezistență la rupere și la temperatură ridicată. Lantanidele și-au găsit utilizări în fabricarea aliajelor refractare. Aceste metale și-au făcut repede introducerea în chimie unde au fost folosite cu succes drept catalizatori ai unor sinteze (astfel Pr_2O_3 , catalizează oxidarea NH_3 la temperatură joasă). Cercetările au arătat că lantanidele pot fi excelenți activatori ai luminiforelor, substanțe capabile să transforme diferite forme de energie în energie luminoasă, utilizate azi pe scară largă (oscilografe, tuburi de televiziune, radiolocație, etc.).

În industria sticlei CeO_2 se folosește încă de mulți ani pentru decolorarea sticlei. Compușii Fe^{2+} absorb lumina foarte puternic, ceea ce imprimă sticlei o culoare. Prin oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} , cu ajutorul CeO_2 , se obține o sticlă ce nu-și pierde transparența nici la iradiere îndelungată cu radiații a căror energie variază într-un interval larg. CeO_2 se folosește la fabricarea blocurilor transparente de sticlă, folosite în tehnica nucleară pentru protecția împotriva radiațiilor. Sticlele cu adaos de lantanide care absorb razele ultraviolete se întrebuințează la confecționarea lentilelor ochelarilor de soare. Sticlele pe bază de borosilicați, care conțin La_2O_3 , au un indice de refracție mare, drept care se folosesc pentru fabricarea aparatelor optice speciale. Interesante sunt încercările de a fabrica sticle cu Li_2O , La_2O_3 și SiO_2 , fără metale alcalino-pământoase.

Un vast domeniu de aplicare a lantanidelor este folosirea lor ca materiale abrazive.

În electrotehnică, fluorurile lantanidelor (îndeosebi CeF_3) se folosesc la fabricarea electrozilor la lămpile cu arc. Adaosul de lantanide prelungeste durata de întrebuințare a sârmei de Ni-Cr, folosită în aparatele electrice de uz casnic pentru încălzire. LaB_6 și GdB_6 se întrebuințează la confecționarea catodilor pentru aparatele electronice cu funcționare îndelungată.

În agricultură, unii compuși ai lantanidelor se întrebuițează ca insecto-fungicizi.

Cu ajutorul lantanidelor s-au obținut temperaturi foarte joase (0,0002 K).

În fizica nucleară se întrebuițează la separarea și sinteza a noi elemente, iar izotopii radioactivi se folosesc în medicină, defectoscopie (astfel, s-a construit un roentgenoscop pe baza de ^{170}Tm ce emite raze γ apropiate de razele X), în arheologie, etc. S-a reușit să se construiască o pilă atomică de dimensiuni foarte reduse care se bazează pe transformarea energiei radioactive a ^{147}Pm în energie luminoasă și aceasta, apoi, în energie electrică.

9.5.2. SERIA ACTINIDELOR (SERIA TRANZIȚIONALELOR 5 f)

Această grupă cuprinde elementele cele mai grele și anume actiniul (Ac), thoriul (Th), protactiniu (Pa), uraniu (U) și elementele transuranice, elemente ce au numerele atomice Z cuprinse între 89 și 103.

Timpul de înjumătățire lung (cca 109 - 1010 ani) a făcut posibilă existența în sol a multora dintre aceste elemente radioactive, cât și a altor izotopi radioactivi, rezultați prin dezintegrarea acestora. Intensitatea radioactivă se amplifică la aceste elemente pe măsura creșterii numărului atomic Z astfel ca actinidele cu $Z > 100$ au o stabilitate foarte redusă a nucicelor lor.

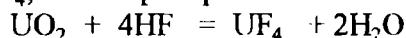
O serie de teorii privitoare la stabilitatea nucleelor apreciază însă posibilitatea existenței unor elemente supergrele (nedescoperite încă) cu numărul atomic Z cuprins între 110 și 114, care ar trebui să se caracterizeze printr-o stabilitate crescută, formând așa-numita "insulă de stabilitate".

Interesul practic al thoriului, uraniului și al altor actinide (îndeosebi plutoniu) provine din utilizarea lor în ultima vreme, tot mai intens, ca surse de energie nucleară.

Scoarța Pământului conține cantități relativ mici din aceste elemente (Ac - $8 \cdot 10^{-12}\%$, Th - $6 \cdot 10^{-5}\%$).

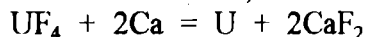
Mineralele bogate în aceste elemente sunt relativ puține, menționând thoranita - ThO_2 (alături de care se află și UO_2), peblenda (U_3O_8) și ThSiO_4 .

În stare liberă actinidele pot fi obținute prin electroliza sărurilor topite. Metalurgia uraniului a luat proporții industriale în timpul și după al doilea război mondial. Ca materie primă servește oxidul de uraniu foarte pur, care este tratat cu o soluție de HF 40%, în urma căreia s-a obținut UF_4 , ce se separă prin filtrare :



Tetrafluorura de uraniu este redusă apoi cu calciu (calcotermic).

Reacția trebuie efectuată sub vid, deoarece uraniul se oxidează foarte ușor :



Sunt bine cunoscute până în prezent proprietățile thoriului și uraniului cu următoarele constante fizice mai importante :

Element	P.T. (°C)	p.f.(°C)	Densitate relativă	Conductibilitate electrică (Hg=1)
Th	1700	5200	11,5	5
U	1133	3860	18,3	3

Sunt metale albe argintii cu nuanță cenușie - thoriul și albastră - uraniul. Uraniul este mai activ decât thoriul. Thoriul nu se oxidează în aer și nu descompune apa, pe când uraniul se acoperă cu un strat superficial de oxid și descompune încet apa. La temperatură ridicată, ambele se combină energic cu: halogenii, oxigenul, sulfur, azotul și carbonul. O proprietate

caracteristică este că absorb mari cantități de hidrogen. În general, toate actinidele sunt metale reactive și formează compuși polivalenți cu stări de oxidare mai variate decât lantanidele, indicate în schema de mai jos, în care stările de oxidare mai stabile sunt subliniate :

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+2											+2	+2	
+3	+3	+3	+3	+3	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	<u>+3</u>	+3
<u>+4</u>	+4	+4	<u>+4</u>	<u>+4</u>	+4	+4	+4						
	<u>+5</u>	+5	+5	+5	+5								
		<u>+6</u>	+6	+6	+6								
			+7	+7									

În combinațiile în care actinidele funcționează în stări de oxidare +2, +3 și +4 aceste stări corespund stării de cation An^{+2} , An^{+3} , An^{+4} , în timp ce stările de oxidare superioare se stabilizează atât în stare solidă cât și în soluții apoase, sub forma speciilor oxocationice AnO_2^+ și AnO_2^{2+} sau oxoanionice de forma $[AnO_6]^{n-}$, unde $n = 4, 5$ și 6 .

O serie de compuși ai actinidelor și-au găsit aplicații practice. Astfel azotatul de thoriu(IV) se întrebuințează în confecționarea becurilor de gaz cu incandescență, pentru imbibarea sitelor de incandescență. Împreună cu CeO_2 , ThO_2 se folosește ca adaos la fabricarea firelor de wolfram, necesare filamentelor becurilor de iluminat. Domeniile de utilizare ale uraniului sunt determinate de proprietățile lui specifice: dezintegrarea radioactivă și proprietatea de a se scinda sub acțiunea neutronilor, cu un mare defect de masă, căruia îi corespunde eliberarea unei mari cantități de energie.

= = = = = = =

BIBLIOGRAFIE

1. Bednar, V., Bednar, H., **Chimie Fizică Generală**, Ed. Didactică și Pedagogică, 1978
2. Brady, J. M., Humiston, G. E., **General Chemistry; principles and structure**, New York, Chichester, 1982
3. Constantinescu, G. C., Negoiu, M., Constantinescu, C., **Chimie Anorganică**, Ed. Tehnica, 1986
4. Cotton, F., Wilkinson, G., **Advanced Inorganic Chemistry**, ed. a III-a, Interscience Publishers, New York, 1972
5. Drăgulescu, C., Petrovici, E., **Introducere în Chimia Anorganică Modernă**, Ed. Facla, Timișoara, 1973
6. Glasstone, S., Lewis, D., **Element of Physical Chemistry**, Macmillian and Co., London, 1961
7. Laffitte, M., Rouqueral, **La Reaction Chimique, Tome I, Aspects structuraux et thermodynamiques**, Masson - Paris, Milan, Bonn, 1991
8. Marcu, G., Brezeanu, M., Bejan, C., Catuneanu, R., Batca, A., **Chimie Anorganică**, Ed. Didactica și Pedagogica, 1984
9. Marinescu, D., **Chimie Coordinativă**, Ed. Univ. București, 1995
10. Morlaes, P. and Morlaes, J. C., **Structure de la matiere**, Vulbert, 1990
11. Murgulescu, I., **Introducere în Chimia Fizică**, vol. I și II, Ed. Academiei, 1978
12. Negoiu, D., **Tratat de Chimie Anorganică**, vol. I și II, Ed. Tehnică, 1972
13. Nenișescu, C., **Chimie generala**, Ed. Didactică și Pedagogică, 1979
14. Pascal, P., **Nouveau traite de chimie minerale**, Paris - Masson, 1964
15. Sidgwick, N., **The Chemical Elements and Their Compounds**, vol. I și II, Clarendon Press, Oxford, 1962
16. Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., **Tratat de chimie anorganică**, vol. III, Ed. Tehnica, 1978
17. Sherman, A., Sherman, S., Russikoff, L., **Basic Concepts of Chemistry**, Boston, Geneva, 1988
18. Wells, A., **Structural Inorganic Chemistry**, Ed. Clarendon, Oxford, 1975

VERIFICAT
2007



VERIFICAT
2017

ISBN 973-575-387-1

Lei 54300