

**Şerban-Ion Blejoiu**

**Nicoleta Cioateră Cristian Tigae Mădălina Drăgoi**



**Şerban-Ion Blejoiu**

**Nicoleta Cioateră Cristian Tigae Mădălina Drăgoi**

# **CHIMIE**



**Editura UNIVERSITARIA  
Craiova, 2022**

## **Referenți științifici**

Prof. univ. dr. ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU

Universitatea Politehnica din București  
Departamentul de Chimie Anorganică,  
Chimie Fizică și Electrochimie

Prof. univ. dr. Mihaela MUREŞEANU

Universitatea din Craiova  
Departamentul de Chimie

Copyright © 2022 Editura Universitară

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitară

---

### **Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**Chimie /** Șerban-Ion Blejoiu, Nicoleta Cioateră, Cristian Tigae, Mădălina Drăgoi. - Craiova : Universitară, 2022  
Contine bibliografie  
ISBN 978-606-14-1807-7

- I. Blejoiu, Șerban-Ion
- II. Cioateră, Nicoleta
- III. Tigae, Cristian
- IV. Drăgoi, Mădălina

54

© 2022 by Editura Universitară

Această carte este protejată prin copyright. Reproducerea integrală sau parțială, multiplicarea prin orice mijloace și sub orice formă, cum ar fi xeroxarea, scanarea, transpunerea în format electronic sau audio, punerea la dispoziția publică, inclusiv prin internet sau prin rețelele de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme cu posibilitatea recuperării informațiilor, cu scop comercial sau gratuit, precum și alte fapte similare săvârșite fără permisiunea scrisă a deținătorului copyrightului reprezentă o încălcare a legislației cu privire la protecția proprietății intelectuale și se pedepsesc penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

## PREFĂȚĂ

Prezenta lucrare este o ediție actualizată a cărții cu titlul **CHIMIE TEHNICĂ** și se adresează studentilor Facultății de Inginerie Electrică, specializările: **Electromecanică, Informatică aplicată în inginerie electrică, Inginerie electrică și calculatoare, Ingineria sistemelor energetice, Echipamente și instalații de aviație (învățământ cu frecvență)**, dar și studenților de la **forma de învățământ cu frecvență redusă**. Poate fi însă utilizată și de alți studenți care studiază chimia.

Cartea cuprinde 16 capitole și abordează noțiuni de structura atomului (capitolul 1), tipurile de legături chimice (capitolul 2), noțiuni de termodinamică (capitolul 3) și cinetică chimică (capitolul 4), de electrochimie (capitolul 6) și coroziune (capitolul 7). Lucrarea cuprinde de asemenea informații despre sistemele disperse (capitolul 5), materialele magnetice (capitolul 9), metale (capitolul 8), semiconductori (capitolul 10), compuși macromoleculari (capitolul 11), substanțe luminofere (capitolul 12) și cristale lichide (capitolul 13). Capitolul 14 face referire la combustibili și lubrifianti pentru autovehicule iar capitolele 15 și 16 abordează energetică și materialele tehnice. Noul material a fost îmbunătățit prin introducerea în capitolul 6 a unor noi sisteme electrochimice de generare a energiei electrice (acumulatoare pe bază de litiu și pile de combustie), dar și prin abordarea unor materiale moderne, obținute prin utilizarea unor tehnologii de ultimă generație (capitolul 16).

Lucrarea este perfectibilă, astfel că vom aprecia ca binevenită orice observație sau sugestie care ar permite îmbunătățirea ei.

Craiova, 15.01.2022

Autorii



# 1. NOȚIUNI DE STRUCTURA ATOMULUI

*Atomul* este cea mai mică particulă a materiei care încă mai păstrează proprietățile chimice ale unui element chimic sau cea mai mică particulă dintr-o substanță care prin procedee chimice obișnuite nu poate fi divizată în alte particule mai simple.

Atomului i-au fos consacrate numeroase studii teoretice și experimentale efectuate de o serie de cercetători din domeniul fizicii și chimiei, studii ce au început încă din antichitate.

## 1.1 MODELUL PLANETAR (al lui Rutherford)

Rutherford admite că sarcinile pozitive (protonii) se găsesc concentrate în nucleul atomului, iar în jurul lui se rotesc electronii pe diverse orbite circulare. Numărul de protoni din nucleu este egal cu numărul de ordine Z ( $Z=e=p$ ). Atomul are o structură lacunară; volumul total al particulelor care formează atomul reprezintă numai  $10^{-12} \div 10^{-15}$  din volumul atomului.

Aproape întreaga masă a atomului este concentrată în nucleu. Modelul planetar nu poate să interpreteze o serie de fenomene legate mai ales de spectrele de emisie ale atomilor. În modelul planetar se admite că forța de atracție între nucleu și fiecare electron este echilibrată de forța centrifugă care ia naștere prin rotirea electronului. Pe măsură ce electronul pierde din energie, el trebuie să se apropie de nucleu, iar după consumarea întregii energii emisia luminii trebuie să înceteze. În practică se observă că lungimea de undă a luminii emise nu variază (sistemul planetar nu poate interpreta acest fenomen).

## 1.2 MODELUL BOHR

Bohr a adoptat atomul lui Rutherford și a reușit să-l pună în concordanță cu fenomenele spectrale, emițând două postulate.

**Postulatul I:** *Din infinitatea de orbite posibile, electronul se rotește numai pe un număr limitat de orbite, pentru care produsul cantității de mișcare, „ $mvr$ ”, pentru o rotație întreagă este un multiplu al constantei lui Planck:*

$$2\pi mr = nh \quad (1-1)$$

unde:  $m$  = masa electronului;

$v$  = viteza liniară a electronului;

$r$  = distanța dintre electron și nucleu (raza);

$h$  = constanta lui Planck;

$n$  = un număr întreg (1, 2, 3...) = numărul cuantic.

Orbitele care satisfac condiția (1-1) se numesc *orbite permise* sau staționare. Electronul, în mișcarea sa pe aceste orbite, nu emite și nu absoarbe energie (contrar legilor fizicii clasice).

**Postulatul II:** *Electronul poate emite sau absorbi energie când face salturi de pe una din orbitele permise pe o altă orbită permisă.*

Se absoarbe energie când electronul face un salt pe o orbită superioară și se emite energie când electronul trece de pe o orbită superioară pe o alta inferioară.

Emisia și absorbția de energie se fac sub formă de oscilații electromagnetice monocromatice, de o anumită frecvență,  $v$ , care corespunde la o anumită lungime de undă,  $\lambda$ .

În salturile electronului, variația de energie,  $\Delta E$ , este proporțională cu frecvența  $v$  a radiației și cu constanta lui Planck:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv \quad (1-2)$$

Rezultă, de aici, că energia se emite sau se absoarbe nu continuu, ci în salturi, sub formă de cuante de lumină,  $hv$  (**teoria cuantelor a lui Planck**). În fine, Bohr a afirmat că electronul poate sta la nesfârșit în starea cu energia cea mai joasă.

*Electronii nu vor cădea pe nucleu!*

### 1.3 TEORIA LUI SOMMERFELD

Dacă un electron se rotește în jurul nucleului pe o orbită circulară, corespunzând unui anumit nivel energetic - conform modelului lui Bohr - saltul electronului de pe o anumită orbită pe alta ar trebui să se traducă printr-o singură linie în spectru.

Experimental însă, liniile simple s-au dovedit a fi multipleți (dubleți, tripleți etc.).

*Modelul lui Bohr nu a putut interpreta multipleții.*

Sommerfeld a admis că un nivel principal trebuie să fie alcătuit din mai multe subnivele. El a considerat elipsa pentru a defini orbita electronilor, cercul fiind un caz particular. În timp ce pentru a defini orbita circulară este suficientă o singură mărime - raza -, pentru elipsă sunt necesare două mărimi: semiaxa mare "a" și semiaxa mică "b", nucleul fiind situat într-un focar.

Bohr a afirmat: *razele permise pot lua numai anumite valori cuantificate astfel:*

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots \quad (1-3)$$

Asemănător, în modelul lui Sommerfeld raportul dintre  $a$  și  $b$  poate lua numai anumite valori cuantificate, conform relației:

$$a/b = n/l + 1 \quad (1-4)$$

unde:

$n = \text{numărul cuantic principal}$ , determinat de semiaxa mare, "a", a elipsei;

$l$  = numărul cuantic secundar sau azimutal.

Pentru un anumit "n", " $l$ " poate lua toate valorile întregi de la 0 la  $n-1$ .

Dacă  $n=4$ ,  $l$  este 0,1,2,3. Totodată, notiunea de orbită electronică s-a înlocuit cu aceea de *nivel energetic*.

Se poate observa că, deoarece  $l$  poate lua valori între 0 și  $n-1$ , deci în total  $n$  valori, rezultă că există  $n$  subnivele într-un nivel cu numărul cuantic principal  $n$ .

**Tabelul 1-1.** Notațiile atribuite nivelelor și subnivelelor

$n$	1	2	3	4	5	6	7
notăție	K	L	M	N	O	P	Q
$n$	1	2	3	4	...	...	...
$l$	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3			
$l$	0	1	2	3	4		
notăție	s	p	d	f	g		

Pentru  $n = 1$ ,  $l = 0$ , deci un singur subnivel, care se notează 1s.

Pentru  $n = 2$ ,  $l = 0$  și  $l = 1$  și se notează 2s (pentru  $l = 0$ ) și 2p (pentru  $l = 1$ ).

Pentru  $n = 3$  avem  $l = 0, 1, 2$  (s, p, d) și se notează 3s, 3p, 3d.

Pentru  $n = 4$  avem  $l = 0, 1, 2, 3$  (s, p, d, f) și se notează 4s, 4p, 4d, 4f.

Energiile subnivelelor aparținând aceluiași nivel principal,  $n$ , au valori foarte apropiate.

Electronul care se rotește pe o traекторie eliptică se deosebește de un model oarecare prin sarcina sa electrică și de aceea orbita sa eliptică nu poate fi definită numai prin două numere cuantice. Mecanica cuantică a demonstrat că mai sunt necesare încă două numere cuantice: magnetic, " $m$ " și de spin, " $s$ ". În jurul nucleului electronul produce un câmp magnetic.

Orbita eliptică a electronului poate avea înclinație diferită față de un câmp magnetic exterior, chiar dacă  $n$  și  $l$  sunt aceleiasi.

Înclinarea orbitei este redată prin  $m$ .

Pentru fiecare valoare a lui  $l$ ,  $m$  poate lua toate valorile întregi, inclusiv 0, cuprinse între  $-l$  și  $+l$ . Deci, pentru o valoare unică a lui  $l$ , sunt posibile  $(2l+1)$  valori pentru " $m$ ".

Rotația electronului în jurul propriei axe dă și ea naștere la un câmp magnetic.

Fiecare electron existent în atom poate fi considerat ca un mic magnet. Dacă sensurile câmpurilor magnetice pentru doi electroni sunt diferite, câmpurile se compensează, formând un dublet electronic cu stabilitate mai mare ( $\downarrow\uparrow$ ). Se spune că cei doi electroni sunt cuplați sau compensați și cu spinii antiparaleli. La gazele rare toate perechile de electroni sunt cuplate.

Numarul cuantic de spin poate lua valorile  $-1/2$  și  $+1/2$ .

**Principiul excluderii (W. Pauli):** Într-un atom nu pot exista doi electroni pentru care toate cele patru numere cuantice să fie egale.

## 1.4 NUMĂRUL MAXIM DE ELECTRONI DE PE UN NIVEL ENERGETIC

$n = 1, 2, 3\dots$  și calculăm celelalte numere cuantice.

Pentru fiecare  $n$ ,  $l$  are valori întregi de la 0 la  $n-1$ .

Pentru fiecare  $l$ ,  $m$  are  $(2l+1)$  valori.

Pentru fiecare  $l$  pot exista  $2(2l+1)$  electroni (ținând seama de spin).

Pentru nivelul K:  $n = 1$ ,  $l$  este  $n-1 = 0$ , deci sunt  $2(2x0+1) = 2$  electroni. Pe primul nivel ( $n=1$ ), numărul maxim de electroni este 2.

Pentru nivelul L:  $n = 2$ ,  $l = 0, \dots, n-1$ ,  $l = 0,1$ , deci vor exista subnivelurile 2s și 2p. Pe subnivelul 2s avem  $2(2x0+1) = 2$  electroni, pe 2p avem  $2(2x1+1) = 6$  electroni. Deci pe  $n = 2$  sunt 8 electroni.

Pentru nivelul M:  $n = 3$ ,  $l = 0, \dots, n-1 = 0,1,2$ , adică 3s, 3p, 3d .

Pentru 3s ( $l = 0$ ) avem  $2(2x0+1) = 2$  electroni.

Pentru 3p ( $l = 1$ ) avem  $2(2x1+1) = 6$  electroni.

Pentru 3d ( $l = 2$ ) avem  $2(2x2+1) = 10$  electroni.

Numărul maxim de electroni pe nivelul al treilea ( $n=3$ ) va fi de  $2+6+10=18$  electroni.

Pe nivelul  $n = 4$  vor fi 32 electroni, pe nivelul  $n = 5$  vor fi 50 electroni.

Se constată o creștere a numărului maxim de electroni de la un nivel la altul după legea:

$$n = 1 \dots \quad 2 \times 1^2 = 2 \text{ electroni}$$

$$n = 2 \dots \quad 2 \times 2^2 = 8 \text{ electroni}$$

$$n = 3 \dots \quad 2 \times 3^2 = 18 \text{ electroni}$$

$$n = 4 \dots \quad 2 \times 4^2 = 32 \text{ electroni}$$

$$n = 5 \dots \quad 2 \times 5^2 = 50 \text{ electroni}$$

---

Dacă se notează cu  $N$  numărul maxim de electroni pe un anumit nivel, acesta se poate calcula cu relația:

$$N = 2 n^2 \tag{1-5}$$

*Constatare:* Toate subnivelele s ( $l=0$ ) conțin maxim 2 electroni, subnivelele p ( $l=1$ ) conțin 6 electroni, subnivelele d ( $l=2$ ) conțin 10 electroni, subnivelele f ( $l=3$ ) conțin 14 electroni etc.

## 1.5 ALTE CONCEPȚII ASUPRA STRUCTURII ATOMULUI

În 1924, Louis de Broglie elaborează mecanica ondulatorie. Din teoria cuantelor, a lui Planck, rezultă că orice undă electromagnetică posedă nu numai proprietăți ondulatorii, ci și corpusculare. În noua teorie s-a demonstrat și aspectul invers, și anume că fiecare particulă, mișcându-se

cu o viteză apreciabilă, poate manifesta nu numai proprietăți corpusculare, dar și ondulatorii.

Conform mecanicii ondulatorii, în cazul mișcării unui electron nu se poate vorbi despre un model atomic cu orbite precise, ci că, la un moment dat, există cea mai mare probabilitate ca electronul să se afle la o anumită distanță de nucleu.

Această probabilitate se calculează cu ajutorul ecuației lui Schrödinger. Pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal "n" există  $n^2$  soluții de rezolvare a ecuației. Fiecare soluție se numește funcție de undă și pătratul său exprimă probabilitatea ca un electron să se găsească într-un anumit spațiu.

Nu se poate trasa drumul exact pe care îl parcurge un electron; de aceea, noțiunea de orbită este lipsită de sens. Pentru a descrie probabilitatea ca un electron să se afle într-un anumit spațiu, s-a introdus noțiunea de **orbital**.

*Un orbital reprezintă spațiul din jurul nucleului în care este cel mai probabil să se găsească un electron.*

Într-un orbital pot să se găsească simultan maximum 2 electroni. Pentru o valoare dată a numărului cuantic principal "n", cei  $n^2$  orbitali ai atomului hidrogenoid au aceeași energie.

Acest lucru nu mai este valabil la atomii care au mai mulți electroni. În acești atomi, pentru un număr cuantic principal dat, orbitalii nu mai posedă toți aceeași energie. De exemplu, orbitalii "2p" au energii puțin mai mari decât orbitalul 2s. Orbitalii 3d au însă aproximativ aceeași energie ca și orbitalii 4s și 4p. Diferențe mari de energie apar după plasarea a 2,8,8,18,18,32 electroni.

## 1.6 OCUPAREA SUCCESIVĂ CU ELECTRONI A ORBITALILOR

Aranjamentul electronului în atomul de hidrogen este  $1s^1$ . Atomul de heliu se simbolizează  $1s^2$ .

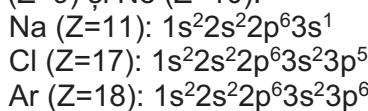
Configurația electronică a litiului este  $1s^22s^1$ . Atomul de beriliu - Be - ( $Z=4$ ) are 4 protoni în nucleu și 4 electroni în orbitali. Configurația electronică pentru Be este:  $1s^22s^2$ . Pentru elementul bor, B, vom avea următoarea configurație electronică:  $1s^22s^22p^1$ .

Trecând peste câteva elemente, să ne oprim la fluor, cu numărul atomic  $Z=9$ , care are 9 protoni și 9 electroni:  $1s^22s^22p^5$ . Următorul element, neonul ( $Z=10$ ), are zece electroni distribuiți astfel:  $1s^22s^22p^6$ . Ultimul loc din orbitalul "2p" este complet ocupat la neon.

Cele prezentate până acum sunt rezumate în tabelul 1-2.

Trecând la următorul element, sodiu ( $Z=11$ ), întâlnim o situație similară cu aceea de la litiu ( $Z=3$ ). Ajungând la elementele Cl ( $Z=17$ ) și Ar

( $Z=18$ ), constatăm că ele au configurații electronice foarte asemănătoare cu cele ale F ( $Z=9$ ) și Ne ( $Z=10$ ):



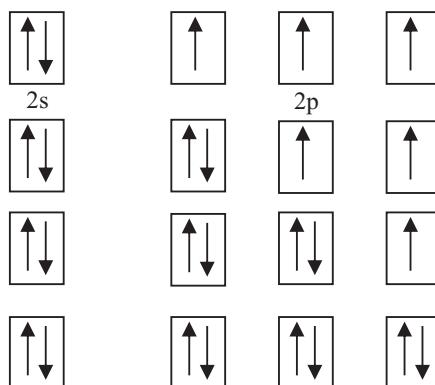
**Tabelul 1-2.** Configurația electronică a primelor elemente din sistemul periodic

Element	Nr. atomic, $Z$	Configurația electronică
<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
H	1	$1s^1$
He	2	$1s^2$
Li	3	$1s^2 2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$

### **COMPLETAREA ORBITALILOR DE ENERGIE EGALĂ. REGULA LUI HUND**

Să luăm ca exemplu modul în care se ocupă cu electroni orbitalii perioadei a doua, ce cuprinde elementele Li-Ne ( $Z=3\div 10$ ).

Disponibili sunt un orbital 2s și trei orbitali 2p. Orbitalul 2s, fiind de energie puțin mai joasă decât orbitalul 2p, se ocupă primul. Orbitalii 2p, de energie egală, se ocupă succesiv, mai întâi fiecare cu câte un electron și numai după aceea cu un al doilea electron:



**Figura 1-1.** Ocuparea cu electroni a orbitalelor 2p.

În figura 1-1, fiecare orbital este simbolizat printr-un pătrat și fiecare electron, printr-o săgeată.

Această aranjare este mai stabilă decât cealaltă, în care unii orbitali "p" s-ar ocupa cu doi electroni, în timp ce alții rămân neocupati.

## 1.7 CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ ȘI SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

### 1.7.1 Sistemul periodic al elementelor

Sistemul periodic este alcătuit din opt grupe (după altă clasificare, 10) și șapte perioade. Prima perioadă conține numai două elemente: H și He.

Perioadele a doua și a treia cuprind fiecare câte opt elemente. Fiecare începe cu un metal alcalin, are pe locul al șaptelea câte un halogen și se încheie cu un gaz inert.

Perioadele a patra și a cincea conțin câte 18 elemente.

Perioada a șasea conține  $18 + 14$  lantanide = 32 elemente. După La ( $Z=57$ ), în perioada a șasea urmează un grup de 14 elemente, lantanidele, având proprietăți analoage lantanului.

Ultima perioadă, a șaptea, este incompletă, fiind formată din Fr, Ra, Ac + actinidele.

După Ac ( $Z=89$ ) urmează un alt grup de 14 elemente, actinidele și încă 5 elemente, până la  $Z=108$ , încât se poate spune că perioada a șaptea conține 22 de elemente (se ia în considerare și ultimul element, cu  $Z=108$ ).

### 1.7.2 Elemente tranziționale "d" și "f"

După perioada a treia, care se termină cu argonul, urmează, conform principiului completării succesive cu electroni a nivelului exterior, perioada a patra, care începe cu potasiul ( $Z=19$ ) și calciul ( $Z=20$ ), primul cu un electron, al doilea cu doi electroni în orbitalul 4s. Apoi, brusc, apare o întrerupere în aplicarea principiului ocupării succesive: electronul distinctiv al elementului scandiu,  $Z=21$ , în loc să ocupe un orbital 4p, este plasat într-un orbital 3d. În continuare se ocupă cei cinci orbitali 3d cu 10 electroni, rezultând elementele cu  $Z = 21 \div 30$  (Sc până la Zn). Această discontinuitate se explică prin faptul că orbitalii 3d au energii mai joase decât orbitalii 4d.

În tabelul 1-3 sunt prezentate configurațiile electronice ale elementelor perioadei a patra.

Deoarece  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  reprezintă configurația electronică a argonului ( $Z=18$ ), vom simboliza acești electroni prin (Ar).

În perioada a 5-a sunt, de asemenea, metale tranzitionale d. Ele încep cu Y (Z=39) și se termină cu Cd (Z=48). Elementele netranzitionale de la început sunt Rb (Z=37) și Sr (Z=38). Ordinea ocupării este **5s4d5p** (tabelul 1-4).

O altă întrerupere de același fel, ducând la elementele tranzitionale "f", este în perioadele 6 și 7. Are loc mai întâi completarea orbitalilor 4f (perioada 6), respectiv 5f (perioada 7), situați la nivele de energie mai joase decât orbitalii 5d, respectiv 6d. În perioada a 6-a elementele tranzitionale încep cu La (Z=57) și se termină cu Hg (Z=80). În perioada a 7-a elementele tranzitionale încep cu Ac (Z=89) și se termină cu elementul numărul 108.

Ultima coloană a tabelului 1-4 arată și ordinea energetică a subnivelelor.

**Tabelul 1-3.** Configurațiile electronice ale elementelor perioadei a patra

Grupa	Z	Element	Configurația electronică		
			0	1	2
Ia	19	K			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 = (\text{Ar})4s^1$
IIa	20	Ca			$(\text{Ar})4s^2$
IIIb	21	Sc			$(\text{Ar})3d^1 4s^2$
IVb	22	Ti			$(\text{Ar})3d^2 4s^2$
Vb	23	V			$(\text{Ar})3d^3 4s^2$
VIb	24	Cr			$(\text{Ar})3d^5 4s^{1*}$
VIIb	25	Mn			$(\text{Ar})3d^5 4s^2$
VIIIb	26	Fe			$(\text{Ar})3d^6 4s^2$
VIIIb	27	Co			$(\text{Ar})3d^7 4s^2$
VIIIb	28	Ni			$(\text{Ar})3d^8 4s^2$
Ib	29	Cu			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^{1*}$
IIb	30	Zn			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2$
IIIa	31	Ga			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^1$
IVa	32	Ge			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^2$
Va	33	As			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^3$
VIa	34	Se			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^4$
VIIa	35	Br			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^5$
VIIIa	36	Kr			$(\text{Ar})3d^{10} 4s^2 4p^6$

elemente  
tranzitionale  
"d"

\* Această comportare se datorează stabilității mai mari rezultate prin semiocuparea sau ocuparea totală cu electroni a orbitalului d

### 1.7.3 Proprietăți generale ale elementelor

Ele sunt neperiodice și periodice. Primele variază continuu, adică cresc treptat de la primul element al tabloului periodic până la ultimul, și sunt determinate de nucleele atomice.

*Exemplu: masa atomică, A, și numărul atomic, Z.*

Proprietățile periodice sunt determinate de învelișul electronic și variază periodic, adică se repetă pentru fiecare perioadă a sistemului.

Dintre acestea, cele mai importante sunt proprietățile chimice și unele proprietăți fizice ca: volumul atomic, densitatea, razele atomice, razele ionice, potențialele de ionizare, spectrele atomilor.

**Tabelul 1-4.** Orbitalii ce urmează a fi completați cu electroni, corespunzători fiecărei perioade

Perioada	Nr. de elemente	Nr. atomic Z	Orbitalii care se completează în fiecare perioadă, în ordinea crescătoare a energiei lor
1	2	1-2	1s
2	8	3-10	2s2p
3	8	11-18	3s3p
4	18	19-36	4s3d4p
5	18	37-54	5s4d5p
6	32	55-86	6s4f5d6p
7	32	87-?	7s5f(6d7p)

### **Periodicitatea proprietăților chimice**

Fiecare perioadă se încheie cu un gaz rar. Toate gazele rare formează împreună grupa a VIII-a. Gazele rare au inertie chimică caracteristică. Fiecare gaz rar este precedat de un halogen și este urmat de un metal alcalin. Metalele alcaline formează împreună prima grupă principală a sistemului periodic și au proprietatea de a ceda ușor electronul periferic, trecând în cationi monovalenți; starea lor de oxidare este +1. Grupa a II-a este formată din elemente (metale alcalino-pământoase) care pierd ușor doi electroni formând cationi bivalenti, starea lor de oxidare fiind +2.

Halogenii preced gazele rare și formează grupa a VII-a principală. Ei acceptă ușor un electron, formând anioni monovalenți; starea lor de oxidare este -1. Elementele din grupa a VI-a principală, având 6 electroni pe ultimul strat, acceptă ușor 2 electroni pentru realizarea octetului și formează anioni bivalenti; starea lor de oxidare este -2.

Tendința de a pierde sau de a primi electroni se manifestă și la elementele din celelalte grupe, dar în mai mică măsură.

*Elementele care acceptă ușor electroni se numesc **electronegative**, iar cele care cedează ușor electroni se numesc **electropozitive**.*

*Starea de oxidare pozitivă (caracter metalic) corespunde cu numărul de electroni cedați pentru a rezulta octetul de pe ultimul nivel.*

*Starea de oxidare negativă coincide cu numărul de electroni acceptați pentru a se forma octetul de pe ultimul nivel.*

Elementele electronegative au caracter **oxidant**, iar cele electropozitive, au un caracter **reducător**.

### ***Periodicitatea proprietăților fizice***

**Densitatea** reprezintă numărul de atomi dintr-un  $\text{cm}^3$ .

**Volumul atomic** este volumul ocupat de un atom-gram, fiind  $A/\rho$ , și este o funcție periodică de numărul atomic  $Z$ .

Cele mai mari volume atomice le au metalele alcaline, iar cele mai mici, elementele tranziționale și halogenii.

În cadrul unei grupe, volumul atomic crește de sus în jos, deoarece se adaugă noi straturi electronice.

Metalele alcaline au și cele mai mari raze atomice. În cazul formării cationilor volumul atomic scade, deoarece pleacă electroni și cresc forțele coulombiene dintre nucleu și electronii rămași. La formarea anionilor volumul atomic crește (respectiv volumul ionic), deoarece se adaugă electroni, iar forțele de atracție dintre electroni și nucleu scad.

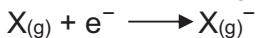
## 2. LEGĂTURI CHIMICE

Compușii chimici se formează ca urmare a combinării a doi sau mai mulți atomi. Compusul este stabil dacă energia totală a combinației este mai mică decât cea a atomilor din care acesta este format. Starea legată implică existența unei forțe de atracție nete între atomi = legătură chimică.

**Energia de ionizare** a unui atom a fost definită ca fiind energia necesară pentru îndepărțarea unui electron din învelișul electronic al acestuia. Energia de ionizare secundară reprezintă energia suplimentară necesară îndepărțării unui al doilea electron din atom etc. Aceste energii pot fi determinate prin analiza spectrelor atomice.

În general, energia de ionizare crește în perioadă de la stânga la dreapta și scade în grupă de sus în jos. Aceste tendințe pot fi explicate pe baza configurațiilor electronice ale elementelor.

**Afinitatea pentru electroni** a unui atom reprezintă energia necesară adăugării unui electron la un atom în stare gazoasă, pentru a forma un anion în stare gazoasă.



Uneori, afinitatea pentru electron este exprimată ca fiind energia de ionizare a anionului gazos,  $X_{(g)}^-$ . Deoarece, pentru majoritatea atomilor, prin adăugarea unui electron se degăjă energie, afinitatea pentru electron în aceste cazuri este exprimată sub formă unui număr pozitiv (cantitatea de energie eliberată).

Factorii care influențează afinitățile pentru electroni sunt aceiași cu cei care influențează energiile de ionizare ale atomilor. Din acest motiv tendința generală este ca afinitatea pentru electron să crească de la stânga la dreapta în perioadă, ca urmare a creșterii în același sens a sarcinii nucleului și scăderii razei atomice. În grupă, variația afinității pentru electron este mai greu de prezis, deoarece odată cu înaintarea în grupă crește raza atomului (ceea ce conduce la scăderea atracției pentru electron), dar în același timp crește sarcina nucleului (ceea ce conduce la creșterea atracției pentru electron). Pentru metalele alcaline și pentru majoritatea nemetalelor efectul dimensiunii este mult mai mare, astfel încât afinitatea pentru electron scade în grupă de sus în jos.

Gazele nobile posedă configurații electronice stabile, având afinități electronice nule sau ușor negative (corespunzătoare unui proces endoterm).

### 2.1 LEGĂTURI INTERATOMICE

#### 2.1.1 Legătura ionică

*Legătura ionică* reprezintă acea legătură formată în urma atracției electrostatice dintre ionii de semn contrar, rezultați ca urmare a îndepărțării

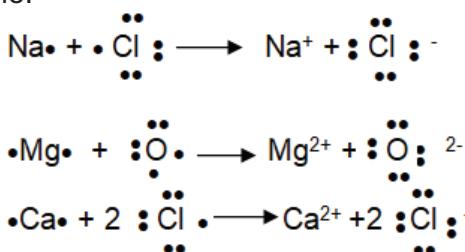
unui sau mai multor electroni dintr-un atom (care se încarcă astfel pozitiv) și atasării lor la un alt atom (încărcat astfel negativ).

Teoria legăturii ionice a fost fundamentată de J.J. Berzelius. Mai târziu, W. Kossel a reluat această teorie, punând-o în acord cu concepțiile asupra structurii atomului. El a evidențiat faptul că, în procesele de pierdere și captare de electroni, ionii tend să realizeze o structură electronică de tip qaz inert (2, 8, respectiv, 18 electroni), care este foarte stabilă.

Legături ionice tipice se întâlnesc în halogenurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase.

Elementele electropozitive (Na, Mg, Ca) pierd electroni, având o energie de ionizare mică; elementele electronegative (O, Cl) acceptă electroni, având afinitate pentru electroni mare.

Exemple:



Dacă afinitatea pentru electroni a elementului electronegativ ar fi mai mare decât energia de ionizare a elementului electropozitiv, electronul s-ar extrage ușor. Se constată însă că și în cazul elementelor celor două grupe extreme (I și VII) lucrurile stau invers. Afinitatea pentru electroni a clorului este 3,8 eV, iar potențialul de ionizare al sodiului este 5 eV. Energia suplimentară (1,3 eV) necesară extragerii electronului este furnizată de interacțiunea electrostatică dintre atomi, cu condiția ca aceștia să fie situați la o distanță adecvată (11 Å în cazul sodiului și clorului).

În stare solidă, compușii ionici formează rețele ionice, caracterizate prin alternanța ionilor pozitivi cu ionii negativi, ionii ocupând poziții bine determinate; între ioni se manifestă forțe de atracție electrostatică. Astfel, clorura de sodiu, NaCl, cristalizează în rețea cubică; același tip de rețea mai formează și NaF, KBr, NaI, MgO, AgCl etc.

În rețeaua clorurii de sodiu, ionii  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  ocupă poziții bine precizate, fiecare ion de sodiu interacționând electrostatic cu șase ioni de clor, situați în imediata vecinătate; analog, fiecare ion de clor este încadrat de șase ioni de sodiu. Numărul ionilor de semn contrar cu care este încadrat un ion, plasăți în imediata vecinătate a acestuia, reprezintă *numărul de coordonare*; pentru ionii de sodiu și clor acesta este sase.

Legăturile ionice sunt puternice (energia lor este de ordinul zecilor de kilocalorii). Acesta este motivul pentru care combinațiile ionice sunt caracterizate de puncte de fierbere și de topire ridicate. Punctele de topire și de fierbere ale compusilor ionici cresc cu creșterea valenței.

Combinăriile ionice se dizolvă în solventi cu constantă dielectrică mare.

Solidele ionice nu conduc curentul electric deoarece în structura lor nu există particule încărcate electric, mobile.

Majoritatea compușilor ionici sunt duri. Suprafețele cristalelor lor nu se zgârie ușor, datorită legăturilor puternice dintre ionii rețelei, aceștia fiind greu de dislocuit.

### 2.1.2 Legătura covalentă

În 1916, G.H. Lewis a arătat că, o altă cale de realizare a unei configurații stabile este punerea în comun de electroni.

Legătura covalentă simplă se realizează prin punerea în comun a doi electroni, câte unul de la fiecare atom participant la legătură, aceștia stabilindu-și configurația stabilă (dublet sau octet). Fiecare electron pus în comun aparține ambilor atomi.

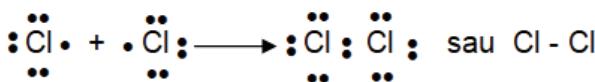
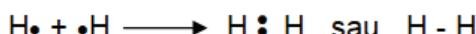
Trebuie remarcată diferențierea dintre acest tip de legătură și legătura ionică: legătura covalentă implică *împărțirea* unei perechi de electroni de valență de către doi atomi, în timp ce legătura ionică presupune *transferul* electronilor.

În funcție de afinitățile pentru electroni ale atomilor participanți la legătura covalentă, se pot distinge:

- a) legătura covalentă nepolară;
- b) legătura covalentă polară.

#### a) Legătura covalentă nepolară

Legătura covalentă nepolară se realizează atunci când atomii care pun în comun electroni au afinități pentru electron egale. În acest caz, perechea de electroni pusă în comun aparține în egală măsură ambilor atomi. Moleculele formate din aceleași elemente (exemple: H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> etc.) vor forma legături covalente nepolare, deoarece forța de atracție exercitată asupra electronilor implicați în legătură este aceeași pentru ambii atomi.



Atomul de hidrogen ( $Z = 1$ ) posedă un electron în învelișul său electronic, plasat pe orbitalul 1s. În scopul formării unei structuri electronice stabile, doi atomi de hidrogen (H) pun în comun electronul 1s<sup>1</sup>, rezultând o moleculă, H<sub>2</sub>. Fiecare atom participant la legătură își realizează o structură stabilă de dublet, corespunzătoare heliului.

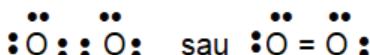
Atomul de clor ( $Z = 17$ ), cu configurația electronică (Ne)3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>, are șapte electroni în stratul de valență. Molecula de clor, Cl<sub>2</sub>, se formează ca urmare a punerii în comun a câte unui electron din substratul 3p de către

fiecare atom. Se realizează astfel o configurație stabilă de octet pe ultimul strat pentru ambi atomi de clor, între aceștia stabilindu-se o legătură covalentă simplă.

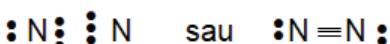
Deoarece fiecare atom de clor se leagă printr-o singură covalență de celălalt atom, se spune că atomul de clor este monocovalent.

Covalența este reprezentată de numărul de electroni pe care un atom îi pune în comun cu alți atomi.

Există situații în care atomii se unesc prin mai multe covalențe. Aceasta este și cazul moleculei de oxigen, O<sub>2</sub>, formată din doi atomi de oxigen, fiecare atom având șase electroni de valență. Pentru realizarea configurației stabile de octet, este necesară formarea a două covalențe.



Molecula de azot este formată din doi atomi de azot, aceștia având configurația electronică (He)2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>. Pentru realizarea configurației stabile de octet, aceștia trebuie să pună în comun câte trei electroni. Se formează astfel o legătură covalentă triplă.

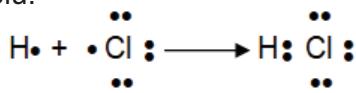


Covalențele dintr-o legătură multiplă nu sunt identice.

### b) Legătura covalentă polară

Este legătura covalentă în care electronii puși în comun sunt împărțiți inegal de către atomii participanți la legătură; electronii petrec mai mult timp în jurul atomului cu electronegativitate mai mare.

Exemplu:



În acest tip de legătură apare o separare de sarcini, unul dintre atomi fiind ușor mai pozitiv, iar celălalt ușor mai negativ; legătura va produce un dipolmoment (centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu centrul sarcinilor negative). Sarcinile care apar în dipol nu sunt sarcini întregi, ca în cazul compușilor ionici, ci au valori fracționare. Ele se reprezintă simbolic prin δ+ și δ-. Cele două fracții, fiind egale și de semne contrare, se compensează reciproc, molecula rămanând neutră din punct de vedere electric.

Polaritatea legăturii crește odată cu creșterea diferenței de electronegativitate dintre atomii participanți la legătura covalentă. În seria hidracizilor halogenilor, polaritatea cea mai mare o are molecula de acid fluorhidric, HF, fluorul având caracterul cel mai electronegativ.