



UNIVERSITATEA  
DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
VICTOR BABEȘ | TIMIȘOARA

RALUCA POP

MIHAIELA ANDONI

# CURS DE CHIMIE GENERALĂ PENTRU STUDENȚII FARMACIȘTI

MANUALE

Editura „Victor Babeș”  
TIMIȘOARA  
2021

**Editura „Victor Babeș”**

Piața Eftimie Murgu nr. 2, cam. 316, 300041 Timișoara

Tel./ Fax 0256 495 210

e-mail: *evb@umft.ro*

*www.umft.ro/editura*

**Director general: Prof. univ. emerit dr. Dan V. Poenaru**

**Referent științific: Conf. univ. dr. Codruța Șoica**

**Colecția: MANUALE**

**Indicativ CNCSIS: 324**

© 2021 Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate.

Reproducerea parțială sau integrală a textului, pe orice suport, fără acordul scris al autorilor este interzisă și se va sancționa conform legilor în vigoare.

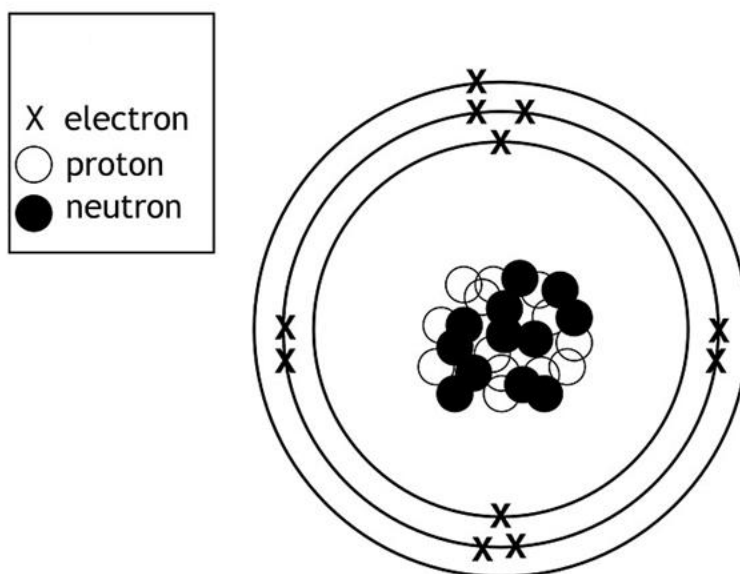
**ISBN 978-606-786-231-7**

## CUPRINS

Capitole	Pagina
<b>I. Atomul. Structura atomului</b>	<b>1</b>
I.1. Nucleul atomic .....	2
I.2. Modele atomice .....	11
I.3. Configurația electronică .....	25
<b>II. Proprietăți periodice ale elementelor</b>	<b>32</b>
II.1. Proprietăți periodice fizice .....	35
II.2. Proprietăți periodice chimice .....	40
<b>III. Legătura chimică</b>	<b>44</b>
III.1. Legătura ionică .....	45
III.2. Structuri Lewis .....	47
III.3. Legătura covalentă .....	48
III.4. Legături intermoleculare .....	68
<b>IV. Tipuri de reacții chimice</b>	<b>73</b>
<b>V. Calcule stoechiometrice</b>	<b>82</b>
<b>VI. Noțiuni de termodinamică chimică</b>	<b>88</b>
VI.1. Echilibrul chimic .....	90
<b>VII. Stări de agregare. Diagrama de echilibru a transformărilor de stare</b>	<b>93</b>
<b>VIII. Solidul cristalin</b>	<b>100</b>
VIII.1. Legătura metalică .....	101
VIII.2. Structuri ionice .....	103
<b>Bibliografie</b>	<b>109</b>

## I. ATOMUL. STRUCTURA ATOMULUI

### I.1. NUCLEUL ATOMIC



#### Noțiuni de bază

- particule elementare
- număr atomic și număr de masă
- radioactivitate

#### Scop

- determinarea compoziției nucleelor pe baza mărimilor  $Z$  și  $A$
- identificarea izotopilor, izotonilor și izobarilor
- calcularea masei atomice relative
- predicția stabilității nuclizilor
- identificarea principalelor tipuri de dezintegrare nucleară

### I.1.1. Structura nucleului atomic

Atomul reprezintă cea mai mică unitate constitutivă a materiei care are proprietățile unui element chimic. Atomul este alcătuit din nucleu (partea centrală, care conține protoni și neutroni) și învelișul electronic, alcătuit din electroni.

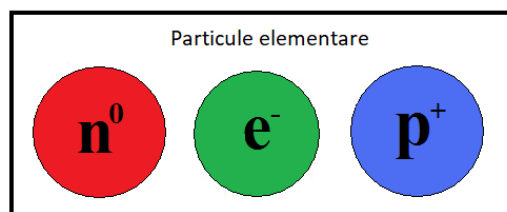
Principalele caracteristici ale nucleului atomic sunt următoarele:

- este plasat în centrul atomului, are formă sferică;
- reprezintă  $\approx 99.9\%$  din masa atomului;
- este caracterizat de următoarele mărimi: Z (număr atomic sau număr de ordine, reprezintă numărul de protoni din nucleu); N (număr de neutroni) și A (număr de masă, reprezintă numărul protonilor și neutronilor din nucleu);  $A = Z + N$ ;
- un nucleu complet caracterizat este cel pentru care se cunosc Z, N și A; se numește nuclid;
- particulele care alcătuiesc nucleul, protonii și neutronii, sunt numiți nucleoni;
- nucleul atomic determină identitatea atomului căruia îi corespunde.

! Într-un atom neutru, numărul protonilor (sarcini pozitive) este întotdeauna egal cu cel al electronilor (sarcini negative).

Particulele care alcătuiesc atomul sunt caracterizate prin numărul de masă și sarcina acestora. Acestea sunt:

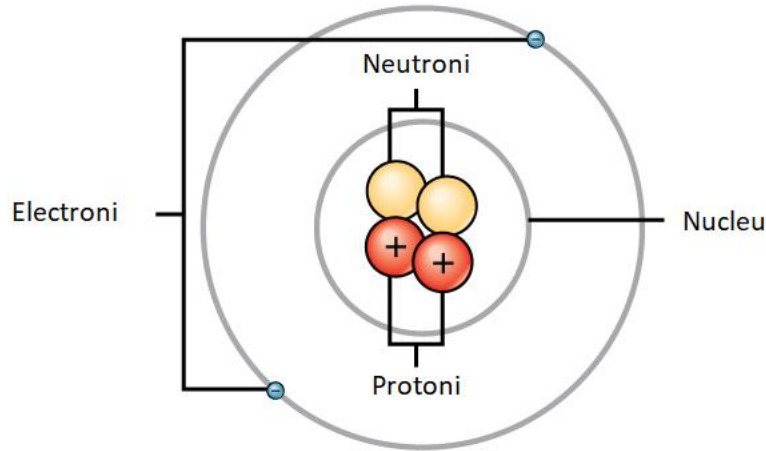
- **protonul**, particulă cu sarcină pozitivă (+1) și număr de masă  $A=1$ . Este simbolizat ca  ${}^1_1p$  sau  ${}^1_1H$ ;
- **neutronul**, particulă neutră și număr de masă  $A=1$ . Este simbolizat ca  ${}^1_0n$ ;
- **electronul**, particulă cu sarcină negativă (-1) și  $A=0$ . Este simbolizat ca  ${}^0_{-1}e^-$ .



Un nucleu al unui atom se poate simboliza astfel:  ${}^A_ZE$ .

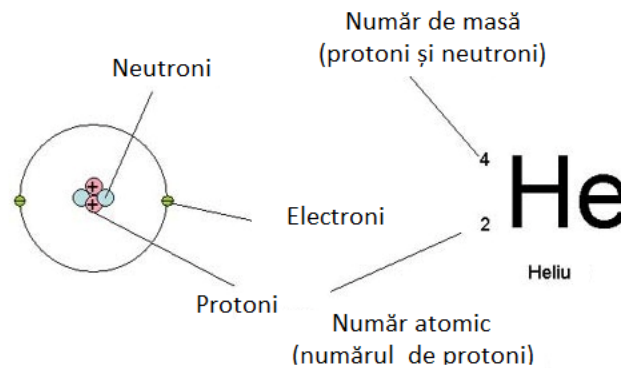
Exemple:  ${}^{12}_6C$  ;  ${}^{42}_{20}Ca$  ;  ${}^{80}_{35}Br$ .

Structura atomului este redată în figura de mai jos:



**Figura 1.** Structura atomului [1]

Fie atomul de heliu, al cărui nuclid poate fi simbolizat  ${}^4_2\text{He}$ . Nucleul acestuia conține 2 protoni și 2 neutroni, iar stratul electronic este populat cu 2 electroni. Reprezentarea grafică este redată în Figura 2:



Într-un atom neutru, numărul de protoni este egal cu numărul de electroni.

**Figura 2.** Structura atomului de heliu [2]

În funcție de numărul atomic Z, nucleele pot fi împărțite în:

- ușoare:  $Z \leq 20$
- medii:  $20 < Z \leq 82$
- grele:  $Z > 82$

### I.1.2. Izotopi, izotoni, izobari

Ținând cont de relațiile posibile între numărul atomic Z, numărul de neutroni N și numărul de masă A întâlnim următoarele specii: izotopi, izotoni și izobari.

**Izotopii** sunt nuclee care au același număr de protoni (același Z, deci aparțin aceluiași element chimic), dar au un număr diferit de neutroni.

#### Exemplu: izotopii oxigenului

${}^A_ZX$	${}^{16}_8O$	${}^{17}_8O$	${}^{18}_8O$
${}^AX$	${}^{16}O$	${}^{17}O$	${}^{18}O$
<b>Elementul A:</b>	<b>Oxigen-16</b>	<b>Oxigen-17</b>	<b>Oxigen-18</b>
<b>protoni</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<b>neutroni</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>

**Elementul chimic** este definit ca specia de atomi identici -cu același număr de protoni, deci același număr atomic Z-, respectiv cu același număr de electroni în învelișul electronic. Un element chimic poate avea mai mulți izotopi, în funcție de numărul de neutroni din nucleu. În acest caz, masa atomică relativă a acestuia se calculează cu relația:

$$\text{Masa atomică relativă} = \sum \frac{a_i}{100} \cdot A_i ;$$

unde:  $a_i$  – abundența relativă a izotopului i (%);  $A_i$  – numărul de masă al izotopului i.

**Exemplu:** clorul are doi izotopi,  ${}^{35}Cl$  și  ${}^{37}Cl$ , care se găsesc în următoarele abundențe relative:  $a_{{}^{35}Cl} = 75\%$ ;  $a_{{}^{37}Cl} = 25\%$

$$\bar{A}_{Cl} = \frac{75}{100} \cdot 35 + \frac{25}{100} \cdot 37 = 35.5$$

! Valorile abundențelor relative ale diversilor izotopi sunt determinate experimental și se găsesc tabelate în literatura de specialitate.

**Izotonii** sunt specii care au un număr diferit de protoni, dar au același număr de neutroni (același N).

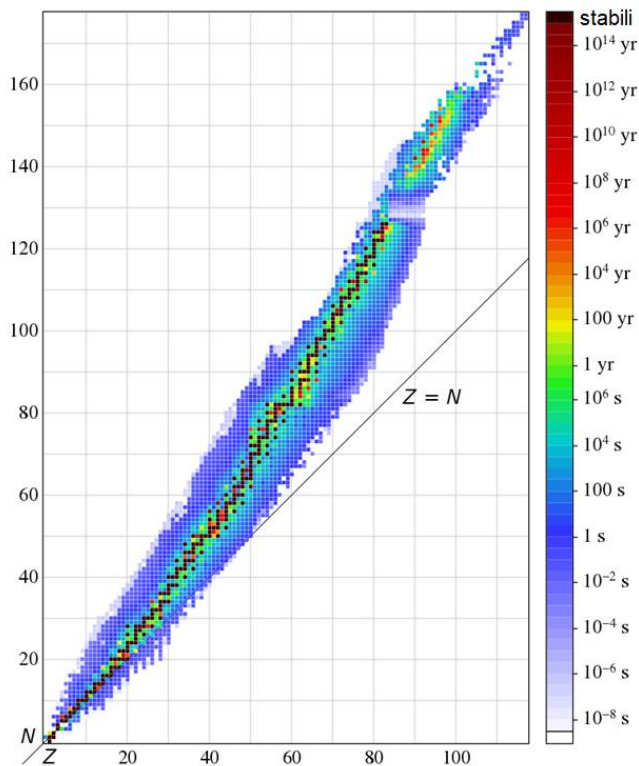
**Exemplu:**  ${}^3_1H$  și  ${}^4_2He$ .

**Izobarii** sunt nuclee care au un număr diferit de protoni, un număr diferit de neutroni, dar au același număr de masă (același A).

**Exemplu:**  ${}^3_1\text{H}$  și  ${}^3_2\text{He}$ ; nucleul de hidrogen are 1 proton și 2 neutroni, în timp ce nucleul de heliu are 2 protoni și 1 neutroni. Numărul de masă este identic pentru cele două specii, fiecare având 3 nucleoni.

### I.1.3. Stabilitatea nucleelor

Un nucleu este considerat stabil dacă nu poate fi transformat fără un aport exterior de energie. Dacă se reprezintă grafic numărul de neutroni în funcție de numărul de protoni ai nucleelor stabile, se poate observa că toți acești izotopi stabili se încadrează într-o bandă îngustă numită bandă de stabilitate. În general, nucleele stabile ușoare au un număr de protoni și neutroni aproximativ egal. Nucleele stabile cu masă atomică mai mare au, de obicei, un număr de neutroni mai mare decât al protonilor; acest fapt se datorează apariției repulsiilor proton-proton, care necesită un număr mai mare de neutroni care să compenseze aceste forțe de repulsie.



**Figura 3.** Reprezentarea grafică  $N=f(Z)$ ; banda de stabilitate a nucleelor [3]



## Dezintegrarea radioactivă

Transformarea spontană a unui nuclid instabil într-un altul este cunoscută sub numele de dezintegrare radioactivă. Nuclidul instabil se numește nuclidul părinte; nuclidul care rezultă din dezintegrare este cunoscut sub numele de nuclid fiică. Nuclidul fiică poate fi stabil sau se poate descompune în continuare.

Radiația produsă în timpul dezintegrării radioactive este de așa natură încât nucleul fiică se află mai aproape de banda de stabilitate decât nucleul părinte, deci locația unui nuclid în raport cu banda de stabilitate poate servi drept ghid pentru tipul de descompunere pe care îl va suferi.

### **I.1.4. Radioactivitatea**

Desfășurarea reacțiilor chimice presupune modificări ale structurii electronice a atomilor participanți în reacție. Structura nucleului, numărul de protoni și neutroni ai atomilor implicați în reacție rămâne neschimbată. În schimb, chimia nucleară se ocupă cu **studiul reacțiilor care implică modificări în structura nucleelor.**

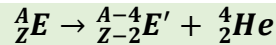
#### **Tipuri de particule întâlnite în reacții nucleare**

- **protoni** și **neutroni**, componenții nucleului atomic
- **particule alfa**: nuclee de heliu ( ${}^4_2\text{He}$ )
- **particule  $-\beta$** : electroni ( ${}_{-1}^0e^{-}$ )
- **particule  $+\beta$** : pozitroni ( ${}_{+1}^0e^{+}$ )
- **radiații gamma** ( ${}^0_0\gamma$ )

! Razele gamma sunt radiații electromagnetice de lungime de undă scurtă, au energie mai mare decât razele X și se pot comporta ca particule în sensul dualității undă-particulă. Razele gamma sunt produse atunci când un nucleu suferă o tranziție de la o stare de energie mai mare la o stare de energie mai mică, similar cu modul în care un foton este produs printr-o tranziție electronică de la un nivel superior la unul de energie inferioară. Datorită diferențelor de energie mult mai mari dintre straturile de energie nucleară, razele gamma care emană dintr-un nucleu au energii care sunt de obicei de milioane de ori mai mari decât radiațiile electromagnetice care provin din tranzițiile electronice.

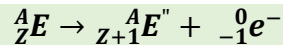
Astfel, putem întâlni următoarele tipuri de reacții de dezintegrare nucleară:

**Emisie  $\alpha$ :** emisia unei particule  $\alpha$  din nucleu.



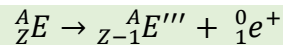
Are loc în principal în nucleele grele, cu  $Z > 82$ . Deoarece pierderea unei particule  $\alpha$  dă un nuclid fiică cu un număr de masă cu patru unități mai mic și un număr atomic cu două unități mai mic decât cele ale nuclidului inițial, nuclidul fiică va avea un raport n:p mai mare decât nucleul părinte.

**Emisie  $-\beta$ :** emisia unui electron.



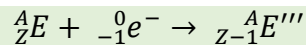
Dezintegrarea beta, care poate fi considerată ca fiind conversia unui neutron într-un proton și o particulă  $\beta$ , se observă la nuclizi cu un raport mare n:p. Astfel de nuclee se află deasupra benzii de stabilitate. Emisia unui electron nu modifică numărul de masă al nuclidului, dar crește numărul protonilor și scade numărul neutronilor acestuia. În consecință, raportul n:p este scăzut, iar nucleul fiică se află mai aproape de banda de stabilitate decât nucleul părinte.

**Emisie  $+\beta$ :** emisia unui pozitron din nucleu.



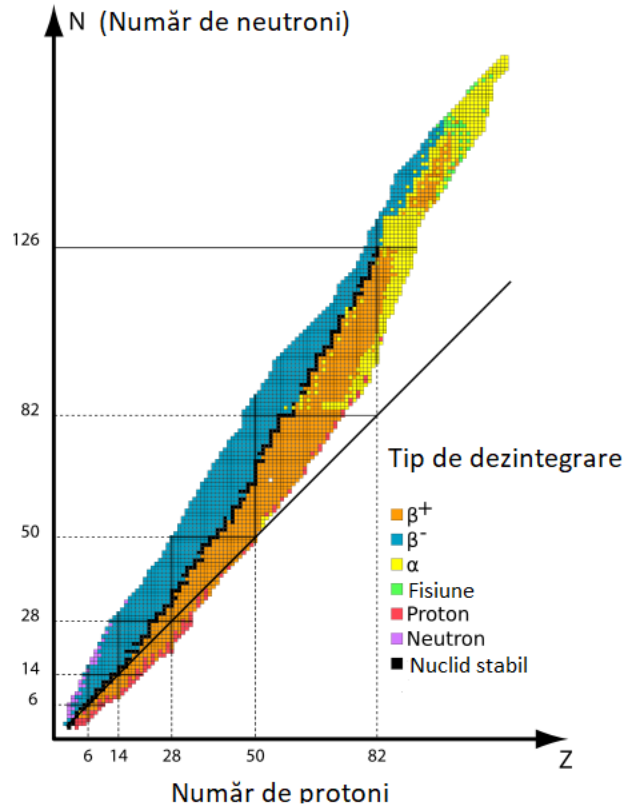
Emisia de pozitroni este observată pentru nuclizi în care raportul n:p este scăzut. Acești nuclizi se află sub banda de stabilitate. Dezintegrarea pozitronului este conversia unui proton într-un neutron cu emisia unui pozitron. Raportul n:p crește, iar nucleul fiică se află mai aproape de banda de stabilitate decât nucleul părinte.

**Captură de electron (captură K):** unul dintre electroni este capturat de către nucleu.



Captarea electronilor are loc atunci când un electron din straturile electronice interacționează cu un proton și este transformat într-un neutron. Captarea electronilor are același efect asupra nucleului ca și emisia de pozitroni: numărul atomic este redus cu o unitate, iar numărul de masă nu se modifică. Acest lucru mărește raportul n:p, iar nucleul fiică se află mai aproape de banda de stabilitate decât nuclidul părinte. Este dificil de prezis dacă se produce captarea electronilor sau emisia de pozitroni. Alegerea se datorează în primul rând factorilor cinetici, fiind cel mai probabil să apară procesul care necesită o energie de activare mai mică.

**Emisie  $\gamma$ :** este observată atunci când un nuclid trece dintr-o stare excitată și apoi se descompune la starea sa fundamentală cu emisia unei raze  $\gamma$ , o cantă de radiație electromagnetică de energie ridicată. Nu există nicio modificare a numărului de masă sau a numărului atomic într-o emisie de tip gamma.



**Figura 4.** Principalele tipuri de dezintegrare radioactivă în funcție de stabilitatea nucleelor [4]

### Echilibrarea reacțiilor nucleare

O ecuație echilibrată/egalată a reacției nucleare indică faptul că există o rearanjare de particule subatomice în timpul unei astfel de reacții. Reacțiile nucleare respectă legile de conservare a materiei și sunt echilibrate în două moduri:

1. Suma numerelor de masă ale reactanților este egală cu suma numerelor de masă ale produșilor de reacție;
2. Suma numerelor atomice ale reactanților este egală cu suma numerelor atomice ale produșilor de reacție.

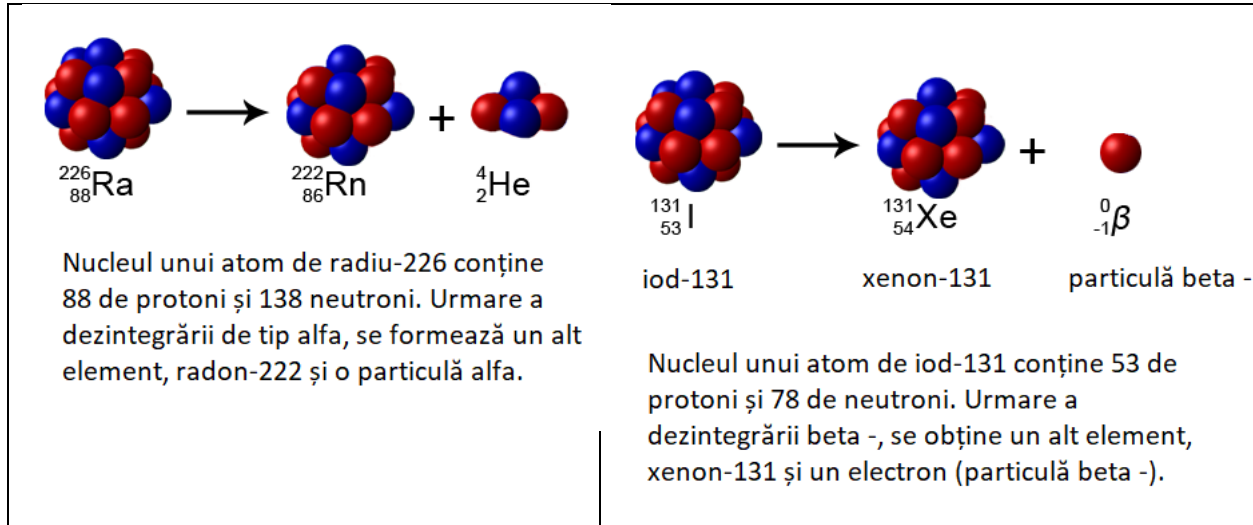


Figura 5. Descompunerea radioactivă de tip  $\alpha$  și  $\beta$  [5,6]

Emisia de tip  $\alpha$  este specifică nucleelor grele, în timp ce emisia  $\beta$  se întâlnește atât la nucleele grele, cât și la cele ușoare.

### Stabilizarea nucleelor ușoare

În cazul nucleelor ușoare, stabilitatea acestora se determină astfel:

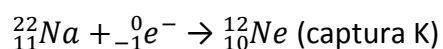
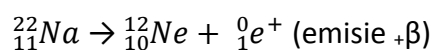
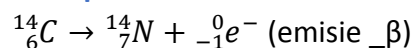
- Dacă Z este **nr. par**, este stabil izotopul cu  **$A = 2 \cdot Z$**
- Dacă Z este **nr. impar**, este stabil izotopul cu  **$A = 2 \cdot Z + 1$**

Nucleele ușoare pot fi cu exces de neutroni (au un număr mai mare de neutroni decât izotopul stabil) sau cu deficit de neutroni (au un număr mai mic de neutroni decât izotopul stabil).

Nuclee cu exces de neutroni:  ${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e^-$  (emisie  $\beta^-$ )

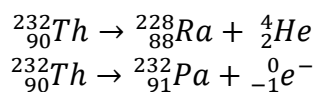
Nuclee cu deficit de neutroni:  ${}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + {}_1^0e^+$  (emisie  $\beta^+$ )  
 ${}_1^1p + {}_{-1}^0e^- \rightarrow {}_0^1n$  (captura K)

### Exemple:



**Stabilizarea nucleelor grele**

Nucleele cu număr atomic  $Z > 82$  sunt instabile. Aceste nuclee se dezintegrează pentru a forma noi nuclee (prin emisii  $\alpha$  și  $\beta$ ) → radioactivitate naturală.

**Serii (familii) radioactive**

Izotopii radioactivi naturali ai elementelor cu număr atomic mare trec printr-o serie de dezintegrări succesive, iar toate speciile din această serie constituie o familie radioactivă sau o serie de dezintegrare radioactivă. Trei dintre aceste serii includ majoritatea elementelor radioactive natural ale tabelului periodic. Acestea sunt seria uraniului, seria actinidelor și seria toriului. Seria neptuniului este o serie de dezintegrare artificială, cu perioade de înjumătățire mici ale speciilor implicate. Fiecare serie este caracterizată de un cap de serie care are un timp de înjumătățire mare și o serie de nuclizi fiice care duc în cele din urmă la un produs final stabil - adică un nuclid care se găsește pe banda de stabilitate.

O serie radioactivă constă în emisii succesive  $\alpha$  și  $\beta$  ale unui nuclid instabil; toate elementele care se formează prin dezintegrarea succesivă a primului termen al seriei formează o familie radioactivă, ultimul termen al seriei fiind întotdeauna un nuclid stabil.

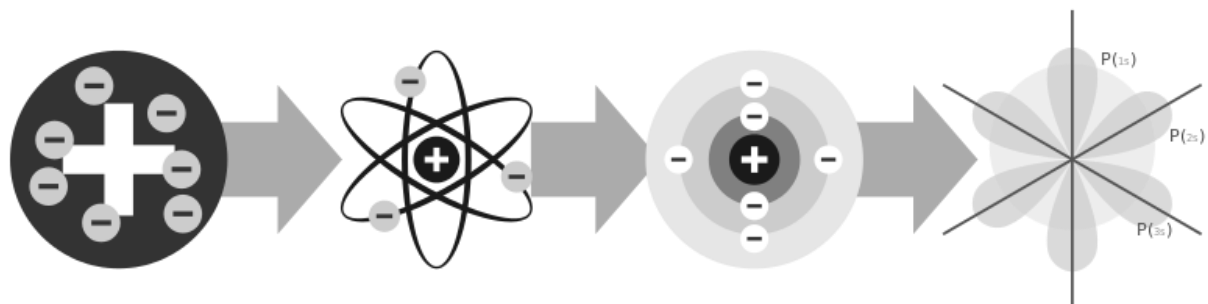
Cele patru serii radioactive sunt:  $(4n+0)$ ,  $(4n+1)$ ,  $(4n+2)$ ,  $(4n+3)$ .

Seria	Cap de serie	Termen final
$4n + 0$	${}^{232}\text{Th}$	${}^{208}\text{Pb}$
$*4n + 1$	${}^{237}\text{Np}$	${}^{209}\text{Bi}$
$4n + 2$	${}^{238}\text{U}$	${}^{206}\text{Pb}$
$4n + 3$	${}^{235}\text{U}$	${}^{207}\text{Pb}$

\* serie artificială

! Nucleele din cadrul unei serii se caracterizează prin aceeași valoare a numărului de masa A față de numărul 4:  $A = 4n + a$ , în care a este restul împărțirii lui A la 4.

## I.2. MODELE ATOMICĂ



*Evoluția modelelor atomice [7]*

### Noțiuni de bază

- natura electronului; dualitatea undă-particulă
- numere cuantice
- orbitali atomici

### Scop

- cunoașterea caracteristicilor diverselor modele atomice
- cunoașterea semnificației numerelor cuantice și utilizarea acestora pentru caracterizarea orbitalilor atomici
- cunoașterea principalelor caracteristici ale orbitalilor atomici

### I.2.1. Spectre atomice. Modelul atomic al lui Bohr

Atunci când un curent electric este trecut printr-un gaz într-o incintă vidată la presiuni scăzute, lumina pe care gazul o emite poate fi dispersată de o prismă în mai multe linii distincte (spectru de emisie). Aceste linii pot fi înregistrate, iar lungimea de undă a luminii care a dus la apariția liniilor poate fi calculată.

În mod similar, dacă se trece un fascicul de lumină albă (care conține o distribuție continuă a lungimilor de undă) printr-un gaz se va putea analiza fasciculul care apare. Se constată că doar anumite lungimi de undă au fost absorbite. Fiecare linie spectrală corespunde unei anumite lungimi de undă a luminii și deci unei cantități specifice de energie care este fie absorbită, fie emisă. Un atom al fiecărui element afișează propriul set caracteristic de linii în spectrul său de emisie sau absorbție. Aceste spectre pot servi ca „amprente digitale” care permit identificarea diferitelor elemente prezente într-un eșantion, chiar și în cantități mici.

Spectrul de emisie al hidrogenului a fost obținut prin trecerea curentului electric prin hidrogen gazos la presiuni foarte mici. La sfârșitul secolului al XIX-lea, J. Balmer și J. Rydberg au arătat că lungimile de undă ale diferitelor linii din spectrul hidrogenului pot fi corelate printr-o ecuație matematică:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right);$$

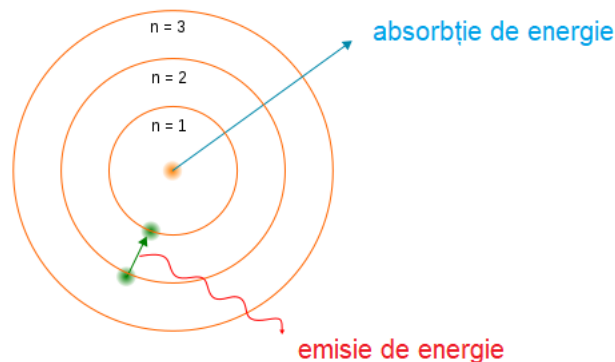
unde  $n$  sunt numere întregi pozitive, iar  $n_1$  este mai mic decât  $n_2$ .

Ecuația Balmer-Rydberg este o ecuație empirică. În 1913, Niels Bohr a formulat ecuațiile care descriu electronul unui atom de hidrogen rotindu-se pe orbite circulare în jurul nucleului. Totodată, a formulat ipoteza că energia electronică este cuantificată; adică sunt posibile doar anumite valori ale energiei. Acest lucru l-a determinat să sugereze că electronii se găsesc doar pe anumite orbite discrete și că absorb sau emit energie în cantități discrete pe măsură ce se deplasează de pe o orbită pe alta.

Fiecare orbită corespunde astfel unui nivel de energie definit pentru electron. Când un electron se deplasează de pe un nivel inferior pe unul superior, acesta absoarbe o anumită cantitate de energie. Atunci când electronul revine la nivelul inițial de energie, acesta emite exact aceeași cantitate de energie pe care a absorbit-o în tranziția de la nivelul inferior la cel superior. Valorile  $n_1$  și  $n_2$  în ecuația Balmer-Rydberg corespund nivelului inferior, respectiv superior, al acestor tranziții electronice.

Sumarizând, putem spune că modelul atomic Bohr, propus pentru **atomul de hidrogen**, se bazează pe următoarele ipoteze:

- **Electronul se rotește în jurul nucleului în orbite circulare;**
- **Energia unui electron într-o orbită este direct proporțională cu distanța față de nucleu. Cu cât electronul se află la o distanță mai mare față de nucleu, cu atât va avea o energie mai mare;**
- **Există un număr limitat de orbite permise, de o anumită energie (multiplă a constantei Planck);**
- **Deplasarea unui electron de pe o orbită inferioară pe una superioară se face cu absorbție de energie; deplasarea electronului de pe o orbită superioară pe una inferioară are loc cu emisie de energie;**
- **Energia emisă sau absorbită va fi exact egală cu diferența dintre energiile orbitelor.**



**Figura 6.** Ilustrarea grafică a modelului atomic Bohr [8]

Astfel, au fost formulate următoarele două postulate:

**Postulat 1**

Electronul se rotește în jurul nucleului numai pe anumite orbite circulare permise, fără a emite sau a absorbi energie.

**Postulat 2**

Un atom emite sau absoarbe radiație electromagnetică doar la trecerea dintr-o stare staționară în alta. Energia pe care o primește sau o cedează este egală cu diferența dintre energiile celor două nivele între care are loc tranziția.



Radiația emisă sau absorbită are frecvența dată de relația:

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$h$  – constanta Planck;  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J·s

$\nu$  = frecvența radiației emise/absorbite;

$E_{n_1}, E_{n_2}$  = energiile stărilor staționare între care are loc tranziția

**Raza unei orbite electronice** este dată de:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot r_1$$

$n$  – numărul stratului electronic

$Z$  – număr atomic

$r_1$  – raza primei orbite permise ( $r_1 = 0.53\text{Å}$ )

**Viteza electronului** pe o orbită:

$$v_n = \frac{Z}{n} \cdot v_1$$

$v_1$  = viteza electronului pe prima orbită Bohr în atomul de hidrogen ( $v_1 = 2.2 \cdot 10^6$  m/s)

**Energia electronului** aflat pe o orbită  $n$ :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot E_1$$

$E_1$  – energia electronului aflat pe prima orbită în atomul de hidrogen ( $E_1 = -13.6$  eV)

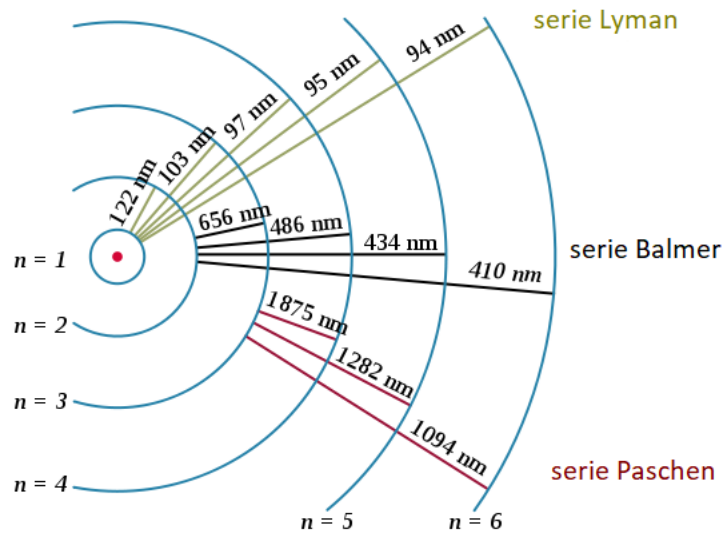
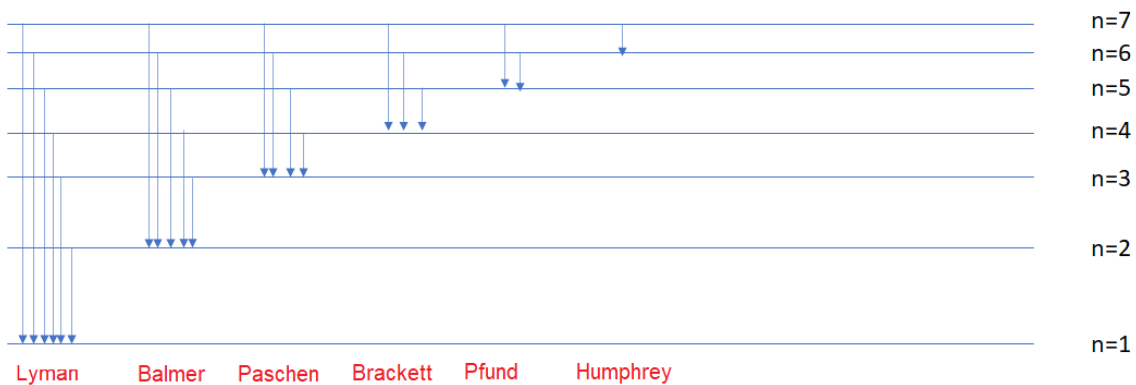


Figura 7. Serii spectrale [9]

Spectrul de emisie al atomului de hidrogen este împărțit într-un număr de serii spectrale, cu număr de undă dat de formula anterioară (Rydberg). Acestea se datorează deplasării electronilor între două niveluri energetice din atom ( $n_f \rightarrow n_i$ ).

Tranzițiile electronice au fost împărțite în mai multe **serii spectrale**: Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund, Humphrey.



Fiecare serie spectrală este alcătuită din mai multe linii, numite linii spectrale:

$$\Delta n = n_f - n_i = 1 \rightarrow \text{linia } \alpha$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 2 \rightarrow \text{linia } \beta$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 3 \rightarrow \text{linia } \gamma$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 4 \rightarrow \text{linia } \delta$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 5 \rightarrow \text{linia } \epsilon$$

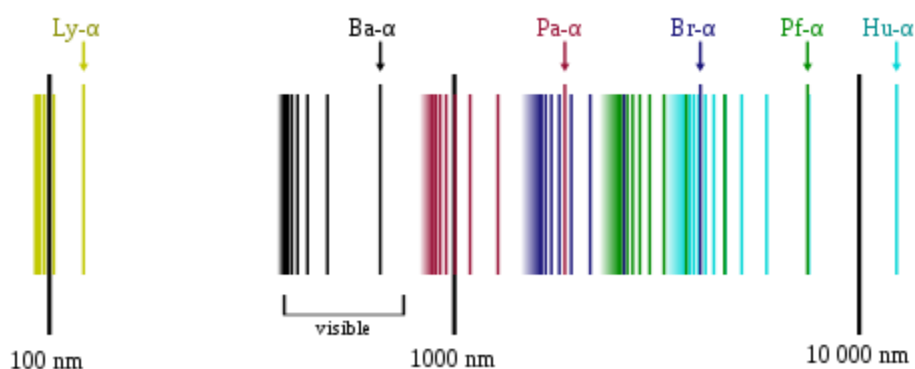


Figura 8. Spectrul atomului de hidrogen [10]

### Modelul atomic Bohr-Sommerfeld

Modificarea adusă de Sommerfeld modelului atomic Bohr poate fi rezumată astfel: **electronii se găsesc pe orbite eliptice în jurul nucleului (nu în orbite circulare).**

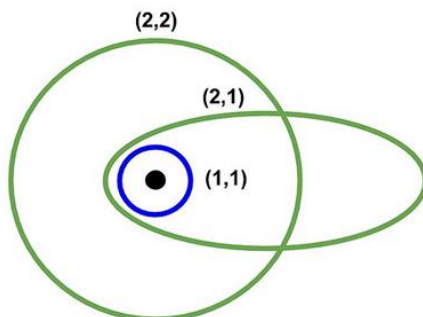


Figura 9. Reprezentarea grafică a modelului atomic Bohr-Sommerfeld [11]

## I.2.2. Modelul atomic Schrödinger. Numere cuantice

Modelele care prezintă mișcarea electronilor în jurul nucleului (bazate pe principiile mecanicii clasice) permit explicarea unui număr limitat de proprietăți ale elementelor.

Mecanica cuantică -dezvoltată pe baza lucrărilor lui E. Schrödinger și W. Heisenberg- arată că diferitele fenomene atomice sunt determinate și de existența cuantelor.

Principiul mecanicii cuantice: în 1924, L. de Broglie enunță concepția potrivit **căreia electronul are proprietăți atât de undă, cât și de particulă**. Caracterul dual undă-particulă este exprimat prin relația în care lungimea de undă  $\lambda$  depinde de momentul mecanic  $m \cdot v$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Atunci când un electron se deplasează pe o orbită circulară în jurul nucleului, unda asociată acestuia se extinde în jurul orbitei.

Lungimea circumferinței orbitei ( $2\pi r$ ) trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă a electronului, relația de mai jos reprezentând condiția de stabilitate a orbitelor electronice:

$$2\pi r = n \cdot \lambda = n \frac{h}{mv}$$

Această condiție de cuantificare a orbitelor electronice este identică cu postulatul lui Bohr.

Ecuția lui Schrödinger:  $\mathbf{H} \cdot \Psi = \mathbf{E} \cdot \Psi$ , unde:

H – operator hamiltonian; E – energie totală;  $\Psi$  (psi) – funcție de undă.

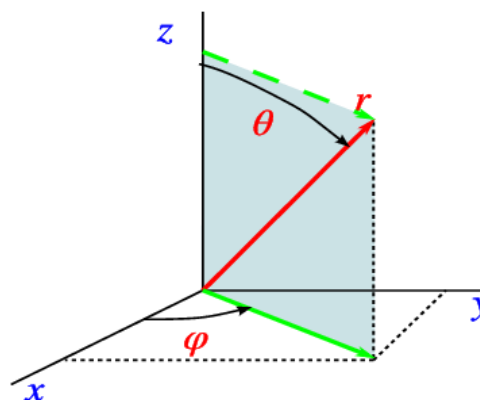
Soluția ecuației Schrödinger pentru orbitalii atomici poate fi exprimată sub formă de coordonate sferice:  $r$ ,  $\theta$  și  $\phi$ .

Pentru un punct ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ),

$r$  – distanța până la centrul nucleului,

$\theta$  – unghiul format cu axa  $z$ ,

$\phi$  - unghiul format cu axa  $x$  în planul  $O_{xy}$ .



Soluția generală a ecuației lui Schrödinger are forma:

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi), \text{ unde:}$$

$\Psi_{n,l,m}$  = soluția ecuației lui Schrödinger; reprezintă suprafața unde este cea mai mare probabilitate să se găsească electronul (altfel spus, reprezintă un **orbital atomic**)

$R_{n,l}(r)$  = componenta radială

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  = componenta angulară

Expresia componentei radiale a ecuației lui Schrödinger este:

$$R_{n,l}(r) = ct \cdot r^l \cdot [P(r)]^\beta \cdot e^{-\frac{r}{n}}$$

$l$  = număr cuantic secundar

$P(r)$  = polinom

$\beta$  = numărul de suprafețe nodale interioare

$\beta = n - l - 1$

**Definiție:** Plan nodal (**suprafață nodală**) – regiunea în care densitatea electronică este  $\approx 0$  (cea mai scăzută probabilitate de a găsi un electron)

Suprafețele nodale pot fi:

- Interioare: numărul acestora se calculează cu formula  $\beta = n - l - 1$
- Exterioare: în funcție de numărul cuantic orbital secundar  $l$

Soluția ecuației Schrödinger pentru atomul de hidrogen duce la obținerea funcțiilor de undă, care descriu diferitele stări ale electronului din atomul de hidrogen. Fiecare dintre aceste stări posibile este descrisă prin **patru numere cuantice**. Aceste numere cuantice se pot folosi pentru a desemna aranjarea electronilor în atomi, așa-numitele configurații electronice. Aceste numere cuantice joacă un rol important în descrierea nivelelor de energie ale electronilor și a formei orbitalilor care descriu distribuția electronilor în spațiu.

**!** Un orbital atomic poate fi definit ca regiunea din spațiu în care există cea mai mare probabilitate să se găsească un electron.

Starea electronului în atom este determinată de următoarele **patru numere cuantice**:

**$n$  = număr cuantic principal**, determină energia și amplasarea straturilor electronice.

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

**$l$  = număr cuantic secundar** (orbital). Numărul cuantic secundar arată forma regiunii din spațiu pe care o ocupă un electron. În cadrul unui strat electronic (definit de valoarea lui  $n$ , numărul cuantic principal) sunt posibile diferite niveluri secundare sau substraturi, fiecare cu o geometrie caracteristică. Un nivel este scindat în  $l$  subnivele notate cu  $s, p, d, f$ , corespunzător valorilor lui  $l$ .

$$l = 0 \quad s$$

$$l = 1 \quad p$$

$$l = 2 \quad d$$

$$l = 3 \quad f$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

Astfel, stratul electronic  $n=1$  va conține doar un orbital de tip  $s$ , stratul 2 va conține orbitali  $s$  și  $p$ , iar stratul 3 va conține orbitali  $s, p$  și  $d$ .

**$m$  = număr cuantic magnetic**; numărul cuantic magnetic  $m$  desemnează un anumit orbital dintr-un substrat. Orbitalii dintr-un substrat diferă în ceea ce privește orientările lor în spațiu, dar au aceeași energie. În cadrul fiecărui substrat,  $m$  poate lua valori de la  $-l, \dots, 0, \dots, +l$ .

$$m = [-l, \dots, 0, \dots, +l]$$

**$s$  = număr cuantic de spin**, caracterizează mișcarea de rotație a electronului în jurul axei proprii și orientarea câmpului magnetic produs de această rotație.

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Un set de valori ale numerelor cuantice  $n, l$  și  $m$  descriu un anumit **orbital atomic**. Fiecare orbital atomic **poate fi ocupat de maximum doi electroni**, unul de spin pozitiv, iar celălalt de spin negativ.

### I.2.3. Orbitali atomici

Știm deja că fiecare electron al unui atom ocupă un orbital atomic definit de un set de numere cuantice  $n$ ,  $l$  și  $m$ . În orice atom, fiecare orbital poate conține maximum doi electroni. În cadrul fiecărui atom, acești orbitali atomici pot fi reprezentați ca un nor difuz de electroni.

Stratul din care face parte fiecare orbital atomic este indicat de numărul cuantic principal  $n$ . După cum am văzut, numărul cuantic principal ia valori de la 1 până la 7. Valoarea  $n=1$  descrie primul strat electronic, cel care este cel mai apropiat de nucleu și are energia cea mai mică. Straturile electronice succesive se află la distanțe din ce în ce mai mari de nucleu și sunt caracterizate de energii mai mari. De exemplu, stratul cu  $n=2$  se găsește la o distanță mai mare față de nucleu comparativ cu primul strat și, de asemenea, are o energie mai mare decât acesta.

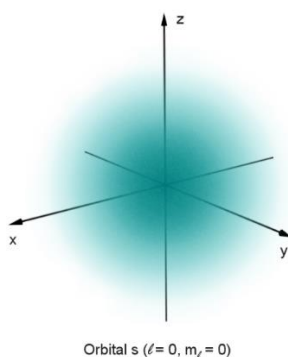
#### Orbitali atomici de tip s

Fiecare strat electronic conține un substrat de tip s (caracterizat de  $l=0$ ) care este alcătuit dintr-un singur orbital atomic de tip s (caracterizat de  $m=0$ ). Diferențierea între orbitalii atomici s din diferitele straturi electronice se face prin intermediul numărului cuantic principal  $n$ ; astfel,  $1s$  desemnează orbitalul din stratul electronic 1,  $3s$  indică orbitalul s din cel de-al treilea strat electronic.

În orice strat principal există câte un orbital s; toți orbitalii s sunt de simetrie sferică.

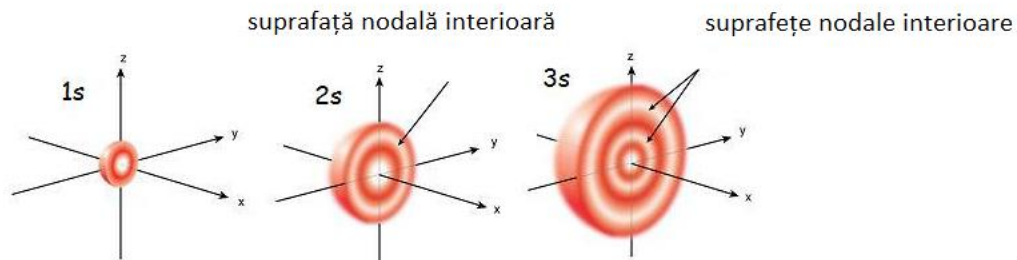
- ✓ Numărul cuantic secundar  $l = 0$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, 7$ )
- ✓  $m$  poate lua  $(2l + 1)$  valori → când  $l$  este 0,  $m$  are 1 valoare (există un singur orbital s)
- ✓ Nu au plan nodal exterior

! Un orbital atomic de tip s este caracterizat de o simetrie sferică:



**Figura 10.** Orbitalul atomic s [12]

Ținând cont de forma sferică a orbitalilor atomici s putem spune că nu avem suprafețe nodale exterioare (acolo unde posibilitatea de a găsi un electron este nulă); în schimb, în funcție de stratul electronic în care se găsește orbitalul respectiv, apar suprafețe nodale interioare.



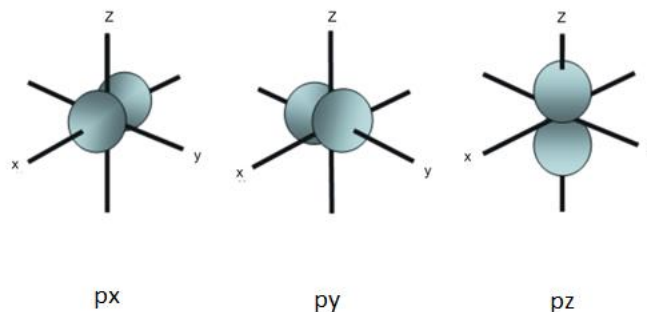
**Figura 11.** *Suprafețe nodale interioare* (exemple) [13]

### Orbitali atomici p

Începând cu cel de-al doilea strat electronic, fiecare din cele șase straturi electronice va conține un substrat definit de  $l=1$ . Fiecare dintre aceste substraturi p constă dintr-un set de trei orbitali atomici p, care corespund celor trei valori permise ale lui  $m$  (-1, 0 și 1). Substraturile sunt denumite  $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$  ... pentru a indica straturile principale în care se găsesc. Un orbital de tip p este reprezentat prin doi lobi de dimensiuni egale, așezați perpendicular. Notațiile  $p_x$ ,  $p_y$  și  $p_z$  se referă la axa pe care situați cei doi lobi.

Densitatea electronică a acestor orbitali este maximă în două puncte opuse, situate de o parte și alta a nucleului. Din acest motiv, forma orbitalilor p este bilobară.

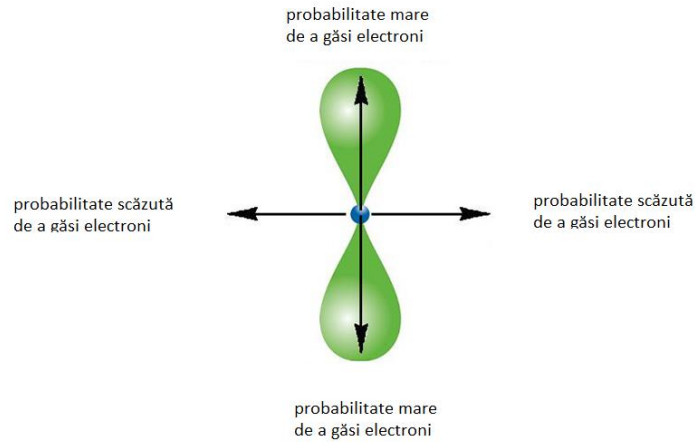
- ✓ Numărul cuantic secundar  $l = 1$  ( $n = 2, 3, \dots, 7$ )
- ✓  $m$  are  $(2l + 1)$  valori  $\rightarrow m$  are 3 valori (există 3 orbitali p:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ )
- ✓ 1 plan nodal exterior (direcționați, doi lobi simetrici față de nucleu)



**Figura 12.** *Orbitalii atomici de tip p* [14]



Un orbital atomic p are o singură suprafață nodală exterioară (situată la intersecția celor doi lobi).

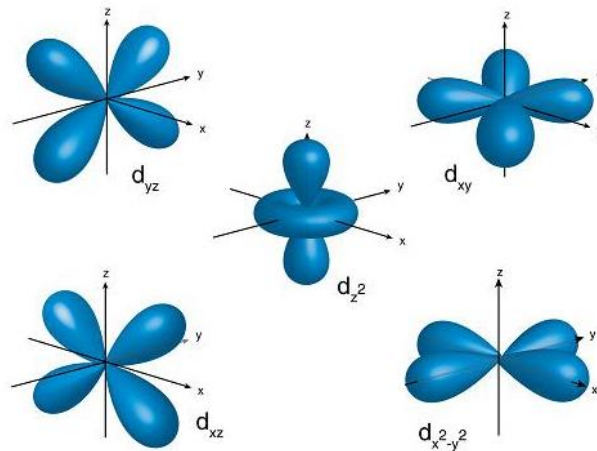


**Figura 13.** Suprafața nodală exterioară a orbitalului p [15]

### Orbitali atomici de tip d

Începând cu stratul  $n=3$ , fiecare strat principal are cinci orbitali d, de formă tetralobară. Orbitalul  $d_{z^2}$  este simetric în raport cu axa z; orbitalul  $d_{x^2-y^2}$  are lobi îndreptați de-a lungul axelor x și y; orbitalii  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  și  $d_{xz}$  au lobi reprezentați între axele Oxy, Oyz și Oxz.

- ✓ Numărul cuantic secundar  $l = 2$  ( $n = 3, \dots, 7$ )
- ✓  $m$  are  $(2l + 1)$  valori  $\rightarrow m$  are 5 valori (există 5 orbitali d:  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )
- ✓ 2 planuri nodale exterioare (direcționați, patru lobi simetrici față de nucleu)



**Figura 14.** Orbitalii atomici de tip d [16]

### Orbitali atomici f

Începând cu  $n=4$ , fiecare strat principal conține șapte orbitali f (de formă și orientare complexe).

- ✓ Numărul cuantic secundar  $l = 3$  ( $n = 4, \dots, 7$ )
- ✓  $m$  are  $(2l + 1)$  valori  $\rightarrow m$  are 7 valori (există 7 orbitali atomici f)

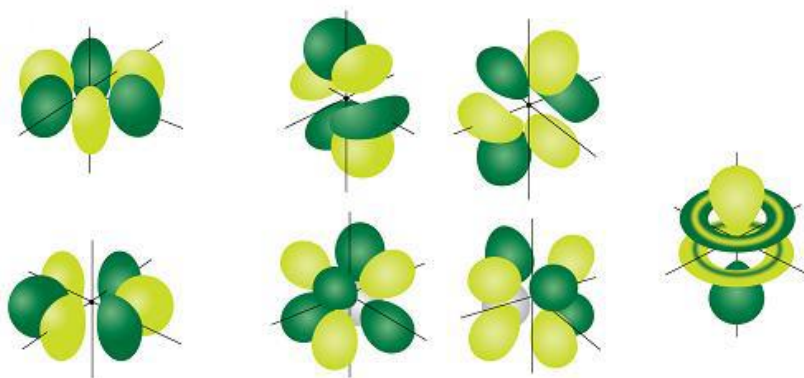


Figura 15. Orbitalii atomici de tip f [17]

Sumarizând informațiile din modelele atomice prezentate, putem spune că:

- Învelișul electronic al atomului este o structură stratificată.
- Electronii care au același număr cuantic principal  $n$  formează un **strat electronic**.
- Fiecare strat electronic conține  $n^2$  orbitali.
- Fiecare strat electronic conține  $2n^2$  electroni.
- Orbitalii care au o anumită valoare a lui  $n$  și o anumită valoare a lui  $l$  formează **substraturi electronice**.
- Fiecare substrat este alcătuit din  $(2l+1)$  orbitali.
- Fiecare orbital conține **maximum 2 electroni**.
- Orbitalii sunt caracterizați de **3 numere cuantice:  $n, l, m$** .
- Electronii sunt caracterizați de **4 numere cuantice:  $n, l, m, s$** .

De exemplu, pentru stratul electronic n=4 o să avem următoarea situație:

n=4	l	m	s	Număr electroni
	0 (s)	0	+1/2; -1/2	2
	1 (p)	-1	+1/2; -1/2	6
		0	+1/2; -1/2	
		+1	+1/2; -1/2	
	2 (d)	-2	+1/2; -1/2	10
		-1	+1/2; -1/2	
		0	+1/2; -1/2	
		+1	+1/2; -1/2	
		+2	+1/2; -1/2	
	3 (f)	-3	+1/2; -1/2	14
		-2	+1/2; -1/2	
		-1	+1/2; -1/2	
		0	+1/2; -1/2	
		+1	+1/2; -1/2	
		+2	+1/2; -1/2	
		+3	+1/2; -1/2	
				<b>32 electroni</b>

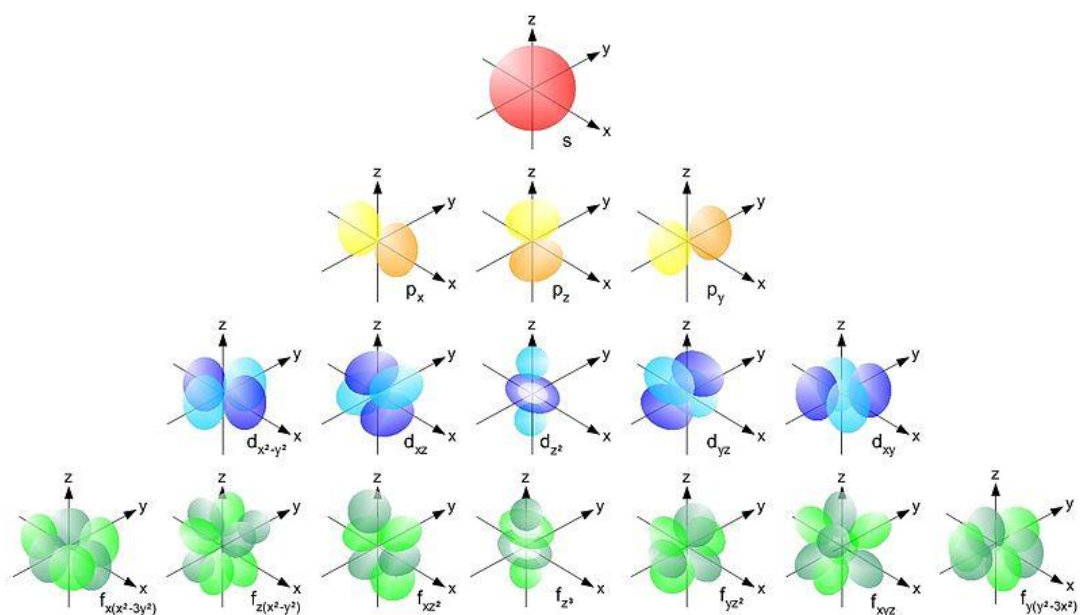
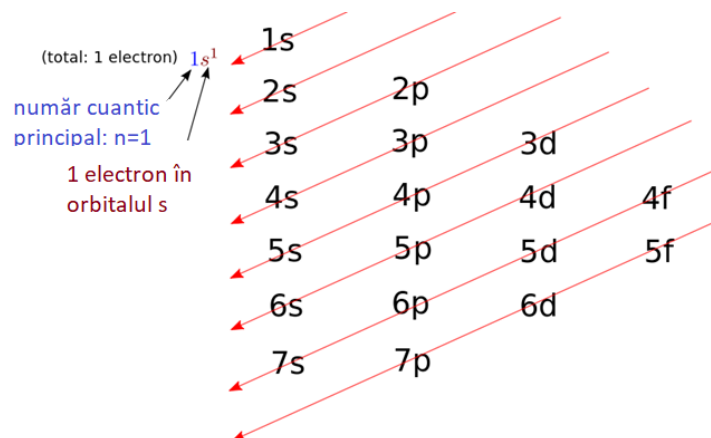


Figura 16. Reprezentarea grafică a orbitalilor atomici s, p, d, f [18]

### I.3. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ



Configurație electronică (atomul de hidrogen) [19]

#### Noțiuni de bază

- Orbitali atomici
- Regulile privind ocuparea orbitalilor atomici cu electroni

#### Scop

- Determinarea configurației electronice a unui element
- Corelarea poziției în tabelul periodic a unui element cu proprietățile acestuia

## Energia electronilor din orbitalii atomici

Structura centrală a unui atom este nucleul, care este alcătuit din protoni și neutroni. Acest nucleu este înconjurat de electroni. Deși toți acești electroni au aceeași sarcină și aceeași masă, fiecare electron dintr-un atom are o cantitate diferită de energie. Electronii cu cea mai mică energie se găsesc cel mai aproape de nucleu, unde forța de atracție a nucleului încărcat pozitiv este cea mai mare. Electronii cu energie mai mare se găsesc în straturile aflate la distanță mai mare de nucleu.

### Straturi electronice

Într-un atom, electronii sunt dispuși în niveluri de energie, sau straturi, în jurul nucleului unui atom. Electronii care se află în primul nivel de energie (nivelul de energie 1) sunt cei mai apropiați de nucleu și vor avea cea mai mică energie. Electronii mai îndepărtați de nucleu vor avea energie mai mare. Învelișul de electroni al unui atom poate găzdui  $2n^2$  electroni, unde  $n$  este numărul stratului electronic respectiv. De exemplu, primul strat poate fi ocupat de 2 electroni, cel de-al doilea strat poate găzdui 8 electroni, cel de-al treilea strat electronic poate fi ocupat cu 18 electroni, șamd.

Strat electronic	Număr de electroni
1	2
2	8
3	18
4	32
...	...

De exemplu, fluorul are numărul atomic  $Z=9$ , ceea ce înseamnă că un atom de fluor neutru are 9 electroni. Primii 2 electroni se găsesc în primul strat electronic, iar ceilalți 7 se găsesc în al doilea strat electronic.

**! Configurația electronică a unui element arată dispunerea electronilor în straturi și substraturi.**

Ocuparea cu electroni a învelișului electronic al atomilor respectă următoarele principii:

**I. Principiul stabilității:** în stare fundamentală electronii vor ocupa mai întâi nivelele energetice de energie minimă, deci cu stabilitatea cea mai mare.

**II. Principiul excluziunii** al lui Pauli: doi electroni dintr-un atom nu pot avea toate cele patru numere cuantice identice (într-un orbital există maximum doi electroni de spin opus).

**III. Principiul multiplicității maxime** (regula lui Hund): distribuția electronilor în orbitalii atomici de aceeași energie (degenerați) se face astfel încât numărul electronilor cu spin paralel (necuplați) să fie maxim.

**I. Principiul stabilității** (principiul ocupării cu electroni a subnivelurilor energetice)

Ordonarea energetică a subnivelurilor caracterizate de numerele cuantice  $n$  și  $l$  este dată de regula sumei ( $n + l$ ) minimă: energia subnivelurilor crește paralel cu valoarea sumei ( $n + l$ ), iar la valori egale ale acestei sume, energie mai mică are subnivelul caracterizat de o valoare mai mică a numărului cuantic principal  $n$ .

Regula sumei ( $n + l$ ) minime poate fi ilustrată de schema tablei de șah a lui Goldanski:

1s							
	2s						
2p		3s					
	3p		4s				
3d		4p		5s			
	4d		5p		6s		
4f		5d		6p		7s	
	5f		6d		7p		

Sucesiunea ocupării substraturilor va fi: **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f d 7p**

**II. Principiul excluziunii** al lui Pauli arată că un orbital atomic ( $\Psi_{n,l,m}$ ) poate fi ocupat de cel mult doi electroni având spinul opus, iar numărul maxim de electroni dintr-un nivel energetic  $n$  este limitat la:

$$2 \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 2n^2$$

Altfel spus, într-un orbital există maximum doi electroni de spin opus.



Electronul de spin pozitiv ( $s = +1/2$ ) este reprezentat prin  $\uparrow$ , iar electronul de spin negativ ( $s = -1/2$ ) este reprezentat prin  $\downarrow$ .

**III. Regula lui Hund** stabilește că pe orbitalii de același tip electronii se dispun în așa fel încât suma numerelor cuantice magnetice (în modul) să fie maximă. În consecință, se populează inițial fiecare orbital atomic al subnivelului cu câte un electron de același spin, iar după semiocupare se completează orbitalul atomic cu electronul de spin opus.

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	corect	$2p^4$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		greșit	$2p^4$
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	greșit	$2p^4$

Altfel spus, regula lui Hund afirmă că:

Fiecare orbital dintr-un subnivel este ocupat cu câte un singur electron, apoi se completează cu electronul de spin contrar. Toți electronii din orbitalii ocupați individual au același spin ( $s = +1/2$ ). Explicația este următoarea:

1. Electronii sunt încărcăți negativ și, ca urmare, se resping reciproc. Electronii tind să minimizeze repulsia electron-electron ocupând fiecare câte un orbital, decât împărțind un orbital cu un alt electron.
2. Electronii necuplați din orbitalii ocupați individual au același spin (pozitiv). Dacă toți electronii orbitează în aceeași direcție, se întâlnesc mai rar decât dacă unii dintre ei orbitează în direcții opuse.

De exemplu, să considerăm configurația electronică a oxigenului ( $Z_0=8$ ;  $1s^2 2s^2 2p^4$ ): avem 2 electroni cuplați în orbitalul 1s, 2 electroni cuplați în orbitalul 2s, iar restul de 4 electroni vor fi așezați pe orbitalii 2p.

Respectând regula lui Hund, mai întâi se va așeza un electron cu spin pozitiv pe fiecare din cei trei orbitali p, iar cel de-al patrulea electron va avea spin negativ și va forma o pereche de electroni pe primul din cei trei orbitali p.



**Formularea configurației electronice se face astfel:**

- **Se indică numerele cuantice n și l; mai întâi se scrie numărul cuantic n, după care urmează numărul cuantic secundar l.**
- **Se notează, sub formă de exponent, numărul de electroni**

**Exemplu:** configurația  $1s^2 2s^2 2p^5$  arată că în atomul respectiv se găsesc doi electroni în orbitalul 1s, doi electroni în orbitalul 2s și cinci electroni în orbitalii 2p (în total 9 electroni, configurația electronică a atomului de fluor;  $Z_F = 9$ )

Se pot distinge trei tipuri de configurații electronice:

1. Cele în care electronul distinctiv se află în stratul exterior, care poate conține 1-8 electroni. Aceste elemente fac parte din grupele principale ale tabelului periodic.

$ns^1$  - grupa I principală

$ns^2$  – grupa a II-a principală

$np^1$  - grupa a III-a principală

$np^2$  - grupa a IV-a principală

$np^3$  - grupa a V-a principală

$np^4$  - grupa a VI-a principală

$np^5$  - grupa a VII-a principală

$np^6$  - grupa a VIII-a principală

Configurația electronică a elementelor din grupa VIII<sub>A</sub> fiind cea mai stabilă, elementele din grupele vecine tind să dobândească configurația de tip  $p^6$ . Astfel, elementele grupelor VII<sub>A</sub>, VI<sub>A</sub> și V<sub>A</sub> au tendința de a accepta 1, 2, respectiv 3 electroni pentru a trece la configurația stabilă a gazului rar din perioada respectivă (caracter electronegativ). Tot astfel se explică și caracterul electropozitiv al elementelor din grupele I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub> și III<sub>A</sub>, care au tendința de a ceda 1, 2 respectiv 3 electroni pentru a obține configurația stabilă a gazului rar din perioada precedentă.



2. Cele în care electronul distinctiv se găsește în penultimul strat (poate conține 9-18 electroni).

Aceste elemente fac parte din grupele secundare și alcătuiesc grupul metalelor tranziționale.

Configurațiile electronice ale acestor elemente sunt de tipul  $ns^2(n-1)d^x$ ; în ultimul strat  $n$  se găsesc doi electroni, iar în penultimul strat  $(n-1)$  se pot găsi 1-10 electroni  $d$ .

3. Cele în care electronul distinctiv se găsește în antepenultimul strat (poate conține 19-32 electroni).

Aceste elemente formează grupa lantanidelor (perioada a 6-a) și grupa actinidelor (perioada a 7-a).

### Scopul configurațiilor electronice

Când atomii intră în contact unul cu celălalt, mai întâi vor interacționa electronii exteriori ai acestor atomi (electronii de valență sau stratul de valență). Un atom este mai puțin stabil (și, prin urmare, mai reactiv) atunci când învelișul său de valență nu este complet ocupat. Electronii de valență sunt în mare parte responsabili pentru comportamentul chimic al unui element. Elementele care au același număr de electroni de valență au deseori proprietăți chimice similare. Configurațiile electronice pot prezice, de asemenea, stabilitatea. Un atom are cea mai mare stabilitate (și, prin urmare, este nereactiv) atunci când orbitalii săi sunt complet ocupați. Cele mai stabile configurații sunt cele care au niveluri complete de energie. Aceste configurații apar în gazele rare. Gazele rare (inerte sau nobile – grupa VIII<sub>A</sub>) sunt elemente foarte stabile care nu reacționează ușor cu niciun alt element.

Pe baza configurației electronice a unui element se pot face predicții legate de reactivitatea acestuia. Astfel, un element este mai reactiv atunci când stratul electronic de valență este incomplet ocupat (va putea accepta/ceda electroni de la alți atomi pentru a-și asigura o configurație stabilă).

## Proprietăți magnetice ale elementelor

### **Diamagnetism și paramagnetism**

De fiecare dată când doi electroni ocupă același orbital, numerele lor cuantice de spin trebuie să fie diferite. Ori de câte ori doi electroni sunt cuplați, ei sunt electroni diamagnetici. Atomii cu toți electronii diamagnetici sunt numiți atomi diamagnetici.

Un electron paramagnetic este un electron neîmperecheat/necuplat. Un atom este considerat paramagnetic dacă are chiar și un singur orbital ocupat cu un singur electron. Un atom poate conține zece electroni diamagnetici, dar atâta timp cât are și un electron paramagnetic, este considerat în continuare un atom paramagnetic.

Atomii diamagnetici resping câmpurile magnetice. Electronii necuplați ai atomilor paramagnetici se realinizează ca răspuns la câmpurile magnetice externe și, prin urmare, sunt atrași de câmpul magnetic.

### **Diamagnetism**

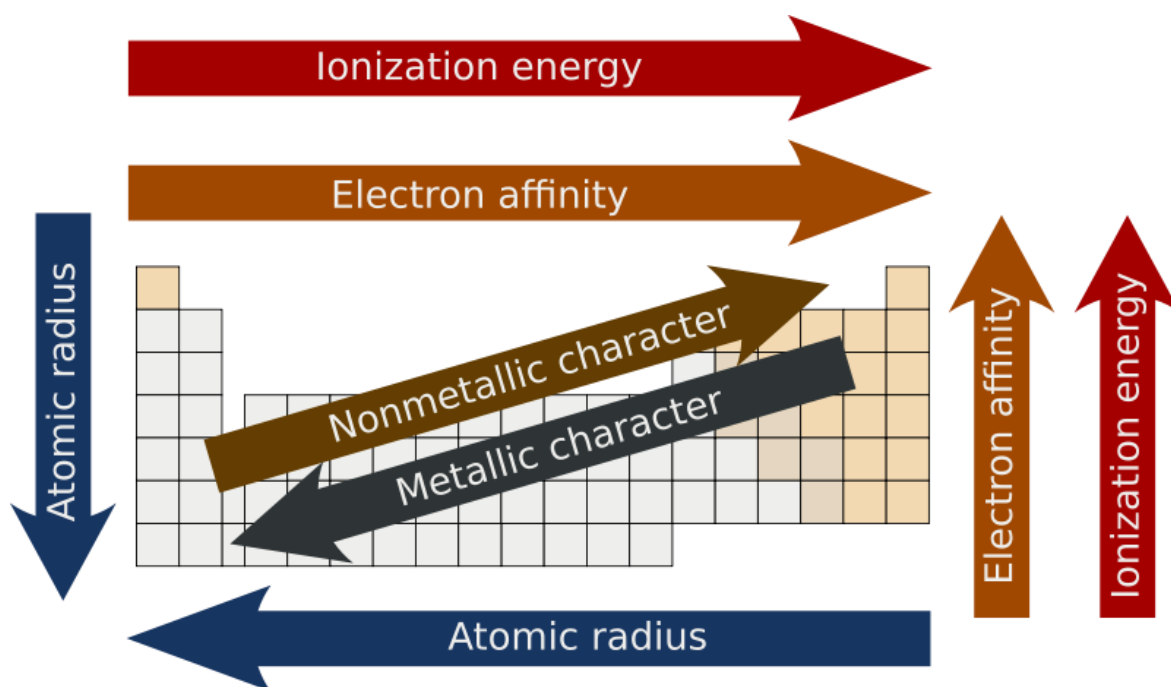
De fiecare dată când doi electroni se află în același orbital, numerele lor cuantice de spin trebuie să fie diferite. Cu alte cuvinte, unul dintre electroni trebuie să fie de spin pozitiv, cu  $s = +1/2$ , în timp ce celălalt electron este cu spin negativ,  $s = -1/2$ . Acest lucru este important atunci când vine vorba de determinarea spinului total al electronilor într-un orbital. Pentru a decide dacă spinul electronilor se anulează, se adună numerele lor cuantice de spin. Ori de câte ori doi electroni sunt împerecheați într-un orbital sau spinul lor total este 0, ei sunt numiți electroni **diamagnetici**.

Spinul electronilor este foarte important în determinarea proprietăților magnetice ale unui atom. Dacă toți electronii dintr-un atom sunt împerecheați și împart un orbital cu un alt electron, atunci spinul total din fiecare orbital este zero și atomul este diamagnetic.

### **Paramagnetism**

Electronii necuplați dintr-un orbital se numesc electroni paramagnetici. Prin urmare, un atom este considerat a fi paramagnetic atunci când conține cel puțin un electron paramagnetic. Așa cum am mai precizat, un atom poate avea 10 electroni (diamagnetici) împerecheați, dar atâta timp cât are și un electron necuplat (paramagnetic), este considerat un atom paramagnetic.

## II. PROPRIETĂȚI PERIODICE ALE ELEMENTELOR



### Noțiuni de bază

- Raza atomică
- Energia de ionizare
- Afinitatea pentru electron
- Valența față de hidrogen
- Valența față de oxigen

### Scop

- Cunoașterea noțiunii de periodicitate
- Evaluarea caracterului metalic/nemetalic al unui element

## Tabelul periodic al elementelor [59]

Formularea actuală a sistemului periodic al elementelor se datorează dezvoltării de-a lungul timpului a următoarelor idei fundamentale:

- Necesitatea găsirii unei clasificări naturale a elementelor chimice
- Existența unei mărimi fundamentale, caracteristică fiecărui element, și comportarea chimică a elementului respectiv
- Recunoașterea periodicității elementelor în funcție de această mărime fundamentală.

Legea periodicității a cunoscut două formulări. Prima aparține lui Mendeleev (sec. XIX) și este formulată astfel: **proprietățile fizice și chimice ale elementelor se repetă periodic, în funcție de masele lor atomice.** Moseley (sec. XX) a reformulat legea periodicității: **proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice ale numărului atomic Z.**

Tabelul periodic este alcătuit din 18 grupe –coloanele verticale- (8 grupe principale și 10 grupe secundare) și 7 perioade (rândurile orizontale).

Perioada 1: se găsesc doar 2 elemente, hidrogen (H) și heliu (He).

Perioada a 2-a: conține 8 elemente (elemente din grupele principale), de la litiu (Li) → neon (Ne).

Perioada a 3-a: conține 8 elemente (elemente din grupele principale), de la sodiu (Na) → argon (Ar).

Perioada a 4-a: conține 18 elemente (elemente din grupele principale și secundare), de la potasiu (K) → kripton (Kr).

Perioada a 5-a: conține 18 elemente (elemente din grupele principale și secundare), de la rubidiu (Rb) → xenon (Xe).

Perioada a 6-a: conține 32 elemente (dintre care 14 sunt lantanide), de la cesiu (Cs) → radon (Rn).

Perioada a 7-a: conține 32 elemente (dintre care 14 sunt actinide), de la franciu (Fr) → oganesson (Og) (Og- element sintetizat).

### Observatii

- Grupele tabelului periodic conțin elemente care au aceeași configurație electronică a stratului de valență, având proprietăți fizice și chimice asemănătoare.
- Strat de valență: stratul electronic ocupat cu electroni cel mai îndepărtat de nucleu.

- **Electroni de valență: electronii din stratul de valență.**
- **Pentru elementele din grupele 1-12, numărul grupei corespunde numărului electronilor de valență.**
- **Pentru elementele din grupele 13-18, numărul de electroni de valență se calculează prin diferența (numărul grupei – 10).**
- **Electronii de valență ai unui element din grupele principale sunt electronii din substraturile  $ns\ np$  (unde  $n$  este cel mai mare număr cuantic principal al configurației electronice a elementului respectiv)**
- **Electronii de valență ai unui element din grupele secundare sunt electronii din substraturile  $ns\ (n-1)d$  (unde  $n$  este cel mai mare număr cuantic principal al configurației electronice a elementului respectiv)**

În tabelul periodic, elementele sunt aranjate în blocuri s, p, d și f în funcție de tipurile de orbitali atomici ai ultimului substrat. De asemenea, grupele primesc notația „A” și „B”. Grupele A conțin elemente în care ultimul substrat este de tip s sau p. Grupurile B sunt cele în care există unul sau doi electroni în orbitalul s al ultimului strat electronic, iar orbitalii din stratul electronic anterior sunt parțial sau complet ocupați.

Litiul, sodiul și potasiul, elemente din grupa I<sub>A</sub>, au un singur electron în orbitalul lor exterior (configurație electronică a ultimului substrat de tip  $ns^1$ ). Beriliul și magneziul, din grupa II<sub>A</sub>, au doi electroni în stratul electronic exterior,  $ns^2$ , în timp ce borul și aluminiul (grupa III<sub>A</sub>) au trei electroni în stratul exterior,  $ns^2np^1$ .

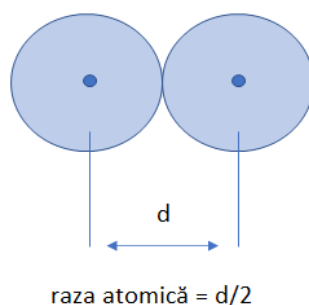
## II.1. Proprietăți periodice fizice ale elementelor

Proprietăți fizice periodice ale elementelor sunt:

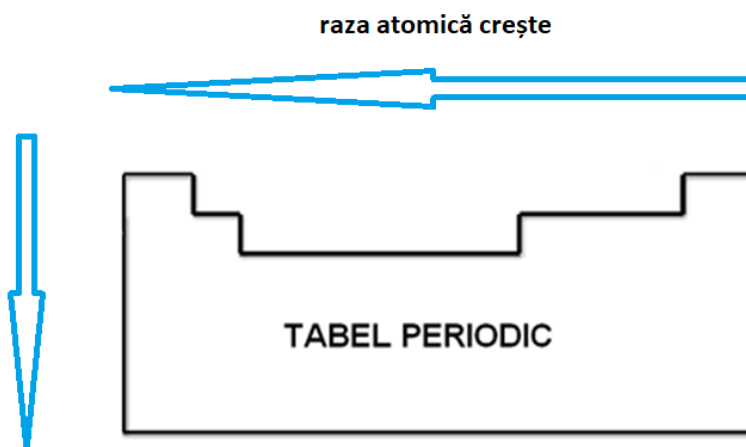
1. Raza atomică și raza ionică
2. Energia de ionizare
3. Afinitatea pentru electron

### 1. Raza atomică

Raza atomică a unui element se calculează ca fiind jumătatea distanței dintre nucleele a doi atomi vecini și identici.



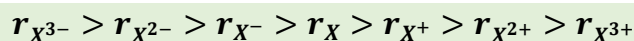
Razele atomice cresc în grupă cu creșterea numărului de ordine și scad în perioadă cu creșterea numărului de ordine.



**Raza ionică**

- **Raza anionică** (întotdeauna mai mare decât raza atomului din care provine)
- **Raza cationică** (întotdeauna mai mică decât raza atomului din care provine)

Într-o serie izoelectronică, razele ionice scad odată cu creșterea sarcinii ionului:



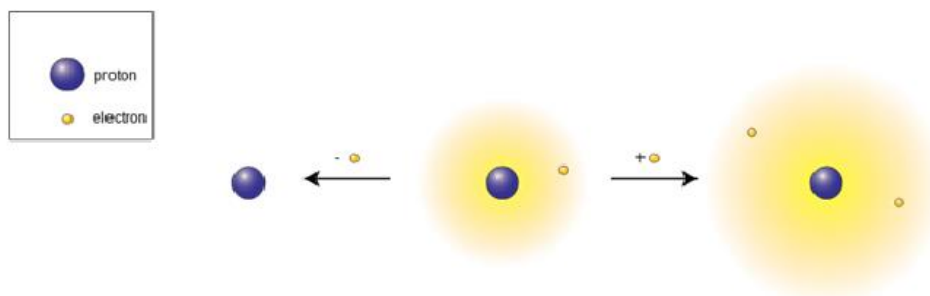
Raza atomică și ionică (în picometri)

Grupa IA		Grupa IIA		Grupa IIIA		Grupa VIA		Grupa VIIA	
Li <sup>+</sup> 90	Li 134	Be <sup>2+</sup> 59	Be 90	B <sup>3+</sup> 41	B 82	O 73	O <sup>2-</sup> 126	F 71	F <sup>-</sup> 119
Na <sup>+</sup> 116	Na 154	Mg <sup>2+</sup> 86	Mg 130	Al <sup>3+</sup> 68	Al 118	S 102	S <sup>2-</sup> 170	Cl 99	Cl <sup>-</sup> 167
K <sup>+</sup> 152	K 196	Ca <sup>2+</sup> 114	Ca 174	Ga <sup>3+</sup> 76	Ga 126	Se 116	Se <sup>2-</sup> 184	Br 114	Br <sup>-</sup> 182
Rb <sup>+</sup> 166	Rb 211	Sr <sup>2+</sup> 132	Sr 192	In <sup>3+</sup> 94	In 144	Te 135	Te <sup>2-</sup> 207	I 133	I <sup>-</sup> 206

**Figura 17.** Razele atomilor neutri, cationilor și anionilor elementelor din grupele IA, IIA, IIIA, VIA, VIIA [20]

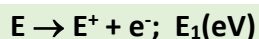
Cationul, care este un ion cu o sarcină pozitivă, are prin definiție mai puțini electroni decât protoni. Pierderea unui electron va avea drept consecință o modificare a razei atomice în comparație cu atomul neutru. Astfel, va avea loc o scădere a dimensiunii atomice, deoarece acum există mai puțini electroni pe care protonii trebuie să îi atragă înspre nucleu și va avea ca rezultat o atracție mai puternică a electronilor.

Un anion, pe de altă parte, va avea o dimensiune mai mare decât cea a atomului neutru (din cauza electronului/electronilor suplimentari). Numărul mai mare de electroni exteriori va determina o forță de atracție mai scăzută a nucleului, implicit și o creștere a razei.



Notație	H <sup>+</sup>	H	H <sup>-</sup>
Clasificare	cation	atom neutru	anion
Număr de protoni	1	1	1
Număr de electroni	0	1	2
Sarcină	+1	0	-1

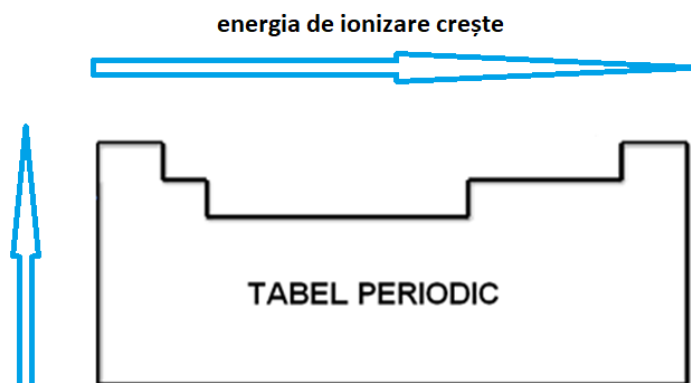
**2. Energia de ionizare** reprezintă energia minimă consumată la îndepărtarea unui electron dintr-un atom în fază gazoasă: [59]



- cea mai mare energie de ionizare o au elementele cu configurații stabile (gazele rare)
- cea mai mică energie de ionizare o au metalele alcaline

**Excepții:**  $E_I(\text{III}_A) < E_I(\text{II}_A)$  și  $E_I(\text{VIA}) < E_I(\text{VA})$  (datorate stabilității substraturilor  $s^2(\text{II}_A)$  și  $p^3(\text{VA})$ )

! Energia de ionizare **crește odată cu creșterea sarcinii nucleare efective  $Z_{\text{ef}}$ .**



### Efectul de ecranare și sarcina nucleară efectivă

Efectul de ecranare, aproximat prin sarcina nucleară efectivă, se datorează electronilor interiori care se interpun între electronii de valență și nucleu.



Efectul de ecranare descrie scăderea forței de atracție dintre un electron și nucleu în orice atom cu mai mult de un strat electronic. Cu cât sunt mai multe straturi electronice, cu atât este mai mare efectul de ecranare asupra electronilor exteriori. În atomul de hidrogen, care are doar un electron, forța netă asupra electronului este la fel de mare ca atracția electrică din nucleu. Cu toate acestea, atunci când sunt implicați mai mulți electroni, asupra fiecărui electron (din stratul  $n$ ) se exercită nu numai atracția electromagnetică din nucleul încărcat pozitiv, ci și forțele de respingere de la alți electroni din straturile electronice  $1 \rightarrow (n-1)$ . Acest lucru face ca forța electrostatică netă asupra electronilor din straturile exterioare să fie semnificativ mai mică. Prin urmare, acești electroni nu sunt legați la fel de puternic ca electronii mai apropiați de nucleu.

! Efectul de ecranare explică de ce electronii stratului de valență sunt mai ușor de îndepărtat dintr-un atom.

### Calculul sarcinii nucleare efective ( $Z_{ef}$ )

- Într-un atom, nucleul acestuia (sarcină pozitivă) manifestă o forță de atracție electrostatică față de straturile electronice (sarcină negativă).
- În cazul atomilor cu mai mulți electroni, straturile electronice interioare "ecranează" forța de atracție electrostatică exercitată de nucleu asupra electronilor din stratul de valență.
- În acest caz, sarcina nucleară pozitivă care se manifestă asupra electronilor este **sarcina nucleară efectivă  $Z_{ef}$** :

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad (\sigma - \text{constantă de ecranare})$$

### Calculul constantei de ecranare ( $\sigma$ )

- se bazează pe regulile formulate de Slater

1. Se scrie configurația electronică a elementului pentru care se calculează  $Z_{ef}$ .

2. Se scrie configurația electronică sub următoarea formă (**electronii din substraturile s și p se consideră ca făcând parte din același grup**):

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) \dots$$

3. Se identifică substratul din care face electronul distinctiv și se ignoră toate substraturile exterioare (aflăte la dreapta substratului respectiv).

4. Dacă **electronul distinctiv se găsește într-un orbital s sau p** se ține cont de următoarele reguli:

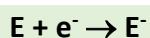
- Electronii din **același substrat** contribuie la ecranare cu **0.35**, excepție electronii din 1s, care ecranează cu 0.30;
- Electronii din **substratul (n-1) ecranează cu 0.85**;
- Electronii din **substraturile mai îndepărtate de (n-1) ecranează cu 1.0**

5. Dacă **electronul distinctiv se găsește într-un orbital d sau f** se ține cont de următoarele reguli:

- Electronii din **același substrat contribuie la ecranare cu 0.35**;
- Electronii din **toate straturile anterioare ecranează cu 1.0**

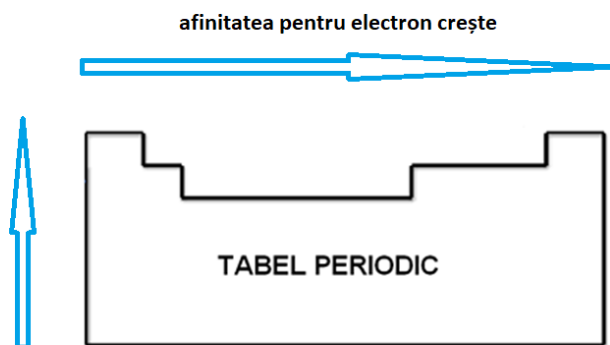
Electron	Alți electroni din aceeași grupă	Electronii din (ns np)	Electronii din grupe cu număr cuantic (n-1)	Electronii din grupe cu număr cuantic < (n-1)
[1s]	0.30	-	-	-
[ns, np]	0.35	-	0.85	1
[nd] sau [nf]	0.35	1	1	1

3. Afinitatea pentru electron ( $A_e$ ) reprezintă **energia degajată sau absorbită la acceptarea unui electron în stratul de valență** și transformarea unui atom în ion negativ: [59]



În cadrul aceleiași perioade, afinitatea pentru electron crește odată cu creșterea lui Z.

În cadrul aceleiași grupe, afinitatea pentru electron crește odată cu scăderea lui Z.



## II.2. Proprietăți periodice chimice ale elementelor

### 1. Caracterul metalic (electropozitiv) [59]

Caracterul electrochimic reprezintă proprietatea elementelor de a accepta sau ceda electroni, transformându-se în ioni (anioni, respectiv cationi) și variază periodic.

**Caracterul electropozitiv (metalic)** al elementelor subliniază tendința acestora de **a ceda electroni, formând ioni pozitivi**.

- Crește odată cu scăderea energiei de ionizare
- Crește în grupă de sus în jos (o dată cu creșterea lui  $Z$ ) și în perioadă de la dreapta la stânga (odată cu scăderea lui  $Z$  și a numărului de electroni cedați).
- Astfel, cel mai pronunțat caracter metalic (electropozitiv) îl vor avea elementele din grupa 1 ( $I_A$ ), respectiv din perioadele mari.

Metalele sunt ordonate în sensul descrescător al caracterului electropozitiv în **seria activității metalelor**, în care tendința atomilor metalici de a ceda electroni este comparată folosind drept etalon tendința atomului de hidrogen de ceda electroni:

**K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au**



**mai reactive decât H**



**mai puțin reactive decât H**

**! Un caracter electropozitiv pronunțat determină o reactivitate chimică mai mare metalului respectiv.**

**2. Caracterul electronegativ (nematic) al elementelor subliniază tendința acestora de a accepta electroni, formând ioni negativi.**

- Crește odată cu creșterea afinității pentru electron;
- Crește în grupă de jos în sus (o dată cu scăderea lui  $Z$ ) și în perioadă de la stânga la dreapta (odată cu creșterea lui  $Z$  și a numărului de electroni acceptați).
- cel mai pronunțat caracter nematic (electronegativ) îl vor avea elementele din grupa 17 ( $VII_A$ ), respectiv din perioadele mici.

Astfel, fiecare perioadă începe cu un element cu caracter metalic pronunțat și se încheie cu un element cu caracter puternic nemetalic (făcând excepție de gazele rare). Ca urmare, **metalele se găsesc așezate în grupele principale spre partea din stânga jos a tabelului periodic**, iar **nemetalele** sunt așezate în **grupele principale, în partea din dreapta sus** a sistemului periodic.

- **Observație 1:** grupele secundare sunt alcătuite **exclusiv din metale**.
- **Observație 2:** cu cât două elemente sunt mai opuse din punct de vedere al caracterului electrochimic (cu cât sunt mai îndepărtate între ele în sistemul periodic), cu atât este mai mare tendința acestora de a forma combinații chimice.

Număr atomic  
Simbol  
Carbon  
12 011

metale  
nemetale  
semimetale

1	2																	10
H	He																	Ne
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	
103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	
Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70					
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb					
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102					
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No					

Periodicitatea proprietăților chimice se manifestă în compoziția combinațiilor chimice, unde hotărâtoare sunt valențele (stările de oxidare) ale elementelor participante.

### 3. Valența maximă față de oxigen

Valența maximă față de oxigen a elementelor este aceeași în cadrul aceleiași grupe a sistemului periodic; ea este egală cu numărul grupei și crește de 1 (elementele grupei I<sub>A</sub>) până la 7 (elementele grupei VII<sub>A</sub>). Gazele rare (elementele grupei VIII<sub>A</sub>) nu formează combinații cu oxigenul.

Grupele principale a tabelului periodic	I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VIII <sub>A</sub>
Formula oxizilor superiori	E <sub>2</sub> O	EO	E <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EO <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	EO <sub>3</sub>	E <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-

#### 4. Valența față de hidrogen

Valența față de hidrogen crește de la 1 la 4 pentru elementele din grupele principale I<sub>A</sub>-IV<sub>A</sub> și scade apoi de la 3 până la 1 pentru elementele din grupele principale V<sub>A</sub>-VII<sub>A</sub>.

Grupa principală a tabelului periodic	I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VIII <sub>A</sub>
Formula combinațiilor cu hidrogenul	EH	EH <sub>2</sub>	EH <sub>3</sub>	EH <sub>4</sub>	EH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> E	HE	-

- Dacă **E = metal**, combinațiile chimice cu hidrogenul se numesc **hidruri**.
- Dacă **E = nemetal**, combinațiile chimice cu hidrogenul se numesc **acizi**.

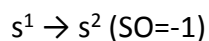
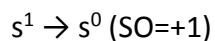
#### 5. Starea de oxidare (maximă și minimă)

**Stare de oxidare (S.O.)** = numărul total de electroni care au fost cedați de către un element (S.O. pozitivă) sau acceptați de către un element (S.O. negativă) în combinația chimică respectivă.

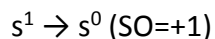
Elementele au stare de oxidare pozitivă în combinații chimice cu alte elemente cu caracter electronegativ mai pronunțat (pot ceda acestora electronii de valență).

Principalele stări de oxidare ale elementelor din grupele I<sub>A</sub>-VIII<sub>A</sub>:

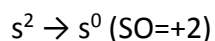
##### H



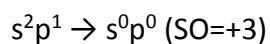
##### Grupa I<sub>A</sub>



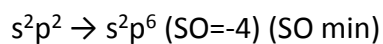
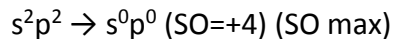
##### Grupa II<sub>A</sub>



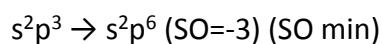
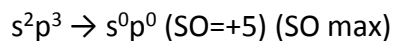
##### Grupa III<sub>A</sub>



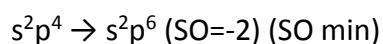
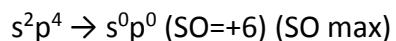
**Grupa IV<sub>A</sub>**



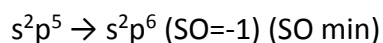
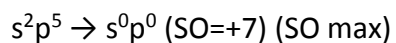
**Grupa V<sub>A</sub>**



**Grupa VI<sub>A</sub>**



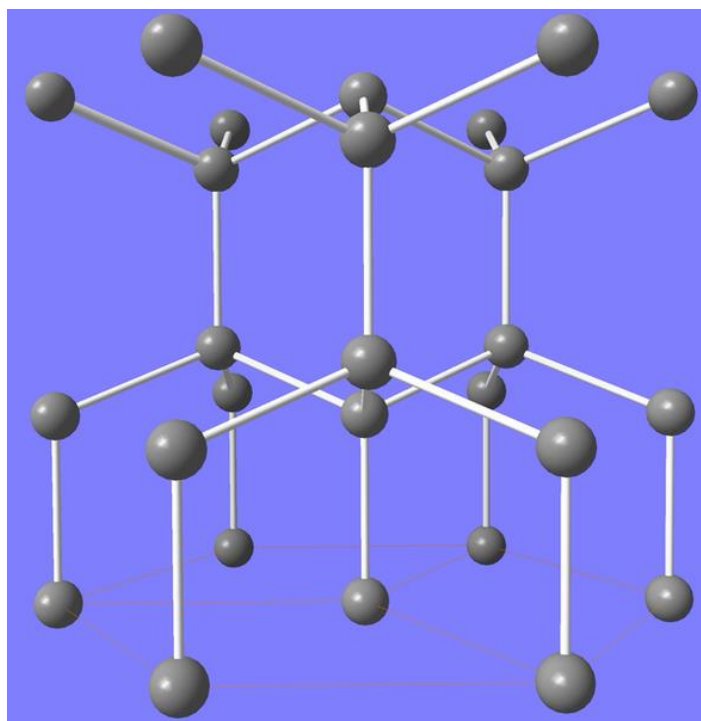
**Grupa VII<sub>A</sub>**



**Observații**

- 1. SO max = numărul grupei principale respective**
- 2. SO min = numărul grupei principale negative – 8 (doar pentru semimetale și nemetale)**
- 3. Metalele au întotdeauna stare de oxidare pozitivă (vezi SO a elementelor din grupele I<sub>A</sub>-III<sub>A</sub>)**

### III. LEGĂTURA CHIMICĂ



#### Noțiuni de bază

- Structuri Lewis
- Formarea legăturii ionice
- Regula octetului
- Compuși covalenți: geometrie, polaritate
- Moment de dipol

#### Scop

- Scrierea corectă a structurilor Lewis
- Stabilirea tipului de legătură între două elemente, ionică sau covalentă
- Stabilirea naturii legăturii în funcție de electronegativitatea elementelor

## Legătura chimică

- Transformările chimice ale atomilor sunt datorate tendinței acestora de a-și modifica stratul exterior de electroni, astfel încât să dobândească configurație stabilă de gaz rar.
- Configurația electronică a gazelor rare este foarte stabilă. Cu excepția atomului de heliu, al cărui înveliș electronic este format din doi electroni (**dublet**,  $1s^2$ ), la toate celelalte gaze rare atomii conțin în stratul electronic exterior opt electroni (**octet**,  $s^2p^6$ ).

**Legătura chimică** se formează prin interacțiunea dintre electronii din straturile exterioare ale atomilor (electroni de valență).

**Formarea legăturii chimice se bazează pe regula octetului:** octetul de electroni reprezintă cea mai stabilă configurație electronică, specifică elementelor din grupa VIII<sub>A</sub>. Atomii celorlalte elemente își vor modifica structura învelișului electronic prin transfer sau punere în comun de electroni, astfel încât să devină identice cu acelea ale elementului cel mai apropiat din grupa VIII<sub>A</sub>.

**! Excepție:** atunci când unul dintre cei doi atomi care formează legătura chimică este hidrogenul, acesta va realiza configurația stabilă de dublet.

**Legătura chimică** poate lua naștere în două moduri: **prin transfer de electroni (legătura ionică)** sau prin **punere în comun de electroni (legătura covalentă)**.

### III.1. Legătura ionică

**Legătura ionică** se realizează prin **transfer de electroni** de la atomi care cedează ușor electroni spre atomi care acceptă ușor electroni suplimentari în învelișul lor, transformându-se în ioni. Astfel, legăturile ionice necesită un **donor de electroni** (metal) și un **acceptor de electroni** (nemetal). [59]

**Metale:** elementele din grupele I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub> și III<sub>A</sub>, elementele din grupele secundare (metalele tranziționale).

**Nemetale:** îndeosebi elementele din grupele VI<sub>A</sub> și VII<sub>A</sub>.

**! În legăturile ionice, metalul pierde electroni și se transformă în cation (ion încărcat pozitiv), în timp ce nemetalul acceptă electronii și se transformă în anion (ion încărcat negativ).**

#### Exemple

Fie compușii formați de:

a) Na (element din grupa I<sub>A</sub>) și Cl (element din grupa VII<sub>A</sub>). Atomul de Na cedează electronul de valență atomului de clor, formându-se cationul de sodiu și anionul clorului.



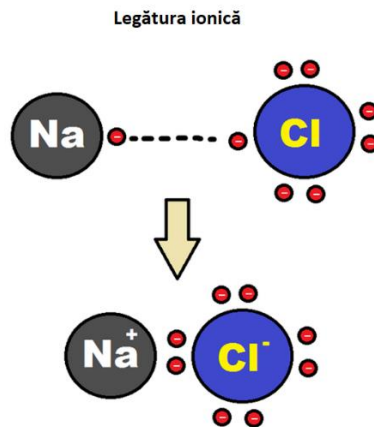
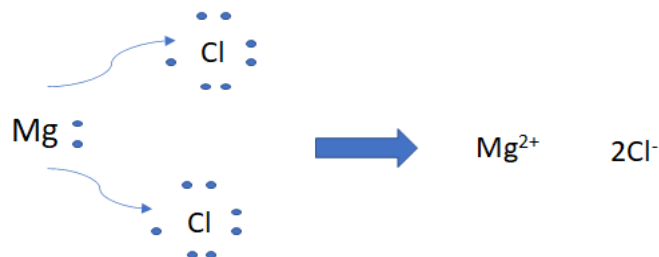


Figura 18. Legătura ionică [21]

**b) Mg (element din grupa II<sub>A</sub>) și Cl (grupa VII<sub>A</sub>)**

Atomul de Mg cedează cei doi electroni de valență atomilor de clor. Fiecare atom de clor acceptă câte un electron, deci sunt necesari doi atomi de clor pentru a accepta cei doi electroni cedați de magneziu. Atomul care cedează electroni va avea o sarcină pozitivă egală cu numărul de electroni cedați, iar atomul care acceptă electroni va avea o sarcină negativă egală cu numărul de electroni acceptați.



**c) Mg (grupa II<sub>A</sub>) și O (element din grupa VI<sub>A</sub>)**

În acest caz, atomul de magneziu cedează cei doi electroni de valență oxigenului, transformându-se într-un cation bivalent (cu două sarcini pozitive). Prin acceptarea celor doi electroni, atomul de oxigen dobândește configurația de octet și se transformă în anionul O<sup>2-</sup>.



Astfel, putem spune că **legătura ionică**:

- generează **doi ioni de sarcini contrare** (un cation și un anion).
- sarcinile anionului și cationului corespund cu numărul de electroni cedați sau primiți.
- sarcina globală a compusului astfel format trebuie să fie egală cu zero.


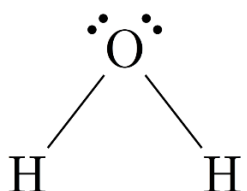
### III.2. Structuri Lewis

- **Structurile Lewis** sunt **diagrame** care prezintă legăturile dintre atomii care alcătuiesc o moleculă, precum și perechile de electroni neparticipanți ai fiecărui atom din acea moleculă.
- Atomii unei molecule pot pune în comun **doi electroni** formând o **legătură simplă**; prin punerea în comun a **patru electroni** se formează o **legătură dublă**, iar prin punerea în comun a **șase electroni** se formează o **legătură triplă**.
- **Electronii care nu sunt implicați în formarea unei legături se numesc electroni neparticipanți.**
- Electronii de valență ai atomilor sunt reprezentați sub formă de puncte.
- Elementul central este cel care are caracter electronegativ mai puțin pronunțat

I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VIII <sub>A</sub>
ns <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>3</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>4</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>5</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>6</sup>
• Na	•• Mg	• Al •	• • C •	•• • N •	•• • O •	•• • Cl •	•• • Ar •

- **Structura Lewis ideală** este caracterizată prin:
  - **existența exclusivă a perechilor de electroni**
  - **realizarea octetului la fiecare atom (cu excepția hidrogenului, unde vom avea dublet)**

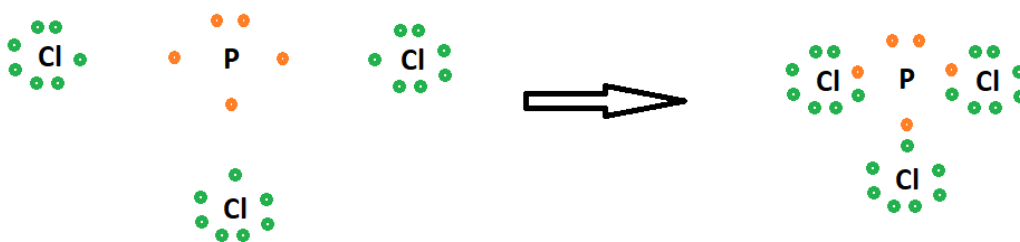
Exemplu: fie molecula H<sub>2</sub>O. Atomul de oxigen (cu șase electroni exteriori) pune în comun doi dintre acești electroni cu electronul atomului de hidrogen, formându-se astfel două legături simple O-H. Prin punerea în comun a electronilor, atomul de oxigen obține configurația de octet, iar atomii de hidrogen pe cea de dublet. Electronii atomului de oxigen care nu sunt puși în comun cu atomul de hidrogen (deci nu participă la formarea de legături) se numesc **electroni neparticipanți**.

	
Structura Lewis a H <sub>2</sub> O	În molecula de apă, atomul de oxigen are două perechi de electroni neparticipanți.

### III.3. Legătura covalentă

- Legătura covalentă se realizează prin **punerea în comun a electronilor** celor doi atomi [59].
- Legătura covalentă apare între elementele care au electronegativitate și afinitate pentru electroni asemănătoare (între **două nemetale** sau **un nemetal și semimetal**) [59].
- Dacă doi atomi au afinități pentru electron asemănătoare, niciunul dintre aceștia nu va avea tendința de a-i ceda; în schimb, îi vor pune în comun pentru a-și realiza configurația stabilă de octet [59].

Fie compusul  $\text{PCl}_3$ . (P – element din grupa  $\text{V}_A$ , având 5 electroni de valență, Cl – element din grupa  $\text{VII}_A$ , având 7 electroni de valență). Atomul central de P pune în comun câte un electron cu cei 3 atomi de Cl, formând 3 legături simple P-Cl. Atomul central de fosfor va avea o pereche de electroni de electroni neparticipanți, iar fiecare din cei trei atomi de clor va avea câte trei perechi de electroni neparticipanți.



Legătura covalentă apare și în cazul moleculelor formate din atomi identici ( $\text{X}_2$ ).

De exemplu, în molecula de hidrogen fiecare dintre cei doi atomi își pun în comun electronul, obținând astfel configurația stabilă de dublet.

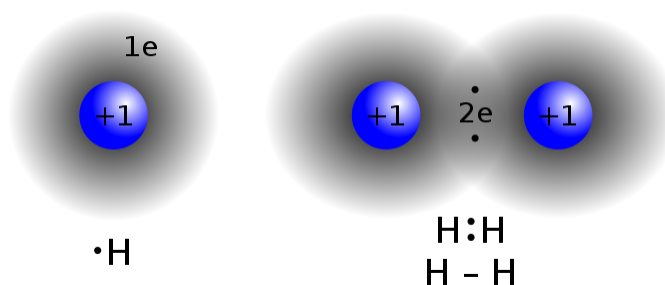
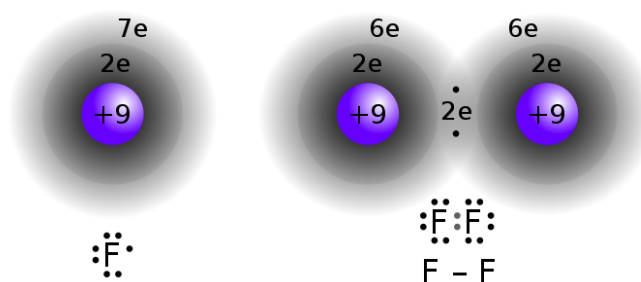


Figura 19. Legătura covalentă în molecula  $\text{H}_2$  [22]



**Figura 20.** Legătura covalentă în molecula  $F_2$  [23]

De asemenea, în molecula de fluor (atomul de fluor are șapte electroni de valență) fiecare dintre cei doi atomi va pune în comun câte un electron, obținându-se astfel o legătură covalentă simplă fluor-fluor (F-F). Cei șase electroni disponibili fiecărui atom de fluor, care nu sunt implicați în formarea legăturii simple F-F, sunt electroni neparticipanți. Astfel, putem spune că fiecare atom de fluor din moleculă are trei perechi de electroni neparticipanți [59].

Alte exemple legături covalente sunt redată în figurile de mai jos:



**Figura 21.** Structura Lewis a amoniacului și legăturile chimice din  $NH_3$  [24]

În cazul moleculei de amoniac, trei din cei cinci electroni de valență disponibili ai azotului vor fi puși în comun cu electronul din atomul de hidrogen; se obțin astfel trei legături simple N-H, iar atomului de azot îi rămân o pereche de electroni neparticipanți.

(a) molecula de  $O_2$ ; fiecare atom de oxigen pune în comun câte doi electroni, obținându-se astfel o legătură dublă între cei atomi și câte patru electroni neparticipanți per atom;

(b) molecula de  $H_2O$ ; atomul de oxigen pune în comun câte un electron cu cei atomi de hidrogen, formându-se două legături simple O-H;

(c) molecula de HCl; fiecare din cei doi atomi pune în comun câte un electron, formându-se o legătură simplă H-Cl;

(d) molecula de  $CO_2$ ; atomul de carbon pune în comun toți cei patru electroni (câte doi pentru fiecare atom de oxigen, obținându-se două legături duble C=O);

(e) molecula de  $N_2$ ; atomii de azot pun în comun câte trei electroni, obținându-se o legătură triplă  $N \equiv N$ ;

(f) molecula de  $NO$ ; cei doi atomi pun în comun câte doi electroni, obținându-se o legătură dublă  $N=O$ .

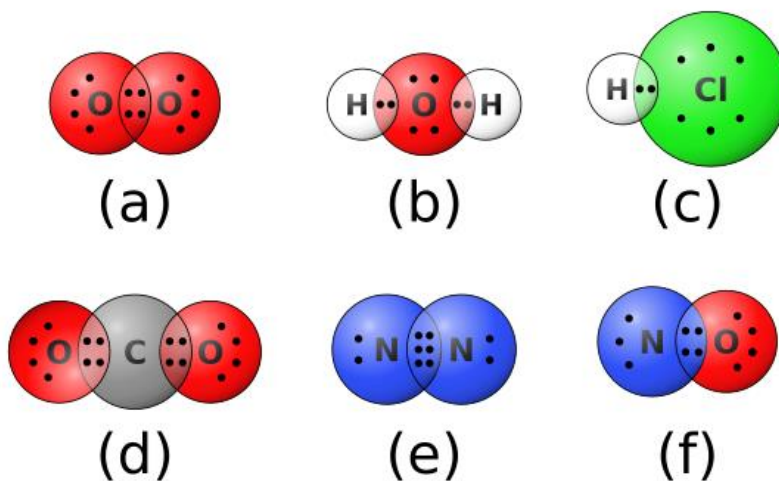


Figura 22. Legături covalente [25]

### Caz particular 1 – compușii hidrogenului

- **Compușii cu metale (hidrurile metalice) au caracter ionic** ( $NaH$ ,  $MgH_2$ , etc).
- **Compușii cu nemetale sau semimetale au caracter covalent** ( $BH_3$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ , etc)

### Caz particular 2 – acizi Lewis și baze Lewis

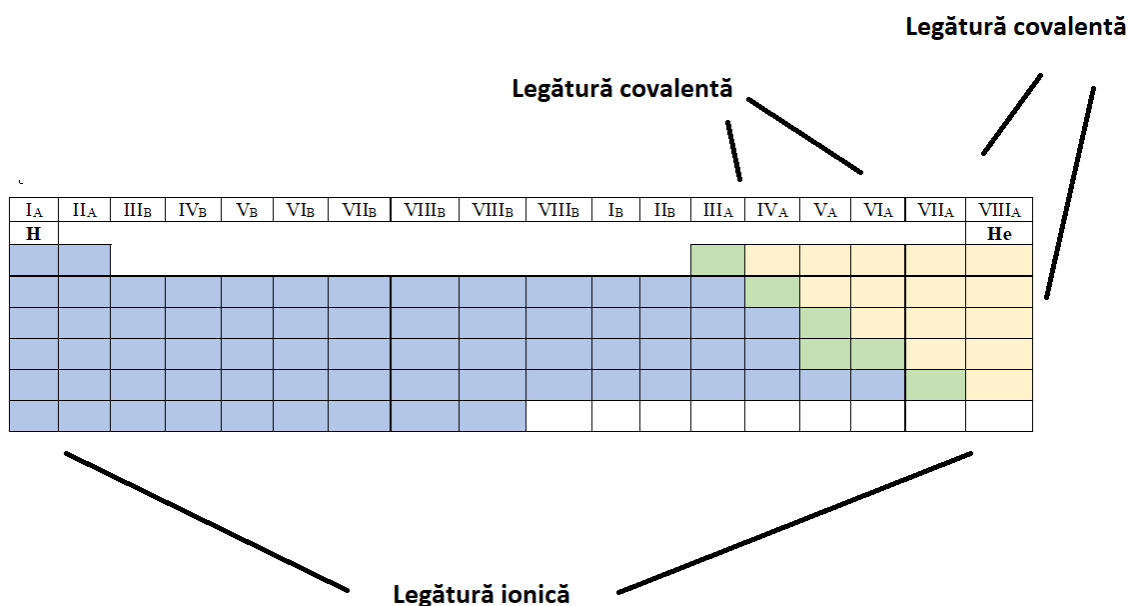
- **Acid Lewis:** un compus al cărui atom central nu și-a format octetul de electroni (are **deficit de electroni**, având astfel capacitatea de a **accepta electroni**).

Exemple: compușii de tipul  $EX_3$ , unde E este un element din grupa III<sub>A</sub>

- **Bază Lewis:** un compus al cărui atom central are cel puțin o pereche de electroni neparticipanți (are **exces de electroni**, având astfel capacitatea de a **ceda electroni**).

Exemple:  $NH_3$ ,  $SF_4$

Formarea legăturilor de tip ionic sau covalent este sumarizată în figura de mai jos; o legătură ionică presupune un caracter opus al celor două elemente (electropozitiv și electronegativ), în timp ce legătura covalentă implică două elemente cu caracter electronegativ [59].



**Legendă**

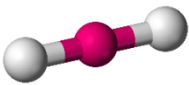
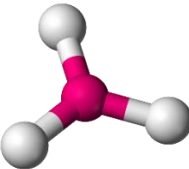
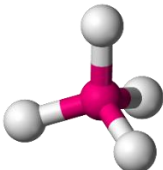
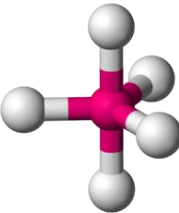
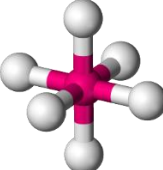
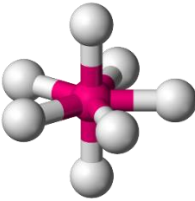
	Metal
	Semimetal
	Nemetal

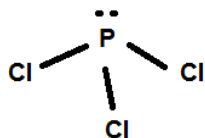
Compuși ionici	Compuși covalenți
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solide cristaline alcătuite din ioni</li> <li>- Puncte de topire mari</li> <li>- Puncte de fierbere mari</li> <li>- Buni conductori de electricitate în topitură sau soluție apoasă</li> <li>- Solubili în apă</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gaze, lichide sau solide alcătuite din molecule</li> <li>- Puncte de topire scăzute</li> <li>- Puncte de fierbere scăzute</li> <li>- Slabi conductori de electricitate (indiferent de fază)</li> <li>- Puțin solubili în apă</li> </ul>

**Predicția geometriei compușilor covalenți**

Predicția geometriei compușilor covalenți se face cu ajutorul **numărului steric**.

**Numărul steric (NS) = numărul de atomi legați de atomul central + numărul perechilor de electroni neparticipanți ai atomului central**

Hibridizare	Număr steric	Geometrie
sp	2	
sp <sup>2</sup>	3	
sp <sup>3</sup>	4	
sp <sup>3</sup> d	5	
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	6	
sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>	7	

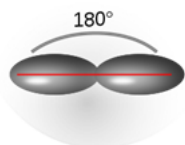


$$\text{Număr steric (PCl}_3\text{)} = 3 + 1 = 4$$

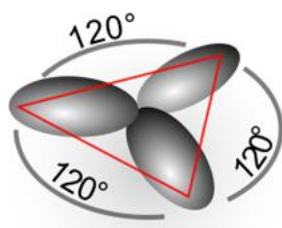
La stabilirea geometriei unui compus nu se face distincție între legăturile simple, duble sau triple.

**Exemple**

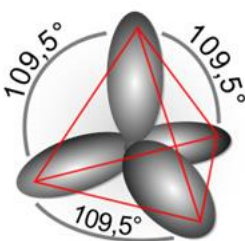
- **Geometrie liniară** (NS = 2):  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$



- **Geometrie trigonală** (NS = 3):  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BF}_3$



- **Geometrie tetraedrică** (NS = 4):  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



- **Geometrie trigonal-bipiramidală** (NS = 5):  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsF}_5$
- **Geometrie octaedrică** (NS = 6):  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_5$



### III.3.1. Legătura covalentă. Metoda legăturilor de valență

Formarea legăturii chimice poate fi explicată prin:

- metoda legăturilor de valență
- metoda orbitalilor moleculari

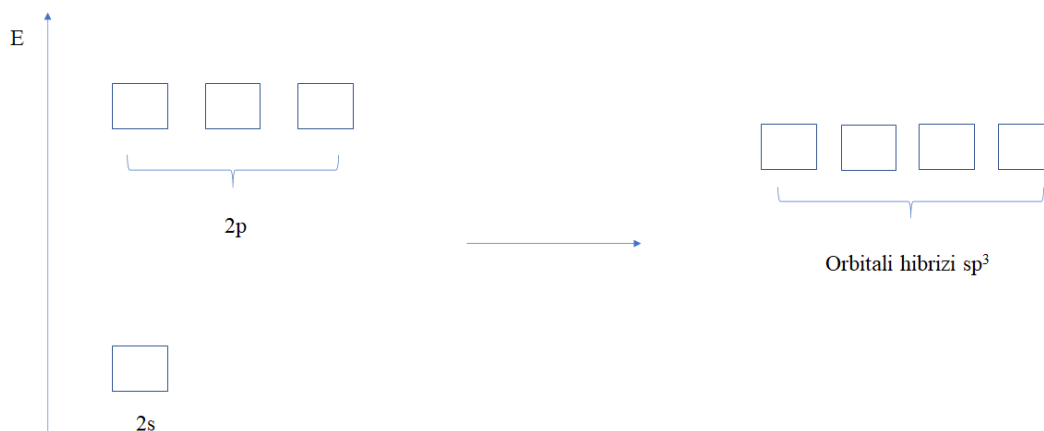
#### Metoda legăturilor de valență

- Are la bază combinarea liniară a orbitalilor atomici.
- Premisă: o legătură chimică (simplă) se poate forma prin **punerea în comun a unei perechi de electroni**.
- Obținerea perechii de electroni are loc prin **suprapunerea unui orbital atomic de la fiecare din cei doi atomi participanți** la formarea legăturii, cu mențiunea că suprapunerea orbitalilor se realizează fără deformarea acestora.
- **Suprapunerea orbitalilor este condiționată geometric**; orbitalii atomici de energie apropiată și simetrie concordantă trebuie să se apropie pe o direcție perfect definită (acolo unde se găsește maximul densității de probabilitate a aflării electronului). Astfel, apare fenomenul de **hibridizare** al orbitalilor atomici.

**!** Atomii elementelor din perioada a 2-a au electronii de valență în orbitali de energii și forme diferite: 2s și 2p. Niciunul dintre aceștia nu poate realiza o punere în comun completă a electronilor, configurația optimă realizându-se atunci când are loc o combinaire a orbitalilor 2s și 2p. Orbitalii astfel formați se numesc **orbitali hibridi**, iar fenomenul se numește **hibridizare**.

**!** Fenomenul de hibridizare apare **exclusiv** la formarea legăturilor covalente.

#### a. Hibridizarea $sp^3$



Se obțin 4 orbitali hibridi  $sp^3$  (de aceeași energie). Orbitalii hibridi formați se compun din  $\frac{1}{4}$  orbital s și  $\frac{3}{4}$  orbital p. Orbitalul s își va mări energia cu  $\frac{3}{4}$  din diferența de energie dintre cele două nivele, iar energia orbitalului p scade cu  $\frac{1}{4}$  din diferența de energie dintre cele două nivele.

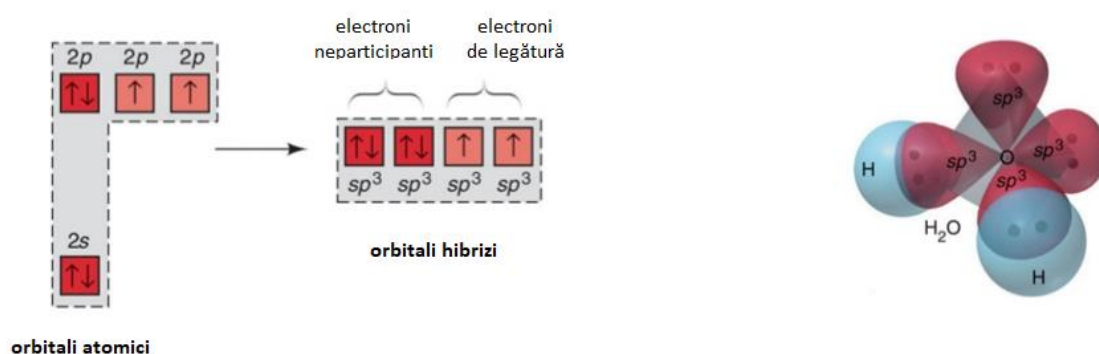
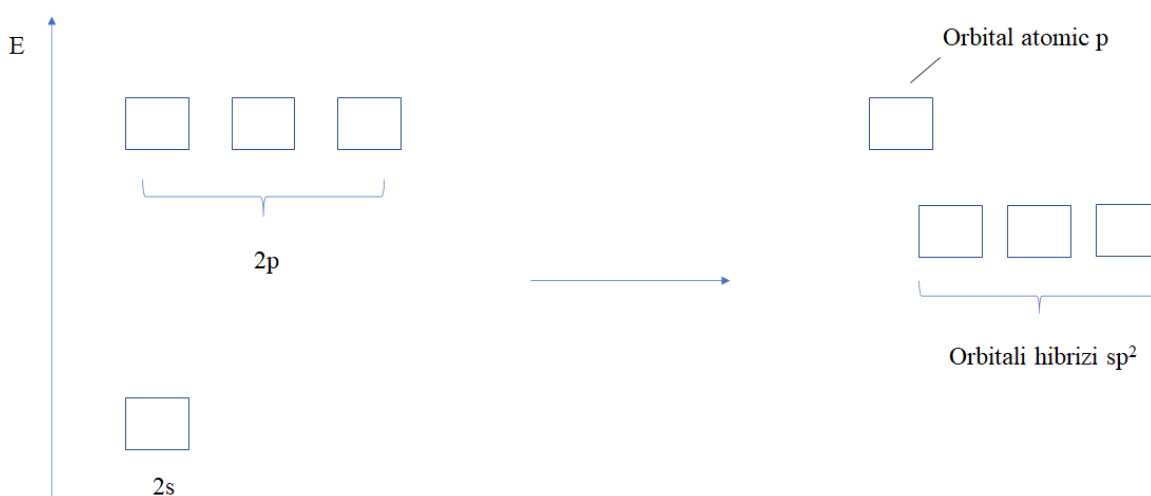


Figura 23. Hibridizarea  $sp^3$  a  $H_2O$  [26]

### b. Hibridizarea $sp^2$

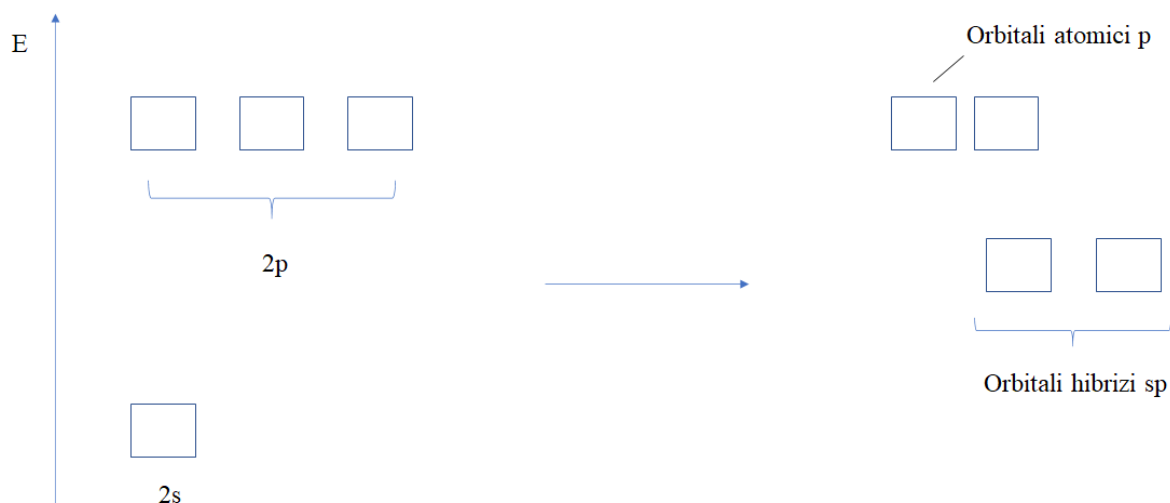


Se obțin 3 orbitali hibridi  $sp^2$  (de aceeași energie) și 1 orbital atomic nehibridizat p. Orbitalii hibridi formați se compun din  $\frac{1}{3}$  orbital s și  $\frac{2}{3}$  orbital p. Orbitalul s își va mări energia cu  $\frac{2}{3}$  din diferența de energie dintre cele două nivele, iar energia orbitalului p scade cu  $\frac{1}{3}$  din diferența de energie dintre cele două nivele.

### c. Hibridizarea sp

Se obțin 2 orbitali hibridi sp (de aceeași energie) și 2 orbitali atomici p. Orbitalii hibridi formați se compun din  $\frac{1}{2}$  orbital s și  $\frac{1}{2}$  orbital p. Orbitalul s își va mări energia cu  $\frac{1}{2}$  din diferența de energie

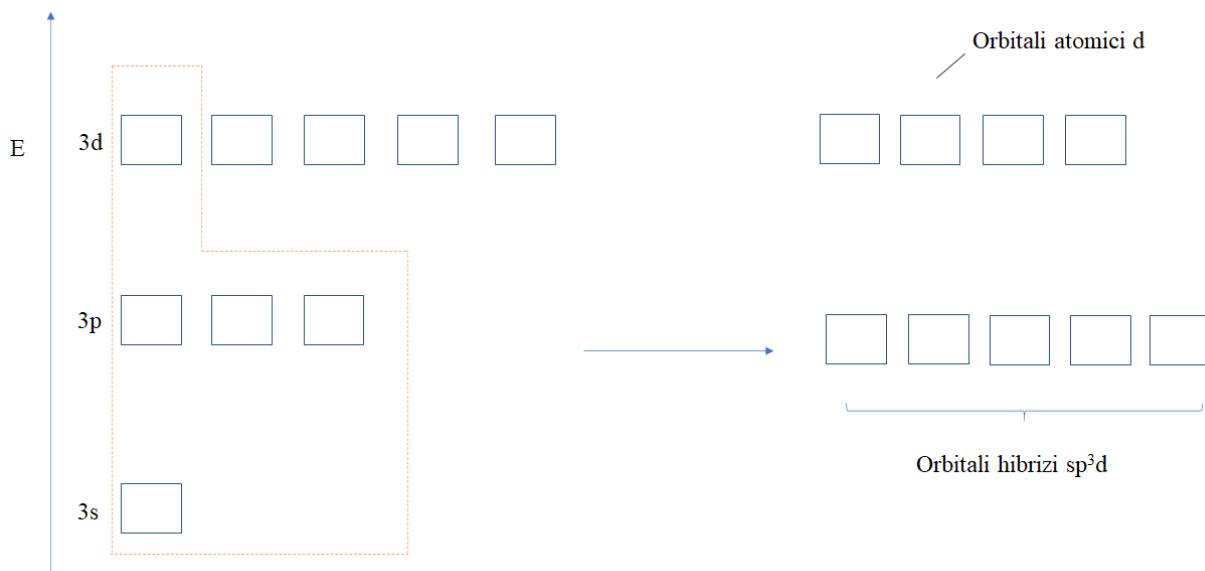
dintre cele două nivele, iar energia orbitalului p scade cu  $\frac{1}{2}$  din diferența de energie dintre cele două nivele.



Elementele din perioada a 3-a, care au și orbitali de tip d, pot forma orbitali hibridi în care sunt implicați și aceștia (maximum 3 orbitali d).

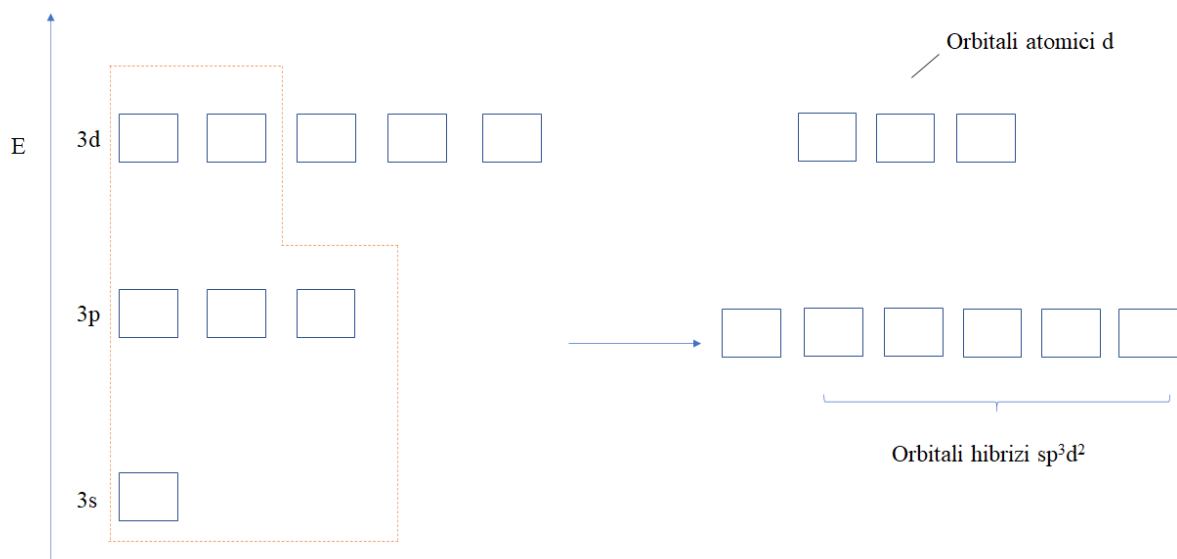
#### d. Hibridizarea $sp^3d$

Se obțin 5 orbitali hibridi  $sp^3d$ , 4 orbitali d rămânând nehibridizați. Geometria obținută este de tip trigonal-bipiramidală.



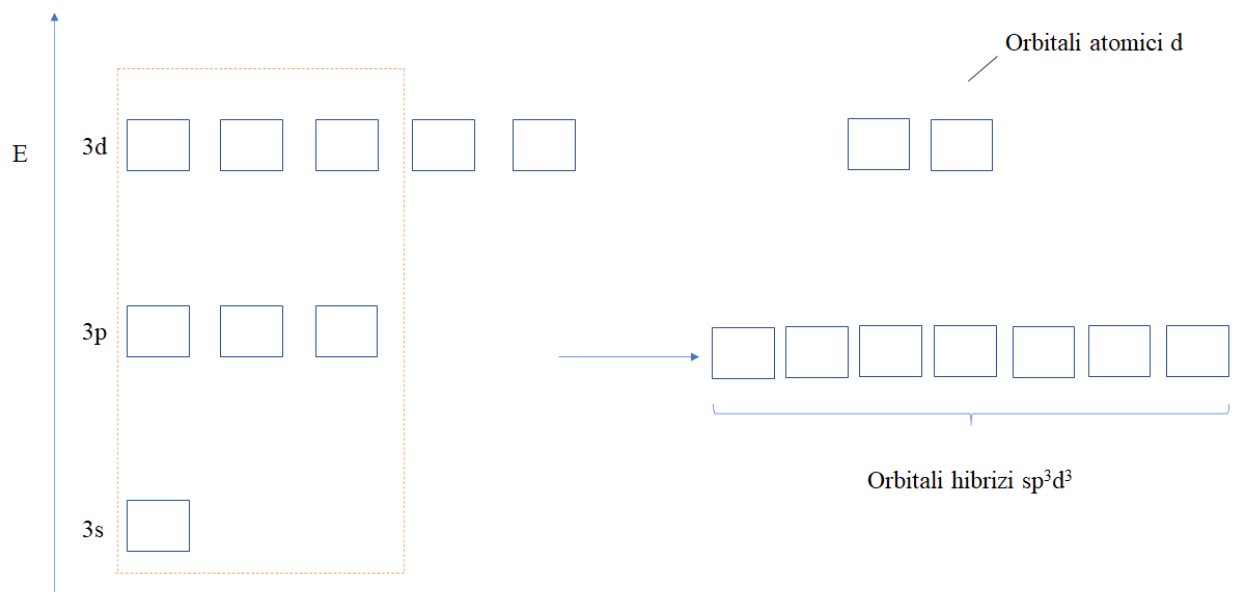
### e. Hibridizarea $sp^3d^2$

Se obțin 6 orbitali hibridi  $sp^3d^2$ , 3 orbitali d rămânând nehibridizați. Geometria obținută va fi octaedrică.



### f. Hibridizarea $sp^3d^3$

Se obțin 7 orbitali hibridi  $sp^3d^3$ , 2 orbitali d rămânând nehibridizați. Geometria obținută este de tip pentagonal-bipiramidală.



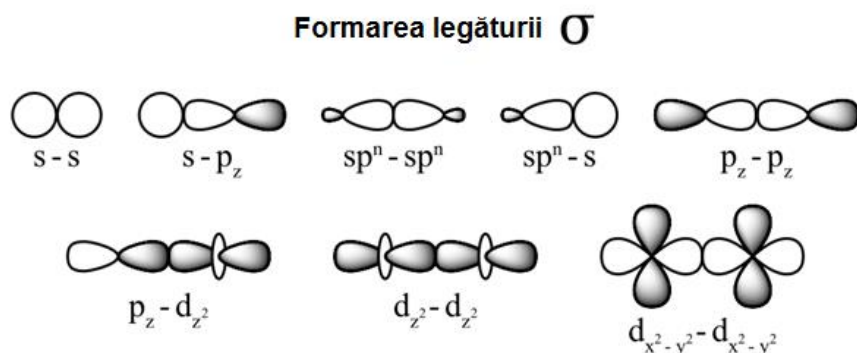
**! Legăturile covalente pot fi de tip  $\sigma$  sau  $\pi$ .**

**Legătura  $\sigma$  (sigma)**

- Se stabilește între oricare din orbitalii atomici, deoarece este necesară suprapunerea unui singur lob de la fiecare orbital

**! Orbitalii hibridi pot participa doar la formarea de legături sigma (din cauza formei asimetrice).**

Densitatea de probabilitate a găsirii electronilor este maximă pe direcția suprapunerii orbitalilor, iar aceasta este direcția de orientare a lobului, deci legătura sigma este orientată în spațiu.

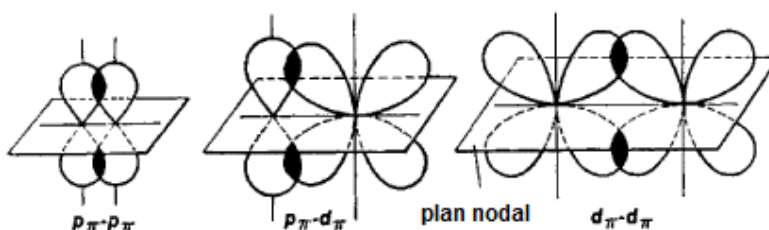


**Figura 24.** Formarea legăturii sigma [27]

**Legătura  $\pi$  (pi)**

**Legătura  $\pi$**  se realizează atunci când se suprapun doi lobi de la fiecare orbital atomic.

- Poate fi formată prin interacțiunea orbitalilor p-p, p-d și d-d.
- Pentru a forma o legătură  $\pi$ , cei doi orbitali p trebuie să se apropie pe o direcție perpendiculară pe axele lor.
- Pentru a forma o legătură  $\pi$ , cei doi orbitali d trebuie să se apropie pe o direcție din planul lor.
- Pentru a forma o legătură  $\pi$ , un orbital p și un orbital d trebuie să se apropie pe o direcție din planul orbitalului d și perpendiculară pe orbitalul p.



**Figura 25.** Formarea legăturii pi [28]

### III.3.2. Legătura covalentă. Metoda orbitalilor moleculari

Formarea legăturii chimice poate fi explicată prin:

- metoda legăturilor de valență
- **metoda orbitalilor moleculari**

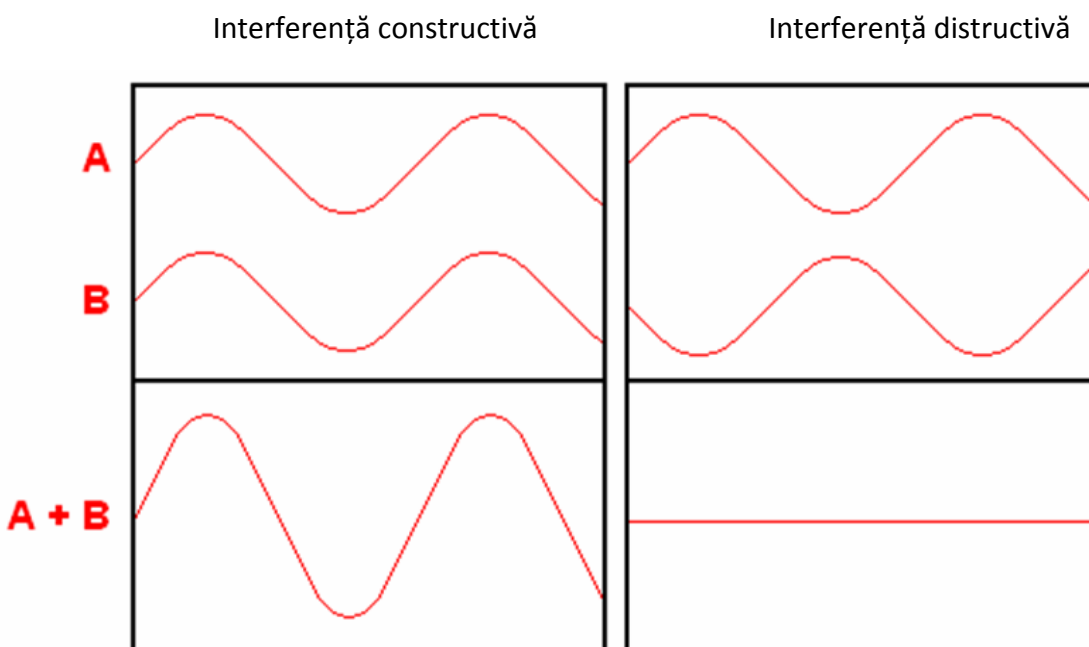
Metoda orbitalilor moleculari se bazează pe descrierea cuanto-mecanică a funcțiilor de undă asociate moleculelor. Conform acesteia, electronii sunt delocalizați în moleculă, nu sunt direct asociați unui anumit atom sau unei legături. Astfel, orbitalii atomici (O.A) interacționează formând noi orbitali, numiți **orbitali moleculari (O.M)**.

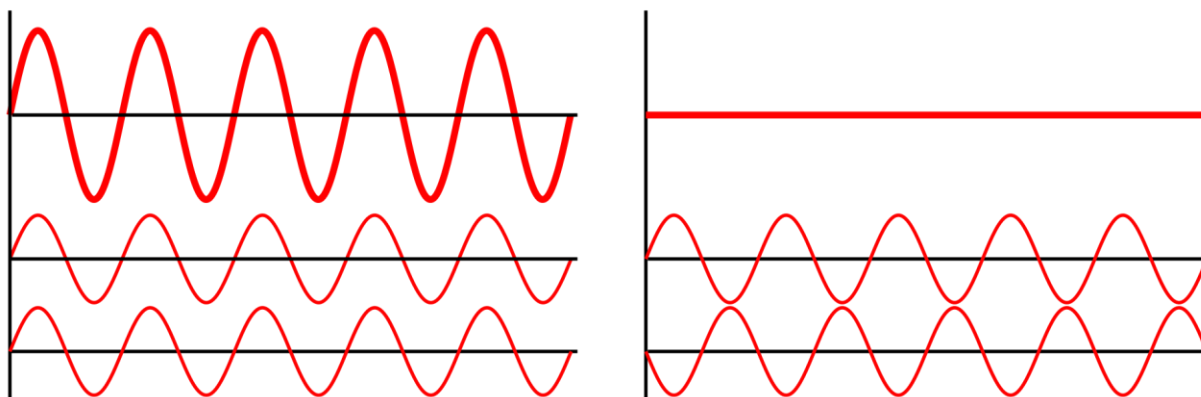
Orbitali atomici – descriu poziția și energia electronilor în atomi

Orbitali moleculari – descriu poziția și energia electronilor în molecule

Orbitali moleculari – nu sunt localizați unui anumit atom, sunt extinși

Formarea orbitalilor moleculari are loc prin combinarea celor doi orbitali atomici (interferența celor două funcții de undă).



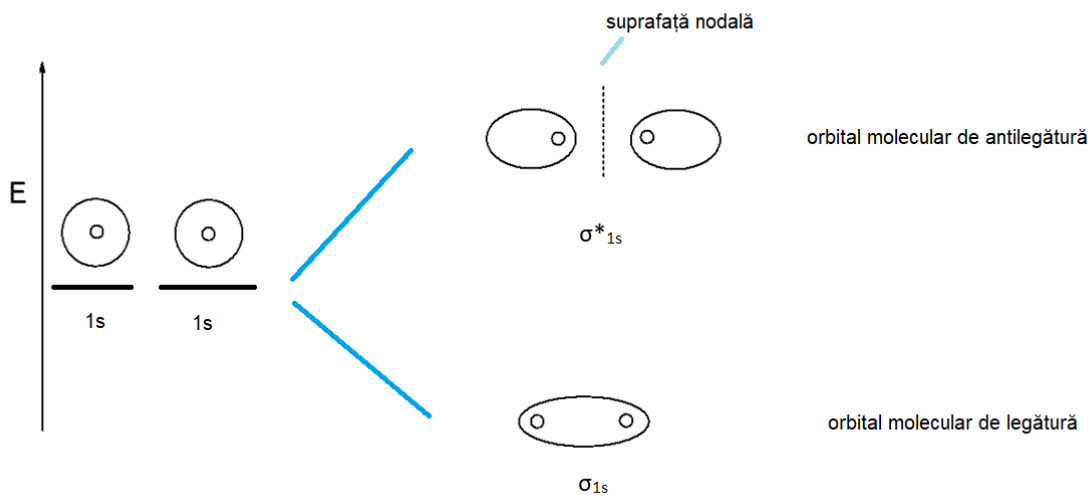


**Figura 26.** Interferența a două unde [29]

În cazul unei interferențe constructive, se va forma un **orbital molecular de legătură** (O.M.L), de energie mai scăzută decât cea a orbitalilor atomici inițiali.

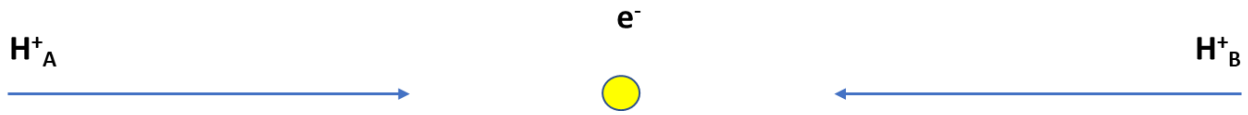
În cazul unei interferențe distructive, se va forma un **orbital molecular de antilegătură** (O.M.A.L), de energie mai înaltă decât cea a orbitalilor atomici inițiali.

**! Numărul orbitalilor moleculari obținuți trebuie să fie egal cu suma orbitalilor atomici ai celor 2 atomi.**



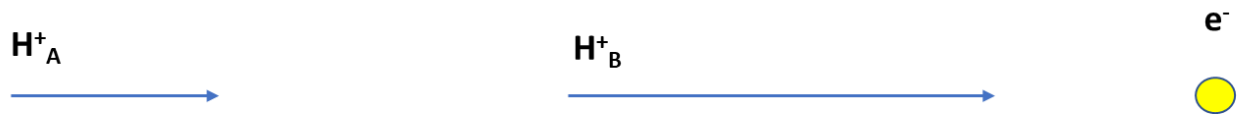
**Figura 27.** Formarea orbitalilor moleculari ai  $H_2$  [28]

$\sigma_{1s}$  (orbital molecular de legătură, obținut prin însumarea O.A) corespunde interferenței constructive a funcțiilor de undă.



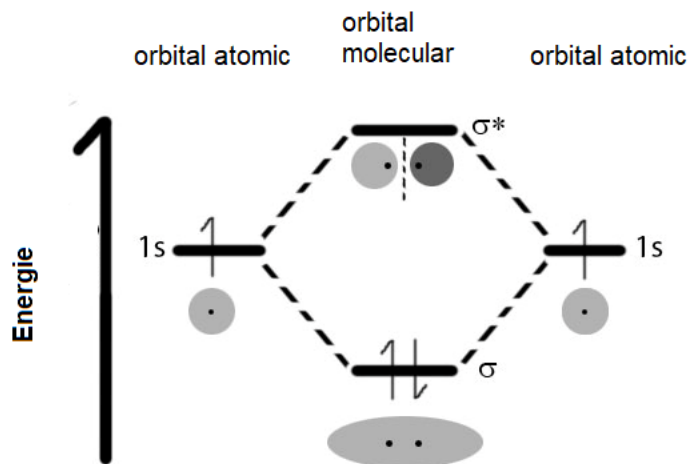
**! Interferență constructivă:** densitate electronică ridicată între cele 2 nuclee, ceea ce face ca energia O.M. să scadă. Atracția electrostatică electron – nuclee reduce repulsiile dintre cele 2 nuclee (încărcate pozitiv).

$\sigma^*_{1s}$ - orbital molecular de antilegătură, electronii se găsesc în afara spațiului dintre cele 2 nuclee, ceea ce permite stabilirea unor forțe de repulsie între cele 2 nuclee încărcate pozitiv.



Din acest motiv, orbitalul  $\sigma^*$  are o energie mai mare decât cea a orbitalilor atomici 1s.

Diagrama energetică a moleculei  $H_2$  este redată în figura următoare:



**Figura 28.** Diagrama energetică a moleculei de hidrogen [30]



Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari se bazează pe aceleași principii care stau la baza ocupării cu electroni a învelișului electronic:

- ✓ Orbitalii moleculari se ocupă **în ordinea creșterii energiei**
- ✓ Un orbital poate fi ocupat de **maximum doi electroni de spin contrar**
- ✓ În cazul orbitalilor de **energii egale, se așază mai întâi câte un electron** pe fiecare orbital

### Ordinul de legătură

**Ordinul de legătură** (multiplicitatea legăturii) reprezintă numărul efectiv de legături realizate de atomi în moleculă.

$$O.L. = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

$n$  – numărul de electroni de pe OML

$n^*$  - numărul de electroni de pe OMAL

Pot fi întâlnite următoarele situații:

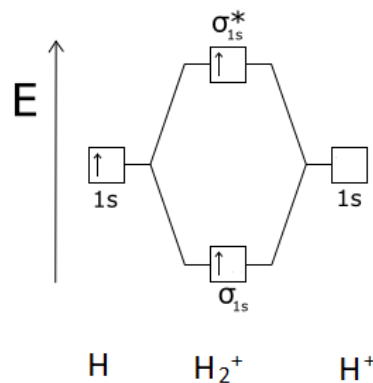
O.L. = 0 → molecula nu există

O.L. = 1, 2, 3 → moleculă stabilă

O.L. = 0.5, 1.5, 2.5 → moleculă instabilă

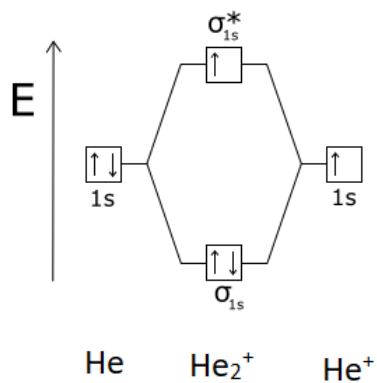
**Diagramele energetice ale moleculelor diatomice din perioada 1 sunt redată în figurile de mai jos:**

**$H_2^+$  (ordin de legătură 0.5)**



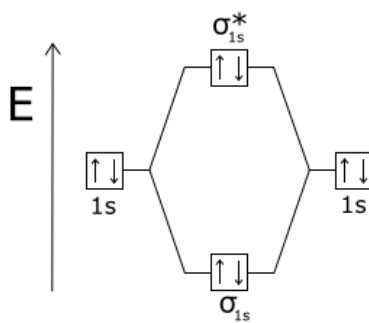
**Figura 29.** Diagrama energetică a moleculei  $H_2^+$  [31]

**He<sub>2</sub><sup>+</sup> (ordin de legătură 0.5)**



**Figura 30.** Diagrama energetică a moleculei He<sub>2</sub><sup>+</sup> [32]

**He<sub>2</sub> (ordin de legătură 0)**

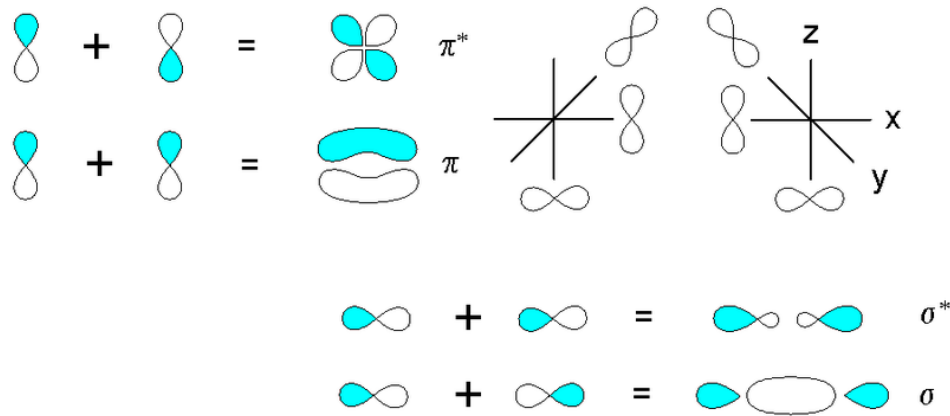


**Figura 31.** Diagrama energetică a moleculei He<sub>2</sub> [32]

**Moleculare diatomice (perioada a 2-a)**

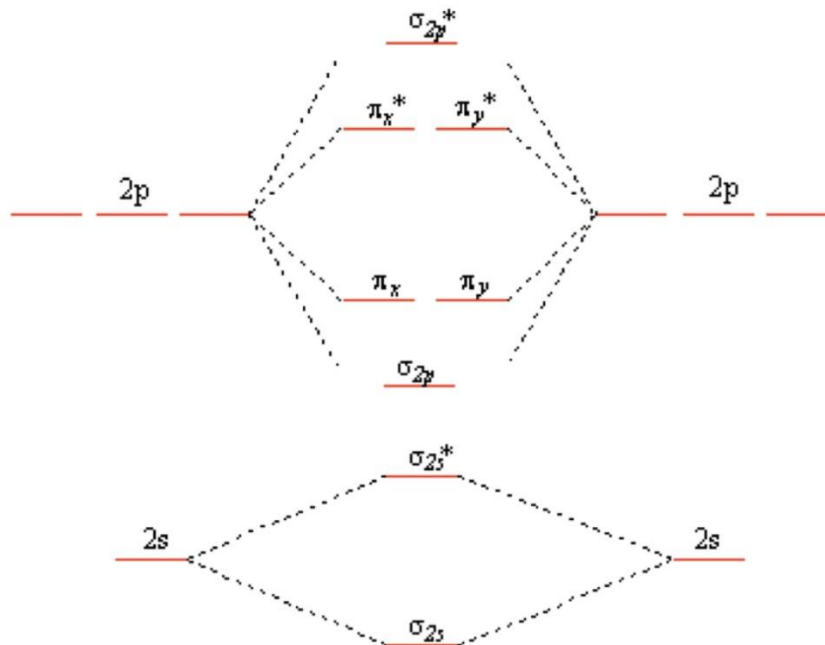
Prin combinarea liniară a doi orbitali atomici 2s se vor obține doi orbitali moleculari:  $\sigma_{2s}$  și  $\sigma_{2s}^*$ .

Prin combinarea liniară a șase orbitali atomici 2p se vor obține șase orbitali moleculari: doi orbitali de tip sigma ( $\sigma_{2p}$  și  $\sigma_{2p}^*$ ) și patru orbitali de tip pi (doi orbitali  $\pi_{2p}$  și doi orbitali  $\pi_{2p}^*$ ).



**Figura 32.** Formarea orbitalilor moleculari sigma și pi din orbitalii atomici de tip p [33]

Diagrama energetică a elementelor din perioada a 2-a, blocul p, este redată în figura următoare:



**Figura 33.** Diagrama energetică a elementelor din perioada a 2-a, blocul p [34]

Să considerăm diagrama  $O_2$ . Configurația electronică a atomului de oxigen este  $1s^2 2s^2 2p^4$ ; vom discuta despre electronii din stratul de valență,  $2s^2 2p^4$ . Cei 12 electroni ai moleculei  $O_2$  vor fi aranjați astfel: câte o pereche de electroni ocupă orbitalii moleculari  $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ ,  $\sigma_{2p}$  și cei doi orbitali  $\pi_{2p}$ , iar cei 2 electroni rămași vor ocupa fiecare câte un orbital  $\pi_{2p}^*$ .

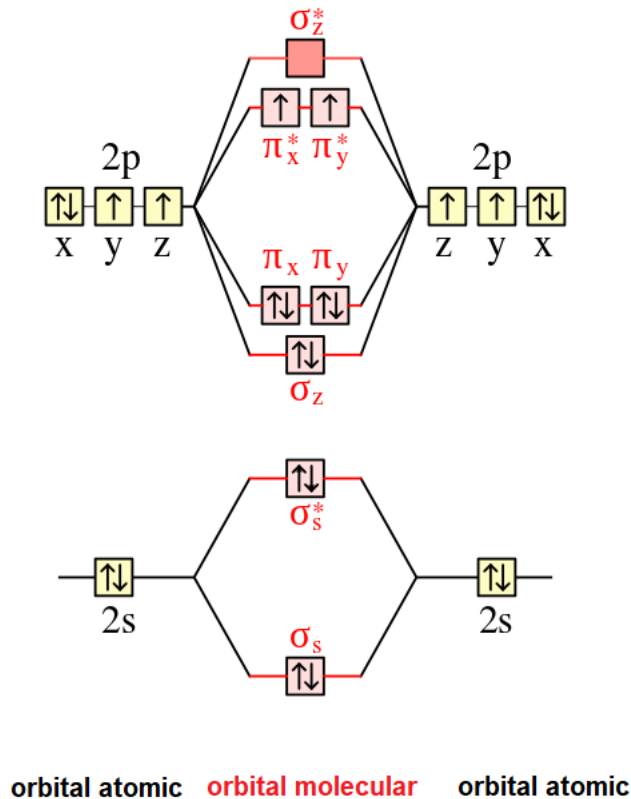


Figura 34. Diagrama energetică a moleculei de oxigen [35]

Legăturile covalente pot fi:

- **Nepolare:** între doi atomi de același fel
- **Polare:** între doi atomi diferiți, când are loc deplasarea electronilor de legătură către atomul mai electronegativ
- **Coordinative:** un atom care are o pereche de electroni neparticipanți o cedează unui atom cu deficit de electroni.

### Polaritatea legăturilor covalente

În cazul unei **legături covalente între doi atomi de același tip** (care vor avea aceeași electronegativitate), electronii acelei legături vor fi egal distribuiți între cei doi atomi (**moleculă nepolară**).

În cazul unei **legături covalente între doi atomi cu electronegativitate diferită**, va rezulta o **delocalizare a electronilor** → sarcini parțial pozitive, respectiv parțial negative pentru cei 2 atomi (apare astfel un moment de dipol).

### Moment de dipol

Fie molecula diatomică AB, în care atomul B este mai electronegativ decât atomul A.

Molecula va fi polarizată astfel:



$\mu = \delta \cdot d(AB)$ , unde:  $\mu$  – moment dipol (Debye);  $\delta$  – sarcina parțială;  $d(AB)$  – lungimea legăturii AB

- Momentul de dipol este o mărime fizică vectorială asociată unei distribuții spațiale polarizate a sarcinilor electrice.
- În majoritatea moleculelor putem vorbi despre un pol încărcat pozitiv și un pol opus, cu sarcină parțială negativă.
- Momentul dipol al unei astfel de molecule este egal cu suma vectorială a momentelor dipol ale tuturor legăturilor din moleculă și se va simboliza astfel:

#### Observații

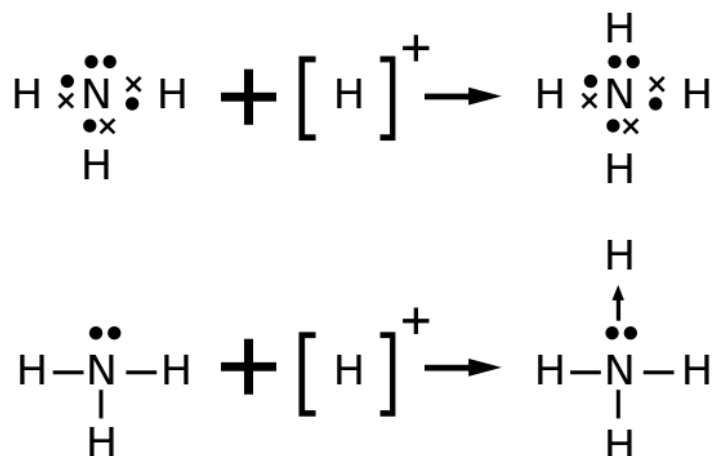
- Dacă o moleculă este simetrică, vectorii momentelor dipol ale legăturilor polare se vor anula reciproc → moleculă nepolară.
- Dacă într-o moleculă caracterizată de una din cele 7 tipuri de geometrii prezentate anterior atomul central are cel puțin o pereche de electroni neparticipanți, molecula va fi polară.

**Legătura coordinativă**

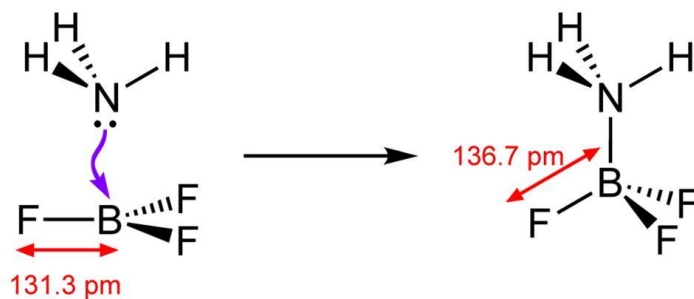
- Apare atunci când legătura între doi atomi se face prin intermediul unei perechi de electroni care provine de la un singur atom.

Legătura covalentă care se formează cu o pereche de electroni provenită de la un singur atom se numește legătură coordinativă. Atomul sau ionul care cedează perechea de electroni neparticipanți se numește donor, iar atomul sau ionul care acceptă această pereche de electroni se numește acceptor.

Prin urmare, legătura coordinativă poate lua naștere atunci când donorul are o pereche de electroni neparticipanți și acceptorului îi lipsesc doi electroni pentru completarea stratului de electroni.



**Figura 35.** Legătura coordinativă în  $\text{NH}_4^+$  [36]



**Figura 36.** Legătura coordinativă în  $\text{NH}_3\text{-BF}_3$  [37]

### III.4. Legături intermoleculare

Proprietățile sistemelor chimice sunt puternic influențate de forțele care acționează între moleculele/atomii/ionii acestor sisteme.

Legăturile (forțele) intermoleculare pot fi clasificate în:

#### III.4.1. Forțe ion-dipol

**Definiție:** Forța de atracție dintre o moleculă polară și un ion care se găsește în vecinătatea acesteia se numește forță ion-dipol.

Exemplu: atunci când NaCl este dizolvată în apă, disociază în ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ ; forța de atracție dintre  $\text{Na}^+$  și atomul de O (cu sarcina  $-\delta$ ) din apă este o forță de tip ion-dipol. Acestui fapt se datorează faptul că moleculele polare sunt dizolvate tot într-un solvent de același tip (polar).

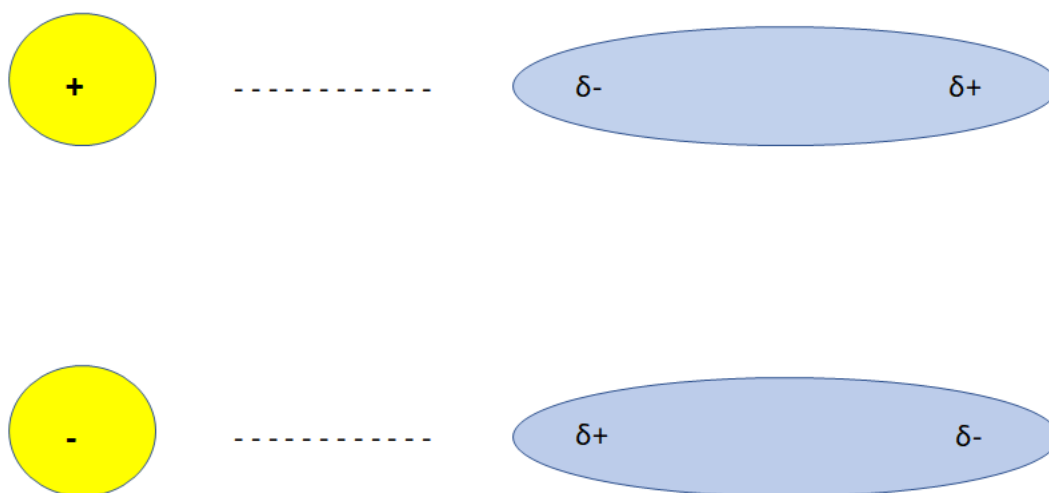
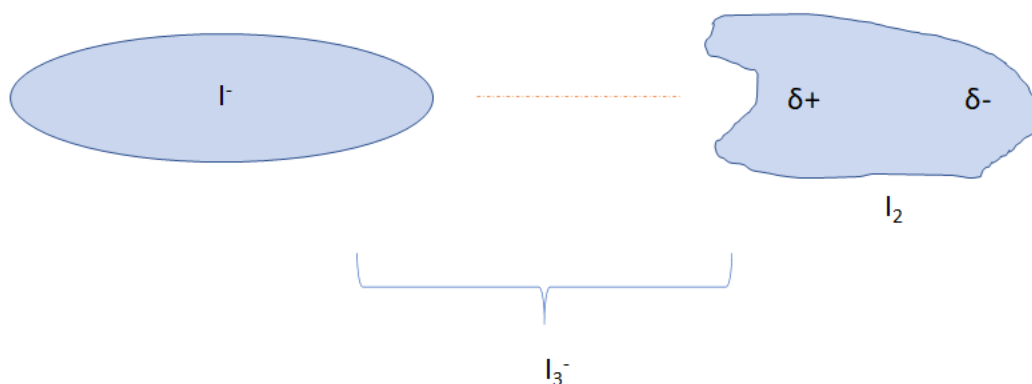


Figura 37. Interacțiuni de tip ion-dipol

#### III.4.2. Forțe ion-dipol indus

**Definiție:** Forța de atracție dintre o moleculă nepolară și un ion care se găsește în vecinătatea acesteia se numește forță ion-dipol indus. În acest caz, ionul poate atrage sau respinge electronii moleculei nepolare, inducând astfel moleculei nepolare un dipol temporar.

Exemplu: hemoglobina este o proteină care se găsește în globulele roșii din sânge, având rolul de a transporta sângele oxigenat. În structura hemoglobinei se găsește ionul  $\text{Fe}^{2+}$  care are rolul de a atrage  $\text{O}_2$  printr-o forță de tip ion-dipol indus.



**Figura 38.** Interacțiuni de tip ion-dipol indus

### III.4.3. Legături de hidrogen

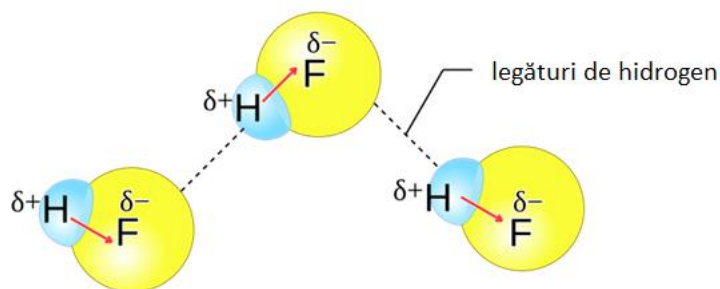
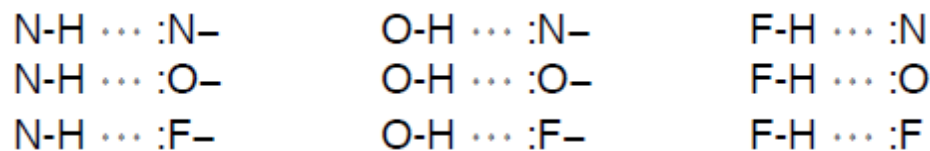
**Definiție:** Forța de atracție dintre perechea de electroni neparticipanți ai unui element electronegativ și un atom de hidrogen care este legat covalent de unul dintre atomii de N, O sau F se numește legătură de hidrogen.

Oricare dintre atomii de N, O sau F au o electronegativitate mult mai pronunțată decât a atomului de H, astfel că vor atrage electronii de legătură înspre ei; apare astfel o sarcină parțială negativă la acești atomi, în timp ce atomul de hidrogen va avea o sarcină parțială pozitivă. Moleculele se vor orienta astfel încât atomul de hidrogen ( $+\delta$ ) să se găsească în imediata apropiere a atomului mai electronegativ (F, O, N), iar forța de atracție care apare între perechea de electroni neparticipanți ai atomului mai electronegativ și atomul de hidrogen reprezintă legătura de hidrogen.

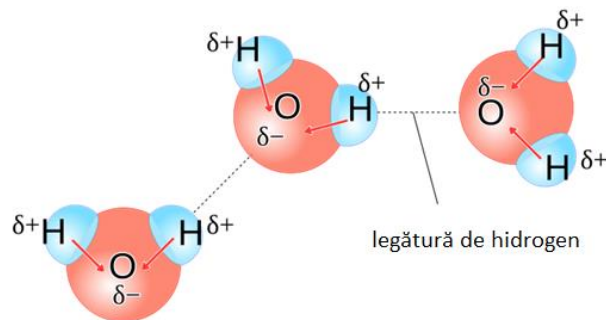
Exemple: în  $\text{H}_2\text{O}$ , există o legătură de hidrogen între atomul de oxigen al unei molecule și atomul de hidrogen al altei molecule de apă. Analog, în  $\text{NH}_3$  există o legătură de H între atomul de azot al unei molecule și atomul de hidrogen al altei molecule de  $\text{NH}_3$ .

Legătura de hidrogen care se stabilește între moleculele de  $\text{H}_2\text{O}$  va fi mai puternică decât cea dintre moleculele de  $\text{NH}_3$ , deoarece atomul de oxigen din apă are la dispoziție două perechi de electroni neparticipanți care pot stabili legături de hidrogen. În cazul  $\text{NH}_3$ , există o singură pereche de electroni neparticipanți, astfel că legătura de hidrogen va fi mai slabă decât în cazul apei.





**Figura 39.** Legături de hidrogen între moleculele de HF [38]



**Figura 40.** Legături de hidrogen între moleculele de apă [39]

#### III.4.4. Interacțiuni dipol-dipol

Interacțiunile dipol-dipol apar din cauza unei distribuții inegale a electronilor, fapt ce duce la apariția unei sarcini parțial pozitive (+ $\delta$ ) și a unei sarcini parțial negative (- $\delta$ ) într-o moleculă polară care este, per ansamblu, neutră. Moleculele polare tind să se orienteze în spațiu astfel încât partea cu sarcină parțial pozitivă + $\delta$  să fie în vecinătatea sarcinii parțiale negative - $\delta$  a altei molecule. Astfel, sunt minimizate forțele de repulsie dintre molecule și sunt maximizate forțele de atracție dintre acestea.



**Figura 41.** *Interacțiuni dipol-dipol [40]*

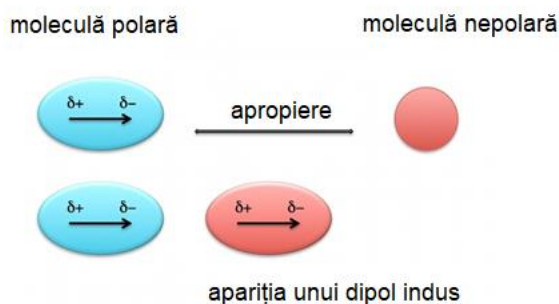
### III.4.5. Interacțiuni dipol-dipol indus (Debye)

Acest tip de forțe apar între moleculele cu dipol permanent și cele cu dipol indus (între o moleculă polară și o moleculă care poate fi polarizată în prezența unui compus polar).

Observație: atomii/moleculele de dimensiuni mari sunt mai ușor polarizabili decât cei de dimensiuni mai mici.

Moleculele polare tind să deplaseze electronii unui compus nepolar astfel încât să apară regiunile cu sarcină parțial negativă, respectiv negativă (polaritate indusă). Apoi, moleculele se vor orienta astfel încât să maximizeze forțele de atracție dintre molecule.

**Exemplu: Ar și HCl.** Atunci când atomul de argon (nepolar) și molecula polară HCl se află la o distanță apropiată, partea cu sarcină parțială negativă  $-\delta$  a HCl va respinge norul de electroni ai argonului, care se va deplasa în direcție opusă, inducând argonului un moment dipol temporar. Ambii compuși se vor rearanja astfel încât să maximizeze forțele de atracție.



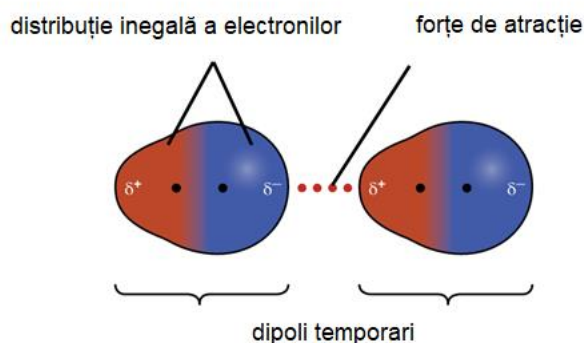
**Figura 42.** *Interacțiuni dipol-dipol indus*

### III.4.6. Forțe de dispersie London

Sunt cele mai slabe forțe intermoleculare.

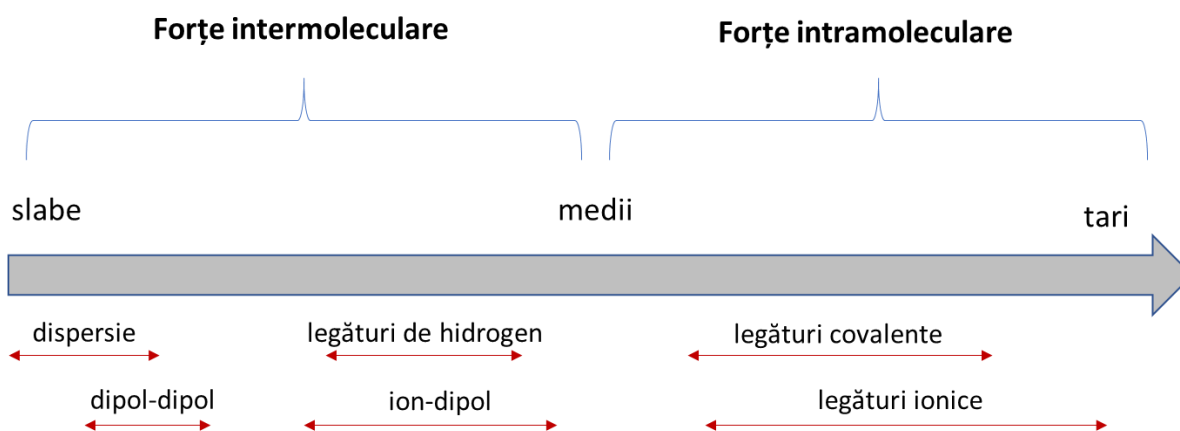
**Definiție:** Forța de dispersie London este o forță de atracție temporară care apare atunci când electronii a doi atomi adiacenți sunt aranjați astfel încât să formeze dipoli temporari.

La rândul său, acest dipol temporar poate acționa asupra unui al doilea atom sau moleculă, ducând la apariția unui alt dipol temporar (datorită respingerii dintre electroni), fapt ce duce la o atracție electrostatică între cei doi atomi sau molecule.



Din cauza mișcării continue a electronilor, un atom sau o moleculă pot dezvolta un dipol temporar atunci când electronii sunt distribuiți asimetric în jurul nucleului.

Tăria forțelor intermoleculare este redată în figura următoare:



Fenomene care depind de forțele intermoleculare:

- Puncte de fierbere și topire (punctele de fierbere și topire cresc odată cu tăria legăturilor intermoleculare)
- solubilitatea în solvenți polari/nepolari (compușii polari se dizolvă în solvenți polari, compușii nepolari se dizolvă în solvenți nepolari).

#### IV. REAȚII CHIMICE

##### Noțiuni de bază

Acizi tari/slabi, baze tari/slabe

Electroliți tari, slabi și neelectroliți

Regulile privind stabilirea stării de oxidare a elementelor în diverse combinații chimice

Regulile privind solubilitatea compușilor anorganici

##### Scop

- cunoașterea principalelor tipuri de reacții chimice
- recunoașterea și clasificarea acizilor și bazelor (tari, slabi) și utilizarea regulilor de predicție a solubilității unui compus;
- stabilirea stării de oxidare a elementelor
- identificarea reacțiilor de oxido-reducere și stabilirea speciei oxidante și a speciei reducătoare;
- recunoașterea și descrierea diverselor tipuri de reacție chimică: descompunere, metateză, etc.



Tipuri de reacții chimice [41]

## Tipuri de reacții chimice

### IV.1. Reacții de combinare

Reacțiile în care două sau mai multe substanțe formează un compus nou se numesc reacții de combinare.

Ele pot implica (1) reacția a două elemente pentru a forma un compus, (2) combinarea unui element și a unui compus pentru a forma un singur compus nou sau (3) reacția a doi compuși pentru a forma un singur compus nou.

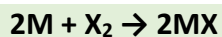
#### IV.1.1. Element + Element → Compus

În acest tip de reacție de combinare, fiecare element trece de la o stare elementală, în care starea sa de oxidare este zero, la o formă combinată într-un compus, în care starea sa de oxidare este diferită de zero. Astfel, reacțiile de acest tip sunt reacții de oxido-reducere.

Reacțiile de oxido-reducere sunt reacții care implică transfer de electroni, prin urmare decurg cu modificarea stării de oxidare a unuia sau mai multor elemente participante în reacție.

*IV.1.1a. Metal + nemetal → compus ionic binar*




Majoritatea metalelor reacționează cu unele nemetale pentru a forma compuși ionici binari. Metalele din grupa I<sub>A</sub> reacționează cu nemetalele din grupa VII<sub>A</sub> pentru a forma compuși ionici binari cu formula generală MX:



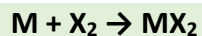
M: Li, Na, K, Rb, Cs

X: F, Cl, Br, I

Exemplu: Sodiul (a), un metal alb-argintiu, reacționează cu clorul (b), un gaz galben-verzui pal, pentru a forma clorură de sodiu (c).

		
<b>Na</b>	<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>NaCl</b>

Așa cum ne-am putea aștepta, metalele din grupa II<sub>A</sub> reacționează și cu nemetalele din grupa VII<sub>A</sub> pentru a forma compuși binari. Cu excepția BeCl<sub>2</sub>, BeBr<sub>2</sub> și BeI<sub>2</sub>, aceștia sunt compuși ionici. În termeni generali, aceste reacții de combinare pot fi reprezentate ca:

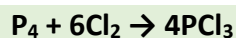


M: Be, Mg, Ca, Sr, Ba

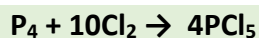
X: F, Cl, Br, I

*IV.1.1b. Nemetal + nemetal → compus covalent binar*

Prin reacția dintre două nemetale se formează compuși covalenți binari. În astfel de reacții, starea de oxidare a elementului cu caracter mai electropozitiv este adesea variabilă, în funcție de condițiile de reacție. De exemplu, fosforul (grupa V<sub>A</sub>) reacționează cu o cantitate limitată de clor pentru a forma tricolorura de fosfor, în care fosforul prezintă starea de oxidare +3.



Cu un exces de clor, produsul este pentaclorura de fosfor, care conține fosfor în starea de oxidare +5:

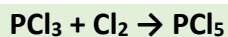


În general, o stare de oxidare mai mare se obține atunci când reacționează cu o cantitate în exces din alt nemetal.

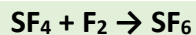
#### IV.1.2. Compus + Element → Compus

Reacțiile de combinare de acest tip sunt, de asemenea, reacții de oxidare-reducere.

Fosforul în starea de oxidare +3 în moleculele PCl<sub>3</sub> poate fi transformat în starea de oxidare +5 în PCl<sub>5</sub> prin reacția cu clor:

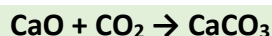


De asemenea, sulfurul în starea de oxidare +4 este transformat în starea de oxidare +6 atunci când  $\text{SF}_4$  reacționează cu fluor pentru a forma  $\text{SF}_6$ :

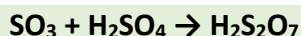


#### IV.1.3. Compus + compus → compus

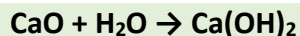
Un exemplu de reacții din această categorie este reacția dintre oxidul de calciu și dioxid de carbon pentru a produce carbonat de calciu:



Acidul piro sulfuric este produs prin dizolvarea trioxidului de sulf în acid sulfuric concentrat:



Oxizii metalelor din grupele I<sub>A</sub> și II<sub>A</sub> reacționează cu apa pentru a forma hidroxizi metalici:

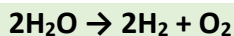


## IV.2. Reacții de descompunere

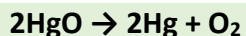
Reacțiile de descompunere sunt acelea în care un compus se descompune pentru a produce (1) două elemente, (2) unul sau mai multe elemente și unul sau mai mulți compuși sau (3) doi sau mai mulți compuși.

#### IV.2.1. Compus → element + element

Electroliza apei produce două elemente prin descompunerea unui singur compus:

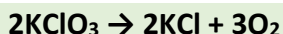


De asemenea, pot fi obținute cantități mici de oxigen prin descompunerea termică a anumitor compuși care conțin unul sau mai mulți atomi de oxigen. Unii oxizi metalici, cum ar fi oxidul de mercur (II),  $\text{HgO}$ , se descompun la încălzire pentru a produce oxigen:

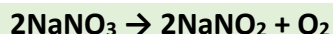


#### IV.2.2. Compus → compus + element

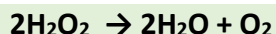
Clorații metalelor alcaline, cum ar fi  $\text{KClO}_3$ , se descompun prin încălzire pentru a produce clorurile corespunzătoare și a elibera oxigenul. Descompunerea cloratului de potasiu reprezintă o metodă uzuală de obținere în laborator a unor cantități mici de oxigen:



Azotații metalelor alcaline sau metalelor alcalino-pământoase se descompun pentru a forma azotiți și oxigen gazos.

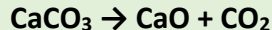


Peroxidul de hidrogen se descompune cu formarea de apă și oxigen gazos:

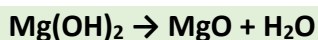


#### IV.2.3. Compus → compus + compus

Descompunerea termică a carbonatului de calciu și a altor carbonați produce doi compuși, un oxid de metal și dioxid de carbon:



Când unii hidroxizi solizi sunt încălziți, aceștia se descompun pentru a forma un oxid de metal și vapori de apă.



### IV.3. Reacții de înlocuire (substituție)

Reacțiile în care un element îl înlocuiește (substituie) pe altul dintr-un compus se numesc reacții de înlocuire (substituție).

Aceste reacții sunt întotdeauna reacții redox. Cu cât un metal suferă o oxidare mai ușor, spunem despre acesta că este mai activ.

Metalele active înlocuiesc metalele mai puțin active sau hidrogenul din compușii lor într-o soluție apoasă pentru a forma forma oxidată a metalului mai activ și forma redusă (metal liber) a celuilalt metal sau a hidrogenului.

În tabelul de mai jos, cele mai active metale sunt prezentate în partea de sus a primei coloane. Aceste metale tind să reacționeze pentru a-și forma formele oxidate (cationii). Elementele din partea de jos a seriei de activități tind să rămână în forma lor redusă.

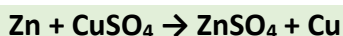


Sunt ușor convertite din formele lor oxidate în formele reduse.

Element		Formă redusă	Formă oxidată
Li	Înlocuiesc hidrogenul dintr-un acid neoxidant  (metale mai active)	Li	Li <sup>+</sup>
K		K	K <sup>+</sup>
Ca		Ca	Ca <sup>2+</sup>
Na		Na	Na <sup>+</sup>
Mg		Mg	Mg <sup>2+</sup>
Al		Al	Al <sup>3+</sup>
Mn		Mn	Mn <sup>2+</sup>
Zn		Zn	Zn <sup>2+</sup>
Cr		Cr	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
Fe		Fe	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Cd		Cd	Cd <sup>2+</sup>
Co		Co	Co <sup>2+</sup>
Ni		Ni	Ni <sup>2+</sup>
Sn		Sn	Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>
Pb		Pb	Pb <sup>2+</sup> , Pb <sup>4+</sup>
H		H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>
Cu	Nu înlocuiesc hidrogenul dintr-un acid neoxidant  (metale mai puțin active)	Cu	Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>
Hg		Hg	Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Ag		Ag	Ag <sup>+</sup>
Pt		Pt	Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup>
Au		Au	Au <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup>

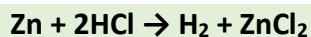
#### IV.3.1. Metal mai activ + sarea unui metal mai puțin activ → metal mai puțin activ + sarea metalului mai activ

Exemplu: o bucată de zinc metalic este plasată într-o soluție de sulfat de cupru (II), CuSO<sub>4</sub>. Soluția albastră devine incoloră pe măsură ce cuprul se depune pe fundul recipientului.



#### IV.3.2. Metal activ + hidracid → hidrogen + sarea acidului

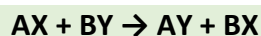
O metodă obișnuită pentru prepararea unor cantități mici de hidrogen implică reacția metalelor active cu acizi tari, cum sunt HCl și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



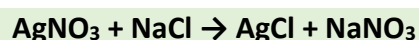
#### IV.4. Reacții de metateză (dublu schimb)

În multe reacții între doi compuși în soluție apoasă, cationii (sau anionii) par “să se schimbe între ei” pentru a forma doi compuși noi, fără modificări ale numărului de oxidare. Astfel de reacții se numesc reacții de metateză.

Putem reprezenta astfel de reacții prin următoarea ecuație generală, în care A și B sunt ioni pozitivi (cationi) și X și Y reprezintă ioni negativi (anioni):



De exemplu, atunci când amestecăm soluții de azotat de argint și clorură de sodiu, se formează clorură de argint solidă și azotatul de sodiu rămâne dizolvat în apă:



Reacțiile de metateză au ca rezultat îndepărtarea ionilor din soluție; această îndepărtare a ionilor poate fi considerată ca fiind forța motrice a reacției - motivul pentru care aceasta are loc. Eliminarea ionilor poate avea loc în trei moduri, care pot fi utilizate pentru clasificarea a trei tipuri de reacții de metateză:

1. Formarea moleculelor predominant neionizate (electroliți slabi sau neelectroliți) în soluție; cel mai frecvent astfel de produs neelectrolitic este apa;
2. Formarea unui solid insolubil, numit precipitat (care se separă din soluție)
3. Formarea unui gaz (care se degajă din soluție)

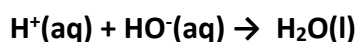
Un electrolit este o substanță care atunci când este dizolvată într-un solvent polar, cum este apa, produce o soluție care conduce curentul electric. Electrolitul dizolvat se separă în cationi și anioni, care se dispersează uniform prin solvent.

##### IV.4.1. Reacții de neutralizare: formarea unui neelectrolit

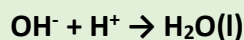
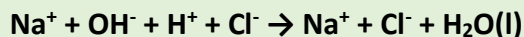
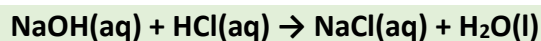
Reacția unui acid cu o bază (de obicei, un hidroxid metalic) produce sare și apă. Astfel de reacții se numesc reacții de neutralizare, deoarece proprietățile tipice ale acizilor și bazelor sunt neutralizate.

În aproape toate reacțiile de neutralizare, forța motrice este reacția dintre  $H^+$  (aq) dintr-un acid și  $OH^-$  (aq) dintr-o bază pentru a forma molecule de apă.

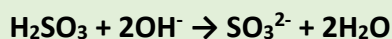
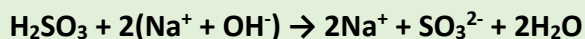
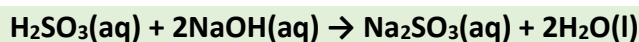
Ecuația ionică netă pentru toate reacțiile acizilor tari cu baze tari care formează săruri solubile și apă este:



Sarea care se formează într-o reacție de neutralizare este compusă din cationul bazei și anionul acidului. Sarea poate fi solubilă sau insolubilă.



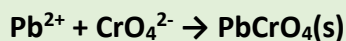
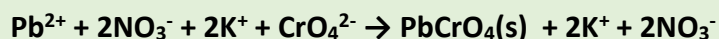
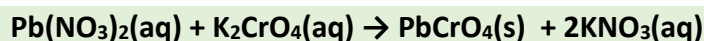
Reacția unui acid slab cu o bază tare duce la formarea de sare și apă, dar în acest caz ecuația ionică netă este diferită, deoarece acidul slab este foarte puțin ionizat în soluție.



#### IV.4.2. Reacții de precipitare

În reacțiile de precipitare se formează un solid insolubil, un precipitat care se depune în soluție. Forța motrice a acestor reacții este forța de atracție dintre cationi și anioni. Aceasta are ca rezultat îndepărtarea ionilor din soluție prin formarea unui precipitat.

Un exemplu de reacție de precipitare este formarea cromatului de plumb(II) prin reacția dintre azotatul de plumb și cromatul de potasiu. Celălalt produs al reacției este  $\text{KNO}_3$ , o sare solubilă în apă.



#### Reguli de solubilitate

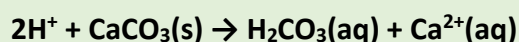
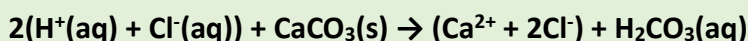
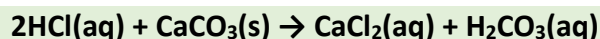
Solubili	Excepții
$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	-
$\text{F}^-$	$\text{MgF}_2, \text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2$
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{PbCl}_2$ – solubil în apă caldă)
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr}, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{PbBr}_2$
$\text{I}^-$	Iodurile metalelor grele
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4, \text{HgSO}_4$
$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-$	$\text{AgNO}_2$
$\text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-$	$\text{KClO}_4$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOAg}$

Insolubili	Excepții
S <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
O <sup>2-</sup> , HO <sup>-</sup>	Li <sub>2</sub> O, LiOH, Na <sub>2</sub> O, NaOH, K <sub>2</sub> O, KOH, BaO, Ba(OH) <sub>2</sub>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

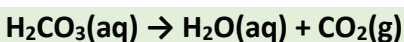
#### IV.4.3. Reacții cu degajare de gaz

Formarea unui gaz insolubil sau ușor solubil reprezintă forța motrice pentru un al treilea tip de reacție de metateză pe care o numim reacție cu degajare de gaz. Singurele gaze uzuale care sunt foarte solubile în apă sunt HCl(g) și NH<sub>3</sub>(g). Toate celelalte gaze sunt suficient de insolubile pentru a forța o reacție să continue dacă acestea sunt formate ca produs de reacție.

Când un acid - de exemplu, acid clorhidric - este adăugat la carbonatul de calciu solid, are loc o reacție în care se produce acid carbonic, un acid slab.



Căldura generată în reacție determină descompunerea termică a acidului carbonic în dioxid de carbon gazos și apă:



Majoritatea bulelor de CO<sub>2</sub> se degajă, iar reacția se finalizează (în raport cu reactantul limitativ). Efectul net este conversia speciilor ionice în molecule neionizate de gaz (CO<sub>2</sub>) și apă.



## V. CALCULE STOECIOMETRICE

### Noțiuni de bază

Calculare bazate pe ecuațiile reacțiilor chimice

Noțiunea de reactant limitativ

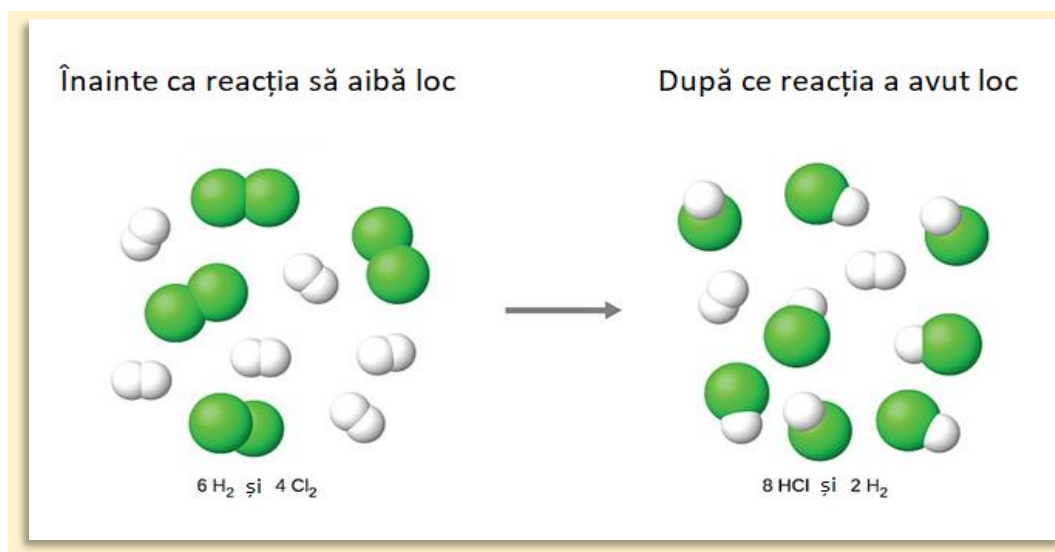
Calculul randamentului unei reacții chimice

### Scop

Scrierea corectă și echilibrarea reacțiilor chimice

Utilizarea ecuațiilor reacțiilor chimice pentru calculul numărului de moli de reactanți/produși de reacție

Identificarea reactantului limitativ dintr-o reacție



Ilustrarea noțiunii de reactant limitativ: Cl<sub>2</sub>, în reacția dintre 6 moli H<sub>2</sub> și 4 moli Cl<sub>2</sub> [42]

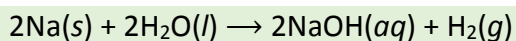
**Stoichiometria** se ocupă cu studiul relațiilor cantitative dintre substanțe și reacțiile acestora.

Atunci când scriem ecuația unei reacții chimice, folosim următoarele reguli generale:

1. Substanțele supuse reacției se numesc reactanți, iar formulele lor sunt plasate în partea stângă a ecuației.
2. Substanțele generate în reacție se numesc produși de reacție și formulele lor se găsesc în partea dreaptă a ecuației.
3. Semnele (+) separă formulele individuale ale reactanților și ale produșilor de reacție, iar o săgeată ( $\rightarrow$ ) separă reactanții și produșii în partea stângă, respectiv dreaptă a ecuației.
4. Numărul relativ al speciilor reactante și ale produșilor de reacție sunt reprezentate de coeficienți (numere plasate imediat la stânga fiecărei formule). Un coeficient de 1 este de obicei omis.

! Se obișnuiește utilizarea celor mai mici coeficienți posibili (număr întreg) într-o ecuație chimică.

Starea fizică a reactanților și a produselor din ecuațiile chimice este foarte des indicată printr-o prescurtare; abrevierile uzuale sunt **s** pentru solide, **l** pentru lichide, **g** pentru gaze și **aq** pentru substanțele dizolvate în apă. Aceste noțiuni sunt ilustrate în reacția următoare:



Această ecuație reprezintă reacția care are loc atunci când sodiul este introdus în apă. Sodiul (solid) reacționează cu apa (lichidă) pentru a produce hidrogen (gaz) și hidroxidul de sodiu (compus ionic, solid în formă pură, solubil în apă).

**Stoichiometria** se ocupă cu stabilirea raportului cantitativ dintre componentele unor combinații chimice sau a unor reacții chimice. Astfel, pornind de la ecuațiile chimice ale reacțiilor, se pot calcula proporțiile dintre reactanții și produșii de reacție.

Pentru rezolvarea problemelor de stoichiometrie sunt necesare:

- scrierea corectă a ecuației reacției chimice;
- stabilirea raporturilor de masă sau molare între substanțele participante în reacție;
- formularea proporțiilor necesare din care să se calculeze cantitățile dorite.

**1. Calculul numărului de moli**

**Numărul de moli (v)** se calculează ca fiind raportul dintre masa unui compus (m, în grame) și masa moleculară a acestuia ( $\mu$ , g/mol).

$$v = \frac{m}{\mu} \text{ (moli)}$$

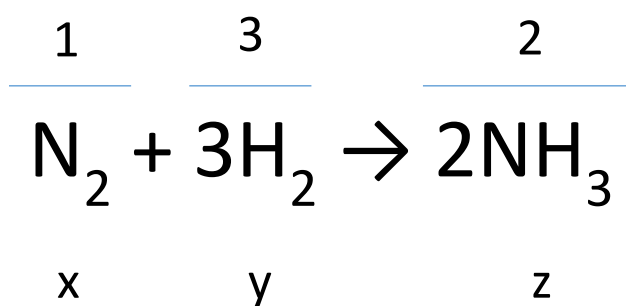
În cazul în care cunoaștem volumul unui gaz, numărul de moli se poate calcula cu formula:

$$v_{\text{gaz}} = \frac{V}{22.4}, \text{ unde } V \text{ este volumul gazului respectiv (în litri)}$$

**2. Reactant limitativ și reactant în exces**

**Definiție:** *reactantul limitativ* al unei reacții chimice este acel reactant care este consumat în totalitate atunci când reacția chimică este finalizată. Cantitatea de produs formată în acea reacție este limitată de acest reactant, deoarece reacția nu poate continua fără el. Dacă unul sau mai mulți alți reactanți sunt prezenți în cantități mai mari decât cea necesară pentru a reacționa cu reactantul limitativ, aceștia sunt considerați *reactanți în exces*.

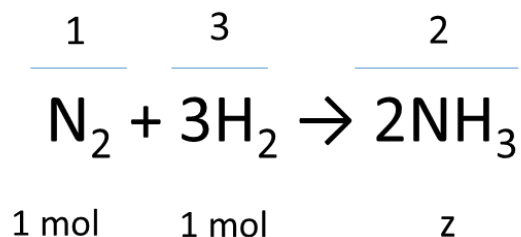
Fie reacția:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$



Se pot întâlni următoarele situații:

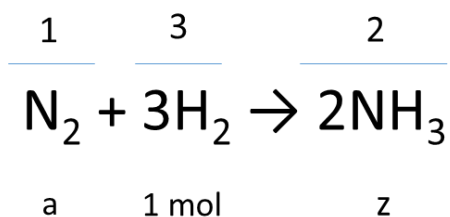
Dacă:	$\frac{\mathbf{N_2}}{\mathbf{1}}$	>	$\frac{\mathbf{H_2}}{\mathbf{3}}$	N <sub>2</sub> – reactant în exces H <sub>2</sub> – reactant limitativ
Dacă:	$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{1}}$	<	$\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{3}}$	N <sub>2</sub> – reactant limitativ H <sub>2</sub> – reactant în exces
Dacă:	$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{1}}$	=	$\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{3}}$	Nu avem reactant limitativ și reactant în exces, <b>reacția este totală</b>

Să presupunem că reacționează 1 mol N<sub>2</sub> și 1 mol H<sub>2</sub>.



$\text{N}_2 \left(\frac{1}{1}\right) > \text{H}_2 \left(\frac{1}{3}\right) \rightarrow$  **N<sub>2</sub> este în exces**, iar **H<sub>2</sub> este reactantul limitativ**.

Calculăm cantitatea de N<sub>2</sub> care va reacționa în funcție de reactantul limitativ:



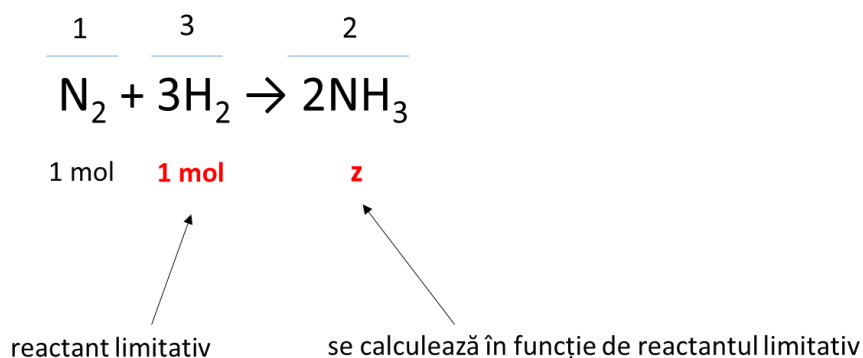
$$a = \frac{1 \cdot 1}{3} = 0.33 \text{ moli N}_2 \text{ (necesari în reacție)}$$



Calculăm cantitatea de  $N_2$  în exces:

$$v_{N_2}(\text{exces}) = v_{\text{initial}} - v_{\text{necesar}} = 1 - 0.33 = 0.67 \text{ moli}$$

! Cantitatea de produs de reacție care se obține se calculează **întotdeauna** în funcție de reactantul limitativ.



$$z = \frac{1 \cdot 2}{3} = 0.67 \text{ moli } NH_3$$

### 3. Randament de reacție

**Randamentul** ( $\eta$ ) unei reacții se calculează ca fiind raportul dintre cantitatea practică de produs obținut în reacție și cantitatea care ar fi trebuit să se obțină teoretic, dacă transformarea s-ar fi produs în totalitate.

$$\eta = \frac{c_p}{c_t} \cdot 100 (\%)$$

**Exemplu:** prin descompunerea a 50 g  $CaCO_3$  s-au obținut 6.72 l  $CO_2$ . Calculați randamentul reacției de descompunere.

$$\mu_{CaCO_3} = 100 \text{ g/mol}$$

#### Rezolvare

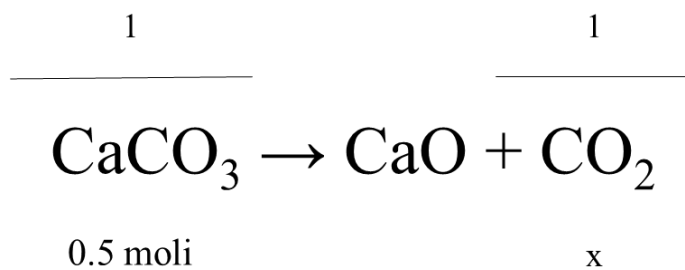
1. Scriem ecuația reacției de descompunere:



2. Calculăm numărul de moli de  $\text{CaCO}_3$  care intră în reacția de descompunere:

$$v_{\text{CaCO}_3} = \frac{50}{100} = 0.5 \text{ moli}$$

3. Calculăm numărul de moli de  $\text{CO}_2$  pe care ar trebui să-i obținem (teoretic) în urma reacției de descompunere:



$$x = \frac{0.5 \cdot 1}{1} = 0.5 \text{ moli}$$

$$v_{\text{CO}_2}(\text{teoretic}) = 0.5 \text{ moli}$$

4. Calculăm numărul de moli de  $\text{CO}_2$  care a fost obținut **practic** în reacție:

$$v_{\text{CO}_2}(\text{practic}) = \frac{6.72}{22.4} = 0.3 \text{ moli}$$

5. Calculăm randamentul reacției de descompunere:

$$\eta = \frac{v_{\text{practic}}}{v_{\text{teoretic}}} \cdot 100 = \frac{0.3}{0.5} \cdot 100 = 60\%$$

## VI. NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

Termodinamica chimică studiază condițiile de stabilitate a sistemelor chimice și legile după care acestea se transformă pentru a atinge starea de stabilitate maximă, adică starea de echilibru chimic.

### **Noțiuni de termodinamică**

Energia unui corp poate lua diferite aspecte, cum sunt energia cinetică, energia potențială, energia chimică sau energia electrică. Transformările fizice și chimice sunt întotdeauna însoțite de transformări de energie, al căror studiu reprezintă obiectul termodinamicii.

Energia atomilor și moleculelor care alcătuiesc substanțele este alcătuită din energia cinetică de translație a moleculelor în mișcare, din energia de rotație și vibrație a atomilor care alcătuiesc o moleculă, din energia potențială internă influențată de poziția nucleelor și electronilor.

Din punct de vedere termodinamic nu este importantă valoarea absolută a energiei, ci variațiile de energie care însoțesc un proces.

Un sistem chimic este definit ca o porțiune de materie care conține o cantitate definită de una sau mai multe substanțe, în condiții date.

Termodinamica chimică se ocupă cu studiul condițiilor de stabilitate a sistemelor chimice și a legilor după care acestea se transformă pentru a ajunge la starea de stabilitate maximă, cea de echilibru chimic.

### **Principiul întâi al termodinamicii**

#### Variații în energia totală a unui sistem

Cantitatea de energie conținută de un sistem chimic depinde de masa, natura chimică și parametrii fizici (temperatură, presiune, volum) ale acestuia; această cantitate de energie este constantă atâta timp cât sistemul nu suferă nicio transformare. Această energie totală se numește energie internă și se notează cu  $E$ . Energia internă a unui sistem chimic este alcătuită din energia cinetică a moleculelor, atomilor și electronilor, din energia potențială, din energia câmpurilor electrice și magnetice. Valoarea absolută a energiei interne a unui sistem nu este cunoscută; ceea ce interesează este variația energiei totale atunci când sistemul suferă o modificare. Astfel, nu există un proces fizic sau chimic la care să se poată crea sau distruge energie, diversele tipuri de energie pot fi doar transformate (de exemplu, în procesul de electroliză, energia electrică este transformată în energie chimică).

Variația energiei interne a unui sistem atunci când acesta trece din starea A în starea B va fi:

$$\Delta E = E_B - E_A$$

Principiul întâi al termodinamicii spune că energia totală rămâne aceeași la trecerea acestuia dintr-o stare în alta; astfel, variația energiei interne  $\Delta E$  va fi egală cu diferența dintre energia  $q$  absorbită din mediu (sub formă de căldură) și energia  $W$  pierdută sub formă de lucru mecanic:

$$\Delta E = q - W$$

$$dE = dq - dW$$

Principiul întâi al termodinamicii poate fi reformulat astfel: variația energiei interne este egală cu suma energiilor date sau luate sistemului sub formă de lucru mecanic sau căldură.

Legea conservării energiei spune că, deși energia poate fi transformată dintr-o formă în alta, ea nu poate fi nici creată, nici distrusă; altfel spus, atunci când se produce o cantitate a unui tip de energie, trebuie să dispară o cantitate exact echivalentă a unei alte specii de energie. Astfel, echivalența între lucrul mecanic și căldură este o consecință directă a legii conservării energiei.

Valabilitatea universală a legii conservării energiei stă la baza principiului întâi al termodinamicii, care arată că energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă atât timp cât în sistem nu se produc schimbări.

## Noțiuni de termochimie

### Căldura de reacție

Orice reacție chimică este legată de o variație a energiei interne a substanțelor participante. Deoarece substanțe diferite conțin cantități de energie diferite, energia totală a produșilor unei reacții chimice poate fi diferită de energia totală a reactanților, astfel încât procesul poate fi însoțit de absorbție sau cedare de energie sub formă de căldură.

**Dacă o reacție are loc cu eliberare de căldură, procesul va fi unul exoterm.**

**Dacă o reacție are loc cu absorbție de căldură, procesul va fi unul endoterm.**

Variația de căldură (efectul termic) care se produce într-o reacție chimică se numește **căldură de reacție**.

Entalpia de formare standard (notată  $\Delta H_f^0$ ) a unei substanțe reprezintă cantitatea de căldură degajată sau absorbită în timpul reacției chimice de formare a acestei substanțe din elementele componente aflate în starea standard. Cu cât aceasta este mai mică, cu atât substanța este mai stabilă.

Prin convenție,  $\Delta H_f^0$  a elementelor este zero.

Prin căldura de formare a unei substanțe se înțelege creșterea conținutului caloric,  $\Delta H$ , la formarea unui mol de substanță din elemente. Pentru definirea exactă a căldurii de formare se consideră așa-numitele stări standard, temperatura de 25°C și 1 atm. Deci, căldura de formare a

unui compus este efectul termic al reacției de formare a unui mol de compus din elementele componente.

Prima lege fundamentală a termochimiei:

- Cantitatea de căldură necesară pentru a descompune o combinație chimică în elementele ei componente este egală cu cantitatea de căldură dezvoltată când această combinație se formează din componentele ei.

De exemplu, dacă pentru formarea unui mol de sulfură de plumb sunt necesare 22.3 kcal, la descompunerea aceleiași cantități de PbS se vor degaja tot 22.3 kcal.

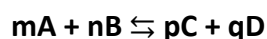
A doua lege a termochimiei:

- Efectul termic al unei reacții chimice care se produce la presiune constantă sau la volum constant este același, indiferent dacă reacția chimică se produce într-o etapă sau mai multe.

### **VI.1. Echilibrul chimic**

În majoritatea reacțiilor chimice, transformarea reactanților în produși de reacție nu este totală/completă. Astfel, la amestecarea reactanților în cantități stoechiometrice, aceștia nu se transformă complet în produși de reacție. Reacțiile în care reactanții nu se transformă integral în produși de reacție și pot decurge în ambele sensuri se numesc reacții reversibile.

O reacție reversibilă se poate reprezenta astfel:



Săgeata dublă indică faptul că reacția este reversibilă - adică atât reacția directă cât și cea inversă au loc simultan. În discuțiile despre echilibrul chimic, substanțele care apar în partea stângă a ecuației chimice echilibrate se numesc „reactanți” și cei din partea dreaptă sunt numiți „produși de reacție”. În realitate, reacția poate decurge în ambele direcții. Când A și B reacționează pentru a forma C și D cu aceeași viteză cu care C și D reacționează pentru a forma A și B, sistemul este la echilibru.

**Echilibrul chimic există atunci când două reacții opuse au loc simultan, la aceeași viteză.**

Echilibrele chimice sunt echilibre dinamice, adică moleculele reacționează continuu, chiar dacă compoziția generală a amestecului de reacție nu se modifică. Într-un sistem la echilibru, spunem că echilibrul este deplasat spre dreapta dacă există o proporție mai mare de compuși C și D decât A și B; analog, echilibrul este deplasat spre stânga dacă există o proporție mai mare de A și B comparativ cu C și D.

Reacțiile care se produc simultan în ambele sensuri, astfel încât sunt prezenți cantitativ atât reactanții cât și produșii de reacție, duc la o stare finală de netransformare chimică: un echilibru chimic.

La o reacție chimică are importanță nu doar desfășurarea ei, cât și durata necesară atingerii echilibrului. Această problemă prezintă importanță mai ales în tehnică; cu cât o reacție se desfășoară mai repede, cu atât într-un timp dat se obține o cantitate mai mare de produși finali.

În cazul unei ecuații generale:

$m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{C} + q\text{D}$ , constanta de echilibru are expresia:

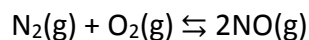
$$K = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}$$

La echilibru, raportul între produsul concentrațiilor compușilor finali și produsul concentrațiilor compușilor inițiali este constant la o temperatură dată.

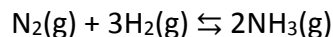
Constanta de echilibru K este definită ca produsul concentrațiilor de echilibru (mol/litru) ale produșilor de reacție, fiecare ridicat la puterea care corespunde coeficientului său în reacția echilibrată, împărțit la produsul concentrațiilor de echilibru ale reactanților, fiecare ridicat la puterea care corespunde coeficientului său în reacția echilibrată.

Valorile numerice ale constantelor de echilibru sunt determinate experimental.

Exemple:



$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = 4.5 \times 10^{-31}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 3.6 \times 10^8$$

Definiția termodinamică a constantei de echilibru implică mai degrabă activități decât concentrații. Activitatea unui component al unui amestec ideal este raportul dintre concentrația sau presiunea parțială a acestuia și concentrația standard (1 M) sau presiunea de 1 atm.

Putem considera activitatea fiecărei specii ca fiind o cantitate adimensională a cărei valoare numerică poate fi determinată după cum urmează:

1. Pentru orice lichid pur sau solid pur, activitatea este considerată ca fiind egală cu 1.
2. Pentru componentele soluțiilor ideale, activitatea fiecărui component este considerată raportul dintre concentrația sa molară și concentrația standard de 1 M, deci unitățile de măsură se anulează.
3. Pentru gazele dintr-un amestec ideal, activitatea fiecărei componente este considerată a fi raportul dintre presiunea sa parțială și o presiune standard de 1 atm, deci unitățile de măsură se anulează din nou.

Ordinul de mărime al constantei de echilibru este o măsură a măsurii în care decurge reacția. Pentru orice reacție chimică echilibrată, valoarea constantei de echilibru  $K$  este **(1)** constantă la temperatură dată, **(2)** variază odată cu variația temperaturii, **(3)** nu depinde de concentrațiile inițiale.

O valoare a constantei de echilibru  $K$  mult mai mare decât 1 indică faptul că „concentrațiile de la numărător” (produșii de reacție) sunt mult mai mari decât „concentrațiile de la numitor” (reactanți); rezultă că, la echilibru, cea mai mare parte a reactanților s-a transformat în produși de reacție.

Pe de altă parte, dacă valoarea constantei  $K$  este relativ mică, echilibrul se stabilește atunci când majoritatea reactanților rămân nereacționați și se formează doar cantități mici de produși de reacție.

### **Factorii care influențează echilibrul chimic**

Poziția echilibrului chimic poate fi deplasată sub influența presiunii, temperaturii și concentrației.

**Variația presiunii:** dacă la o reacție în fază gazoasă se mărește presiunea, echilibrul se deplasează spre partea unde se formează un număr mai mic de molecule, și invers. Când în ambele părți ale ecuației chimice există același număr total de molecule, schimbarea presiunii nu influențează echilibrul chimic.

**Variația temperaturii:** la încălzirea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în direcția reacției endoterme; la răcire, în direcția reacției exoterme.

**Variația concentrației:** dacă se mărește concentrația uneia din substanțele participante la reacție, atunci echilibrul se deplasează în direcția consumării acelei substanțe.

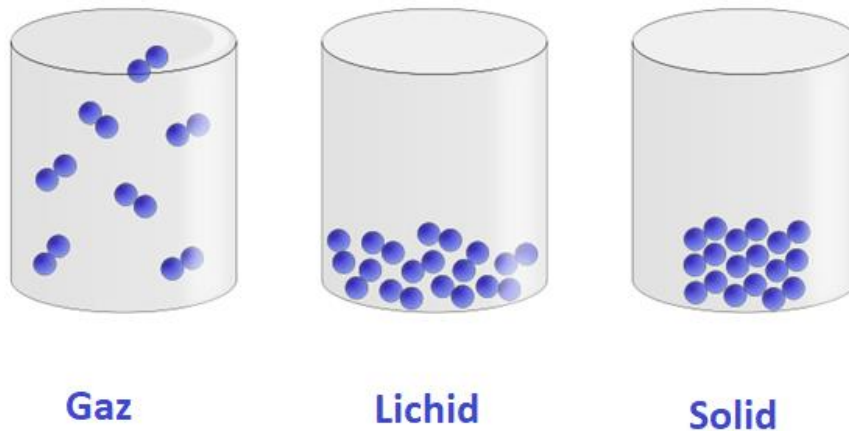
## VII. STĂRI DE AGREGARE

### Competențe

Cunoașterea principalelor diferențe dintre starea lichidă și solidă și cea gazoasă

Cunoașterea noțiunii de transformare de fază

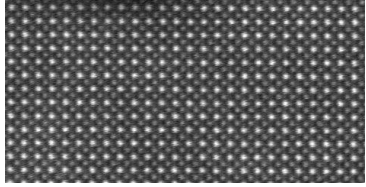
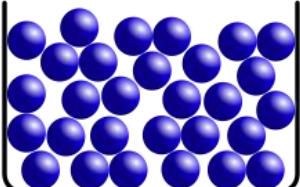
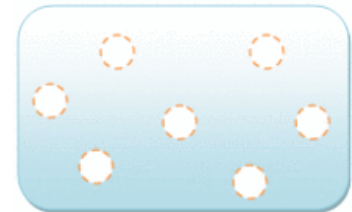
Cunoașterea noțiunilor de topire, sublimare, evaporare





## Stări de agregare

Gazele, lichidele și solidele sunt alcătuite din particule microscopice, dar comportamentul acestor particule diferă în cele trei faze.

		
Structura unui <b>solid</b> cristalin	Structura unui <b>lichid</b> monatomic clasic. Atomii au mulți vecini apropiați în contact, dar se găsesc într-o ordine anume.	Spațiile dintre moleculele de <b>gaz</b> sunt foarte mari. Legăturile dintre moleculele de gaz sunt foarte slabe (sau chiar inexistente). Moleculele se pot mișca liber și rapid.

Particulele într-un:

- Gaz: sunt separate, fără vreun aranjament anume.
- Lichid: sunt apropiate, fără vreun aranjament anume.
- Solid: sunt apropiate, aranjate într-un model bine definit.

Tabelul următor rezumă proprietățile gazelor, lichidelor și solidelor și identifică comportamentul microscopic responsabil pentru fiecare proprietate.

Gaz	Lichid	Solid
ia forma și volumul recipientului; particulele se pot deplasa liber;	ia forma părții de container pe care o ocupă particulele se pot deplasa/ aluneca unele peste altele	păstrează un volum și o formă fixe particulele nu se deplasează
compresibil mult spațiu liber între particule	nu este ușor de comprimat puțin spațiu liber între particule	nu este ușor de comprimat puțin spațiu liber între particule
curge ușor particulele se pot deplasa liber	curge ușor particulele se pot deplasa/ aluneca unele peste altele	nu curge ușor rigid - particulele nu se pot deplasa una lângă cealaltă

### VII.1. Diagrama de echilibru a transformărilor de stare

Dacă se fac modificările corespunzătoare de temperatură și presiune, orice substanță poate fi adusă într-una din cele trei stări de agregare: gazoasă (G), lichidă (L) sau solidă (S). Cea de a patra stare de agregare, plasma, nu este caracteristică pentru substanțe în condițiile uzuale.

Urmărind dependența presiunii de vapori pentru o substanță în funcție de temperatură și neglijând transformările care se pot produce în stare solidă, obținem **diagrama de echilibru a transformărilor de stare** a substanței. Alura generală a curbei este prezentată în figura 43.

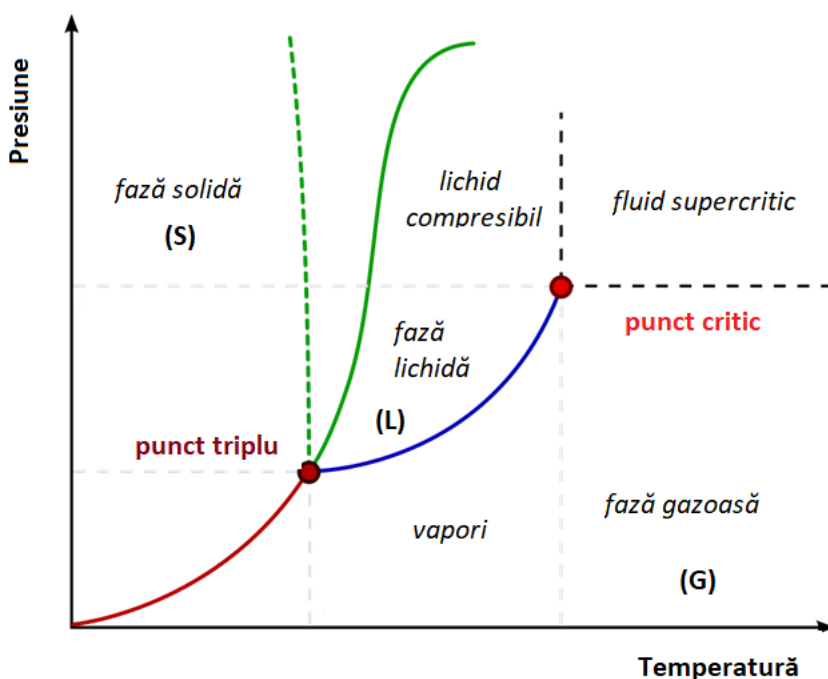


Figura 43. Diagrama de echilibru a transformărilor de stare [43]

Cele trei curbe împart planul în trei domenii. Fiecare domeniu va defini existența unei stări de agregare. Astfel:

- orice substanță se găsește în stare solidă (S) la o temperatură suficient de mică, dar la o presiune ridicată;
- la o temperatură ridicată și o presiune scăzută, substanța se găsește în stare de agregare gazoasă (G);
- starea lichidă (L) nu se poate realiza decât într-un interval redus de presiune și temperatură.

Curbele din diagramă definesc coexistența în echilibru a câte două stări de agregare deci, condițiile transformărilor de stare.

Curba **reprezentată cu roșu** definește sublimarea ( $S \rightarrow G$ ), respectiv desublimarea ( $G \rightarrow S$ )

Curba **reprezentată cu verde** definește topirea ( $S \rightarrow L$ ) și inversul său, solidificarea ( $L \rightarrow S$ )

Curba **reprezentată cu albastru** definește vaporizarea ( $L \rightarrow G$ ) și procesul invers care este condensarea ( $G \rightarrow L$ ).

Punctul în care cele trei curbe se reunesc (T) este o caracteristică a substanței și se numește **punct triplu**. Pentru presiunea și temperatura care corespund punctului triplu, cele trei stări de agregare ale substanței coexistă în echilibru. Dacă privim diagrama de echilibru a transformărilor de stare se poate observa că la o presiune mai scăzută decât cea corespunzătoare punctului triplu, substanța nu poate trece în stare lichidă oricât de mare ar fi temperatura.

Curba de vaporizare se termină într-un punct numit **punct critic** care este, de asemenea, o caracteristică a substanței. La temperaturi mai mari decât temperatura corespunzătoare punctului critic substanța nu poate fi adusă în stare lichidă oricât de mare ar fi presiunea. Se confirmă astfel că starea lichidă este o stare intermediară între starea solidă și starea gazoasă, având un domeniu de existență delimitat strict.

Alura diagramei de echilibru a transformărilor de stare corespunde majorității substanțelor. Există câteva excepții, (de exemplu  $H_2O$ , Ge, Bi etc.) pentru care curba de topire (T) are o pantă negativă (linia punctată din diagramă). Aceste substanțe au un comportament anormal, își reduc volumul în procesul de topire, având un aranjament ordonat „mai rarefiat” în stare solidă.

Deoarece compoziția substanțelor rămâne constantă în procesul transformărilor de stare, acest proces este considerat unul fizic. Deseori afirmația nu este justificată pentru că, odată modificată starea de agregare, natura legăturilor dintre particulele care constituie substanța se modifică.

## 2. Scurtă caracterizare a stării gazoase

Toate stările de agregare pot fi caracterizate printr-o ecuație de stare, adică printr-o relație între mărimile termodinamice care le definesc. Pentru stabilirea ecuației de stare este necesară elaborarea unui model matematic capabil să descrie acea stare de agregare.

Modelul care descrie starea gazoasă este cel al gazului ideal:

- particulele care constituie un gaz sunt punctiforme (fără volum) și ele se deplasează libere (nu există interacțiuni între ele, deci  $E_p = 0$ ) în întregul volum al sistemului în care se găsește sistemul studiat.
- particulele intră în ciocnire elastică atât între ele cât și cu pereții vasului (deci energia lor cinetică se conservă și valoarea sa depinde numai de valoarea temperaturii absolute).

Omogenitatea unui sistem gazos este o **omogenitate statistică**, adică probabilitatea de a ocupa un punct al sistemului este aceeași pentru toate punctele sale și ea depinde de gradul de ocupare cu particule al spațiului dat.

Legea definitorie pentru starea gazoasă este dată de **ecuația Mendeleev-Clapeyron**:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

$p$  = presiunea gazului (atm)

$V$  = volumul sistemului (L)

$T$  = temperatura absolută (K)

$R$  = constanta universală a gazelor

$\nu$  = numărul de moli ai substanței, care poate fi determinat cu ajutorul unei relații:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} = \frac{V_0}{V_{0M}}$$

$N$  = numărul de particule (atomi, ioni, molecule)

$N_A$  = numărul lui Avogadro ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  particule/mol)

$m$  = masa substanței (g)

$M$  = masa molară a particulei cu individualitate cinetică (g/mol)

$V_0$  = volumul ocupat de gaz (L)

$V_{0M}$  = volumul ocupat de un mol de gaz în condiții normale ( $p_0 = 1$  atm,  $T_0 = 273$  K) și care are valoarea  $V_{0M} = 22,4$  L

### 3. Scurtă caracterizare a stării lichide

Pentru descrierea stării lichide nu există un model. În funcție de temperatură, lichidele au proprietăți comparabile cu solidele sau cu gazele reale. Astfel, în vecinătatea temperaturii de topire, lichidele au o structură ordonată pe distanțe scurte și o forță de legătură între particule comparabilă cu cea a stării solide.

Lichidele se deosebesc de solide prin două proprietăți: *fluiditatea și izotropia*.

**Fluiditatea** reprezintă proprietatea lichidelor de a curge, adică existența unei mișcări de translație a unor fragmente ordonate ale sistemului, unele față de altele. Aceasta înseamnă că lichidele nu au formă proprie, dar au volum propriu, astfel că ecuația de stare pentru lichide este:

$$V = f(T)$$

Aceasta demonstrează că lichidele sunt practic **incompresibile**. În principiu, odată cu creșterea temperaturii, fluiditatea lichidului crește (vâscozitatea este măsura cantitativă a fluidității, fiind invers proporțională cu fluiditatea, vâscozitatea scade). Se constată o variație inversă a vâscozității în raport cu temperatura.

**Izotropia** este caracteristica unui sistem de a avea aceeași valoare pentru o proprietate în toate direcțiile. Contrar, **anizotropia** arată că sistemul are valori diferite pentru o proprietate dacă determinarea sa s-a făcut pentru direcții diferite. Absența unei ordini la mare distanță în lichide face ca sistemul să fie în ansamblu omogen din punct de vedere statistic, de maniera în care comportamentul său este izotrop.

În vecinătatea temperaturii critice, valorile proprietăților unui lichid sunt comparabile cu cele ale gazului care se formează din lichid.

Starea lichidă este intermediară între starea solidă și cea gazoasă. Nici această stare (lichidă) nu este caracteristică pentru substanțele minerale. Printre substanțele elementare, doar două sunt lichide: Br<sub>2</sub> și Hg. Printre substanțele compuse, în condiții normale, sunt în stare lichidă cele care au molecule ușoare și polare (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc).

#### 4. Starea solidă

Este starea de agregare caracteristică pentru substanțele minerale. Aproximativ 95% din substanțele minerale cunoscute sunt solide.

Ecuția de stare a stării solide este arată că solidele nu sunt doar incompresibile (ca și lichidele) dar au **formă proprie**: la o temperatură constantă, distanța între două puncte a unui corp solid este constantă.

##### 4.1. Solide amorfe

Există corpuri care, cu toate că satisfac ecuația de stare, nu sunt considerate solide pentru că **nu au o temperatură de topire fixă**. Se numesc solide amorfe. Solidele amorfe care satisfac ecuația de stare pentru solide reprezintă o stare metastabilă din punct de vedere termodinamic. În starea amorfă există un grad de ordine mai mare decât în starea lichidă, dar nu este o ordine la mare distanță.

##### 4.2. Solide cristaline (propriu-zise)

Solidul cristalin (propriu-zis) este solidul care are o distribuție ordonată a particulelor constituente, ale cărui proprietăți pot fi descrise cu ajutorul unui model – **modelul cristalului ideal**.

Starea solidă corespunde unei omogenități fizice reale și nu statistice ca în cazul stării gazoase. Cu alte cuvinte, pentru starea solidă, pentru oricare punct al sistemului, probabilitatea de ocupare poate avea doar valorile:

$P = 1$  – punct ocupat cu o particulă

și

$P = 0$  - punct „gol” (neocupat)

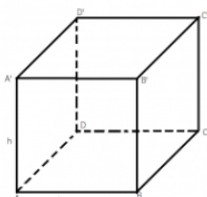
Distribuția ordonată a particulelor în spațiul tridimensional constituie **rețeaua cristalină** a substanței.

Cea mai mică porțiune a rețelei cristaline, care, prin translație pe cele trei direcții ale spațiului formează rețeaua se numește **unitatea rețelei**.

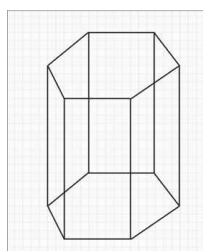
Unitatea unei rețele cristaline poate fi doar un poliedru convex, regulat, având fețele paralele două câte două și colțurile ocupate de particule de același fel.

În funcție de relațiile geometrice impuse există 7 sisteme cristalografice: cubic, pătrat, rombic, hexagonal, trigonal, monoclinic și triclinic. Toate aceste sisteme pot fi obținute prin deformarea a două poliedre fundamentale:

- cubul pentru care relațiile geometrice sunt:  
 $a = b = c$  și  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- prisma hexagonală pentru care relațiile geometrice sunt:  
 $a = b \neq c$  și  $\alpha = \beta = 90^\circ$  și  $\gamma = 120^\circ$



Cub



Prisma hexagonală

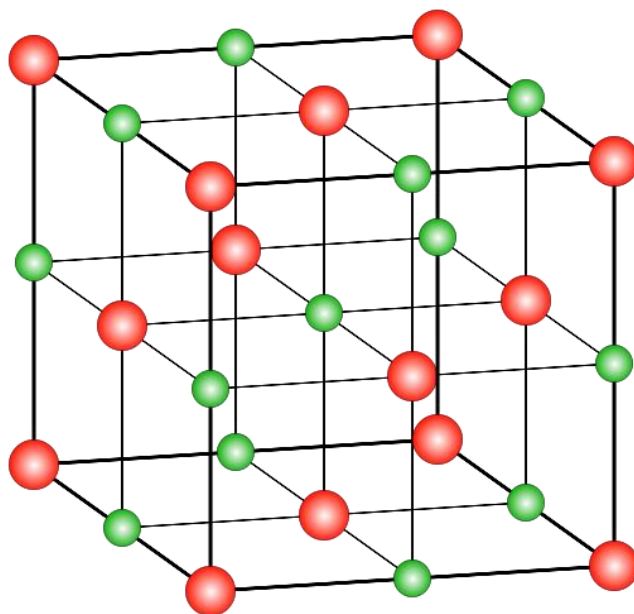
## VIII. SOLIDUL CRISTALIN

### Scop

Descrierea legăturii metalice

Cunoașterea noțiunilor de conductor, semiconductor

Cunoașterea tipurilor de rețele cristaline



## VIII.1. Legătura metalică

### Proprietăți generale ale metalelor

Metalele au mai multe calități unice, cum ar fi capacitatea de a conduce electricitatea și căldura, energie de ionizare scăzută și electronegativitate scăzută (astfel că vor ceda ușor electroni pentru a forma cationi). Proprietățile lor fizice includ luciul metalic, maleabilitatea și ductilitatea.

Cele mai multe metale au structuri cristaline foarte compacte care implică fie rețele cubice centrate, rețele cu fețe centrate, sau rețele hexagonale. Astfel, fiecare atom dintr-un metal este de obicei înconjurat de 8 sau 12 atomi vecini echivalenți. Un indiciu important privind natura legăturii chimice în metale este oferit de capacitatea lor de a conduce electricitatea. Electronii pot traversa un fir metalic fără a provoca vreo modificare evidentă a proprietăților fizice și chimice ale metalului. Astfel, teoriile moderne ale legăturii metalice presupun că electronii de valență sunt complet delocalizați; adică ocupă orbitali moleculari aparținând cristalului metalic în ansamblu. Acești electroni delocalizați sunt adesea denumiți "gaz de electroni". Ionii metalici pozitivi obținuți prin pierderea electronilor de valență se găsesc în acest gaz de electroni. Fiecare ion este ținut în loc de atracția exercitată de gazul de electroni încărcăți negativ și de forțele de repulsie care se stabilesc între ionii pozitivi.

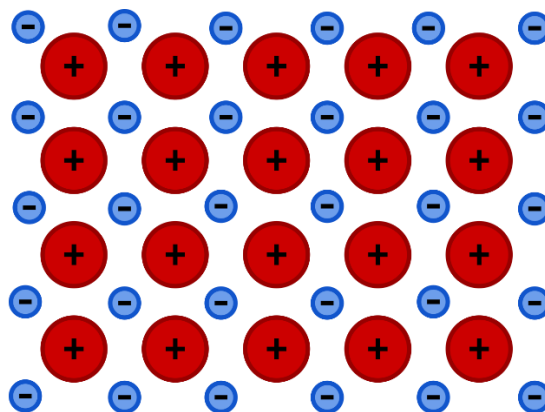


Figura 44. Legătura metalică [44]

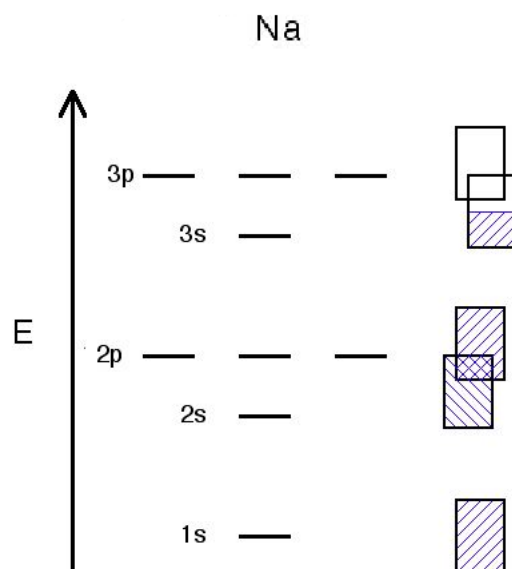
Prin interacțiunea a doi orbitali atomici, de exemplu orbitalii 3s a doi atomi de sodiu, se obțin doi orbitali moleculari, un orbital de legătură și un orbital de antilegătură (similar formării legăturii covalente prin metoda orbitalilor moleculari). Dacă interacționează  $N$  orbitali atomici, se formează  $N$  orbitali moleculari.

De exemplu, într-un singur cristal metalic care conține un mol de atomi de sodiu, prin suprapunerea a  $6,022 \times 10^{23}$  orbitali atomici 3s se vor obține  $6,022 \times 10^{23}$  orbitali moleculari. Energia care separă orbitalii moleculari de legătură și antilegătură scade odată cu scăderea suprapunerii dintre orbitalii atomici.



Interacțiunile dintre atomii de sodiu care se găsesc într-un mol au ca rezultat o serie de orbitali moleculari situați la distanță destul de mică ( $\sigma_{3s}$  și  $\sigma^*_{3s}$ ). Aceștia formează o bandă aproape continuă de orbitali care aparține cristalului ca întreg. Un mol de atomi de Na contribuie cu  $6,022 \times 10^{23}$  electroni de valență, deci cei  $6,022 \times 10^{23}$  orbitali moleculari sunt pe jumătate ocupați.

Abilitatea sodiului metalic de a conduce electricitatea se datorează capacității oricărui dintre electronii cu cea mai mare energie din orbitalul 3s de a se deplasa într-un orbital vacant cu energie ușor mai mare în aceeași bandă atunci când este aplicat un câmp electric. Fluxul net de electroni rezultat este în direcția câmpului electric aplicat.



Structura benzilor sodiului

Banda neocupată de cea mai joasă energie se numește **banda de conducție**, iar banda ocupată cu electroni care are cea mai înaltă energie se numește **banda de valență**.

## VIII.2. Structuri ionice

Majoritatea ionilor monatomici se comportă ca particule de formă sferică încărcate pozitiv sau negativ, iar atracția exercitată pentru ionii de sarcină opusă este aceeași în toate direcțiile. În consecință, compușii ionici au structuri stabile (1) atunci când ionii sunt înconjurați de cât mai mulți ioni cu sarcina opusă și (2) când cationii și anionii sunt în contact unul cu celălalt. Structurile sunt determinate de doi factori principali: dimensiunile relative ale ionilor și raportul dintre numărul de ioni pozitivi și negativi din compus.

În structurile ionice simple, anionii (care sunt ca dimensiune mai mari decât cationii) sunt dispuși într-un aranjament de tip matrice. Cationii ocupă de obicei unul dintre cele două tipuri de lacune rămase între anioni. Cea mai mică lacună se găsește între trei anioni dintr-un plan și un anion aflat într-un plan adiacent. Cei patru anioni care înconjoară această lacună sunt dispuși în colțurile unui tetraedru, astfel încât lacuna este numită **lacună tetraedrică**. Tipul mai mare de lacună se găsește în centrul a șase anioni (trei într-un singur strat și trei într-un strat adiacent) situați în colțurile unui octaedru; aceasta se numește **lacună octaedrică**.

Sistem de cristalizare cubic: unitatea de bază are forma unui cub. Se cunosc trei tipuri de cristale cubice: cubic simplu, cubic centrat intern, cubic cu fețe centrate.

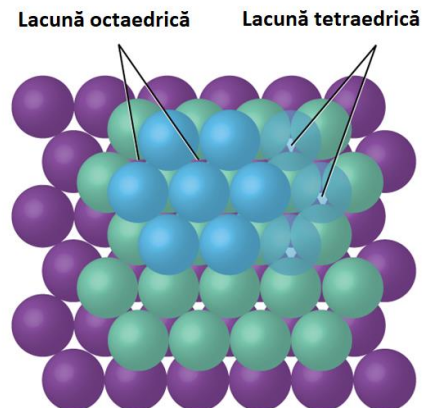
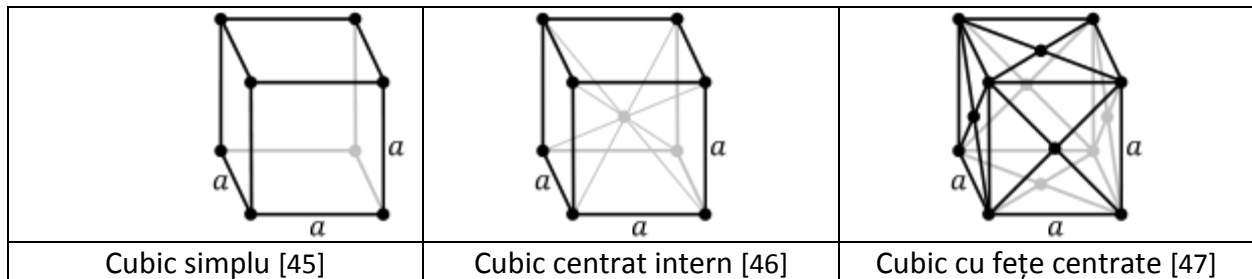


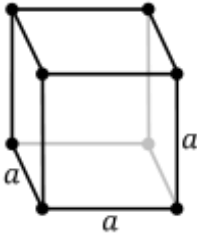
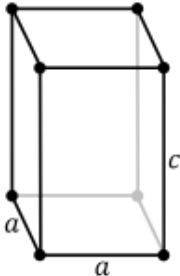
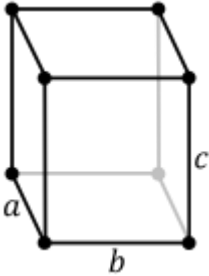
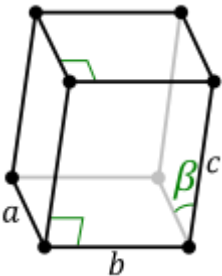
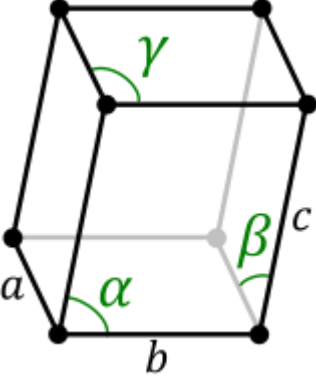
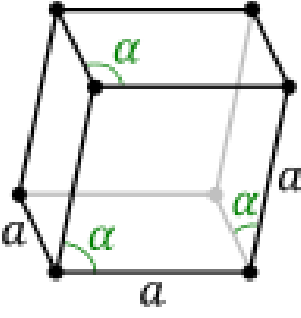
Figura 45. Lacune tetraedrice și lacune octaedrice [48]

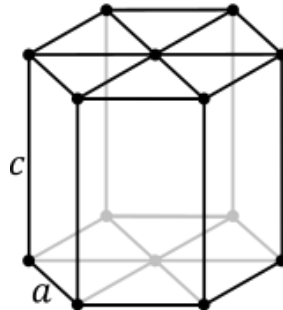
Sistemul cubic simplu: așezarea atomilor corespunde colțurilor cubului. Fiecare atom este apoi împărțit în mod egal între opt cuburi adiacente și, prin urmare, celula unitară conține în total un singur atom ( $1/8 \times 8$ ).

Sistemul cubic cu fețe centrate: așezarea atomilor corespunde colțurilor cubului și centrului cubului. Astfel, celula unitară va conține doi atomi ( $1/8 \times 8 + 1$ ).

Sistemul cubic cu fețe centrate: așezarea atomilor corespunde colțurilor cubului și fețelor cubului. Astfel, celula unitară va conține patru atomi ( $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6$ ).

Sistemele de cristalizare cunoscute sunt: cubic, tetragonal, rombic, monoclinic, triclinic, romboedric, hexagonal.

	
Sistem de cristalizare cubic	Sistem de cristalizare tetragonal [49]
	
Sistem de cristalizare rombic [50]	Sistem de cristalizare monoclinic [51]
	
Sistem de cristalizare triclinic [52]	Sistem de cristalizare romboedric [53]



Sistem de cristalizare hexagonal [54]

## Caracteristici geometrice

Sistem	Laturi	Unghiuri
Cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta\neq\gamma$
Rombic	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta\neq\gamma$
Monoclinic	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90, \beta\neq 90$
Triclinic	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
Romboedric	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90, \gamma=120$

Prin noțiunea de stare solidă a substanțelor de natură cristalină se înțelege **starea caracterizată printr-o anumite regularitate în distribuția atomilor** sau moleculelor care alcătuiesc substanța.

Astfel, cristalul poate fi considerat elementul structural de bază al materiei în stare solidă.

Fiecare substanță solidă formează cristale cu o formă determinată, caracteristică substanței respective. Clasificarea cristalelor se face pe baza simetriei lor. Această simetrie depinde de anumite elemente de simetrie: centrul, planele și axele de simetrie.

Fiecare substanță cristalină are o rețea spațială proprie, caracterizată prin poziția particulelor și prin distanțele dintre ele.

Cea mai mică porțiune dintr-o rețea spațială care are toate caracteristicile structurii rețelei se numește celulă elementară.

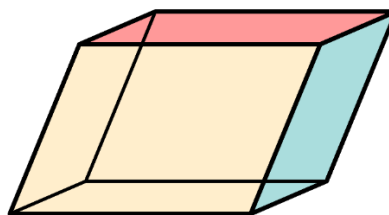


Figura 46. Celulă elementară [55]

În cazul unor rețele heteroatomice, ordonarea ionilor în rețea se face ținând cont de doi factori:

- Principiul electroneutralității (numărul sarcinilor pozitive trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor negative)
- Raportul razelor  $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$

### Rețeaua de tip AB (heteroatomic)

**a. Rețeaua de tip CsCl** ( $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} \approx 1$ ) este o rețea de tip cubic simplu.

Anionii se găsesc în colțurile cubului:

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion (Cl}^- \text{)}$$

Ionul de semn contrar va ocupa centrul cubului:

$$1 \cdot 1 = 1 \text{ ion (Cs}^+ \text{)}$$

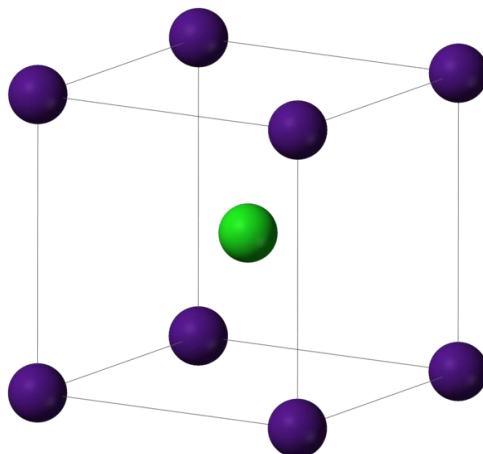


Figura 47. Celula elementară a clorurii de cesiu [56]

**b. Rețeaua de tip NaCl** ( $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < 0.7$ ) este o rețea cubică cu fețe centrate. Drept reper se poate alege atât anionul, cât și cationul substanței respective. Ionii se găsesc în colțurile și pe fețele cubului:

Exemplu: cationii se vor găsi în:

$$\text{Colțuri: } 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Fețe: } 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

În total, vor fi 4 cationi  $\text{Na}^+$ . Anionii vor fi distribuiți în:

$$\text{Muchii: } 12 \cdot \frac{1}{4} = 3$$

$$\text{Centru: } 1 \cdot 1 = 1$$

În total, vor fi 4 anioni  $\text{Cl}^-$ . Formula brută va fi  $(\text{NaCl})_4$

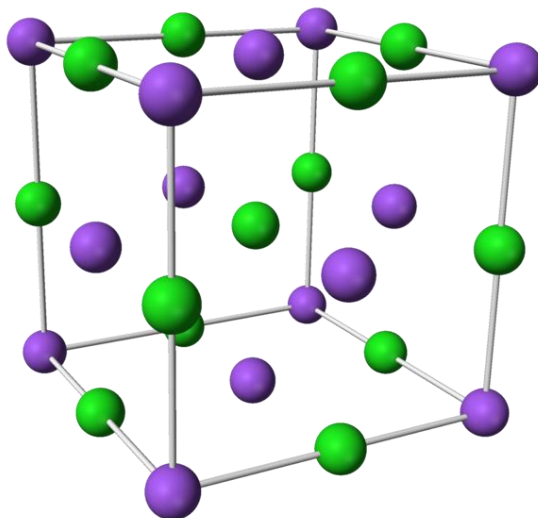


Figura 48. Celula elementară a clorurii de sodiu [57]

**c. Rețeaua de tip ZnS ( $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < 0.414$ )** este o rețea cubică cu fețe centrate. Drept reper se poate alege atât anionul, cât și cationul substanței respective. Ionii se găsesc în colțurile și pe fețele cubului:

Cei 4 anioni  $\text{S}^{2-}$  se vor găsi în:

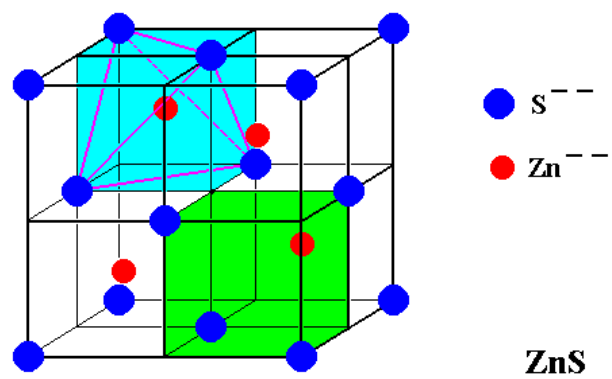
$$\text{Colțuri: } 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Fețe: } 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

În lacunele tetraedrice ale celulei elementare se vor găsi cationii:

$$4 \cdot 1 = 4 \text{ cationi } \text{Zn}^{2+}$$

Formula brută va fi  $(\text{ZnS})_4$ .



**Figura 49.** Celula elementară a sulfurii de zinc [58]

## **BIBLIOGRAFIE**

1. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr\\_Atom\\_Structure.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr_Atom_Structure.jpg) (CNX OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
2. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic\\_number\\_depiction.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_number_depiction.jpg) (en:User:MaterialsScientist, CC0, via Wikimedia Commons)
3. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isotopes\\_and\\_half-life.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isotopes_and_half-life.svg) (BenRG, Public domain, via Wikimedia Commons)
4. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Table\\_isotopes\\_en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Table_isotopes_en.svg)
5. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alpha-decay.png> (PerOX, CC0, via Wikimedia Commons)
6. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-decay.png> (PerOX, CC0, via Wikimedia Commons)
7. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Evolution\\_of\\_atomic\\_models\\_infographic.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Evolution_of_atomic_models_infographic.svg) (Ville Takanen, CC BY 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
8. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr\\_atom\\_model\\_Polish.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr_atom_model_Polish.svg) (PNG version based on English image: Kimbar (talk · contribs)SVG version: Holek (talk · contribs), CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
9. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_transitions.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_transitions.svg) (OrangeDog; <https://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>>, via Wikimedia Commons)
10. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_spectrum.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_spectrum.svg) (OrangeDog, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
11. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BS-states-1.jpg> (Phidus, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
12. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbital\\_s1.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbital_s1.png) (RjHall, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
13. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S\\_orbitals.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S_orbitals.png) (CK-12 Foundation, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
14. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Px\\_py\\_pz\\_orbitals.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Px_py_pz_orbitals.png) (CK-12 Foundation, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
15. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:P\\_orbital\\_electron\\_density.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:P_orbital_electron_density.png) (CK-12 Foundation, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
16. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:D\\_orbitals.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:D_orbitals.png) (CK-12 Foundation, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
17. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F-orbitals.png> (CK-12 Foundation, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
18. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single\\_electron\\_orbitals.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single_electron_orbitals.jpg) (haade, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
19. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_diagonal\\_rule.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_diagonal_rule.svg) (CK-12 Foundation (raster), Adrignola (vector), CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
20. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic\\_%26\\_ionic\\_radii.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_%26_ionic_radii.svg) (Popnose, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)



21. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IonicBondingRH11.png> (Rhannosh, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
22. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent\\_bond\\_hydrogen.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_hydrogen.svg) (Jacek FH, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
23. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent\\_bond\\_fluorine.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_fluorine.svg) (Jacek FH, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
24. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia\\_Lewis\\_structure.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia_Lewis_structure.jpg) (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
25. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent-bond-examples.svg> (MikeRun, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
26. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3\\_hybridization\\_of\\_H2O.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3_hybridization_of_H2O.jpg) (Attribution: Holmescallas, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
27. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Sigma-bonds-2D\\_DE.svg/1000px-Sigma-bonds-2D\\_DE.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Sigma-bonds-2D_DE.svg/1000px-Sigma-bonds-2D_DE.svg.png)
28. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sigma-pi\\_bonding.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sigma-pi_bonding.png) (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
29. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interference\\_of\\_two\\_waves.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interference_of_two_waves.svg) (original version: Haade;vectorization: Wjh31, Quibik, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
30. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MO\\_diagram\\_dihydrogen.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MO_diagram_dihydrogen.png) (V8rik at English Wikipedia, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
31. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2modiagramCR.jpg> (TCReuter, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
32. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:He2\\_antibonding\\_orbital.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:He2_antibonding_orbital.png) (Helvet, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
33. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MO\\_diagram\\_pi\\_orbitals.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MO_diagram_pi_orbitals.png) (V8rik at en.wikipedia, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
34. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diatomic\\_MO2.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diatomic_MO2.jpg) (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
35. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Valence\\_orbitals\\_of\\_oxygen\\_atom\\_and\\_dioxygen\\_molecule\\_\(diagram\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Valence_orbitals_of_oxygen_atom_and_dioxygen_molecule_(diagram).svg) (Original by Hati, vectorized by Snubcube, CC0, via Wikimedia Commons)
36. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coordinate\\_Covalent\\_Bonding.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coordinate_Covalent_Bonding.svg) (EliseEtc / vectorised from File:Coordinate Covalent Bonding.gif, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
37. [www.SnappyGoat.com](http://www.SnappyGoat.com)
38. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/HF\\_Hydrogen-bonding\\_illust\\_jp.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/HF_Hydrogen-bonding_illust_jp.svg)
39. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen-bonding-of-water\\_illust\\_jp.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen-bonding-of-water_illust_jp.svg)
40. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dipole\\_interactions.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dipole_interactions.png) (Danielchemik, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
41. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chemical\\_reactions.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chemical_reactions.svg) (Daniele Pugliesi, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)

42. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX\\_Chem\\_04\\_04\\_limiting.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_04_04_limiting.jpg) (OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
43. [File:Phase-diag.png - Wikimedia Commons](#)
44. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Metallic\\_Bonding\\_Example.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Metallic_Bonding_Example.svg)
45. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic.svg>, Original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
46. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-body-centered.svg>, Original: Daniel Mayer, DrBobVector: Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
47. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-face-centered.svg>, Original PNGs by Daniel Mayer and DrBob, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
48. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX\\_Chem\\_10\\_06\\_TetOctHole.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_10_06_TetOctHole.png) (OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
49. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetragonal.svg> (Original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
50. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic.svg> (Original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
51. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monoclinic.svg> (Original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
52. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Triclinic.svg> (Original PNGs by DrBob, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
53. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rhombohedral.svg> (Created by Daniel Mayer, traced by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
54. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexagonal\\_lattice.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexagonal_lattice.svg) (Original PNGs by Daniel Mayer, traced in Inkscape by User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
55. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallelepiped\\_2013-11-29.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallelepiped_2013-11-29.svg) (Startswithj, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
56. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Caesium-chloride-unit-cell-3D-balls.png>  
Benjah-bmm27, Public domain, via Wikimedia Commons
57. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-unit-cell-3D-balls.png>  
Benjah-bmm27, Public domain, via Wikimedia Commons
58. [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_sulfide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfide)
59. Raluca Pop, *Chimie anorganică. Note de curs*, Editura V. Babeș, Timișoara, **2019**.