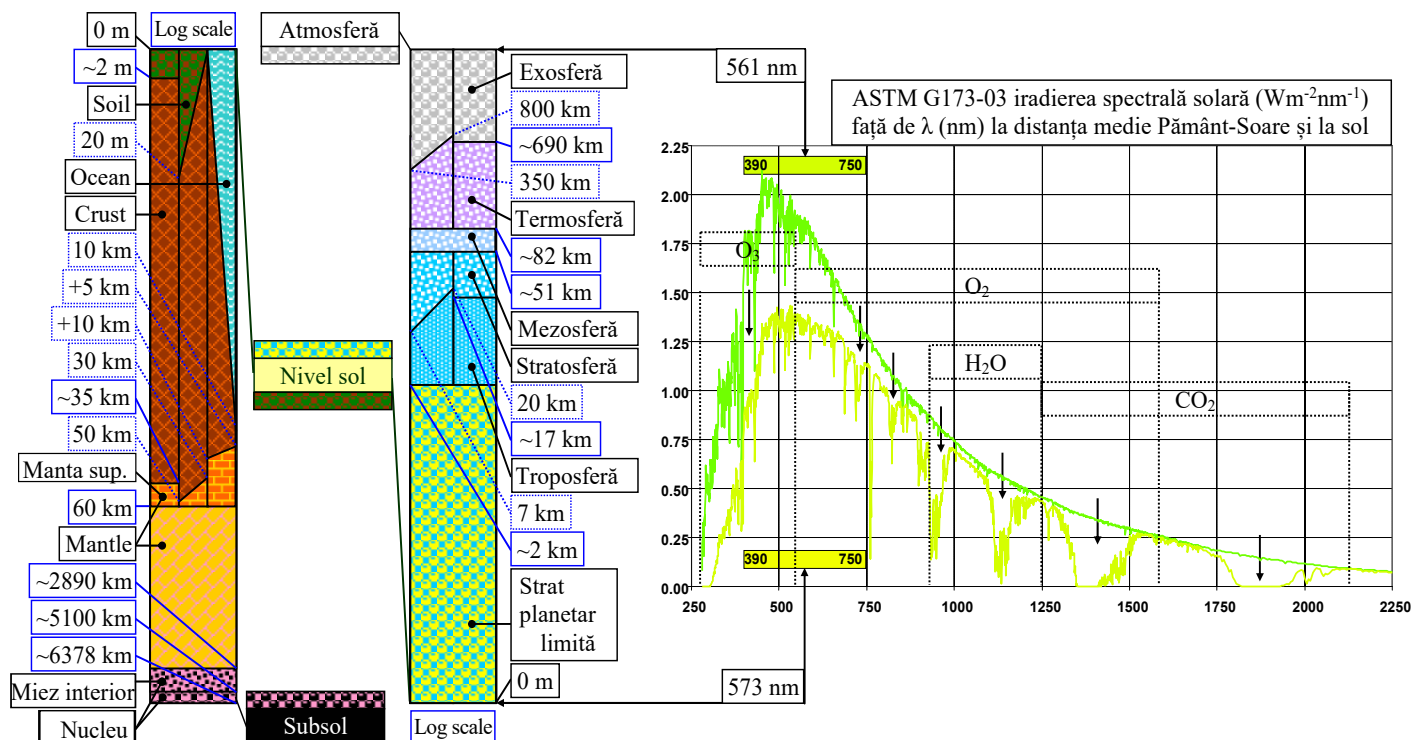
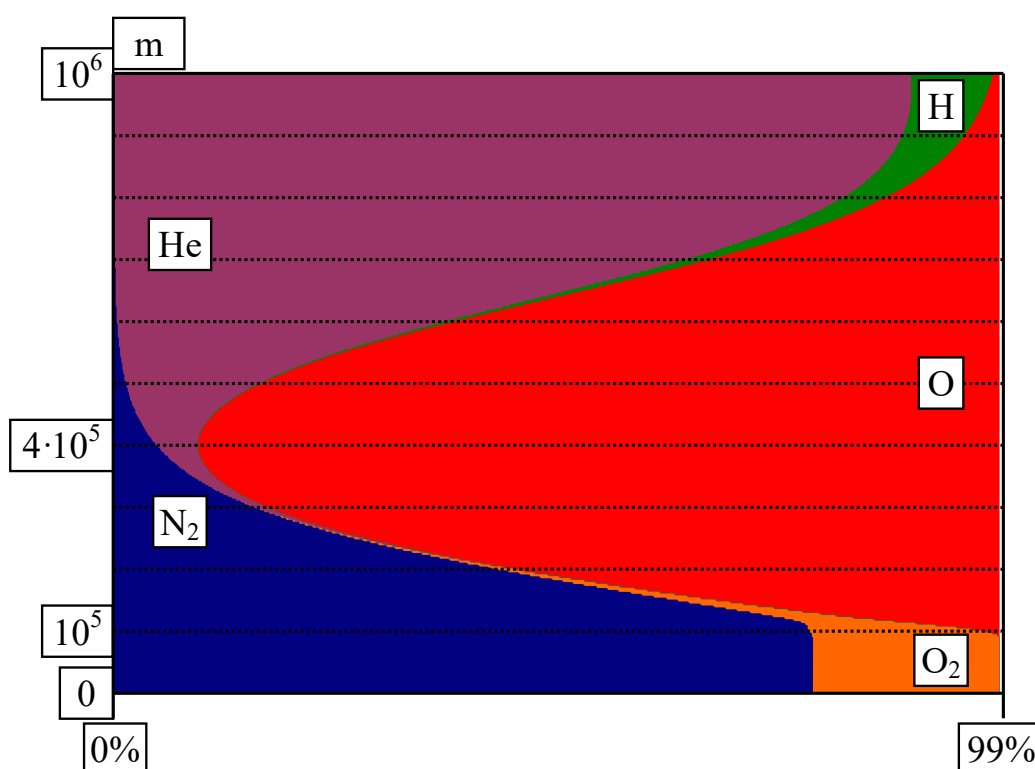




# Chimie generală

Note de curs

Lorentz Jäntschi



Drepturi de autor © 2025 Lorentz Jäntschi

PUBLICAT DE ACADEMICDIRECT



[PH.ACADEMICDIRECT.ORG](http://PH.ACADEMICDIRECT.ORG)

ISBN 978-606-93534-6-2

Autorizat sub licența Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 ("licența"). Nu puteți utiliza acest fișier decât în conformitate cu licența. Puteți obține o copie a licenței de la <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>. Cu excepția cazului în care legea aplicabilă o cere sau este convenit în scris, documentul distribuit în baza licenței este "ca atare", fără garanții sau condiții de niciun fel, exprese sau implicite. Consultați licența pentru limba specifică care guvernează permisiunile și limitările din licență.

*Ultima revizie: 2 Ianuarie 2025*

# Cuprins

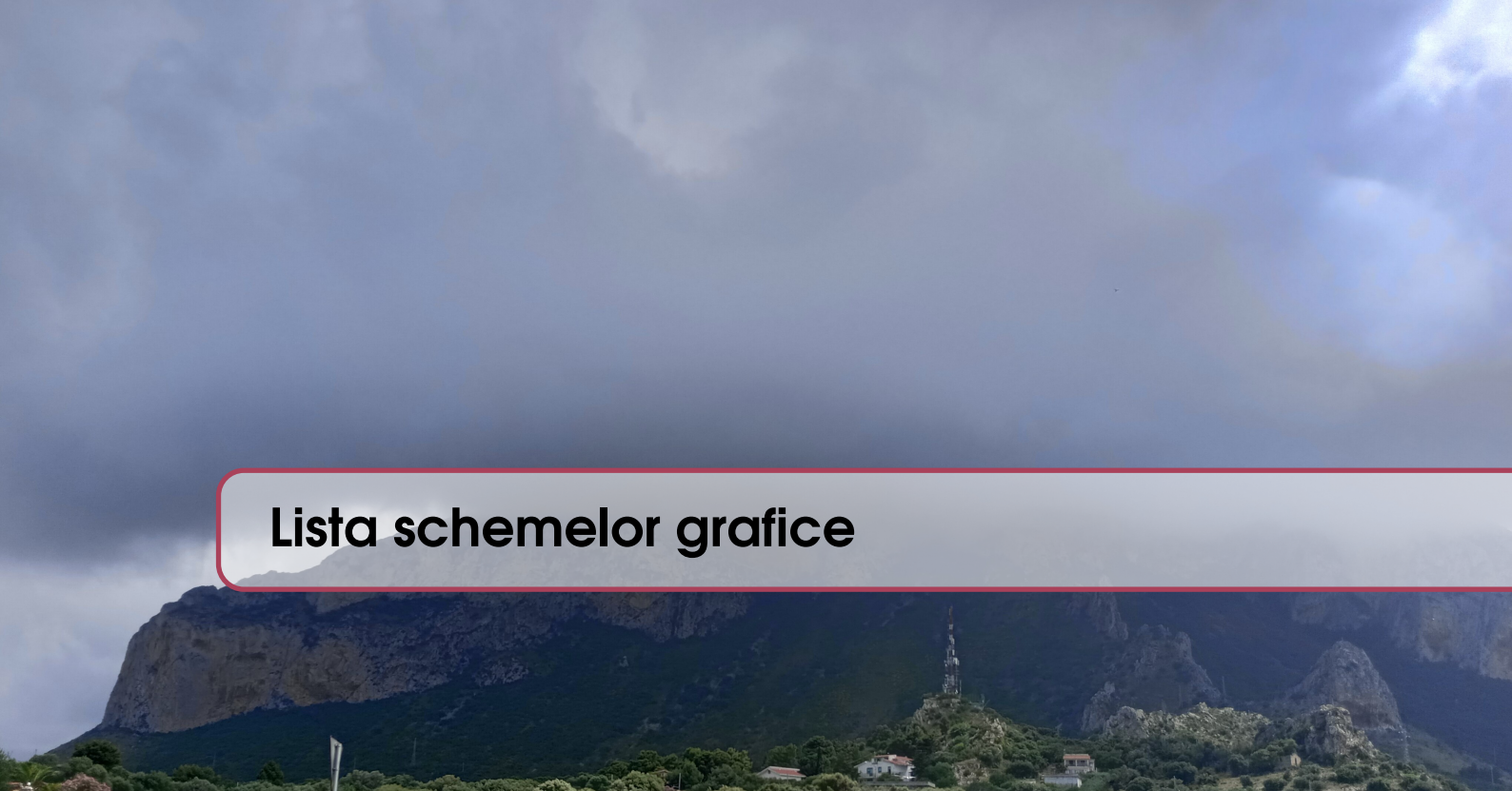
| I        | Cursuri                            |           |
|----------|------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Noțiuni fundamentale</b>        | <b>15</b> |
| 1.1      | Locul și rolul chimiei             | 15        |
| 1.1.1    | Introducere                        | 15        |
| 1.1.2    | Mărimi                             | 15        |
| 1.1.3    | Studiul chimiei                    | 16        |
| 1.2      | Cantitate de substanță. Mol        | 18        |
| 1.3      | Proprietăți intensive și extensive | 19        |
| 1.3.1    | Densitatea este o mărime intensivă | 19        |
| 1.4      | Analiză dimensională               | 19        |
| <b>2</b> | <b>Elemente</b>                    | <b>23</b> |
| 2.1      | Răspândirea elementelor chimice    | 23        |
| 2.2      | Sisteme chimice                    | 27        |
| 2.3      | Clasificarea elementelor chimice   | 27        |
| 2.4      | Proprietăți și tendințe            | 28        |
| <b>3</b> | <b>Atomi și molecule</b>           | <b>37</b> |
| 3.1      | Modele atomice și moleculare       | 37        |
| 3.1.1    | Atomul                             | 37        |
| 3.1.2    | Legături chimice                   | 39        |
| 3.1.3    | Hibridizare                        | 40        |
| 3.2      | Reprezentări grafice               | 42        |
| <b>4</b> | <b>Compuși și reacții</b>          | <b>47</b> |
| 4.1      | Numărul de coordinare              | 47        |
| 4.2      | Formule chimice                    | 47        |
| 4.2.1    | Formula brută                      | 48        |

|            |                                                                          |           |
|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2      | Formula moleculară                                                       | 48        |
| 4.2.3      | Formula rațională                                                        | 48        |
| 4.2.4      | Formula structurală                                                      | 48        |
| 4.2.5      | Izomerie                                                                 | 49        |
| 4.2.6      | Reprezentarea geometrică                                                 | 50        |
| 4.2.7      | Izomeri de conformație                                                   | 50        |
| <b>4.3</b> | <b>Reacții chimice</b>                                                   | <b>51</b> |
| 4.3.1      | Stoechiometrie                                                           | 52        |
| 4.3.2      | Metoda numerelor de oxidare                                              | 54        |
| <b>5</b>   | <b>Stări de agregare</b>                                                 | <b>57</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Starea lichidă</b>                                                    | <b>59</b> |
| 5.1.1      | Ioni dizolvați în apă                                                    | 61        |
| <b>5.2</b> | <b>Starea solidă</b>                                                     | <b>63</b> |
| 5.2.1      | Cristale                                                                 | 64        |
| <b>5.3</b> | <b>Concentrația soluțiilor</b>                                           | <b>67</b> |
| 5.3.1      | Fracția molară este o mărime intensivă                                   | 67        |
| <b>5.4</b> | <b>Starea gazoasă</b>                                                    | <b>68</b> |
| <b>6</b>   | <b>Cinetica și echilibrul</b>                                            | <b>71</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Transformări chimice</b>                                              | <b>72</b> |
| 6.1.1      | Cinetica reacțiilor chimice simple                                       | 72        |
| 6.1.2      | Legi de viteză                                                           | 73        |
| 6.1.3      | Ordinul de viteză al unei reacții                                        | 74        |
| <b>6.2</b> | <b>Echilibrul chimic</b>                                                 | <b>75</b> |
| 6.2.1      | Dinamica reacțiilor chimice complexe                                     | 75        |
| 6.2.2      | Tetraciclinele în echilibru chimic                                       | 76        |
| <b>6.3</b> | <b>Termodinamică</b>                                                     | <b>77</b> |
| 6.3.1      | Sisteme termodinamice                                                    | 77        |
| 6.3.2      | Principiul I al termodinamicii                                           | 77        |
| 6.3.3      | Entalpia                                                                 | 78        |
| 6.3.4      | Termochimia                                                              | 78        |
| 6.3.5      | Sensul proceselor spontane                                               | 78        |
| 6.3.6      | Entropia                                                                 | 79        |
| 6.3.7      | Distribuția lui Boltzmann a stărilor după energie și legea lui Arrhenius | 80        |
| 6.3.8      | Căldura de dizolvare                                                     | 80        |
| 6.3.9      | Căldura de reacție                                                       | 81        |
| <b>7</b>   | <b>Electrochimie</b>                                                     | <b>83</b> |
| <b>7.1</b> | <b>Potențial electrochimic</b>                                           | <b>84</b> |
| <b>7.2</b> | <b>Ecuația lui Nernst. Senzori</b>                                       | <b>85</b> |
| <b>7.3</b> | <b>Electroliză. Legea lui Faraday</b>                                    | <b>88</b> |
| <b>8</b>   | <b>Metale</b>                                                            | <b>91</b> |
| <b>8.1</b> | <b>Metale alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)</b>                           | <b>91</b> |
| 8.1.1      | Proprietăți chimice                                                      | 91        |
| 8.1.2      | Utilizări                                                                | 91        |



|            |                                                              |            |
|------------|--------------------------------------------------------------|------------|
| <b>8.2</b> | <b>Metale alcalino-pantoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)</b>     | <b>92</b>  |
| 8.2.1      | Perovskiți                                                   | 92         |
| 8.2.2      | Spineli                                                      | 92         |
| 8.2.3      | Aplicații                                                    | 92         |
| <b>8.3</b> | <b>Blocul d</b>                                              | <b>96</b>  |
| <b>8.4</b> | <b>Blocul f</b>                                              | <b>101</b> |
| <b>9</b>   | <b>Ceramici</b>                                              | <b>105</b> |
| 9.1        | Generalități                                                 | 105        |
| 9.2        | Izolatori de înaltă tensiune                                 | 106        |
| 9.3        | Feroelectrici                                                | 107        |
| 9.4        | Feromagneți și ferite                                        | 108        |
| 9.5        | Magneți permanenți                                           | 109        |
| 9.6        | Radioceramici, piezoelectrice, piroelectrice & feroelectrice | 109        |
| 9.7        | Ceramici conductoare                                         | 111        |
| 9.8        | Ceramici refractare                                          | 112        |
| <b>10</b>  | <b>Polimeri</b>                                              | <b>115</b> |
| <b>11</b>  | <b>Chimie organică și biochimie</b>                          | <b>121</b> |
| 11.0.1     | Biochimie                                                    | 126        |
| <b>12</b>  | <b>Relații structură-proprietate-activitate</b>              | <b>129</b> |





## Lista schemelor grafice

|      |                                                                                         |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Spațiul de observare                                                                    | 16 |
| 1.2  | Cinetica unei reacții chimice ( $AB + CD \rightarrow AC + BD$ )                         | 20 |
| 1.3  | Patru scale de temperatură                                                              | 21 |
| 2.1  | Spațiul metric                                                                          | 23 |
| 2.2  | Strutura pământului și a atmosferei în scări logaritmice                                | 24 |
| 2.3  | Compoziția atmosferei cu altitudinea în reprezentare logaritmică                        | 24 |
| 2.4  | Abundența elementelor în Galaxie din măsurători spectroscopice (1)                      | 25 |
| 2.5  | Compoziția tipică a solului vegetal                                                     | 26 |
| 2.6  | Compoziția tipică a subsolului                                                          | 26 |
| 2.7  | Compoziția tipică a unor soluri și organisme                                            | 26 |
| 2.8  | Molecula de apă: graf, formulă structurală și proiecție plană                           | 27 |
| 2.9  | Organizarea elementelor în sistemul periodic                                            | 28 |
| 2.10 | Succesiunea în spirală a elementelor chimice                                            | 29 |
| 2.11 | Volume atomice în scală logaritmică                                                     | 29 |
| 2.12 | Densitatea în stare solidă a elementelor                                                | 30 |
| 2.13 | Temperatura de topire a elementelor (forme alotropice cel mai greu fuzibile)            | 30 |
| 2.14 | Temperatura de fierbere a elementelor                                                   | 31 |
| 2.15 | Scala de electronegativitate Pauling revizuită                                          | 32 |
| 2.16 | Asocierea între caracterul ionic și electronegativitate                                 | 32 |
| 2.17 | Primul potențial de ionizare ( $M \rightarrow M^{1+} + 1e^{-}$ )                        | 33 |
| 2.18 | Ionizare                                                                                | 33 |
| 2.19 | Seria activităților chimice, având ca referință hidrogenul (în prezența apei)           | 34 |
| 2.20 | Conductibilități termice ale elementelor în stare solidă                                | 34 |
| 2.21 | Conductibilități electrice ale elementelor în stare solidă                              | 36 |
| 3.1  | Raze atomice în stare cristalină observate vs. estimate de Ec. 3.1                      | 38 |
| 3.2  | Cartierul atomic (sursa: <a href="http://chem.libretexts.org">chem.libretexts.org</a> ) | 38 |
| 3.3  | Reprezentarea procesului de hibridizare                                                 | 40 |
| 3.4  | Formarea moleculei NO                                                                   | 41 |
| 3.5  | Formarea legăturilor în NO <sub>2</sub>                                                 | 41 |
| 3.6  | Homomoleculele diatomice ale elementelor perioadei a 2-a                                | 41 |
| 3.7  | Densitatea electronică în apă                                                           | 42 |

|      |                                                                                                                                                                                 |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.8  | Clorofilele (cu roșu atomi de carbon, cu albastru oxigen, cu galben azot, cu negru magneziu)                                                                                    | 42 |
| 3.9  | Faze de gheață ( $H_2O$ în stare solidă)                                                                                                                                        | 43 |
| 3.10 | Dibenzo-18-coroană-6 (în stânga) EDTA (în dreapta)                                                                                                                              | 43 |
| 3.11 | Alotropii cei mai abundenți ai sulfurii ( $S_6$ , $S_7$ , $S_8$ , $S_{12}$ , $S_{18}$ )                                                                                         | 43 |
| 3.12 | Alotropii fosforului                                                                                                                                                            | 44 |
| 3.13 | Cazuri deosebite de legături coordinative                                                                                                                                       | 44 |
| 3.14 | Hemii A și B și componenta lor comună (porfiringa)                                                                                                                              | 44 |
| 3.15 | Față în față concepte înrudite polarizării                                                                                                                                      | 45 |
| 3.16 | Heliul lichid umezește pereții vasului în care este păstrat                                                                                                                     | 45 |
| 4.1  | Formula structurală și geometria $(Cr(NH_3)_2Cl_2Br_2)^{1-}$                                                                                                                    | 47 |
| 4.2  | Ierarhia formulelor chimice                                                                                                                                                     | 47 |
| 4.3  | Izomerii structurali ai nonanului ( $C_9H_{20}$ )                                                                                                                               | 49 |
| 4.4  | Geometria $CHFCIBr$                                                                                                                                                             | 50 |
| 4.5  | Conformerii <i>n</i> -butanului ("n" de la normal)                                                                                                                              | 50 |
| 4.6  | Conformerii ai $CHClBrF$ (bromocloroflorometan) și ai butenei ( $C_4H_8$ )                                                                                                      | 51 |
| 4.7  | Rearanjamentul Beckmann al ciclohexanon oximă la $\epsilon$ -caprolactamă)                                                                                                      | 52 |
| 4.8  | Exemplu de stabilire a numerelor de oxidare                                                                                                                                     | 54 |
| 4.9  | Pași în metoda numerelor de oxidare                                                                                                                                             | 54 |
| 4.10 | Pași în metoda ion-electron                                                                                                                                                     | 55 |
| 4.11 | Pași în metoda algebrică                                                                                                                                                        | 55 |
| 5.1  | Reprezentări ale stărilor de agregare gazoasă, lichidă și solidă                                                                                                                | 57 |
| 5.2  | Tranziții între stările de agregare                                                                                                                                             | 57 |
| 5.3  | Curgerea fluidelor: îngustarea secțiunii                                                                                                                                        | 58 |
| 5.4  | Forma lichidelor (în vas, în cădere liberă, și în absența forțelor de atracție gravitațională)                                                                                  | 59 |
| 5.5  | Interacțiunea dintre lichide și suprafețele de contact                                                                                                                          | 60 |
| 5.6  | Separarea sarcinilor în molecula de apă, stratificarea moleculelor de apă în fază lichidă și disocierea moleculelor de apă în soluțiile apoase                                  | 61 |
| 5.7  | $NH_4^+$ în apă ( $d(O-H) = 95$ pm, $d(O\cdots H) = 208$ pm, $d(N-H) = 101$ pm, $\angle(H-O-H) = 105^\circ$ , $\angle(H-N-H) = 109^\circ$ , $\angle(H-O\cdots H) = 113^\circ$ ) | 61 |
| 5.8  | $Li^+$ în apă înconjurat de 4 $H_2O$ ( $d(O\cdots Li) \in \{193, 194, 196, 200\}$ pm, $\angle(O\cdots Li\cdots O) \in \{99, 104, 110, 111, 116, 117\}^\circ$ )                  | 62 |
| 5.9  | $F^-$ în apă înconjurat de 6 $H_2O$ ( $d(F-H) \in \{179, 182, 183, 184, 187\}$ pm, $\angle(H\cdots F\cdots H) \in \{77, 85, 85, 86, 87, 88, 89, 89, 90\}^\circ$ )               | 62 |
| 5.10 | $Na^+$ în apă înconjurat de 5 $H_2O$                                                                                                                                            | 62 |
| 5.11 | $Cl^-$ în apă înconjurat de 5 $H_2O$                                                                                                                                            | 62 |
| 5.12 | $K^+$ în apă înconjurat de 6 $H_2O$                                                                                                                                             | 62 |
| 5.13 | Cuarț: $Al_2SiO_4(F,OH)_2$                                                                                                                                                      | 63 |
| 5.14 | Beril: $Be_3Al_2(SiO_3)_6$                                                                                                                                                      | 63 |
| 5.15 | Corindon: $Al_2O_3$                                                                                                                                                             | 63 |
| 5.16 | Topaz: $Al_2SiO_4(F,OH)_2$                                                                                                                                                      | 63 |
| 5.17 | Aranjamente cristaline (ex.: diamant), microcristaline (ex.: grafit) și amorf (ex.: cărbune)                                                                                    | 64 |
| 5.18 | Obiecte din sticlă                                                                                                                                                              | 64 |
| 5.19 | Structura sării ( $NaCl$ : model și schemă) și cazul general de unitate elementară                                                                                              | 65 |
| 5.20 | Structură cristal vs. formulă chimică                                                                                                                                           | 65 |
| 5.21 | Poliedre frecvente în chimie                                                                                                                                                    | 66 |
| 5.22 | Ciocnirea unei particule de un perete                                                                                                                                           | 68 |
| 5.23 | Suprafața stărilor unui gaz ideal                                                                                                                                               | 69 |

|      |                                                                                                                |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.24 | Umflarea airbagului durează mai puțin de 45 ms                                                                 | 69 |
| 5.25 | Adsorbția H în Pt                                                                                              | 70 |
| 5.26 | Schema de separare prin precipitare cu H <sub>2</sub> S                                                        | 70 |
| 6.1  | Rolul condițiilor de reacție                                                                                   | 71 |
| 6.2  | Reactanții se întâlnesc (se află simultan) în aceeași regiune din spațiu pentru a forma<br>produșii de reacție | 72 |
| 6.3  | Derivarea legii de viteză                                                                                      | 73 |
| 6.4  | Mecanismul reacției $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$                                                             | 74 |
| 6.5  | Ordine de reacție                                                                                              | 75 |
| 6.6  | Tetraciclinele în echilibru chimic                                                                             | 76 |
| 6.7  | Dinamica echilibrului tetraciclinelor                                                                          | 76 |
| 6.8  | Transformarea căldurii în lucru                                                                                | 78 |
| 6.9  | Sensul transformării spontane este spre mărirea ponderii asociate mișcării dezordona-<br>te                    | 79 |
| 6.10 | Dizolvarea NaOH în H <sub>2</sub> O                                                                            | 81 |
| 6.11 | Reacție în H <sub>2</sub> O                                                                                    | 81 |
| 6.12 | Entalpia (de reacție) e o funcție de stare                                                                     | 82 |
| 7.1  | Pila voltaică: prima baterie care furniza continuu curent electric (2)                                         | 83 |
| 7.2  | Pila Daniell: baterie fără degajare de H <sub>2</sub> , prima definiție a voltului (3)                         | 84 |
| 7.3  | Motorul cu hidrogen                                                                                            | 84 |
| 7.4  | Măsurarea pH-ului cu milivoltmetrul                                                                            | 86 |
| 7.5  | Indicatori de pH                                                                                               | 86 |
| 7.6  | Scala de pH                                                                                                    | 87 |
| 7.7  | pH-ul apei ca funcție de temperatură                                                                           | 87 |
| 7.8  | Senzor de temperatură electrochimic (v. (4))                                                                   | 87 |
| 7.9  | Laser chimic cu HF                                                                                             | 88 |
| 7.10 | Electroliza NaCl din topitură                                                                                  | 88 |
| 7.11 | Electroliza NaCl din soluție (saramură)                                                                        | 89 |
| 7.12 | Obținerea Ca prin electroliză din topitură                                                                     | 89 |
| 7.13 | Obținerea Al din alumină (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                                     | 89 |
| 7.14 | Separarea cationilor după raportul masă/sarcină în spectrometria de masă                                       | 90 |
| 8.1  | Detergenți: fosfat trisodic, pirofosfat tetrasodic, tripolifosfat de sodiu, tetrafosfat de<br>sodiu            | 92 |
| 8.2  | Dibenzo-18-coroană-6 - complecși alcalini                                                                      | 92 |
| 8.3  | CaTiO <sub>3</sub> - reprezentantul perovskitelor                                                              | 92 |
| 8.4  | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - reprezentantul spinelilor                                                   | 93 |
| 8.5  | Clorofile                                                                                                      | 93 |
| 8.6  | Aliaje de Mg pentru părți de vehicul                                                                           | 93 |
| 8.7  | Compoziție și caracteristici ale aliajelor de Mg                                                               | 94 |
| 8.8  | Beneficiul uleiului de Mg pentru corp                                                                          | 94 |
| 8.9  | Fereastă de raze X din Be (FMB Oxford, 2009)                                                                   | 94 |
| 8.10 | Telescopul spațial James Webb (Data lansării în spațiu: 25.12.2021)                                            | 95 |
| 8.11 | F-35B (componente electrice și mecanice cu aliaje de beriliu)                                                  | 95 |
| 8.12 | Utilizări Ca                                                                                                   | 95 |
| 8.13 | Alimente bogate în Ca și Mg                                                                                    | 96 |
| 8.14 | Stări de oxidare în blocul d                                                                                   | 96 |
| 8.15 | Elementele tranziționale - sursă de culoare                                                                    | 97 |

|       |                                                                                                                                                                       |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.16  | Culori complementare - absorbție vs. transmisie                                                                                                                       | 97  |
| 8.17  | Culoarea ionilor de tranziție ( $M^{n+}$ , $M \in \text{Block "d"}$ )                                                                                                 | 97  |
| 8.18  | Ioni de Co                                                                                                                                                            | 98  |
| 8.19  | Avion de vânătoare F2 - utilizări Ti și aliaje                                                                                                                        | 98  |
| 8.20  | Pigmenți de crom                                                                                                                                                      | 98  |
| 8.21  | Cr-W-Co-C 'super hard high-speed tool steel'                                                                                                                          | 99  |
| 8.22  | CT (Computer Tomograph)                                                                                                                                               | 99  |
| 8.23  | Metale platinice                                                                                                                                                      | 99  |
| 8.24  | Hemii A și B (Hb are 4 hemi; Mb are 1 hem)                                                                                                                            | 100 |
| 8.25  | Acumularea mercurului                                                                                                                                                 | 100 |
| 8.26  | Blocul f: separare dificilă                                                                                                                                           | 101 |
| 8.27  | Lantanide - magneti puternici                                                                                                                                         | 101 |
| 8.28  | Lactoferina dimerică - 1FCK                                                                                                                                           | 102 |
| 8.29  | Îmbogățirea uraniului - energia nucleară                                                                                                                              | 102 |
| 8.30  | Ciclotronul - sinteza de noi elemente chimice                                                                                                                         | 103 |
| 8.31  | Fisiune și fuziune                                                                                                                                                    | 103 |
| 9.1   | Tipuri de ceramici                                                                                                                                                    | 105 |
| 9.2   | Structura BeO                                                                                                                                                         | 105 |
| 9.3   | Reactorul nuclear                                                                                                                                                     | 106 |
| 9.4   | Dispozitiv de ancorare pentru fire de înaltă tensiune (220 kV)                                                                                                        | 106 |
| 9.5   | SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                      | 107 |
| 9.6   | Ciclu de histeresis                                                                                                                                                   | 107 |
| 9.7   | BaTiO <sub>3</sub>                                                                                                                                                    | 108 |
| 9.8   | Memorii magnetice                                                                                                                                                     | 108 |
| 9.9   | Memorii de calculator: $\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{(optim.)}} \text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$ | 109 |
| 9.10  | Memorii de calculator: bucla de histeresis                                                                                                                            | 109 |
| 9.11  | Magneți                                                                                                                                                               | 110 |
| 9.12  | Magneți puternici                                                                                                                                                     | 110 |
| 9.13  | Compoziție tipică pentru o radioceramică                                                                                                                              | 110 |
| 9.14  | Actuatori                                                                                                                                                             | 111 |
| 9.15  | ZrO <sub>2</sub> pentru monitorizarea gazelor de evacuare de automobile                                                                                               | 111 |
| 9.16  | Termistori                                                                                                                                                            | 112 |
| 9.17  | Încălzitor                                                                                                                                                            | 112 |
| 9.18  | Încălzitor                                                                                                                                                            | 113 |
| 10.1  | Copolimeri altoiți                                                                                                                                                    | 116 |
| 10.2  | Latex                                                                                                                                                                 | 116 |
| 10.3  | Nitroceluloză                                                                                                                                                         | 117 |
| 10.4  | Aldehyde proteice                                                                                                                                                     | 117 |
| 10.5  | Bachelită                                                                                                                                                             | 117 |
| 10.6  | Polilactidă                                                                                                                                                           | 117 |
| 10.7  | Celuloză                                                                                                                                                              | 118 |
| 10.8  | Lemn                                                                                                                                                                  | 118 |
| 10.9  | Aminoacizi                                                                                                                                                            | 118 |
| 10.10 | Secvență de ADN                                                                                                                                                       | 118 |
| 10.11 | Polimeri sintetici                                                                                                                                                    | 119 |
| 11.1  | Izomerii <i>n</i> -Butanului                                                                                                                                          | 122 |

---

|       |                                                                                               |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 11.2  | Cianoacrilatii de metil și de etil .....                                                      | 122 |
| 11.3  | Derivați de trifenilamină .....                                                               | 123 |
| 11.4  | Eterii coroană .....                                                                          | 124 |
| 11.5  | Eterii coroană .....                                                                          | 124 |
| 11.6  | Sinteza aspirinei (din acid salicilic și anhidridă acetică) .....                             | 124 |
| 11.7  | Dimerizarea anhidridei maleice .....                                                          | 125 |
| 11.8  | DMF, acrilamidă și poliacrilamidă .....                                                       | 125 |
| 11.9  | Paraldehidă, metaldehidă, acetilacetonă și fixarea complexșilor metalici (complex de V) ..... | 126 |
| 11.10 | 2-Butenă (cis și trans), propenă, etilenă și 1-butenă .....                                   | 126 |
| 11.11 | Xilen, fenantren și antracen .....                                                            | 127 |
| 11.12 | Procese biologice .....                                                                       | 127 |
| 11.13 | Piramida trofică .....                                                                        | 127 |
| 11.14 | Acțiunea enzimatică la hrănire .....                                                          | 128 |
| 11.15 | Fermă hidroponică .....                                                                       | 128 |

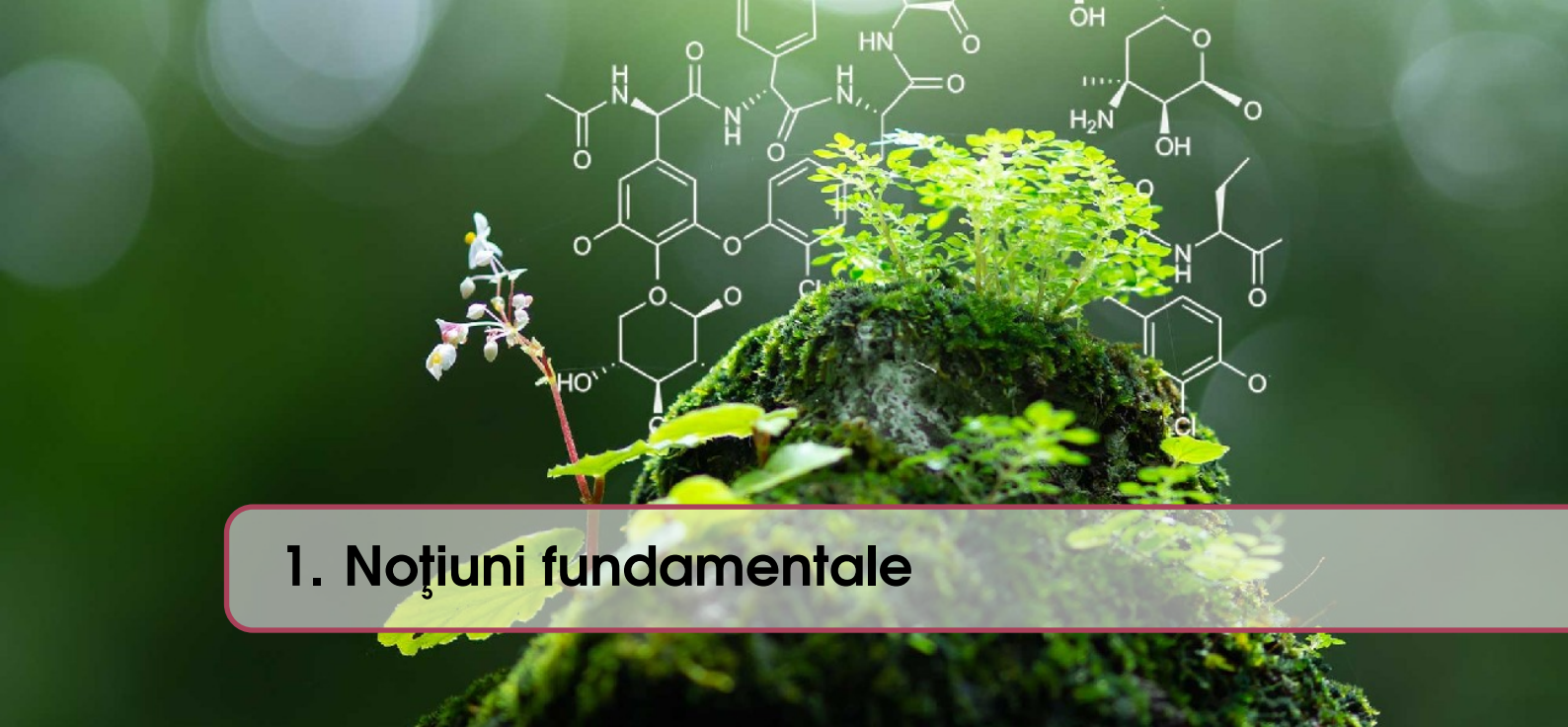






|           |                                                              |            |
|-----------|--------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b>  | <b>Noțiuni fundamentale</b>                                  | <b>15</b>  |
| 1.1       | Locul și rolul chimiei                                       | 15         |
| 1.2       | Cantitate de substanță. Mol                                  | 18         |
| 1.3       | Proprietăți intensive și extensive                           | 19         |
| 1.4       | Analiză dimensională                                         | 19         |
| <b>2</b>  | <b>Elemente</b>                                              | <b>23</b>  |
| 2.1       | Răspândirea elementelor chimice                              | 23         |
| 2.2       | Sisteme chimice                                              | 27         |
| 2.3       | Clasificarea elementelor chimice                             | 27         |
| 2.4       | Proprietăți și tendințe                                      | 28         |
| <b>3</b>  | <b>Atomi și molecule</b>                                     | <b>37</b>  |
| 3.1       | Modele atomice și moleculare                                 | 37         |
| 3.2       | Reprezentări grafice                                         | 42         |
| <b>4</b>  | <b>Compuși și reacții</b>                                    | <b>47</b>  |
| 4.1       | Numărul de coordinare                                        | 47         |
| 4.2       | Formule chimice                                              | 47         |
| 4.3       | Reacții chimice                                              | 51         |
| <b>5</b>  | <b>Stări de agregare</b>                                     | <b>57</b>  |
| 5.1       | Starea lichidă                                               | 59         |
| 5.2       | Starea solidă                                                | 63         |
| 5.3       | Concentrația soluțiilor                                      | 67         |
| 5.4       | Starea gazoasă                                               | 68         |
| <b>6</b>  | <b>Cinetica și echilibrul</b>                                | <b>71</b>  |
| 6.1       | Transformări chimice                                         | 72         |
| 6.2       | Echilibrul chimic                                            | 75         |
| 6.3       | Termodinamică                                                | 77         |
| <b>7</b>  | <b>Electrochimie</b>                                         | <b>83</b>  |
| 7.1       | Potențial electrochimic                                      | 84         |
| 7.2       | Ecuatia lui Nernst. Senzori                                  | 85         |
| 7.3       | Electroliză. Legea lui Faraday                               | 88         |
| <b>8</b>  | <b>Metale</b>                                                | <b>91</b>  |
| 8.1       | Metale alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)                      | 91         |
| 8.2       | Metale alcalino-pantoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)            | 92         |
| 8.3       | Blocul d                                                     | 96         |
| 8.4       | Blocul f                                                     | 101        |
| <b>9</b>  | <b>Ceramici</b>                                              | <b>105</b> |
| 9.1       | Generalități                                                 | 105        |
| 9.2       | Izolatori de înaltă tensiune                                 | 106        |
| 9.3       | Feroelectrici                                                | 107        |
| 9.4       | Feromagneți și ferite                                        | 108        |
| 9.5       | Magneți permanenți                                           | 109        |
| 9.6       | Radioceramici, piezoelectrici, piroelectrici & feroelectrici | 109        |
| 9.7       | Ceramici conductoare                                         | 111        |
| 9.8       | Ceramici refractare                                          | 112        |
| <b>10</b> | <b>Polimeri</b>                                              | <b>115</b> |
| <b>11</b> | <b>Chimie organică și biochimie</b>                          | <b>121</b> |
| <b>12</b> | <b>Relații structură-proprietate-activitate</b>              | <b>129</b> |





# 1. Noțiuni fundamentale

## 1.1 Locul și rolul chimiei

### 1.1.1 Introducere

Pregătirea inginerescă se clădește în jurul conceptelor științifice fundamentale prin transferul de cunoaștere ghidat de principiul de a dezvolta produse și procese care să contribuie la creștere economică, progrese în îngrijirea medicală, sisteme de securitate națională îmbunătățite, gestionarea ecologică a resurselor și multe alte domenii benefice.

O clasificare ar putea încadra fizica, chimia și biologia ca științe ale naturii în timp ce logica, matematica și informatica ca științe exacte, în timp ce geologia și geografia ca științe ale pământului însă nu există delimitări stricte.

Studiul structurii materiei și al proceselor din cadrul acestora se face cu instrumente proprii mai multor științe fundamentale. Astfel, fizica și chimia sunt strâns legate, și unii autori consideră analizele aparținând fizico-chimiei, deoarece se servesc de instrumente și noțiuni proprii atât fizicii cât și chimiei [5].

### 1.1.2 Mărimi

O mărime este rezultatul unei măsurători efectuate asupra unei observabile cu scopul de a colecta valoarea unei proprietăți.

Procesul de observare este o activitate de colectare a cunoștințelor cu ajutorul simțurilor sau instrumentelor. Se presupune existența unui observator și a unei observabile. Procesul de observare transferă o formă abstractă a cunoașterii de la observabilă la observator (ca de exemplu, sub formă de numere sau imagini).

Măsurarea cuprinde două operațiuni serializate: observarea (definită anterior) și înregistrarea rezultatelor observației. Măsurarea depinde de natura obiectului observat (material) sau fenomene (imateriale), de metoda de măsurare și de modul de înregistrare a rezultatelor observării [6].

În spațiul informațional rezultatul unei măsurători este înregistrat printr-un număr și are întotdeauna atașată o semnificație (a mărimii supuse măsurătorii) și o unitate de măsură. Convențional, dacă mărimea numără bucăți sau reprezintă o cantitate relativă atunci unitatea de măsură nu se mai exprimă.

Pe de o parte pentru că numerele reprezentate în spațiul informațional folosesc o modalitate de reprezentare definită (și finită) iar pe de cealaltă pentru că rezoluția măsurătorilor este limitată (și finită) reprezentarea este deseori degenerată (degenerarea este reprezentarea prin intermediul aceleiași valori numerice a rezultatului observației asupra a două elemente diferite, distincte).

De cele mai multe ori degenerarea este însă intrinsecă (și anume chiar există două obiecte distincte în spațiul observațional care posedă aceeași valoare pentru o anumită proprietate măsurată). Regula este că scala de măsură trebuie să fie atent aleasă astfel încât să reflecte cât mai bine fenomenul observat. Din punctul de vedere al structurii, scalele de măsură<sup>1</sup> se clasifică ca în Tab. 1.1.

Table 1.1: Scale de măsură

| Scală    | Tip                 | Operații            | Structură             | Statistici                               | Exemple                                                                                                      |
|----------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nominală | Discret             | "="                 | Mulțime standard      | Moda, Chi squared                        | Grupele sanguine, Elementele chimice                                                                         |
| Binară   | Logic               | "=",<br>"!"         | Algebră booleană      | Moda, Fisher Exact                       | Fețele unei monezi (element) Present/Absent                                                                  |
| Ordinală | Discret             | "=",<br>"<"         | Algebră comutativă    | Mediana, Rangul                          | Numărul de atomi<br>Numărul atomic Z                                                                         |
| Interval | Discret sau Continu | "≤",<br>"-"         | Spațiu afin (1D)      | Media, StDev, ANOVA, Corelația, Regresia | Scala Likert<br>Data (an, luna, zi)<br>Direcția (în °) față de Nord<br>Electronegativitatea Pauling          |
| Raport   | Continuu            | "≤",<br>"-",<br>"%" | Spațiu vectorial (1D) | GeoMean, HarMean, CV, Logaritm           | Distanța, Timpul, Masa, Energia, Temperatura (în K), Masa, pH-ul, Concentrația, Dulceața relativă la sucroză |

Scala binară este un caz particular ( $n = 2$ ) al scalei nominale cu  $n$  elemente

### 1.1.3 Studiul chimiei

Chimia se concentrează asupra speciilor materiale cuprinse în cadrul substanțelor (Fig. 1.1).

Fig. 1.1: Spațiul de observare

| Structură                        | Proprietate                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| - Univers                        | Întreg spațiul de observare                   |
| - Energie Radiantă               | Viteza comparabilă cu cea a luminii           |
| - Radiații ca $\beta$ , $\gamma$ | Diferențiate prin intermediul proprietăților  |
| - Materie                        | Întreg spațiul de observare nerelativistic    |
| - Corp                           | Viteză mult mai mică decât a luminii          |
| - Ansamblu de materiale          | Compoziție (chimică) variabilă și discontinuă |
| - Materiale                      | Compoziție (chimică) variabilă și continuă    |
| - Amestec de substanțe           | Compoziție (chimică) bine definită            |
| + Substanță eterogenă            | Compoziție (chimică) variabilă                |
| - Soluție                        | Stare de agregare bine definită               |
| + Aliaj                          | Amestec de metale în stare lichidă sau solidă |
| - Substanță omogenă              | Compoziție (chimică) constantă                |
| + Compus chimic                  | Structură chimică bine definită și unică      |

Dintre substanțe un loc important îl ocupă conceptul de compus chimic (unitar și bine definit), format din atomi. Un loc aparte îl are în chimie studiul atomilor și combinațiilor acestora, molecule, ioni, soluții și cristale.

<sup>1</sup>vezi și [http://en.wikipedia.org/wiki/Level\\_of\\_measurement](http://en.wikipedia.org/wiki/Level_of_measurement)

Prin perspectiva chimiei atomii sunt structuri (complexe) formate din electroni și nucleoni (care se clasifică în protoni și neutroni). De notat că pe de o parte structura subatomică și procesele care au loc la nivel subatomic constituie subiectul de studiu al unei ramuri a fizicii - fizica atomică și nucleară iar pe partea cealaltă, molecule complexe și de dimensiuni mari pot îndeplini funcții biologice, devenind subiectul de studiu al biologiei și respectiv al domeniului interdisciplinar biochimie (Tab. 1.2).

Table 1.2: Poziționarea chimiei între științe

| <b>Chimie</b> | Biochimie         | <b>Biologie</b>     |
|---------------|-------------------|---------------------|
| Chimie fizică | Chimie matematică | Biologie matematică |
| <b>Fizică</b> | Fizică matematică | <b>Matematică</b>   |

Volumul de informație în chimie face ca formal, mai multe discipline să acopere câmpul de cunoștințe al chimiei (Tab. 1.3), regăsindu-se aici chimia organică (care se ocupă cu studiul compușilor carbonului) și chimia anorganică (cuprinzând studiul restului compușilor), studiul fiind condus spre caracterizarea și clasificarea compușilor în cadrul chimiei descriptive și respectiv spre caracterizarea și clasificarea proceselor în cadrul chimiei sintetice [7], ariile specializate ale chimiei fiind însă mai largi (Tab. 1.4).

Table 1.3: Aria chimiei

| <b>Chimie</b>     | Chimie organică       | Biochimie   |
|-------------------|-----------------------|-------------|
| Chimie anorganică | Chimie generală       | Agrochimie  |
| Chimia metalelor  | Chimie organometalică | Enzimologie |

Table 1.4: Arii specializate ale chimiei

| <b>Chimie</b>      | Chimie fizică    | Chimie matematică             |
|--------------------|------------------|-------------------------------|
| Chimie analitică   | Chemometrie      | Analiză instrumentală         |
| Chimie informatică | Chemoinformatică | Relații structură-proprietate |

Numărul mare de fapte și observații în natură acumulate sub toate aspectele constituie tezaurul permanent și invariabil al științelor naturii.

Într-o sumă de cazuri studiul se reduce la observarea fenomenelor fără posibilitatea de a intervenii în desfășurarea acestora - studii observaționale. În alte cazuri se folosește pentru acumularea de cunoștințe noi experiența - se provoacă fenomene în condiții cât mai simple prin evitarea aspectelor accesorii, neesențiale. O observație posedă valoare științifică atunci când conduce la concluzii adevărate și în afara cazului particular observat în timp și spațiu. S-a pus în evidență că orice fenomen este precedat sau urmat de alte fenomene - și de aici conceptul de efecte. O relație care stabilește cantitativ efectele se numește lege. Datorită multitudinii de fenomene și de modalități de observare s-a impus sistematizarea - clasificarea acestora (cea din Fig. 1.1).

Diferitele meserii cu substrat chimic - metalurgie, ceramică, extracție și prelucrare de sol sau materie vegetală sau animală își au origini îndepărtate în istorie, iar tehnicile cu care aceste meserii operează au evoluat în timp, ca o necesitate impusă de problemele de producție, eficiență, sau conservarea mediului.

Revenind la Fig. 1.1, Universul se compune din materie. În acest sens atribuit cuvântului materie, ea poate exista în două forme:

- substanțele, care se deplasează prin univers cu o viteză mai mică decât viteza luminii;
- energia radiantă, care se deplasează prin univers cu viteza luminii.

Un corp se poate defini ca un ansamblu de materiale. Ceea ce diferă corpurile de materiale este faptul că materialele pot avea o compoziție variabilă dar nu discontinuă, în timp ce corpurile pot avea o compoziție discontinuă și suprafețele de discontinuitate definesc și suprafețele de separare între diferitele materiale ce formează corpul. Mai departe, substanțele se definesc printr-o compoziție chimică constantă (materiale omogene). Termenul de materiale (uneori substanțe) eterogene este folosit pentru materiale ale căror compoziție este variabilă dar nu discontinuă sau pentru amestecuri de substanțe la care raportul de amestecare variază. Pentru amestecurile de substanțe mai există două noțiuni frecvent folosite: cea de aliaj, care definește un amestec de metale în stare solidă și cea de soluție care este folosită pentru amestecuri de substanțe în stare solidă cât și lichidă. Ulterior noțiunea de aliaj și-a extins conceptul astfel încât astăzi se numesc aliaje și soluțiile solide ale metalelor cu mici cantități de carburi metalice și oxizi metalici. Studiul chimic al unei substanțe oferă soluții pentru compoziția substanțelor, proprietățile lor fizice și chimice și pentru reacțiile substanțelor. Materialele (atât omogene cât și eterogene) sunt constituite la rândul lor din părți și mai mici, numite elemente chimice. Un element chimic se definește ca cea mai mică parte de substanță care poate fi decelată prin metode fizice și chimice obișnuite. Fac excepție de la metodele fizice și chimice obișnuite procesele nucleare ca fuziunea și fisiunea. Mai multe elemente chimice (de același fel sau diferite) se pot combina pentru a forma ansambluri de elemente între care se stabilesc legături chimice. Atunci când un ansamblu de elemente nu poate fi decelat prin metode fizice obișnuite, el este o moleculă chimică (compus chimic). În natură elementele se găsesc într-o diversitate de stări chimice (sub formă de combinații, în stare nativă, sau în stare ionizată) și de stări fizice (solidă, lichidă, gazoasă sau plasmatică).

Dacă o substanță conține un același tip de elemente atunci se numește substanță simplă. Substanțele simple reprezintă de fapt starea naturală în care pot exista elementele la o anumită temperatură. Din punct de vedere structural, elementele pot exista în următoarele forme în substanțe simple:

- în formă monoelementală (cazul gazelor monoatomice);
- în formă moleculară (ansamblu molecule formate dintr-un număr finit și mic de elemente de același fel);
- în formă reticulară (ansamblu în stare solidă format dintr-un număr mare de elemente de același fel).

Alotropia este un fenomen caracteristic substanțelor simple prin care un element poate exista în diferite forme cristaline (alotropie de formă) sau în diferite forme (structuri) moleculare (alotropie de poziție). Alotropia este determinată de tipul legăturilor chimice și structurilor moleculare și cristaline pe care le pot realiza atomii unui element.

O clasificare a elementelor chimice se poate face în metale, nemetale și elemente inerte (gaze rare):

- Metalele au structuri cristaline și formează cu precădere legături covalente metalice, numite comun legături metalice;
- Nemetalele formează cu precădere legături covalente;
- Gazele rare se prezintă aproape totdeauna sub formă monoatomică, deoarece stratul exterior este complet ocupat cu electroni și pot forma foarte greu legături chimice.

Conform regulii octetului de electroni, structurile nemetalelor derivă din cele  $8 - N_g$  ( $N_g$  = numărul grupei) covalențe pe care atomii lor le pot forma între ei. Forma de existență a acestor elemente este de molecule biatomice (la azot și oxigen), inele sau macromolecule liniare, în care fiecare atom este legat prin covalențe de doi atomi vecini, molecule tetraatomice sau rețele din două straturi duble de atomi, în care fiecare atom este legat covalent de alți trei, sau rețele tridimensionale.

## 1.2 Cantitate de substanță. Mol

Compoziția chimică a unui sistem multicomponent este exprimată în mai multe moduri. Parametrul de compoziție se dă de obicei în fracții molare, molarități, molalități sau concentrații procentuale.

Molul reprezintă cantitatea de substanță care conține atâtea specii (atomi, molecule, ioni, unități de formule, electroni sau alte entități specificate) câți atomi există în 12 g din izotopul  $^{12}\text{C}$  al atomului de carbon adică  $N_A \approx 6.023 \cdot 10^{23}$  electroni/mol,  $N_A$  fiind denumit numărul lui Avogadro [8]. Numărul de moli, notat cu  $n$ , este dat de relația 1.1:

$$n = N/N_A \quad (1.1)$$

și reprezintă cantitatea de substanță ce conține  $N$  entități specificate.

## 1.3 Proprietăți intensive și extensive

Proprietățile sunt clasificate în extensive (depind de dimensiunea probei; exemple: masa și volumul) și intensive (independente de dimensiunea probei; exemple: temperatura, densitatea, presiunea).

Ce face diferența între unele și altele?

Proprietățile molare sunt mărimi intensive și se calculează pe baza proprietăților extensive cu formula 1.2:

$$X_m = X/n, \quad (1.2)$$

unde  $X$  este o proprietate extensivă iar  $n$  este numărul de moli din probă și  $X_m$  este proprietatea molară (exemplu:  $V_m$ , volumul molar) asociată proprietății extensive  $X$ . Următoarele mărimi sunt exemple de mărimi molare (deci intensive):

- Masa molară  $M$  este masa probei ( $m$ ) împărțită la cantitatea de substanță ( $n$ ) conținută ( $M = m/n$ ,  $[M] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- Concentrația molară sau molaritatea  $c$  unui solvat ce reprezintă numărul de moli de substanță ( $n_d$ ) dizolvată într-un litru de soluție ( $V$  volumul soluției):  $c = n/V$ ,  $[c] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = \text{M}$ ;
- Concentrația molală sau molalitatea  $b$  ce este numărul de moli de substanță dizolvată raportată la masa de solvent folosit pentru a prepara soluția:  $b = n_d/m$ ,  $[b] = \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Pentru un amestec următoarele mărimi sunt exemple de mărimi extensive:

- masa fiecărui component și a amestecului;
- volumul fiecărui component și a amestecului;
- numărul de entități din fiecare component și al amestecului;
- cantitatea fiecărui component și de amestec;

### 1.3.1 Densitatea este o mărime intensivă

Densitatea unui amestec cu  $J$  componenți este dată de Eq. 1.3.

$$\rho = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j V_j} \quad (1.3)$$

Problemă: să se demonstreze că densitatea este o mărime intensivă.

Rezolvare: conform definiției densității din Eq. 1.3, explicitând masele se obține:

$$\rho = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j n \cdot x_j M_j}{\sum_j V_j} = \frac{\sum_j x_j M_j}{\sum_j V_j / n} = \frac{\sum_j x_j M_j}{V_m}$$

Cum volumul molar ( $V_m$ ) este o mărime intensivă și și celelalte mărimi ( $x_j$  și  $M_j$ ) sunt de asemenea mărimi intensive, expresia ce le compune (în acest caz  $\rho$ ) definește la rândul ei o mărime intensivă.

## 1.4 Analiză dimensională

Analiza dimensională<sup>2</sup> este analiza relațiilor dintre diferitele mărimi fizice prin identificarea cantităților lor de bază (cum ar fi lungimea, masa, timpul și curentul electric) și unitățile de

<sup>2</sup>vezi și [http://en.wikipedia.org/wiki/Dimensional\\_analysis](http://en.wikipedia.org/wiki/Dimensional_analysis)



măsură (cum ar fi metri și grame) și urmărirea acestor dimensiuni, pe măsură ce se efectuează calcule sau comparații.

În general în științe operăm cu mărimi și unități de măsură, și o analiză dimensională poate fi condusă dacă se alege un set redus de mărimi și unități pe baza cărora să se poată exprima toate celelalte. Problema nu are o singură soluție, însă unele soluții sunt preferate, una dintre acestea fiind exprimarea în unități din sistemul internațional de unități.

În analiza dimensională a mărimilor și relațiilor fizice, se preferă ca mărimi de bază lungimea, masa, timpul și sarcina electrică. Chiar și aici însă, o remarcă poate fi făcută, și anume că folosind constanta vitezei luminii în vid, se poate exprima o relație de dependență între lungime și timp, iar în ceea ce privește sarcina electrică, definiția sa utilizează lungimea, masa, și timpul.

Un element important al analizei dimensionale îl reprezintă alegerea setului de mărimi de bază. De exemplu în cinematică un set de mărimi de bază este (masa, distanța, timpul) sau (M, L, T). Pe baza acestuia se poate exprima dimensionalitatea vitezei ( $V = LT^{-1}$ ), accelerației ( $A = LT^{-2}$ ), impulsului ( $I = MLT^{-1}$ ) și a forței ( $F = MLT^{-2}$ ). Setul de mărimi (distanța, viteza, timpul) nu este un set de bază pentru cinematică pentru că masa nu se poate exprima pe baza acestuia și de asemenea cele trei nu sunt independente ( $V = LT^{-1}$ ).

Cu ajutorul analizei dimensionale se poate stabili corectitudinea unei ecuații din punctul de vedere al omogenității dimensionale și în cazul în care sunt implicate o serie de mărimi diferite într-o expresie simplă se poate chiar stabili forma ecuației din analiza dimensională.

Trei sistemele de unități de măsură, MKS (metru, kilogram, secundă), CGS (centimetru, gram, secundă), FPS (picior, livră, secundă) diferă unul de celălalt doar prin alegerea unităților de măsură, mărimile măsurate fiind aceleași (distanță, masă, timp).

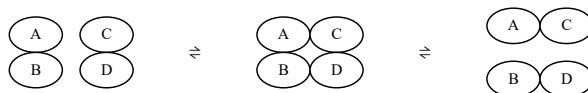
Sistemul internațional de unități recunoaște 7 mărimi ca fiind de bază (Tab. 1.5, [9]).

Table 1.5: Mărimi și unități de bază ale SI

| Mărime                    | Dimensiune | Simbol  | Unitate  | Abreviere |
|---------------------------|------------|---------|----------|-----------|
| masa                      | M          | m       | kilogram | kg        |
| cantitatea de substanță   | N          | n       | mol      | mol       |
| temperatura termodinamică | $\Theta$   | T       | kelvin   | K         |
| timpul                    | T          | t       | secundă  | s         |
| lungimea                  | L          | l, x, r | metru    | m         |
| curentul electric         | I          | I, i    | amper    | A         |
| intensitatea luminoasă    | J          | $I_v$   | candela  | cd        |

Moleculele sunt constituite din atomi între care se stabilesc legături chimice (pe baza unor forțe de natură electrică). Principiul de formare a moleculelor este unul mecanicistic: ele se ciocnesc și în momentul contactului legăturile chimice între atomi se pot rupe și forma altele (Fig. 1.2).

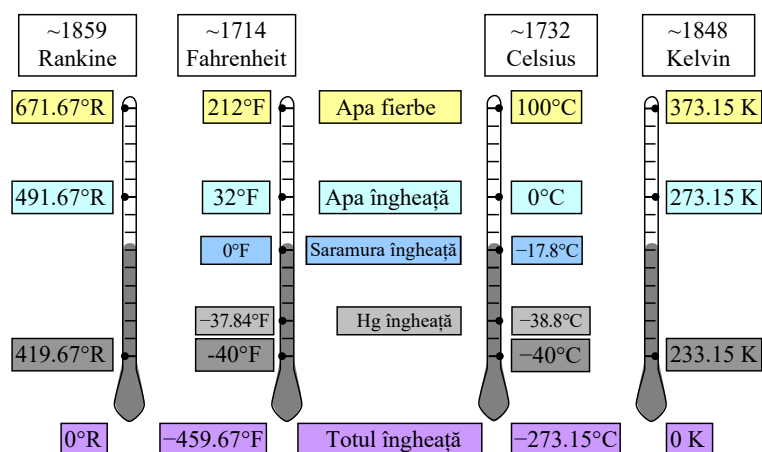
Fig. 1.2: Cinetica unei reacții chimice ( $AB + CD \rightarrow AC + BD$ )



Temperatura este o mărime intensivă ce măsoară energia dezordonată ce este stocată într-un sistem [10], de obicei sub formă de energie cinetică (mișcare mecanică: vibrații, rotații și/sau translații) și uneori și sub formă de energie potențială (excitare electronică). În chimie temperatura (măsurată în Kelvin, grade Celsius sau Fahrenheit, v. Fig. 1.3) este extrem de importantă.

Creșterea temperaturii crește (în medie) viteza moleculelor ce participă la o reacție. Dacă mai multe molecule se mișcă mai repede, crește numărul de molecule care se mișcă suficient de rapid pentru a reacționa, ceea ce duce la formarea (mai rapidă) a altor molecule (Fig. 1.2).

Fig. 1.3: Patru scale de temperatură



Temperatura este o măsură statistică ([11], o valoare a tendinței centrale a sistemului) astfel încât în cazul sistemelor foarte rarefiate (cum e spațiul cosmic) își pierde sensul ([12]; în regiunile din spațiu unde nu există deloc materie sau radiație temperatura așa cum este definită ea nu poate fi nici calculată și nici măsurată).



## 2. Elemente

### 2.1 Răspândirea elementelor chimice

În observarea naturii înconjurătoare putem să ne raportăm la ceea ce se află pe pământ (în interiorul acestuia sau deasupra suprafeței acestuia) sau în spațiul cosmic (Fig. 2.1).

Fig. 2.1: Spațiul metric

| Sistem de referință în studiu | Caracteristică                                                        |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Univers                       | Întreg spațiul                                                        |
| Galaxia                       | Ansamblu de sisteme solare                                            |
| Sistem solar                  | Soare împreună cu ansamblul de planete                                |
| Planetă                       | Subsol și atmosferă                                                   |
| Subsol                        | Lichid sau solid, $\leq 0$ km                                         |
| +Oceane, mări, alte ape       | Substanțe în apă, $\geq -10$ km                                       |
| +Sol vegetal                  | Compoziție dată de interacțiunea cu organismele, $\geq 20$ m          |
| +Crustă                       | Strat planetar accesibil pentru extracții de minereuri, $\geq -35$ km |
| +Manta                        | În stare solidă, $\geq -2900$ km                                      |
| +Miez                         | În stare lichidă, $< -2900$ km, $\geq -6400$ km                       |
| Atmosferă                     | În stare gazoasă, $> 0$ km                                            |
| +Strat limită planetar        | Compoziție dată de interacțiunea cu organismele, $\leq 2$ km          |
| +Troposferă                   | $\leq 20$ km                                                          |
| +Stratosferă                  | $\leq 51$ km                                                          |
| +Mezosferă                    | $\leq 82$ km                                                          |
| +Termosferă                   | $\leq 800$ km                                                         |
| +Exosferă                     | $\leq 100000$ km                                                      |
| +Organisme (vii)              | Compoziție bazată pe carbon                                           |

Siderosfera sau magmasfera (de la 2900 la 6370 km) este zona cea mai profundă și este formată dintr-o topitură de fier și nichel, calcosfera (de la 1200 la 2900 km) este zona intermediară și este formată din sulfuri și oxizi de metale grele iar litosfera (de la 0 la 1200 km) este zona exterioară care este la rândul ei formată din două pături: pătura inferioară (de la 120 la 1200 km) care este compusă din silicați bogați în magneziu și pătura exterioară (de la 0 la 120 km) care este denumită și scoarța terestră și este alcătuită din compuși oxigenați, silicați, aluminosilicați, etc. Cea mai accesibilă zonă pentru om a planetei este scoarța terestră (Fig. 2.2, [13]).

Atmosfera<sup>1</sup> este zona gazoasă care înconjură pământul și formează împreună cu acesta ecosistemul Terrei (Fig. 2.1). Compoziția chimică a atmosferei este relativ constantă până la 57 km de la suprafața pământului. Determinări ale compoziției chimice a atmosferei au arătat că în procente volumice aceasta conține 78% azot, 20.95% oxigen, 0.93% argon, 0.03% dioxid de carbon, și în cantități mai mici alți compuși chimici (Fig. 2.3).

Fig. 2.2: Structura pământului și a atmosferei în scări logaritmice

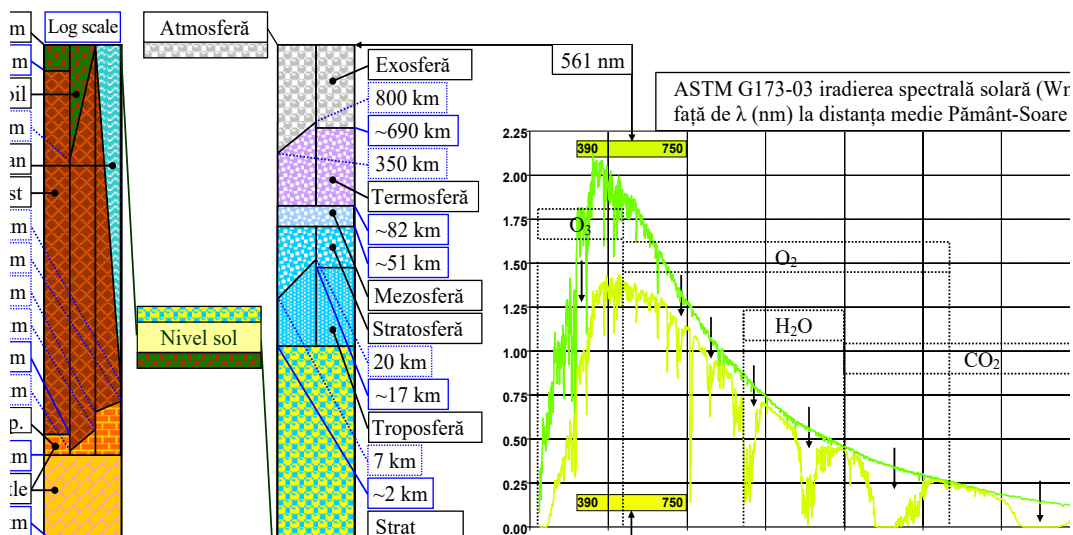
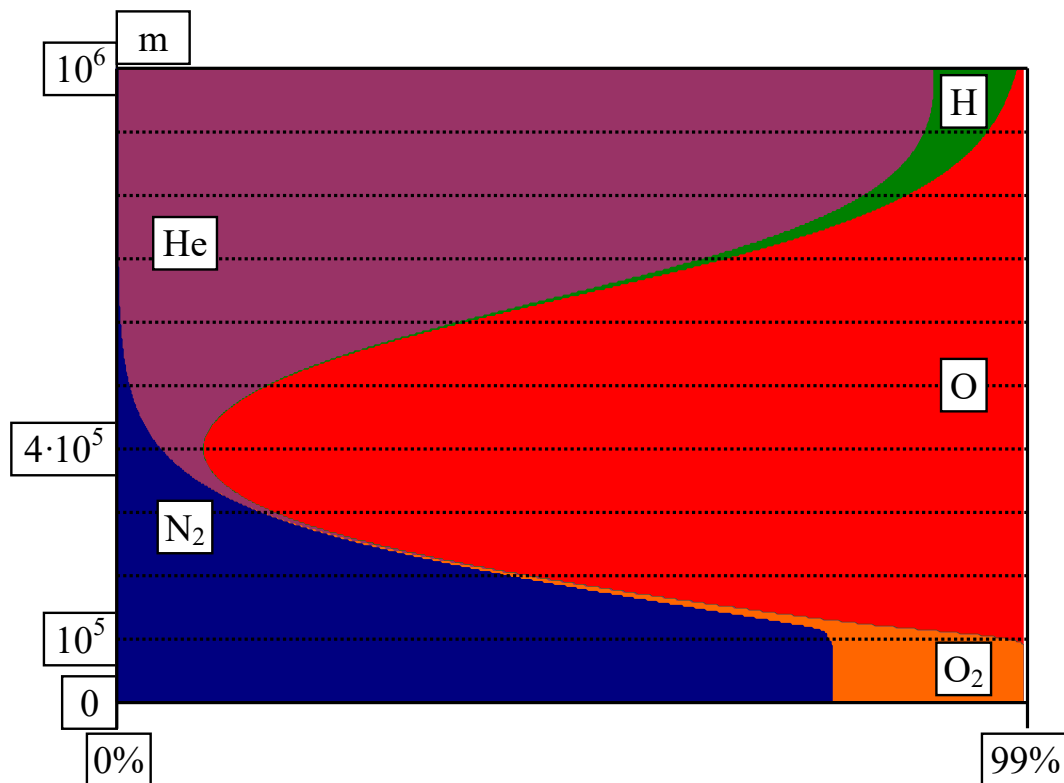


Fig. 2.3: Compoziția atmosferei cu altitudinea în reprezentare logaritmica



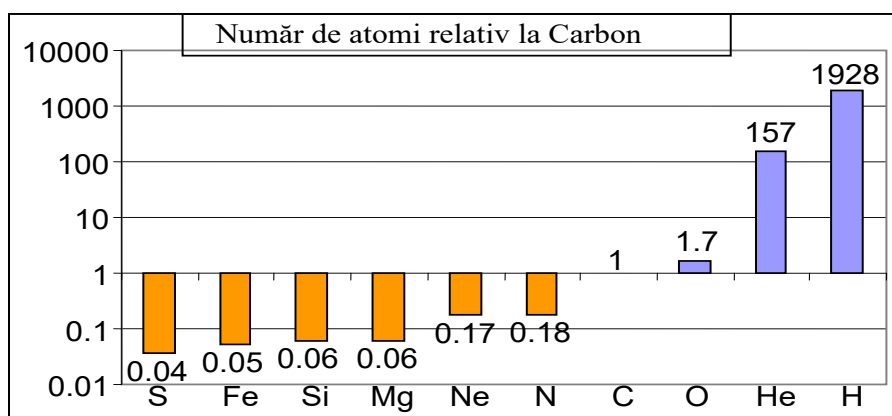
<sup>1</sup>vezi și [http://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere\\_of\\_Earth](http://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere_of_Earth)

Regiunea inferioară se numește troposferă (de la 0 la 10 km) și în ea se petrec fenomenele meteorologice. Urmează stratosfera (de la 10 la 60 km), în care temperatura crește pe verticală. În mezosferă temperatura scade din nou, iar în regiunea superioară a atmosferei, în termosferă (la peste 100 km), temperatura crește din nou datorită disocierii și recombinației atomilor, prin absorbție de energie luminoasă [14]. În ionosferă, la înălțimi foarte mari, au loc fotoionizări, datorită radiațiilor X și ultraviolete, emise de soare. Studii de mecanism de reacție au arătat că în ionosferă au loc transformări ale oxigenului ( $O_2$ ) în ozon ( $O_3$ ) și viceversa.

La temperaturi de zeci de mii de grade, toate elementele sunt sub formă de ioni; la mii de grade sunt formă de atomi liberi. Pe Pământ, starea normală a elementelor este cea de combinație (chimică) iar sub formă atomică există numai gazele rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Abundența elementelor grele (altele decât H și He) în galaxie nu depășește 1% pe element și descrește cu numărul atomic (Fig. 2.4).

Fig. 2.4: Abundența elementelor în Galaxie din măsurători spectroscopice [1]



Elementele cu număr par de protoni și neutroni sunt mai bine reprezentate însă abundența în galaxie a elementelor scade foarte rapid cu numărul atomic  $Z$ , ceea ce sugerează că elementele grele sunt sintetizate în stele printr-un lanț de reacții succesive, de la simplu (ex.: H) la complex (ex.: Fe).

La temperaturi de zeci de mii de grade, toate elementele sunt sub formă de ioni iar la mii de grade sunt formă de atomi liberi. Pe Pământ, starea normală a elementelor este cea de combinație chimică (Fig. 2.5, 2.6 și 2.7) iar sub formă atomică există numai gazele rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). În stare solidă ( $M_n, n \rightarrow \infty$ ) există carbonul (cărbune, grafit, și diamant), și câteva elemente tranziționale (Au, Ag, Pt) iar în stare gazoasă azot ( $N_2$ ) și oxigen ( $O, O_2$ , și  $O_3$ ).

În compoziția solului vegetal<sup>2</sup> intră aproximativ jumătate fluide (din care aproximativ jumătate lichide), și jumătate solide (din care până la aproximativ materie organică și restul minerale). Partea organică a solului vegetal conține un număr impresionant de organisme vii (Fig. 2.5). Minerale tipice în sol sunt silicați (de magneziu, de mangan, aluminosilicați (de sodiu, de potasiu), și forme hidroxide ale acestora (Fig. 2.5).

Subsolul conține foarte mult oxigen, urmat de siliciu, aluminiu și hidrogen (împreună reprezentând 89% după numărul de atomi). Care este compusul chimic care reflectă cel mai bine această distribuție? Distribuția din Fig. 2.6 explică abundența silicaților ( $M^{IV}SiO_3$ ), aluminosilicaților ( $M^IAlSiO_3$ ) și apei ( $H_2O$ ).

Cel mai probabil distribuția elementelor în crustă și mantaua superioară este una logaritmică ( $X_{at}(x) = \frac{-b a^x}{x \ln(1-a)}$ ,  $a = 0.64 \pm 0.03$ ,  $b = -95 \pm 3$ ,  $r_{adj}^2 > 99.6\%$ ). Este mai mult decât o coincidență că distribuția logaritmică apare și în biologie la numărul de indivizi ai speciilor de animale [15].

Fig. 2.7 arată asocieri între conținutul în elemente al diferitelor soluri (sedimentele marine,

<sup>2</sup>vezi și <http://en.wikipedia.org/wiki/Soil>

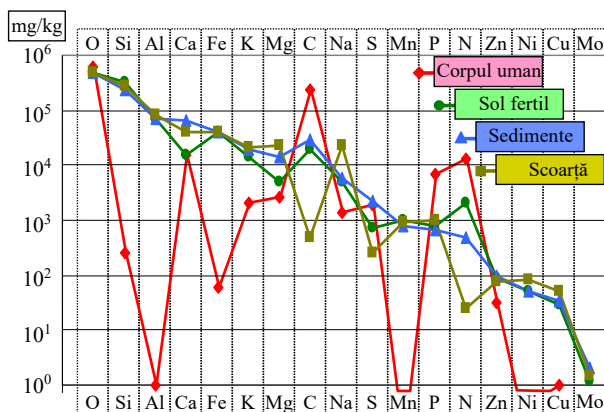
Fig. 2.5: Compoziția tipică a solului vegetal

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    |          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 45       | 30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 20  |
| 30                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 20       | 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 30  |
| Organice                                                                                                                                                                                                                                                                           | Minerale | Aer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Apa |
| Organice pentru 1g de sol:<br>Bacterii: $[3 \cdot 10^6, 5 \cdot 10^8]$<br>Actinomicete: $[10^6, 2 \cdot 10^7]$<br>Fungi: $[5 \cdot 10^3, 10^6]$<br>Drojdii: $[10^3, 10^6]$<br>Protozoa: $[10^3, 5 \cdot 10^5]$<br>Alge: $[10^3, 5 \cdot 10^5]$<br>Nematode: $[10^1, 5 \cdot 10^3]$ |          | Minerale tipice în sol:<br>$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3, \text{MAlSi}_3\text{O}_8,$<br>$\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$<br>$\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$<br>$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$<br>$\text{MSiO}_3, \text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}$<br>$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$<br>$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ |     |

Fig. 2.6: Compoziția tipică a subsolului

| Elemente în scoarță + manta superioară (fracții molare, $X_{\text{at}}$ [%]) |         |         |        |        |        |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Element                                                                      | O       | Si      | Al     | H      | Na     | Ca     | Fe     |
| $X_{\text{at}}$ [%]                                                          | 59.4778 | 20.4663 | 6.2294 | 2.8963 | 2.5455 | 1.8774 | 1.8471 |
| $\Sigma X_{\text{at}}$ [%]                                                   | 59.48   | 79.94   | 86.17  | 89.07  | 91.62  | 93.49  | 95.34  |
| Element                                                                      | Mg      | K       | Ti     | C      | F      | P      | Mn     |
| $X_{\text{at}}$ [%]                                                          | 1.8016  | 1.3739  | 0.1896 | 0.1724 | 0.0871 | 0.0801 | 0.0376 |
| $\Sigma X_{\text{at}}$ [%]                                                   | 97.14   | 98.52   | 98.70  | 98.88  | 98.96  | 99.04  | 99.08  |
| Element                                                                      | S       | Cl      | V      | Ba     | N      | Sr     | Li     |
| $X_{\text{at}}$ [%]                                                          | 0.0323  | 0.0291  | 0.0077 | 0.0076 | 0.0074 | 0.0071 | 0.0059 |
| $\Sigma X_{\text{at}}$ [%]                                                   | 99.11   | 99.14   | 99.15  | 99.16  | 99.17  | 99.17  | 99.18  |
| Element                                                                      | Cr      | Zr      | Ni     | Zn     | Cu     | B      | Ce     |
| $X_{\text{at}}$ [%]                                                          | 0.0056  | 0.0045  | 0.0032 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0019 | 0.0009 |
| $\Sigma X_{\text{at}}$ [%]                                                   | 99.18   | 99.19   | 99.19  | 99.19  | 99.20  | 99.20  | 99.20  |

Fig. 2.7: Compoziția tipică a unor soluri și organisme



crusta și solul vegetal). Cea mai mare concordanță (vezi Gamma qualitative correlation în [16]) este între valorile concentrațiilor elementelor din sedimentele marine și solul vegetal (90%), urmată de cea dintre sedimentele marine și scoarță (80%) și cea dintre scoarță și solul vegetal (75%).

Luna conține roci la suprafața sa similare cu cele de pe Pământ (silicați). Mercurul nu poate reține gazele în atmosferă, fiind un corp ceresc fără atmosferă. Venusul are densitatea aproximativ aceeași cu a Pământului și este formată din  $\text{CO}_2$  și gaze sulfuroase. În atmosfera Soarelui există hidrogen, heliu, carbon, azot, oxigen în cantități mai mari și sodiu, potasiu, magneziu, calciu,



aluminiiu, siliciu, sulf, seleniu, și chiar și elemente tranzitionale.

## 2.2 Sisteme chimice

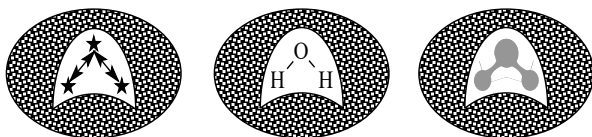
Observațiile acumulate cu privire la natură și societate conduc cu necesitate, la o serie de concluzii de maximă generalitate. Una dintre acestea este organizarea sistemică a lumii (atât în natură cât și în societate relațiile dintre anumite obiecte, procese, părți, determină organizarea acestora în sisteme).

Denumim sistem un ansamblu de elemente (obiecte, ființe, particule, procese, legi, concepte, simboluri) între care se pot stabili relații specifice, ce conferă întregului ansamblu anumite caracteristici proprii (o anumită individualitate). Exemple sunt:

- Relațiile care se stabilesc în organismul unui mamifer, între părțile sale componente sunt diferite de relațiile organism – mediu; acestea asigură organismului însușiri specifice (individualitate);
- Relațiile existente în cadrul unei întreprinderi (între oameni, între oameni și mașini, relațiile între secții sau între liniile tehnologice) diferite de relațiile întreprindere – societate, asigură individualitatea relativă a întreprinderii; aceasta poate fi considerată ca fiind un sistem.

Însușirile unui sistem nu se reduc la suma însușirilor elementelor componente ale sistemului. Folosind o analogie, un ceas este un sistem format dintr-un ansamblu de piese, însă această mulțime de piese nu va măsura timpul, decât atunci când ele vor fi legate într-un mod strict determinat. Așadar, alcătuirea ansamblului duce la apariția de noi însușiri. În multe cazuri, elementele unui sistem pot fi la rândul lor sisteme la un alt nivel de organizare [17]. Reprezentarea unui sistem chimic și mediul înconjurător poate căpăta diferite forme (vezi molecula de apă din Fig. 2.8).

Fig. 2.8: Molecula de apă: graf, formulă structurală și proiecție plană



În mod curent totalitatea legăturilor, dependențelor reciproce și interacțiunilor între obiecte și fenomene sunt incluse în conceptul de relație. Prin interacție înțelegem un caz particular al relației, caracterizat de aceea că între două corpuri A și B se stabilesc sau există forțe de legătură. Conceptul de relație are un sens mult mai larg și cuprinde, de exemplu, și relațiile spațiale între cele două corpuri (de ex., corpul A se află situat la 1 cm de corpul B). Atunci când conceptul de relație se referă la fenomene, acesta descrie dependențele cauzale dintre ele sau relațiile temporale. Relativ la sistemele chimice, pe baza numeroaselor exemple, s-au impus în chimie următoarele principii:

- Principiul interacției. Stabilitatea sistemelor chimice, cât și capacitatea acestora de a se transforma se datorează interacțiunilor între elementele componente, respectiv între sistemul chimic considerat și alte sisteme (inclusiv mediul înconjurător);
- Principiul minimei energii. Orice sistem chimic este stabil dacă se află într-o stare de energie minimă; un sistem scos din starea sa stabilă tinde ca, în condițiile date, prin interacțiunile cu sistemele din vecinătatea sa, să evolueze spre o stare de energie minimă (identică sau diferită de starea inițială).

## 2.3 Clasificarea elementelor chimice

Clasificarea elementelor chimice a fost făcută deopotrivă pe baza proprietăților observate ale acestora și pe baza structurii învelișului de electroni. Ulterior anului 1869, când Mendeleev a propus organizarea elementelor sub forma sistemului periodic<sup>3</sup>, diferiți autori au propus modele

<sup>3</sup>vezi și [https://en.wikipedia.org/wiki/Periodic\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table)



îmbunătățite de reprezentare și clasificare a elementelor [18].

O formă de reprezentare a acestuia este redată în Fig. 2.9.

Fig. 2.9: Organizarea elementelor în sistemul periodic

|    | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1  | H  | He |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2  | Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| 3  | Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| 4  | K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5  | Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| 6  | Cs | Ba | Lu | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7  | Fr | Ra | Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og |
|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 4f |    |    | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |    |    |
| 5f |    |    | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |    |    |

În Fig. 2.9 pe fond cu nuanțe roșii s-au reprezentat elementele alcaline și alcalino-pământoase (cu tendință ridicată de a forma ioni încărcăți pozitiv, purtători ai unei singure sarcini pozitive, notați  $M^{1+}$  și respectiv purtători a două sarcini pozitive, notați  $M^{2+}$ ), cu nuanțe albastre s-au reprezentat halogenii și calcogenii (cu tendință ridicată de a forma ioni încărcăți negativ, purtători ai unei singure sarcini negative, notați  $X^{1-}$  și respectiv purtători a două sarcini negative, notați  $A^{2-}$ ), cu nuanță violet gazele rare (cu tendință de a forma molecule formate dintr-un singur atom,  $A^0$ ), urmând metalele traziționale (pe fond verde, cu tendință de a forma ioni cu mai multe valori de sarcini pozitive și negative) și elementele chimice având în completare orbitali de tip f (tot metale, tot cu galben, cu tendință generală de a forma ioni  $M^{3+}$ ). Trei grupe de elemente (13, 14 și 15) reprezintă un grup aparte de elemente, având tendința de a forma legături în care sarcina electrică este delocalizată.

Ionii încărcăți pozitiv ( $M^{1+}$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ) se numesc cationi (notația  $M^{x+}$ , cu  $x = 1, 2, 3$  vine de la  $M$  = Metal, metalele formând marea majoritate a elementelor cu această tendință). Ionii încărcăți negativ ( $A^{1-}$ ,  $A^{2-}$ ,  $A^{3-}$ ) se numesc anioni (notația  $A^{x-}$ , cu  $x = 1, 2, 3$  vine de la  $A$  = Anion).

Două proprietăți atomice sunt foarte importante în caracterizarea elementelor: masa atomică (care este dată de suma dintre numărul protonilor și neutronilor din nucleul atomic, notată cu  $A$  sau  $M$ ) și numărul atomic (care este dat de numărul protonilor și este notat cu  $Z$ ).

Din perspectivă istorică, Mendeleev (cel care a propus organizarea sistematică a elementelor chimice în sistemul periodic) considera că masa atomică este proprietatea de bază care determină și celelalte însușiri ale elementelor [19], în timp ce cercetări ulterioare efectuate de Moosley au arătat că proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice ale numărului atomic [20]. În Fig. 2.10 este redată o versiune modificată a sistemului periodic în formă de spirală, care ilustrează și succesiunea numerelor atomice.

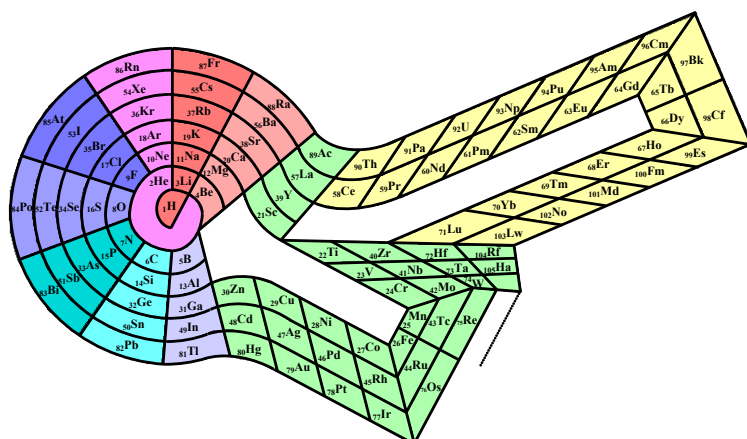
## 2.4 Proprietăți și tendințe

Elementele au o serie de proprietăți (proprietăți atomice) care pot poseda următoarele caracteristici:

- Tendință ascendentă: numărul atomic ( $Z$ ), masa atomică (notată  $A$  sau  $M$ ), pe baza cărora elementele se pot așeza într-un șir crescător;
- Tendință periodică, cum sunt starea de oxidare și potențialul de electrod (proprietăți chimice), spectre, energii de ionizare (proprietăți fizice), raze atomice și ionice, volume atomice și ionice (proprietăți geometrice), densitatea, temperatura de topire și fierbere, etc. care permit gruparea pe tabelată a elementelor asemănătoare.

În sistemul periodic grupa constituie o serie de elemente cu număr identic de electroni aflați pe

Fig. 2.10: Succesiunea în spirală a elementelor chimice

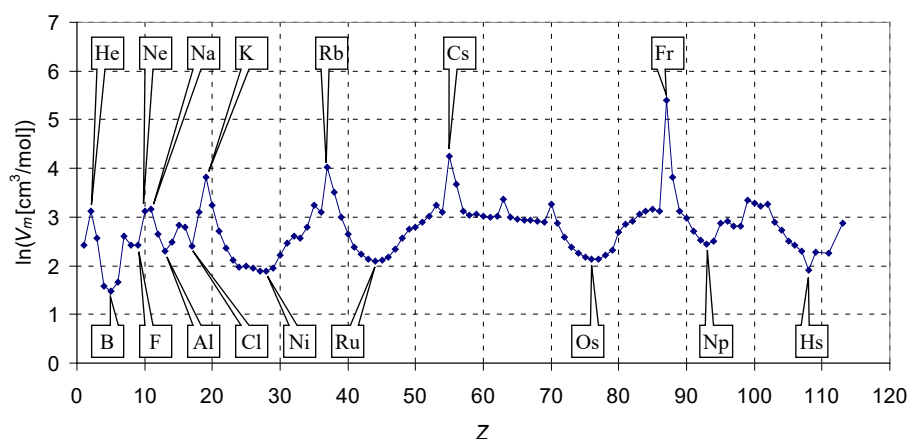


ultimul strat iar perioada constituie o serie de elemente cu număr identic de straturi electronice.

Proprietățile fizice ale elementelor, cu tendință periodică, includ: densitățile, razele atomice și ionice, volumele atomice și ionice, punctele de topire și de fierbere, energiile de ionizare, conductibilitatea termică și electrică, și spectrele optice [21]:

- Raza atomică și ionică se exprimă în angströmi (Å) sau pm ( $1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$ ), marea majoritate a valorilor oscilând în intervalul 1 - 3 Å. Valorile exacte ale razelor atomice și ionice depind de metoda de determinare sau estimare iar în cazul razelor ionice depind și de încărcarea electrică a ionului. Tendințele se prezintă însă astfel: Razele atomice descresc în perioade, în ordinea: metale alcaline, gaze rare, metale alcalino-pământoase, halogeni, elementele grupei a 16-a, etc. În grupe, razele atomice cresc de sus în jos, datorită creșterii numărului de straturi electronice și a numărului atomic  $Z$ . Pentru a se forma un cation de metal, acesta trebuie să piardă electroni, de unde rezultă valorile mai mici ale razei ionice decât ale razei atomice. Razele cationilor, în perioade, scad de la stânga la dreapta. În cazul formării anionilor, aceștia au surplus de electroni, iar razele anionilor sunt mai mari decât razele lor atomice. În grupe, razele cationilor și anionilor cresc de sus în jos.
- Volumul atomic se definește ca fiind raportul dintre masa atomică și densitate. Volumul atomic este volumul unui atom-gram dintr-un element. Volumele atomice prezintă o periodicitate apropiată de cea a razelor atomice. Fig. 2.11 reprezintă volumele atomice.

Fig. 2.11: Volume atomice în scală logaritmică



- Densitatea elementelor în fază solidă (Fig. 2.12) este o măsură a aglomerării. Aceasta crește



Fig. 2.14: Temperatura de fierbere a elementelor

|   | 1          | 2                       | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17        | 18        |
|---|------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| 1 | H<br>20    | Punctul de fierbere [K] |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |           | He<br>4   |
| 2 | Li<br>1560 | Be<br>2742              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>4200  | C<br>4300  | N<br>77    | O<br>90    | F<br>85   | Ne<br>27  |
| 3 | Na<br>1156 | Mg<br>1363              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>2792 | Si<br>3538 | P<br>550   | S<br>718   | Cl<br>239 | Ar<br>87  |
| 4 | K<br>1032  | Ca<br>1757              | Sc<br>3109 | Ti<br>3560 | V<br>3680  | Cr<br>2944 | Mn<br>2334 | Fe<br>3134 | Co<br>3200 | Ni<br>3186 | Cu<br>2835 | Zn<br>1180 | Ga<br>2673 | Ge<br>3106 | As<br>887  | Se<br>958  | Br<br>332 | Kr<br>120 |
| 5 | Rb<br>961  | Sr<br>1655              | Y<br>3609  | Zr<br>4682 | Nb<br>5017 | Mo<br>4912 | Tc<br>4538 | Ru<br>4423 | Rh<br>3968 | Pd<br>3236 | Ag<br>2435 | Cd<br>1040 | In<br>2345 | Sn<br>2875 | Sb<br>1860 | Te<br>1261 | I<br>457  | Xe<br>165 |
| 6 | Cs<br>944  | Ba<br>2170              | Lu<br>3675 | Hf<br>4876 | Ta<br>5731 | W<br>5828  | Re<br>5869 | Os<br>5285 | Ir<br>4701 | Pt<br>4098 | Au<br>3129 | Hg<br>630  | Tl<br>1746 | Pb<br>2022 | Bi<br>1837 | Po<br>1235 | At<br>610 | Rn<br>211 |
| 7 | Fr<br>890  | Ra<br>2010              | Lr         | Rf<br>5800 | Db<br>2477 | Sg<br>3273 | Bh         | Hs         | Mt         | Ds         | Rg         | Cn<br>340  | Nh<br>1400 | Fl<br>420  | Mc<br>1400 | Lv<br>1100 | Ts<br>883 | Og<br>450 |
|   |            |                         |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |           |           |
|   |            |                         |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |           |           |
|   |            |                         | La<br>3737 | Ce<br>3716 | Pr<br>3793 | Nd<br>3347 | Pm<br>3273 | Sm<br>2067 | Eu<br>1802 | Gd<br>3546 | Tb<br>3503 | Dy<br>2840 | Ho<br>2993 | Er<br>3141 | Tm<br>2223 | Yb<br>1469 |           |           |
|   |            |                         | Ac<br>3471 | Th<br>5061 | Pa<br>4300 | U<br>4404  | Np<br>4273 | Pu<br>3501 | Am<br>2880 | Cm<br>3383 | Bk<br>2900 | Cf<br>1743 | Es<br>1269 | Fm<br>1615 | Md         | No         |           |           |

și respectiv lichidă (Fig. 2.14). Atomii elementelor cu volum mic, care se leagă covalent (puternic) se topesc la temperaturi mai ridicate decât atomii cu volum mare care se leagă ionic. În perioade, temperaturile de topire și temperaturile de fierbere cresc la capetele sistemului periodic, către grupa a 14 și în grupele 3–12 cresc cu  $Z$ . Exemple notabile sunt Hg care se topește la  $-38.84\text{ }^{\circ}\text{C}$  și fierbe la  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$  fiind cel mai ușor care ajunge în stare de vapori dintre toate metalele și W care se topește la  $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fiind cel mai refractar) și fierbe la  $5930\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fiind cel mai greu ajunge în stare de vapori) însă este de remarcat și temperatura de topire a carbonului ( $3823\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valoare estimată la presiune standard pentru forma alotropică de diamant întrucât acesta în aceste condiții sublimază) și cea de fierbere ( $4827\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una dintre cele mai ridicate valori din sistemul periodic, fiind întrecut doar de W, Re, Ta, Hf, Os, Nb, și Tc - în această ordine, și întrecând Th, Mo și Ir - în această ordine). Gazele rare (monoatomice) au cele mai joase temperaturi de topire și fierbere.

- Electronegativitatea (Fig. 2.15) este tendința de a atrage electroni la formarea unei legături. Ea crește în perioade de la stânga la dreapta și în grupe, de jos în sus. Cele mai electronegativ element este fluorul iar cel mai puțin electronegativ este franciul. Nemetalele, situate în colțul stânga sus al sistemului periodic au valori ridicate ale electronegativității și trec ușor în ioni negativi, în stare elementară sunt gazoase sau ușor volatile, și sunt slab conducătoare de căldură și electricitate.

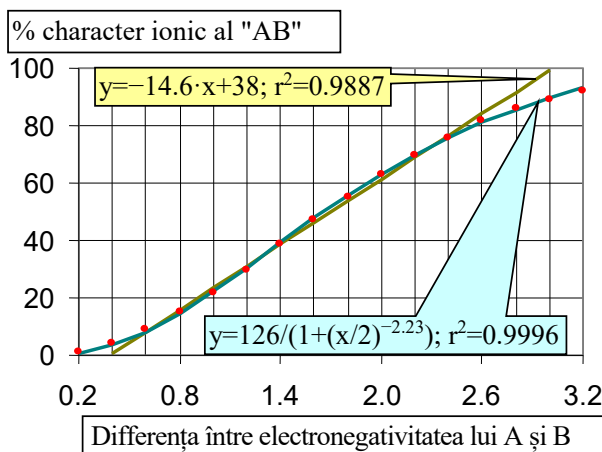
S-au propus mai multe scale de electronegativitate: Pauling [22], Pauling revizuită [23], Mulliken [24], Allred-Rochow [25], Sanderson [26], Allen [27]. Nu există în uz o singură scală de electronegativitate pentru că fiecare dintre acestea explică o serie importantă de alte proprietăți (pentru detalii a se vedea modul cum au fost definite fiecare). Un exemplu caracterul ionic (Fig. 2.16).

- Caracterul ionic (Fig. 2.16) se poate defini ca măsura în care atomii pun în comun electronii în legături, alternativa fiind ca electronii să fie transferați de la un atom la altul. Pe lângă asocierea monotonă, aproape liniară, între caracterul ionic și electronegativitate un alt element important ilustrat în Fig. 2.16 este aproximația liniară - dependența reală între cele 2 mărimi este aproape sigmoidală însă ne este mult mai comod să operăm cu funcția liniară, având un model mult mai simplu. Erorile de aproximare (așa cum se vede și în Fig. 2.16) sunt mai mari la diferențe foarte mici și respectiv foarte mari de electronegativitate. Electropozitivitatea poate fi definită prin simetrie față de electronegativitate ca tendința opusă acesteia. Astfel fluorul este cel mai puțin electropozitiv iar franciul cel mai electropozitiv. Ușurința cu care se ionizează (formând ion pozitiv) un element dă caracterul electropozitiv al acestuia.

Fig. 2.15: Scala de electronegativitate Pauling revizuită

|   | 1          | 2                                               | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13         | 14         | 15         | 16         | 17         | 18 |
|---|------------|-------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
| 1 | H<br>2.20  | <b>Electronegativitatea [revizuită Pauling]</b> |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | He |
| 2 | Li<br>0.98 | Be<br>1.57                                      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>2.04  | C<br>2.55  | N<br>3.04  | O<br>3.44  | F<br>3.98  | Ne |
| 3 | Na<br>0.93 | Mg<br>1.31                                      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1.61 | Si<br>1.90 | P<br>2.19  | S<br>2.58  | Cl<br>3.16 | Ar |
| 4 | K<br>0.82  | Ca<br>1.00                                      | Sc<br>1.36 | Ti<br>1.54 | V<br>1.63  | Cr<br>1.66 | Mn<br>1.55 | Fe<br>1.83 | Co<br>1.88 | Ni<br>1.91 | Cu<br>1.90 | Zn<br>1.65 | Ga<br>1.81 | Ge<br>2.01 | As<br>2.18 | Se<br>2.55 | Br<br>2.96 | Kr |
| 5 | Rb<br>0.82 | Sr<br>0.95                                      | Y<br>1.22  | Zr<br>1.33 | Nb<br>1.60 | Mo<br>2.16 | Tc<br>1.90 | Ru<br>2.20 | Rh<br>2.28 | Pd<br>2.20 | Ag<br>1.93 | Cd<br>1.69 | In<br>1.78 | Sn<br>1.96 | Sb<br>2.05 | Te<br>2.10 | I<br>2.66  | Xe |
| 6 | Cs<br>0.79 | Ba<br>0.89                                      | Lu<br>1.27 | Hf<br>1.30 | Ta<br>1.50 | W<br>2.36  | Re<br>1.90 | Os<br>2.20 | Ir<br>2.20 | Pt<br>2.28 | Au<br>2.54 | Hg<br>2.00 | Tl<br>2.04 | Pb<br>2.33 | Bi<br>2.02 | Po<br>2.00 | At<br>2.20 | Rn |
| 7 | Fr<br>0.70 | Ra<br>0.90                                      | Lr<br>1.31 | Rf<br>1.31 | Db         | Sg         | Bh         | Hs         | Mt         | Ds         | Rg         | Cn         | Fl         | Mc         | Lv         | Ts         | Og         | Fl |
|   |            |                                                 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |    |
|   |            |                                                 | La<br>1.10 | Ce<br>1.12 | Pr<br>1.13 | Nd<br>1.14 | Pm<br>1.13 | Sm<br>1.17 | Eu<br>1.20 | Gd<br>1.20 | Tb<br>1.20 | Dy<br>1.22 | Ho<br>1.23 | Er<br>1.24 | Tm<br>1.25 | Yb<br>1.10 |            |    |
|   |            |                                                 | Ac<br>1.10 | Th<br>1.30 | Pa<br>1.50 | U<br>1.38  | Np<br>1.36 | Pu<br>1.28 | Am<br>1.30 | Cm<br>1.30 | Bk<br>1.30 | Cf<br>1.30 | Es<br>1.30 | Fm<br>1.30 | Md<br>1.30 | No<br>1.30 |            |    |

Fig. 2.16: Asocierea între caracterul ionic și electronegativitate



- Energiile de ionizare ale atomilor (Fig. 2.17), în perioade, cu excepții, cresc de la stânga la dreapta (datorită creșterii sarcinii nucleului și ecranării reciproce slabe a electronilor din același strat exterior) iar în grupe descresc de sus în jos (datorită ecranării de către un număr crescând de electroni din straturile interioare).

Pentru a smulge un electron din învelișul unui atom se consumă energie (Fig. 2.18).

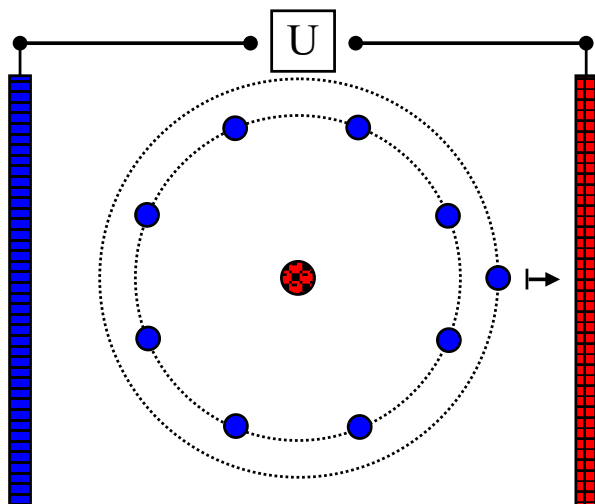
Ionizarea se obține fie prin bombardarea cu electroni, fie prin absorbție de lumină. Se numește energie (sau potențial) de ionizare mărimea  $I_E$ , măsurată în eV (electron-volți),  $e \cdot V$ , unde  $e$  este sarcina electrică elementară, iar  $V$  potențialul de accelerare a electronilor folosiți pentru a provoca ionizarea. Energia de ionizare este energia necesară îndepărtării electronilor dintr-un atom al unui element, pentru a-l transforma într-un ion pozitiv.

Caracterul metalic se referă la nivelul de reactivitate al unui metal (metalele pun în comun electroni într-o rețea cu foarte mulți atomi care mai apoi asigură conducția electrică și termică la 0 K). Nemetalele trec ușor în ioni negativi, în stare elementară sunt gazoase sau ușor volatile, slabe conducătoare de căldură și electricitate și sunt plasate în colțul din dreapta sus

Fig. 2.17: Primul potențial de ionizare ( $M \rightarrow M^{1+} + 1e^{-}$ )

|   | 1         | 2                                 | 3         | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9         | 10        | 11         | 12         | 13        | 14        | 15        | 16        | 17         | 18         |
|---|-----------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| 1 | H<br>13.6 | Primul potențial de ionizare [eV] |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            |           |           |           |           |            | He<br>24.6 |
| 2 | Li<br>5.4 | Be<br>9.3                         |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            | B<br>8.3  | C<br>11.3 | N<br>14.5 | O<br>13.6 | F<br>17.4  | Ne<br>21.6 |
| 3 | Na<br>5.1 | Mg<br>7.6                         |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            | Al<br>6.0 | Si<br>8.2 | P<br>10.5 | S<br>10.4 | Cl<br>13.0 | Ar<br>15.8 |
| 4 | K<br>4.3  | Ca<br>6.1                         | Sc<br>6.6 | Ti<br>6.8 | V<br>6.7  | Cr<br>6.8 | Mn<br>7.4 | Fe<br>7.9 | Co<br>7.9 | Ni<br>7.6 | Cu<br>7.7  | Zn<br>9.4  | Ga<br>6.0 | Ge<br>7.9 | As<br>9.8 | Se<br>9.8 | Br<br>11.8 | Kr<br>14.0 |
| 5 | Rb<br>4.2 | Sr<br>5.7                         | Y<br>6.2  | Zr<br>6.6 | Nb<br>6.8 | Mo<br>7.1 | Tc<br>7.3 | Ru<br>7.4 | Rh<br>7.5 | Pd<br>8.3 | Ag<br>7.6  | Cd<br>9.0  | In<br>5.8 | Sn<br>7.3 | Sb<br>8.6 | Te<br>9.0 | I<br>10.5  | Xe<br>12.1 |
| 6 | Cs<br>3.9 | Ba<br>5.2                         | La<br>5.4 | Hf<br>6.8 | Ta<br>7.9 | W<br>8.0  | Re<br>7.9 | Os<br>8.7 | Ir<br>9.1 | Pt<br>9.0 | Au<br>9.2  | Hg<br>10.4 | Tl<br>6.1 | Pb<br>7.4 | Bi<br>7.3 | Po<br>8.4 | At<br>9.5  | Rn<br>10.7 |
| 7 | Fr<br>3.9 | Ra<br>5.3                         | Lr<br>4.6 | Rf<br>6.0 | Db<br>6.9 | Sg<br>7.9 | Bh<br>7.7 | Hs<br>7.6 | Mt<br>8.3 | Ds<br>9.9 | Rg<br>10.6 | Cn<br>12.0 | Fl<br>6.1 | Mc<br>7.4 | Lv<br>7.3 | Ts<br>8.4 | Og<br>9.5  | Fl<br>10.7 |
|   |           |                                   |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            |           |           |           |           |            |            |
|   |           |                                   |           |           |           |           |           |           |           |           |            |            |           |           |           |           |            |            |
|   |           |                                   | La<br>5.6 | Ce<br>5.5 | Pr<br>5.5 | Nd<br>5.5 | Pm<br>5.6 | Sm<br>5.6 | Eu<br>5.7 | Gd<br>6.2 | Tb<br>5.9  | Dy<br>5.9  | Ho<br>6.0 | Er<br>6.1 | Tm<br>6.2 | Yb<br>6.3 |            |            |
|   |           |                                   | Ac<br>5.2 | Th<br>6.1 | Pa<br>5.9 | U<br>6.2  | Np<br>6.3 | Pu<br>6.1 | Am<br>6.0 | Cm<br>6.0 | Bk<br>6.2  | Cf<br>6.3  | Es<br>6.4 | Fm<br>6.5 | Md<br>6.6 | No<br>6.7 |            |            |

Fig. 2.18: Ionizare



a sistemului periodic. Elementele B, Si, As, Te, At, Al, Ge, Sb, Po se numesc semimetale și au proprietăți intermediare. Metalele tind să piardă electroni în reacțiile chimice, așa cum indică energiile lor scăzute de ionizare. Elementele electropozitive, sunt în principal metalele metale, au toate caracteristicile nemetalelor, numai în sens opus. Electropozitivitatea metalelor tranziționale scade de sus în jos în grupă. Dacă ordonăm cele mai uzuale metale în ordinea ușurinței cu care cedează primul electron pentru a forma ioni încărcăți cu o sarcină pozitivă, obținem seria descrescătoare ( $\rightarrow$ ) a activităților chimice<sup>4</sup> ale metalelor în care hidrogenul este referință (Fig. 2.19).

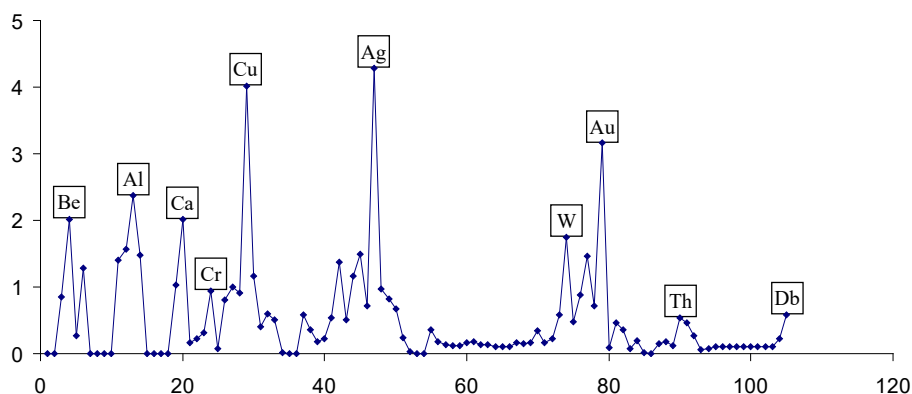
<sup>4</sup>vezi și [http://en.wikipedia.org/wiki/Reactivity\\_series](http://en.wikipedia.org/wiki/Reactivity_series)

Fig. 2.19: Seria activităților chimice, având ca referință hidrogenul (în prezența apei)

Li, Ca, K, Ba, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au, Pt

- Stabilitatea chimică. Electronegativitatea și electropozitivitatea sunt proprietăți calitative ale elementelor, care pot fi văzute parțial ca și complementare și pot fi definite și cantitativ ([28], exprimând tendința de a atrage sau ceda electroni, transformând atomii în ioni negativi și respectiv ioni pozitivi). Elementele din grupa a 18-a au stratul electronic exterior complet ocupat, ceea ce le asigură o mare stabilitate chimică și acestea nu tind să formeze ioni sau combinații. Elementele din celelalte grupe tind să se transforme în ioni cu configurație electronică de gaz inert, pe calea cea mai scurtă: elementele cu puțini electroni în stratul exterior, cedează ușor acești electroni trecând în ioni pozitivi iar cele cu mulți electroni, acceptă electroni, trecând în ioni negativi.
- Conductibilitatea termică (Fig. 2.20 în  $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ , proprietatea metalelor de a fi străbătute de un flux de căldură sub acțiunea unei diferențe de temperatură) și conductibilitatea electrică a metalelor (Fig. 2.21 în  $\text{nm}^{-1} \Omega^{-1}$ , proprietatea metalelor de a fi străbătute de un curent electric sub acțiunea unei diferențe de potențial) sunt și ele proprietăți periodice.

Fig. 2.20: Conductibilități termice ale elementelor în stare solidă



Cea mai bună conductibilitate termică o are argintul, apoi cuprul, aurul, aluminiul, calciul, beriliul, etc. Cea mai bună conductibilitate electrică o are argintul, apoi cuprul, aurul, aluminiul, beriliul, calciul, etc. Cele două proprietăți sunt puternic corelate ( $r_{adj}^2 = 92\%$ ). Important de remarcat este și că aluminiul este cel mai eficient conductor atunci când se raportează conducția la densitate - este de aproximativ 2 ori mai eficient decât cuprul - fiind astfel foarte util pentru transportul electricității la distanță prin fire suspendate.

- Valența unui atom măsoară combinarea cu alți atomi. Valența este definită ca numărul de legături pe care le formează (sau numărul de atomi univalenți - hidrogen, clor, etc. - care se pot combina cu atomul în cauză). Valența se exprimă printr-un număr natural. Tab. 2.1 conține exemple de valențe tipice pentru elemente.

Table 2.1: Valențe ale elementelor chimice și compuși – exemple

| Valență | Elemente                                         | Exemple de compuși                                                                                                                                |
|---------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0       | He, Ne, Ar                                       | He, Ne, Ar                                                                                                                                        |
| 1       | H,<br>Li, Na, K, Rb, Cs, Fr,<br>F, Cl, Br, I, At | H <sub>2</sub> , LiH, HF, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> ,<br>LiOH, Li <sub>3</sub> N, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,<br>NaF, KF, NaCl, KCl |



Table 2.1: Valențe ale elementelor chimice și compuși – exemple

| Valență | Elemente                                                                                          | Exemple de compuși                                                                                                                                                                                                                       |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2       | O, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra<br>S, Se, Te, Po<br>Zn, Cd, Hg | O <sub>2</sub> ,<br>BeO, MgF <sub>2</sub> , CaO, Sr(OH) <sub>2</sub> , BaO<br>H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Se,<br>ZnO, CdO, HgCl <sub>2</sub>                                                                      |
| 3       | N, P, As, Sb, Bi<br>B, Al, Ga, In, Tl,<br>Sc, Y, Lu, Lr, Cr                                       | NH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , NF <sub>3</sub> , BiF <sub>3</sub> ,<br>BH <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , GaOOH,<br>ScF <sub>3</sub> , ScPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 4       | C, Si, Ge, Sn, Pb,<br>Ti, Zr, Hf, Rf                                                              | CO <sub>2</sub> , Si(OH) <sub>4</sub> , PbO <sub>2</sub> ,<br>TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , RfF <sub>4</sub>                                                                                                  |
| 5       | P, As, Sb, Bi<br>V, Nb, Ta, Db                                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NaBiO <sub>3</sub> ,<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>                                               |
| 6       | S, Se, Te, Po,<br>Cr, Mo, W                                                                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                                                                                                        |
| 7       | Cl, Br, I, At,<br>Mn, Tc, Re, Bh                                                                  | HClO <sub>4</sub> ,<br>KMnO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                 |
| 8       | Ru, Os, Hs, Xe                                                                                    | RuO <sub>4</sub> , OsO <sub>4</sub> , Os(NCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , XeO <sub>3</sub> F <sub>2</sub>                                                                                                                               |
| 9       | Ir                                                                                                | IrO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ([29], raportând și IrO <sub>6</sub> <sup>+</sup> în [30])                                                                                                                                                 |

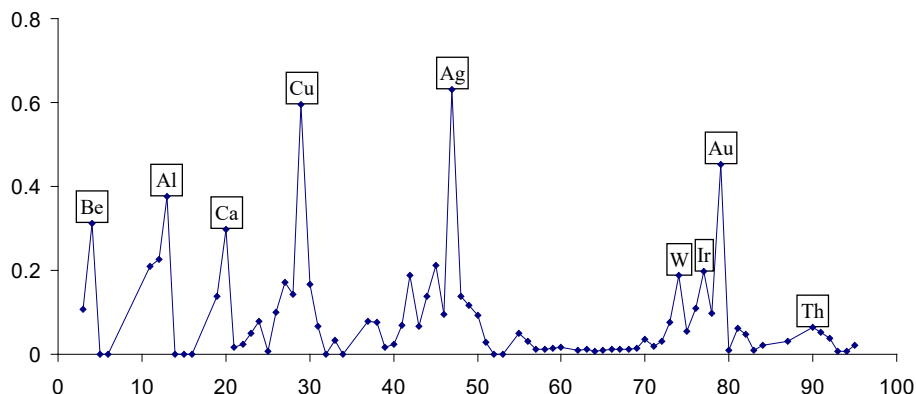
În Tab. 2.1 se poate observa că un element poate avea (și pentru cele mai multe elemente are) mai mult de o valență. Valențele foarte mici (0, 1) și foarte mari (7, 8) sunt atinse în puține combinații. Metalele tranzitionale sunt aproape toate polivalente; în stare de valență superioară au comportament de nemetale iar în cea inferioară, de metale [31].

Un concept asociat valenței este numărul de coordinare. Numărul de coordinare al unui atom poate fi mai mare decât valența acestuia în măsura în care el reușește să transfere electroni de la alți atomi (cei mai expuși atomi să piardă electroni prin transfer sunt atomii de hidrogen). Numărul de coordinare este pe de o parte limitat de numărul de nivelele electronice libere (în completare până la configurația electronică completă a unui gaz rar) situate în vecinătatea celor ocupate pe de o parte și de impedimentele sterice (în jurul atomilor mici se pot aranja până la 4 alți atomi, în jurul atomilor ceva mai mari până la 6, iar în jurul celor foarte mari până la 12 sau 14, iar după unii autori [32] chiar 24) pe de altă parte.

- Starea de oxidare reprezentată numeric de numărul de oxidare este un număr cu semn ( $Ox(\cdot)$  mai jos), definit ca sarcina electrică, formală (stabilită pe baza electronegativității), pe care o are elementul respectiv într-o combinație chimică. O serie de reguli de precedentă se folosesc pentru a stabili  $Ox(\cdot)$ , pe baza electronegativității (vezi Fig. 2.15):
  1. Pentru molecule formate din același element (homomolecule),  $E_n$  ( $n \geq 1$ ),  $Ox(E) = 0$  (elemente în stare solidă, F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>);
  2.  $Ox(F) = -1$ ; excepție: F<sub>2</sub>, și similar pentru regulile de mai jos;
  3. Alcalinele  $M^I$  (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) au  $Ox(M^I) = +1$ ; excepție: NaK ( $Ox(Na) = -1$ ,  $Ox(K) = +1$ ), NaRb ( $Ox(Na) = -1$ ,  $Ox(Rb) = +1$ ), etc.;
  4.  $Ox(H) = +1$  pentru elemente mai electronegative (și  $Ox(H) = -1$  cu alcalinele mai puțin electronegative);
  5.  $Ox(O) = -2$ ; excepții: OF<sub>2</sub>, peroxizii (ex.: HO–OH, NaO–ONa, , KO–OK) și superoxizii (ex.: KO<sub>2</sub>);
  6. Halogenii  $X$  (Cl, Br, I, At) au  $Ox(X) = -1$  iar precedența (între ei) e bazată pe electronegativitate;
  7. alcalino-pământoasele  $M^{II}$  (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) au  $Ox(M^{II}) = +2$ ;
  8. Pentru elementele din grupele principale se consideră valența dată de cel mai mic număr dintre numărul grupei și 8 - numărul grupei iar starea de oxidare numărul asociat cu



Fig. 2.21: Conductibilități electrice ale elementelor în stare solidă



semn (una dintre valorile: numărul grupei, 8 - numărul grupei, numărul grupei - 8). Sunt în uz și stări de oxidare fracționale (vezi Tab. 2.2).

Table 2.2: Stări de oxidare fracționale: exemple și contraexemple

| Compus    | $Ox(\cdot)$             | Observații                                                                                                                |
|-----------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Fe_3O_4$ | $Ox(Fe) = +\frac{8}{3}$ | Greșit: $Fe_3O_4$ este $Fe_2O_3 \cdot FeO$ și $Ox(Fe) \in \{+2, +3\}$                                                     |
| $C_3H_8$  | $Ox(C) = -\frac{8}{3}$  | Greșit: $C_3H_8$ este $CH_3-CH_2-CH_3$ și $Ox(C) \in \{-3, -2\}$                                                          |
| $NO_2$    | $Ox(O) = -\frac{3}{2}$  | Corect: $O=N=O$ și $Ox(N) = +3$                                                                                           |
| $C_6H_6$  | $Ox(C) = +\frac{4}{2}$  | Corect: $\text{---}CH\text{---}$ și din $\frac{n_{leg.}}{n_{at.}} Ox(C) = \frac{3 \cdot 1 + 3 \cdot 2}{6} = +\frac{9}{6}$ |

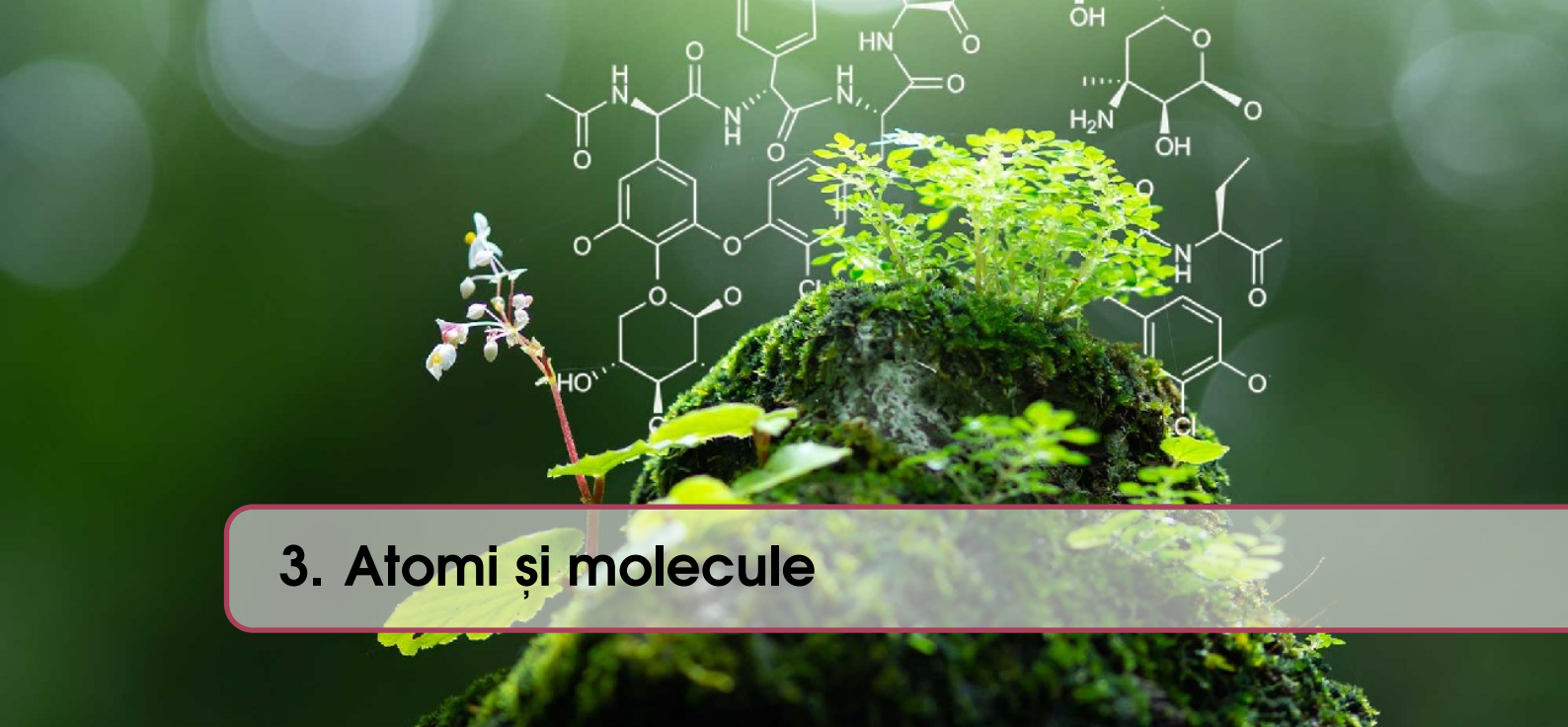
Aciditatea (caracterul acid) adică tăria (sau gradul de disociere al) hidracizilor ( $H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^-$ ) variază crescător cu electronegativitatea elementului (A) și bazicitatea (caracterul bazic) adică tăria (sau gradul de disociere al) bazelor ( $B(OH)_n \rightleftharpoons HO^- + B(OH)_{n-1}^+$ ). Tendințele sunt redată în Tab. 2.3.

Table 2.3: Tendințe pentru caracterul acid și bazic în grupe și perioade

| Disocierea       | În grupă              | În perioadă                  |
|------------------|-----------------------|------------------------------|
| caracterul bazic | $LiOH < NaOH < KOH$   | $Al(OH)_3 < Mg(OH)_2 < NaOH$ |
| caracterul acid  | $HF < HCl < HBr < HI$ | $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$    |

Este notabil de asemenea că  $Al(OH)_3$  are un caracter amfoter (sau ambivalent ca acid și ca bază):  $H^+ + H_2AlO_3^- \rightleftharpoons H_3AlO_3 \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons HO^- + Al(OH)_2^+$ .

Aciditatea și bazicitatea pot fi definite cantitativ prin intermediul constantelor de aciditate ( $pK_a$ ) și baziciate ( $pK_b$ ). Mai multe detalii și o serie de valori pentru  $pK_a$  sunt date în [33].



## 3. Atomi și molecule

### 3.1 Modele atomice și moleculare

#### 3.1.1 Atomul

Atomul este alcătuit dintr-un nucleu (unde se află concentrată aproape întreaga masă a atomului) și un înveliș electronic. Nucleul are dimensiuni extrem de mici comparativ cu distanțele de la nucleu la ultimul strat de electroni, în acesta fiind compactați neutronii și protonii.

Folosind datele experimentale din [34], raza nucleară  $r_{n+p}$  poate fi aproximată de Ec. 3.1:

$$r_{n+p} = \frac{(n_n + n_p)^{0.75 \pm 0.05}}{(n_n)^{0.42 \pm 0.06}} \text{ fm} \quad (3.1)$$

unde  $n_n$  numărul de neutroni ( $n_n = A - Z$ ),  $n_p$  este numărul de protoni (sau numărul atomic,  $n_p = Z$ ) și  $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m} = 1000 \text{ pm}$ . Ordinul de mărime al razei nucleare este de la aproximativ 2 fm până la aproximativ 12 fm.

Folosind datele experimentale din [35], raza atomică  $r_a$  din cristale poate fi aproximată de Ec. 3.2:

$$r_{a,c} = a_0 + a_1 \cdot n + a_2 \cdot sp + a_3 \cdot d + a_4 \cdot n \cdot sp + a_5 \cdot n \cdot f + a_6 \cdot sp \cdot f + a_7 \cdot n \cdot sp \cdot d + a_8 \cdot n^2 + a_9 \cdot sp^2 + a_{10} \cdot d^2 + a_{11} \cdot f^2 + a_{12} \cdot n^3 \text{ pm} \quad (3.2)$$

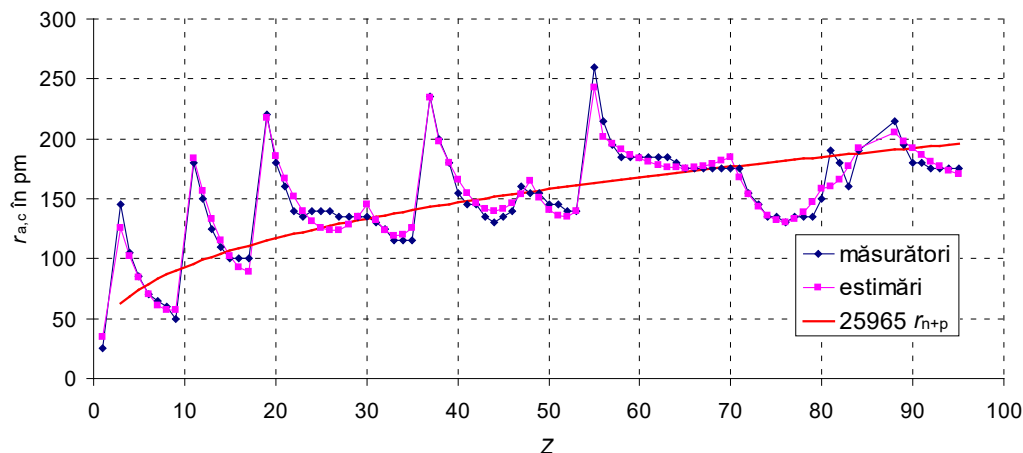
unde  $a_0 = -79.4 \pm 38.9$ ,  $a_1 = 160.4 \pm 30.6$ ,  $a_2 = -21.3 \pm 10.6$ ,  $a_3 = -22.7 \pm 2.7$ ,  $a_4 = -4.5 \pm 2.4$ ,  $a_5 = -1.4 \pm 0.4$ ,  $a_6 = 1.2 \pm 0.3$ ,  $a_7 = 0.3 \pm 0.1$ ,  $a_8 = -24.7 \pm 7.4$ ,  $a_9 = 2.4 \pm 1.0$ ,  $a_{10} = 1.6 \pm 0.3$ ,  $a_{11} = 0.3 \pm 0.2$ ,  $a_{12} = 1.4 \pm 0.6$ ,  $n$  numărul perioadei,  $sp$  numărul de electroni în orbitalii s și p (în total),  $d$  numărul de electroni în orbitalii d, și  $f$  numărul de electroni în orbitalii f. Există un bun acord ( $r_{\text{adj}}^2 > 95\%$ ; Fig. 3.1) între datele din observații experimentale și cele prezise de modelul 3.2.

Pe același desen din Fig. 3.1 sunt reprezentate și razele nucleare cu un factor de scalare corespunzător (25965) care arată cât e proporția între dimensiunea nucleului și dimensiunea atomului cu învelișul de electroni.

Electronii sunt particule elementare încărcate cu sarcină electrică negativă cuantificată ( $1 e^- = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) și o masă foarte mică (masa de repaus a electronului  $m_e$  a fost calculată la aproximativ  $1/1836$  din masa unui proton). În atomi electronii sunt localizați în orbitali caracterizați de o anumită energie și urmează principiul de exclusiune al lui Pauli (se eclude posibilitatea ocupării de 2 particule cu aceeași stare cuantică a aceleiași orbital [36]).

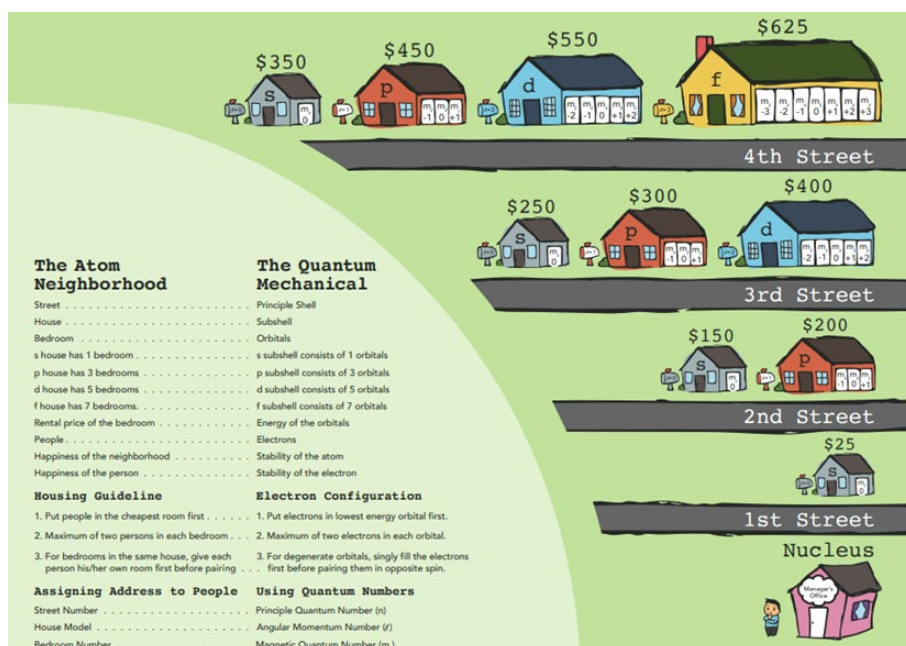
Electronii sunt fermioni, particule ce urmează distribuția Fermi-Dirac [37]. Nucleul atomului se compune din particule elementare cu masa atomică relativă 1: protonii (încărcați cu energie

Fig. 3.1: Raze atomice în stare cristalină observate vs. estimate de Ec. 3.1



electrică pozitivă  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) și neutronii (neutrii electric), ambele aceste particule fiind bosoni, particule ce urmează distribuția Bose-Einstein [37]. Convențional, masa atomică relativă este definită ca  $1/12$  din masa atomică a izotopului  $^{12}\text{C}$ , standard ales datorită stabilității acestui nucleu ( $^{12}\text{C}$ , alături de  $^{40}\text{Ca}$  este unul dintre cele mai stabile nuclee), abundenței mari acestui izotop în natură și reactivității chimice scăzute [38].

Învelișul electronic are o structură stratificată, localizarea electronilor în orbite fiind o problemă proprie [39]. Rezolvarea acestei probleme presupune obținerea valorilor proprii ale energiei orbitalilor [40]. Formal, orbitele pot fi caracterizate prin așa-numitele numere cuantice [41]: numărul cuantic principal ( $n$ ), numărul cuantic secundar ( $l$ ), numărul cuantic magnetic ( $m$ ), și numărul cuantic de spin ( $s$ ). Unii asemuiesc aranjarea electronilor în orbitali cu construcția unei case cu mai multe etaje (Fig. 3.2).

Fig. 3.2: Cartierul atomic (sursa: [chem.libretexts.org](http://chem.libretexts.org))

### 3.1.2 Legături chimice

Legăturile chimice sunt rezultatul unor forțe de natură electrică care se stabilesc între atomi ca efect al împerecherii electronilor acestora, transferului de electroni sau pur și simplu ca efect al iregularităților locale în distribuția sarcinii electrice. Un caz aparte este al atomului de Hidrogen, care prin disponibilizarea singurului electron al său poate ajunge în situația de a se implica în legături cu nucleul său. Acesta este motivul pentru care legăturile care le formează Hidrogenul sunt un caz aparte – legăturile de hidrogen.

Tăria legăturii - uneori exprimată prin intermediul energiei necesare pentru a rupe legătura - determină stabilitatea compușilor chimici.

Lista următoare clasifică legăturile chimice după modalitatea de formare a acestora:

- Covalente nepolară - punere în comun de electroni între elemente de electronegativitate apropiată; de preferat între atomii aceluiași element:  $2A \rightarrow A-A$ 
  - exemple:  $H + H \rightarrow H-H$ ;  $O + O \rightarrow O=O$ ;  $N + N \rightarrow N \equiv N$
  - caz general:  $nA \rightarrow A_n$ ; exemple:  $P_4$ ;  $S_6$ ;  $S_7$ ;  $S_8$
  - caz limită  $n \rightarrow \infty$ : legătura metalică; exemplu:  $Fe_\infty$
- Covalente polară - punere în comun de electroni între elemente de electronegativitate diferită:  $A + B \rightarrow A-B$ 
  - exemple:  $H + F \rightarrow H-F$ ;  $H + Li \rightarrow H-Li$
  - caz general:  $mA + nB \rightarrow A_mB_n$ ; exemple:  $2H + O \rightarrow H_2O$ ;  $2O + C \rightarrow CO_2$
  - caz limită - transfer de electroni: legătura ionică; exemplu:  $Fe + O \rightarrow Fe^{2+}O^{2-}$
- Covalente coordinativă - transfer de perechi de electroni de la elemente abundente la elemente deficitare în electroni:  $A \uparrow + \cdot\cdot B \rightarrow A:B$  simbolizat  $A \leftarrow B$  (sau  $B \rightarrow A$ )
  - exemplu - transferul unei perechi de electroni de la  $NH_3$  la  $BF_3$  și formarea unei legături coordinative:  $H_3N \rightarrow BF_3$
  - exemplu - acidul etilendiaminotetraacetic ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ , 'EDTA'), complexează ioni metalici (anticoagulant în conservarea sângelui deoarece complexează ionul de calciu, esențial la coagularea sângelui):  $Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow (CaEDTA)^{2-}$
- Intermoleculare - definesc interacțiuni între molecule, care sunt mai slabe decât cele intramoleculare (enumerate mai sus)
  - Legături de hidrogen:  $H-A + H-A \rightarrow H-A \cdots H-A$ ; exemple:  $H-F + H-F \rightarrow H-F \cdots H-F$ ;  $H-Li + H-Li \rightarrow H-Li \cdots H-Li$ ;  $OH_2 + OH_2 \rightarrow HO-H \cdots OH_2$
  - Legături dipol-dipol: similare celor de hidrogen dar cu participarea unor atomi (mai 'grei'; exemplu:  $I-Cl + I-Cl \rightarrow I-Cl \cdots I-Cl$
  - Legături ion-dipol: similare celor coordinative; exemplu:  $\cdot\cdot\ddot{O}_2\cdot\cdot + K^+ \rightarrow \cdot\cdot\ddot{O}_2\cdot\cdot K^+$
  - cauzate de forțe de dispersie între învelișurile de electroni sau forțe Van der Waals (poartă numele lui Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923, cunoscut pentru ecuația de stare care descrie comportamentul gazelor în apropiere de faza lichidă, și condensarea lor la faza lichidă), subclasificate astăzi în:
    - forțe și legături Keesom (1876-1956, care a dezvoltat prima descriere matematică a interacțiunilor dipol-dipol)
    - forțe și legături Debye (poartă numele lui Peter Joseph William Debye, 1884-1966, cunoscut pentru aplicarea conceptului de moment de dipol la distribuția sarcinii în molecule asimetrice)
    - forțe și legături London (poartă numele lui Fritz Wolfgang London, 1900-1954, cu contribuții fundamentale la teoriile legăturii chimice)

Tipul de legătură chimică este dictat de o serie de factori ca: necesitatea obținerii unui sistem mai sărac în energie, electronegativitatea, energia de ionizare, afinitatea pentru electroni, valența și numerele de oxidare ale atomilor precum și dimensiunile atomilor și ionilor, tendința atomilor de a ajunge la structuri electronice de dublet sau octet, mai stabile. Există și alți factori care pot da indicații asupra tipului de legătură chimică. Datorită naturii complexe a legăturii chimice, nu există

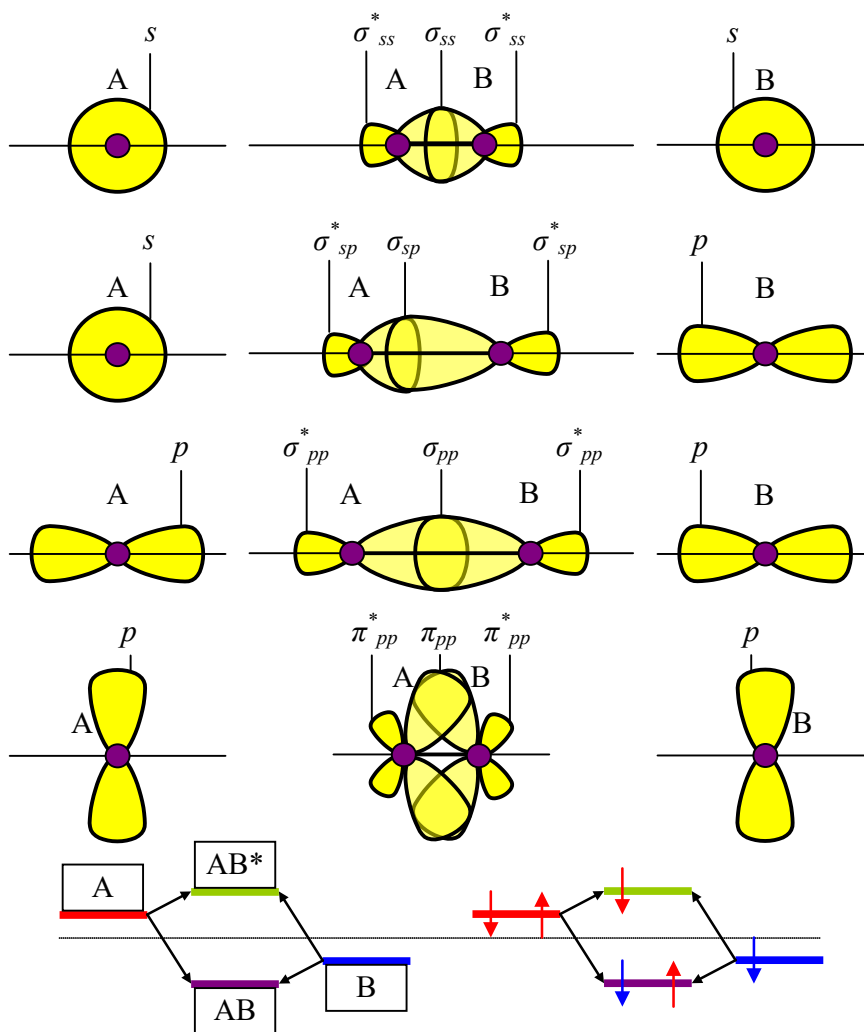
un model unitar care să trateze întreg spectrul legăturii chimice.

### 3.1.3 Hibridizare

Modelul hibridizării<sup>1</sup> este în măsură să explice diferențele de energie (la nivelul orbitalelor electronice), când aceștia intră împreună în legături chimice (a se vedea Reprezentarea procesului de hibridizare). Hibridizarea conservă numărul total de niveluri de energie (nivelurile orbitale). Astfel, din  $m + n$  orbitali atomici rezultă  $m + n$  orbitali moleculari (hibridi).

Legăturile chimice se explică prin modificarea orbitelor electronice prin deplasarea acestora în spațiu, fiind preferat spațiul situat între cele două nuclee, și astfel se stabilesc forțe de natură electrică ce favorizează apropierea nucleelor până la o distanță la care forțele nucleare repulsive egalează forțele electrice atractive. Procesul de formare a legăturii chimice este însoțit astfel de un proces de modificare a orbitelor electronice, denumit hibridizare (v. Fig. 3.3).

Fig. 3.3: Reprezentarea procesului de hibridizare



Pe baza formării orbitelor de legătură (situate între nuclee) și orbitelor de antilegătură (situate în exteriorul spațiului dintre nuclee) se calculează ordinul de legătură (ca numărul de orbite de legătură ocupate minus numărul de orbite de antilegătură) și se explică stabilitatea moleculară (v. Fig. 3.3). În cazul legăturilor delocalizate ordinul de legătură admite și valori fracționare, un caz

<sup>1</sup>vezi și [http://en.wikipedia.org/wiki/Orbital\\_hybridisation](http://en.wikipedia.org/wiki/Orbital_hybridisation)

deosebit fiind pentru  $\text{NO}_2$  (v. Fig. 3.4).

Fig. 3.4: Formarea moleculei NO

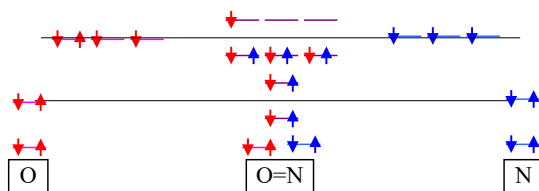


Fig. 3.5: Formarea legăturilor în  $\text{NO}_2$

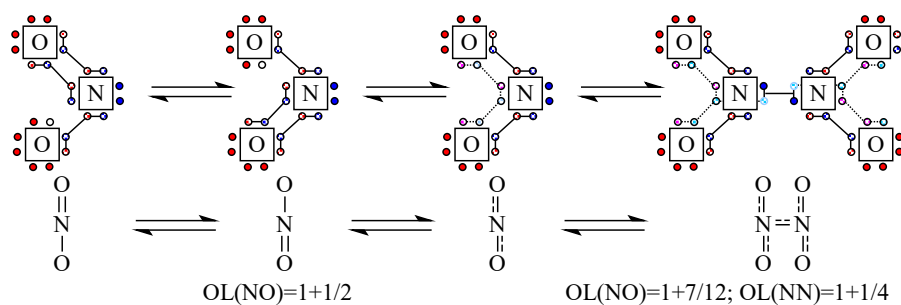


Fig. 3.6: Homomoleculele diatomice ale elementelor perioadei a 2-a

|                 | $\text{Li}_2$ | $\text{Be}_2$ | $\text{B}_2$ | $\text{C}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{F}_2$ |
|-----------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\sigma_{pp}^*$ | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| $\pi_{pp}^*$    | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| $\sigma_{pp}$   | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| $\pi_{pp}$      | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| $\sigma_{ss}^*$ | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| $\sigma_{ss}$   | —             | —             | —            | —            | —            | —            | —            |
| OL=             | 1             | 0             | 1            | 2            | 3            | 2            | 1            |

Un caz tipic este ordinul de legătură C—C în  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\text{OL}(\text{CC}) = (1+2)/2 = 3/2$ . Ordinul de legătură dă stabilitatea moleculară, așa cum se observă din seria moleculelor diatomice homomoleculare ale perioadei a 2-a (v. Fig. 3.6).



## 3.2 Reprezentări grafice

Fig. 3.7 reprezintă distribuția sarcinii electrice negative în cadrul moleculei de apă, model obținută folosind nivelul de teorie B3LYP 6-31G\* în cadrul programului Spartan (v. 10).

Fig. 3.7: Densitatea electronică în apă

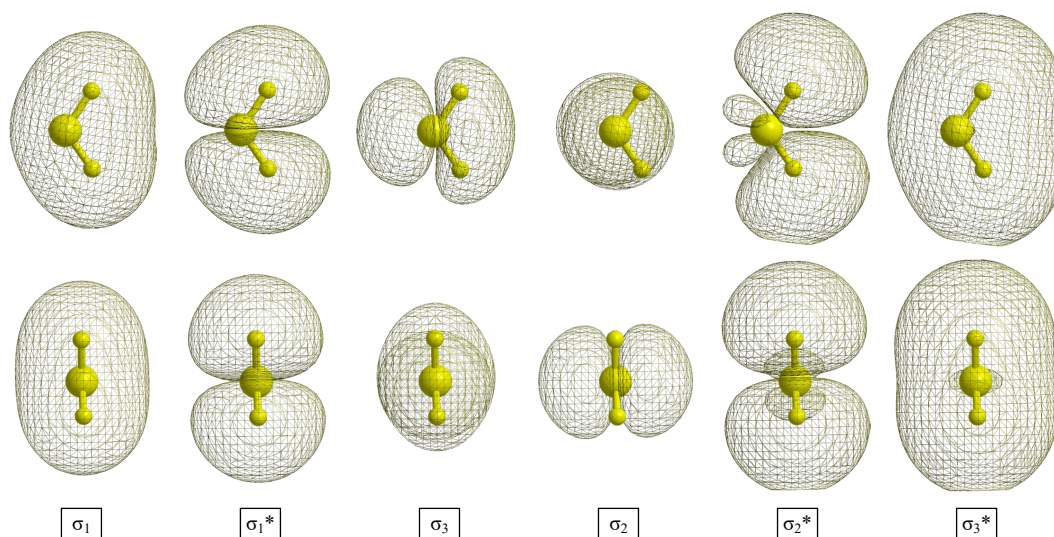


Fig. 3.8 reprezintă 3D folosind modelul sferelor pline moleculele celor 6 clorofile cunoscute (ilustrând astfel importanța reprezentărilor 3D) și respectiv reprezintă 2D (folosind linii pentru a reprezenta legăturile chimice) moleculele de porfină, efectul comun (partea similară) a tuturor celor 6 clorofile (ilustrând astfel importanța reprezentărilor 2D cu precădere în evidențierea similarității).

Fig. 3.8: Clorofilele (cu roșu atomi de carbon, cu albastru oxigen, cu galben azot, cu negru magneziu)

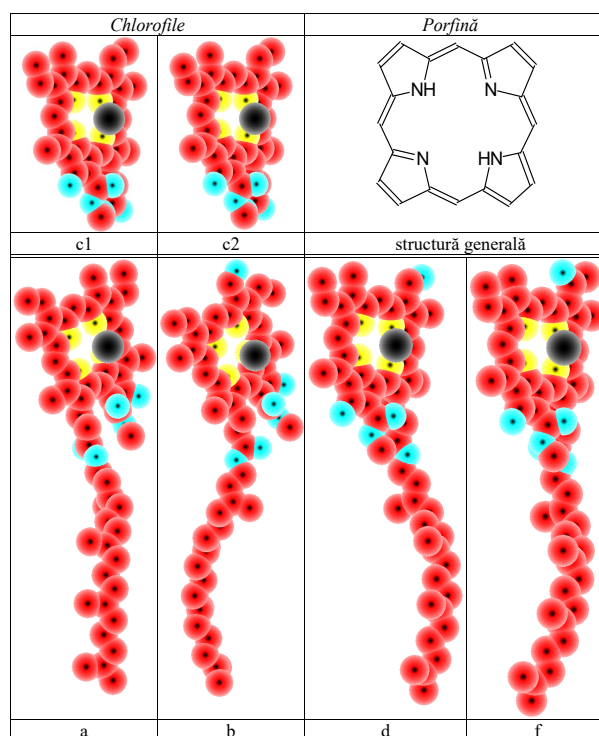


Fig. 3.9 reprezintă diferite aranjamente (numite faze) de gheață (Wikipedia listează 25). Legăturile de hidrogen (intermoleculare, 285 pm) sunt cu 66% mai lungi decât cele uzuale din moleculă (intramoleculare, 172 pm).

Fig. 3.9: Faze de gheață ( $\text{H}_2\text{O}$  în stare solidă)

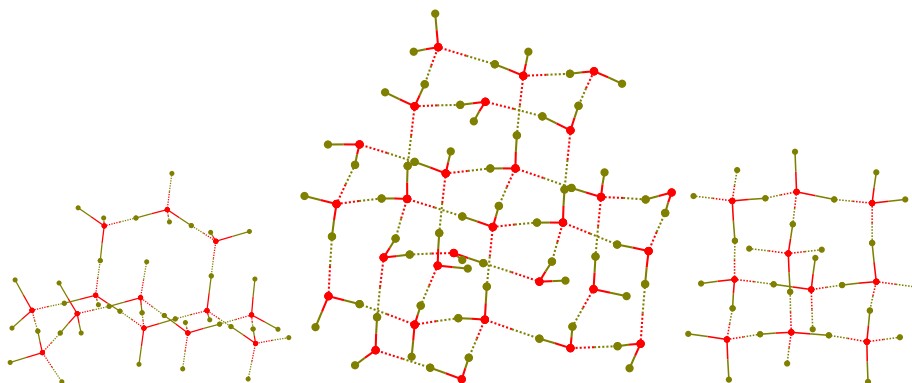


Fig. 3.10 reprezintă 2 complecși coordinativi, reprezentativi pentru formarea legăturilor prin transfer de perechi de electroni. De regulă  $M$  este un metal alcalin, alcalino-pământos sau tranzițional cu suficiente subnivele electronice în completare în ultimul nivel astfel încât să acodeze un număr mare de perechi de electroni.

Fig. 3.10: Dibenzo-18-coroană-6 (în stânga) EDTA (în dreapta)

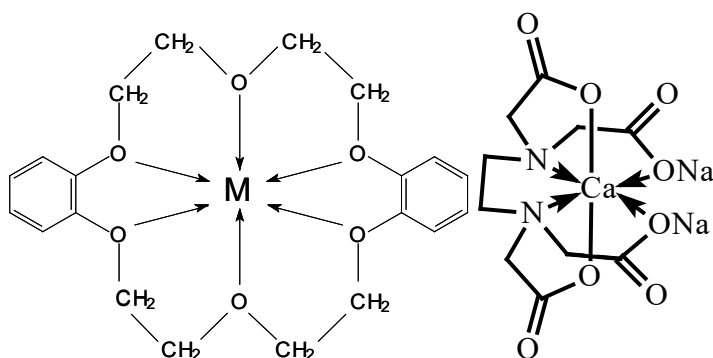


Fig. 3.11 reprezintă alotropii sulfurii. Este elementul cu mai mult de 30 de alotropi (mai mult decât oricare altul).

Fig. 3.11: Alotropi cei mai abundenți ai sulfurii ( $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_{12}$ ,  $\text{S}_{18}$ )

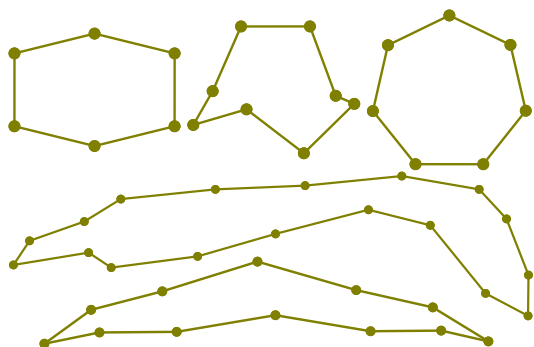




Fig. 3.12 reprezintă alotropii (aranjamente diferite) fosforului. Cel mai simplu aranjament în stare solidă este  $P_4$ .

Fig. 3.12: Alotropii fosforului

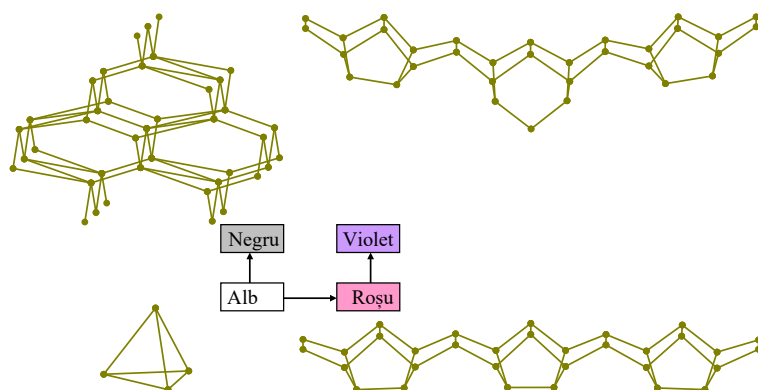


Fig. 3.13 reprezintă două situații de legături coordinative fără stare de oxidare iar prima dintre acestea este un caz deosebit: legăturile chimice pe care le stabilește metalul sunt localizate doar la un capăt - pe acesta - în timp ce cel de-al doilea capăt este în centrul (vid) unui pentagon format de atomii de carbon.

Fig. 3.13: Cazuri deosebite de legături coordinative

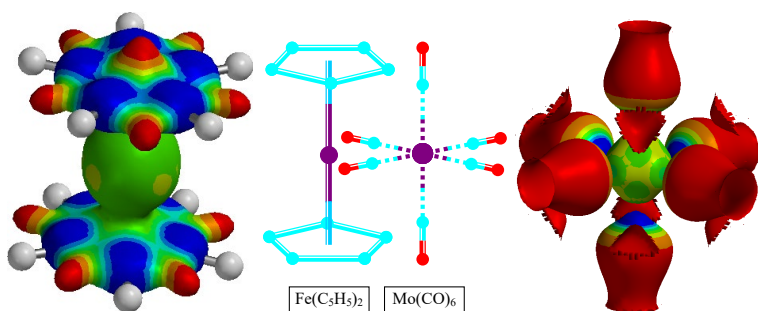
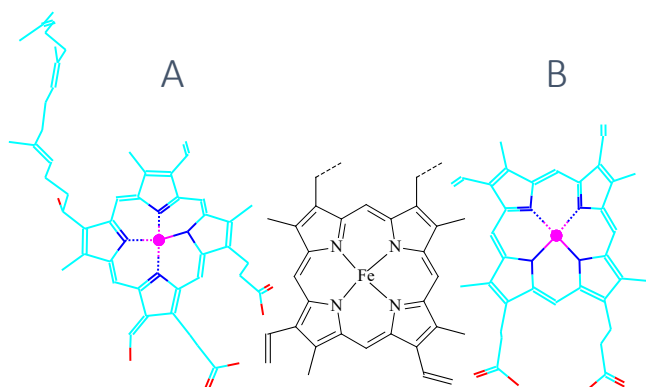


Fig. 3.14 reprezintă 2 hemi. Un hem constă dintr-un ion de fier conținut în centrul unui inel heterociclic organic mare numit porfirină (rudă a porfinei de la clorofile). Hemul este component al hemoglobinei dar este de asemenea component ale altor hemoproteine (precum este mioglobina).

Fig. 3.14: Hemii A și B și componenta lor comună (porfirina)



Polaritatea este separarea sarcinilor electrice și duce la un dipol sau multipol electric în moleculă.

Polarizabilitatea este măsurarea schimbărilor în distribuția de electroni, ca răspuns la un câmp electric aplicat.

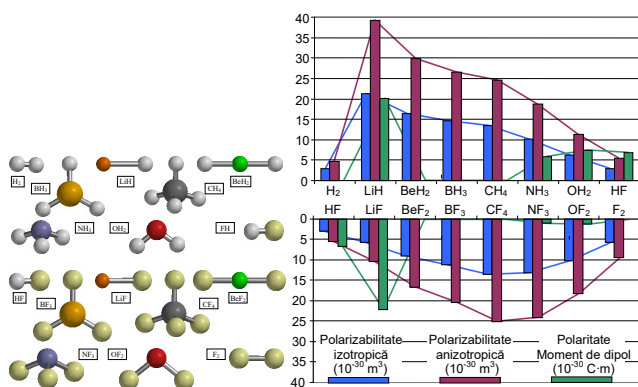
Dipolul Permanent este independent de mediu. Dipolul Indus este atunci când o moleculă cu un dipol permanent induce un dipol în altă moleculă.

Momentul de dipol: produsul dintre mărimea sarcinii și distanța dintre două sarcini de mărime egală cu semn opus.

Polarizabilitatea electronică este raportul dintre momentul de dipol indus pe un atom de câmpul electric care produce acest moment dipol ( $\text{DM}/E$ ).

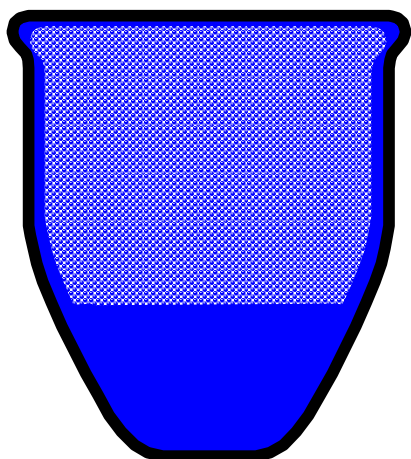
Fig. 3.15 reprezintă valorile calculate pentru două serii de compuși la două mărimi înrudite: polaritatea și polarizarea.

Fig. 3.15: Față în față concepte înrudite polarizării



Chiar și molecule fără dipol și fără câmp de polarizare exterior încă interacționează din cauza distribuției de sarcină asimetrice în jurul nucleului. Forțele ce țin împreună atomii sunt forțele de dispersie London. La Helium ( $1s^2 2s^2$ ) aceste forțe sunt atât de mici încât heliul lichid ‘umezește’ toate suprafețele vasului în care este păstrat (Fig. 3.16).

Fig. 3.16: Heliul lichid umezește pereții vasului în care este păstrat





## 4. Compuși și reacții

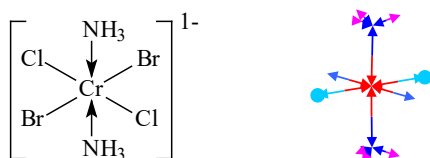
### 4.1 Numărul de coordinare

Un concept important este numărul de coordinare<sup>1</sup> (fiind utilizat în chimie și cristalografie).

Pentru un atom dintr-o moleculă numărul de coordinare numără numărul de legături ale acestuia. Pentru un cristal, atomii sunt reprezentați cu sfere și numărul de coordinare în vrac numără atomii (sferele) care se ating; la suprafața unui cristal, aceeași procedură contează pentru numărul de coordinare a suprafeței.

Întotdeauna numărul de coordinare are o valoare nenegativă. De exemplu,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]^{1-}$  are ca cation central  $\text{Cr}^{3+}$  (iar +3 este sarcina ipotetică), dar număr de coordinare de 6. Pentru a obține aceste valori este de obicei necesară reprezentarea formulei structurale (Fig. 4.1).

Fig. 4.1: Formula structurală și geometria  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]^{1-}$



### 4.2 Formule chimice

Compoziția chimică a substanțelor se redă prin formule (Fig. 4.2).

Fig. 4.2: Ierarhia formulelor chimice

| Structură          | Particularitate                                                           |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Formulă chimică    | Referă un compus chimic cu 'structură moleculară definită și unică'       |
| Formulă brută      | Dă numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente |
| Formulă moleculară | Dă în plus numărul de atomi ai fiecărui element cuprinși într-o moleculă  |
| Formulă rațională  | Exprimă și grupele structurale din moleculă                               |
| Formulă geometrică | Exprimă și geometria moleculei                                            |

<sup>1</sup>vezi și [https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination\\_number](https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_number)

### 4.2.1 Formula brută

Formula brută exprimă compoziția prin numărul de atomi din fiecare element în raport cu unul dintre elemente. Cunoscând masele atomice ale elementelor, se poate calcula numărul de atomi din fiecare element, în raport cu unul dintre elemente. Se împarte conținutul procentual din fiecare element la masa atomică a elementului; raporturile obținute se împart la cel mai mic dintre ele.

*Exemplu.* Să se calculeze formula brută a clorurii de calciu (anhidre) știind că substanța conține 36.1% Ca și 63.9% Cl ( $M(\text{Ca}) = 40.08$ ;  $M(\text{Cl}) = 35.453$ ). *Rezolvare:*

$$\begin{aligned} \text{Ca: } 36.1\% & \qquad \text{Cl: } 63.9\% \\ \text{Ca: } 36.1/40.08 = 0.90 & \quad \text{Cl: } 63.9/35.453 = 1.80 \\ \text{Min}(0.9, 1.80) = 0.9; 0.9/0.9 = 1; 1.8/0.9 = 2 \Rightarrow & \boxed{\text{Ca:Cl} = 1:2} \end{aligned}$$

Din calculele de mai sus rezultă că formula brută a clorurii de calciu este  $\text{Ca}_1\text{Cl}_2$  sau în scriere uzuală  $\text{CaCl}_2$ . Această formulă are următoarea semnificație: în clorura de calciu raportul dintre numărul de atomi de calciu și numărul de atomi de clor este 1:2.

Exemple de formule brute:

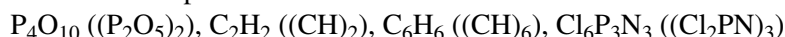


### 4.2.2 Formula moleculară

Formula moleculară dă în plus față de cea brută numărul de atomi ai fiecărui element cuprinși în moleculă, atunci când se cunoaște masa moleculară a substanței. Formula moleculară se poate stabili experimental așadar obținând formula brută și masa moleculară. Formula moleculară poate coincide cu formula brută sau poate fi multiplu întreg al acesteia.

*Exemplu.* Pentru clorura de calciu de mai sus ( $\text{Ca:Cl} = 1:2$ ) s-a obținut experimental o masă moleculară de 111. Să se exprime formula moleculară. *Rezolvare:*

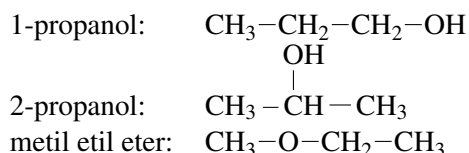
$M((\text{CaCl}_2)_n) = n \cdot (40.08 + 2 \cdot 35.453) = n \cdot 110.986 = 111 \Rightarrow n = 0.99987 \approx 1$  și formula moleculară este:  $\text{CaCl}_2$ . Exemple de formule moleculare:



### 4.2.3 Formula rațională

Formula rațională exprimă adițional grupele structurale din moleculă. Este folosită cu precădere la compușii organici.

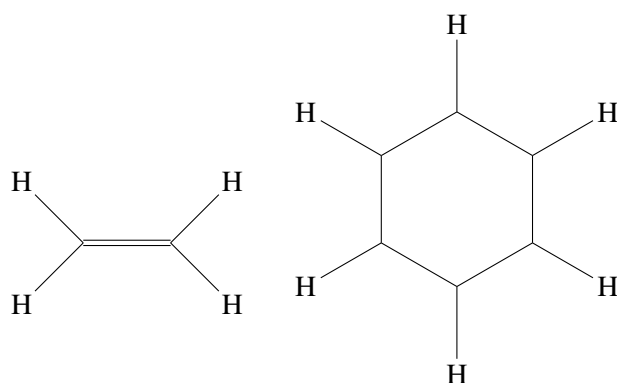
*Exemplu.* Formulele raționale ale formulei moleculare  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . *Rezolvare:*



### 4.2.4 Formula structurală

Formula structurală redă structura moleculelor (toți atomii ce compun molecula împreună cu toate legăturile care se stabilesc între aceștia).

*Exemplu.* Formule structurale pentru formula brută  $\text{C:H} = 1:1$ . *Rezolvare:*



### 4.2.5 Izomerie

Doi sau mai mulți compuși sunt izomeri de structură când au aceeași formulă moleculară și au formule structurale diferite (1-propanol, 2-propanol și metil etil eter sunt izomeri de structură (vezi exemplul de mai sus).

Izomeria structurală este cel mai ușor de distins tip de izomerie. Nu este însă la fel de ușor de enumerat. Nonanul ( $C_9H_{20}$ ) are 35 de izomeri de structură ([42], Fig. 4.3).

Fig. 4.3: Izomerii structurali ai nonanului ( $C_9H_{20}$ )

| N | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| 1 |   |   |   |   |
| 2 |   |   |   |   |
| 3 |   |   |   |   |
| 4 |   |   |   |   |
| 5 |   |   |   |   |
| 6 |   |   |   |   |
| 7 |   |   |   |   |
| 8 |   |   |   |   |
| 9 |   |   |   |   |

N[1,1]: 2,2-dimetilheptan; N[1,2]: 3,3-dimetilheptan; N[1,3]: 4,4-dimetilheptan; N[1,4]: 3-etil-2,2-dimetilpentan  
 N[2,1]: 2,3-dimetilheptan; N[2,2]: 2,5-dimetilheptan; N[2,3]: 3,4-dimetilheptan; N[2,4]: 3-etil-2,4-dimetilpentan  
 N[3,1]: nonan; N[3,2]: 3-etil-4-metilhexan; N[3,3]: 3-etil-2-metilhexan; N[3,4]: 2,2,3,4-tetrametilpentan  
 N[4,1]: 2-metiloctan; N[4,2]: 3-metiloctan; N[4,3]: 4-metiloctan; N[4,4]: 2,3,3,4-tetrametilpentan  
 N[5,1]: 2,4-dimetilheptan; N[5,2]: 2,6-dimetilheptan; N[5,3]: 3,5-dimetilheptan; N[5,4]: 2,2,4,4-tetrametilpentan  
 N[6,1]: 2,3,4-trimetilhexan; N[6,2]: 2,3,5-trimetilhexan; N[6,3]: 2,2,5-trimetilhexan; N[6,4]: 2,2,3,3-tetrametilpentan  
 N[7,1]: 3-etilheptan; N[7,2]: 4-etilheptan; N[7,3]: 4-etil-2-metilhexan; N[7,4]: 3-etil-2,3-dimetilpentan  
 N[8,1]: 2,2,4-trimetilhexan; N[8,2]: 2,4,4-trimetilhexan; N[8,3]: 3-etil-3-metilhexan; N[8,4]: 3,3-dietilpentan  
 N[9,1]: 2,2,3-trimetilhexan; N[9,2]: 2,3,3-trimetilhexan; N[9,3]: 3,3,4-trimetilhexan

Izomerii structurali pot fi clasificați la rândul lor în izomeri de schelet, izomeri de poziție (sau

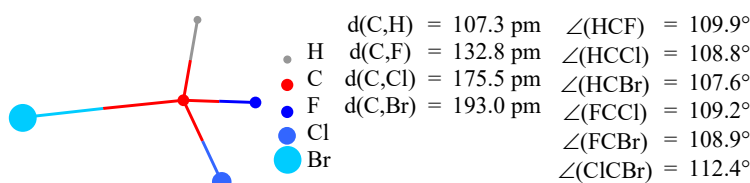
regioizomerii), izomeri funcționali, tautomeri și izotopomeri structurali (v. §3 în [43]).

Se poate însă ca atomii și schema de legături să fie aceleași, și aranjarea spațială relativă a atomilor să fie diferită, caz în care izomeria este geometrică (sau stereoizomerie).

#### 4.2.6 Reprezentarea geometrică

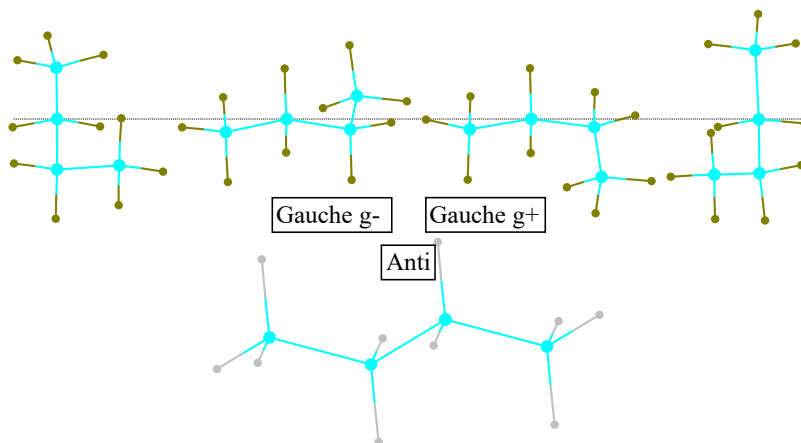
Se poate reda geometria moleculară exprimând distanțele între atomi și unghiurile între legături acestea definind formula geometrică (în coordonate interne moleculei). Un exemplu simplu este  $\text{CHFCIBr}$  (Fig. 4.4).

Fig. 4.4: Geometria  $\text{CHFCIBr}$



Nici măcar ultimul nivel de rafinament (formula geometrică) nu este întotdeauna suficient pentru a reda fidel structura moleculară. Un exemplu simplu este butanul ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Conformerii "Gauche g-" și "Gauche g+" nu se disting prin coordonatele interne (unghiuri între legături și distanțe între atomi) fiind nevoie de un observator extern (un sistem de referință fixat în afara moleculei) pentru a face distincție între aceștia (Fig. 4.5).

Fig. 4.5: Conformerii *n*-butanului ("n" de la normal)

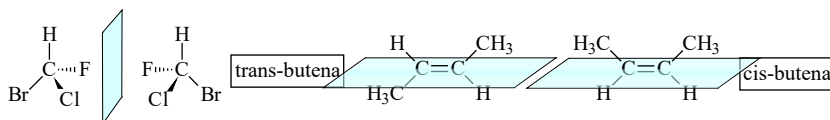


#### 4.2.7 Izomeri de conformație

Doi sau mai mulți compuși sunt izomeri de conformație când au aceeași formulă structurală și au geometrii diferite. Tipuri de izomeri de structură sunt:

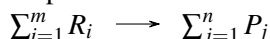
- Enantiomeri - v. enantiomerii  $\text{CHClBrF}$  în Fig. 4.6
- Diastereoizomeri:
  - Izomeri cis-trans - v. cis-butena și trans-butena în Fig. 4.6
  - Conformerii - v. butan "gauche g-" & "gauche g+" în Fig. 4.5
- Rotameri - v. butan "anti" în Fig. 4.5



Fig. 4.6: Conformerii ai  $\text{CHClBrF}$  (bromocloroflorometan) și ai butenei ( $\text{C}_4\text{H}_8$ )

### 4.3 Reacții chimice

La modul general o reacție chimică se exprimă în forma "Reactanți  $\rightarrow$  Produși". Exemplu:



în care simbolul  $\rightarrow$  exprimă formarea produșilor de reacție ("Produși") din reactanți ("Reactanți").

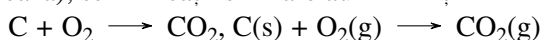
Starea de agregare poate fi precizată pentru fiecare participant la reacție folosind următoarele abrevieri:

- g - gaz
- l - lichid
- s - solid
- aq - soluție

Exemple:  $\text{C(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{CS}_2\text{(l)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$ ,  
 $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

Semnul ce separă produșii de reactanți (" $\rightarrow$ ") poate diferi:

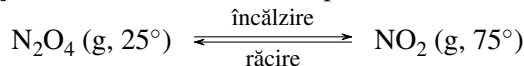
- $\rightarrow$  are scop general, arată acțiunea, când exprimă o transformare chimică (în general) sau evidențiază transformarea (totală) a reactanților în produși (în anumite condiții);  $\nrightarrow$  arată lipsa acțiunii (nu reacționează); semnificații similare au  $\leftarrow$  și  $\nleftarrow$ . Exemple:



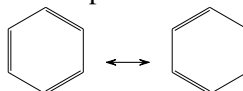
- $\rightleftharpoons$  desemnează un echilibru, când evidențiază existența unui echilibru între produși și reactanți (toți aceștia fiind reprezentați în momentul final al desfășurării reacției). Exemplu:



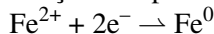
- $\rightleftharpoons$  desemnează o reacție în ambele sensuri. Exemplu:



- $\longleftrightarrow$  o rezonanță între diferite forme. Exemplu:



- $\rightarrow$  (și  $\leftarrow$ ) desemnează o semireacție când evidențiază o reacție condiționată de existența altora și este folosită în mod frecvent la reacții ce implică curentul electric. Exemplu:



- alte simboluri [44]:  $\Rightarrow$  și  $\Leftarrow$  pentru retrosinteză (cale inversă de obținere),  $\dashrightarrow$  pentru ipotetizare (o transformare dorită),  $\rightleftharpoons$ ,  $\rightleftharpoons$ ,  $\rightleftharpoons$  și  $\rightleftharpoons$  pentru echilibre deplasate (spre reactanți sau spre produși)

Săgețile verticale sunt folosite pentru a indica transformări:

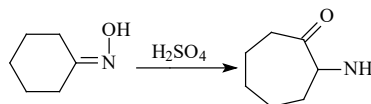
- $\uparrow$  definește o schimbare de fază cu trecerea în stare gazoasă (vaporizare sau sublimare) și exprimă formarea unui gaz; exemplu:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- $\downarrow$  definește o schimbare de fază cu trecerea în stare solidă (condensare sau depunere) și exprimă formarea unui precipitat; exemplu:  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$
- $\updownarrow$  definește un reflux, tehnică folosită în chimie pentru a aplica energie reacțiilor pe o perioadă lungă de timp care presupune fierberea a lichid într-un vas atașat la un condensator astfel încât vaporii se condensează continuu pentru refierbere [45]

Reacțiile chimice se pot clasifica în raport cu natura schimbărilor care au loc în:

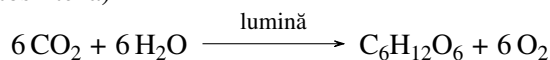
- rearanjare,  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ , când A și B sunt izomeri (de structură)
- combinare,  $\sum_{i=1}^m R_i \rightarrow \text{B}$ ; exemplu:  $\text{Ca} + \text{S} \rightarrow \text{CaS}$

- descompunere,  $A \rightarrow \sum_{j=1}^n P_j$ ; exemplu:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - substituție,  $A + BC \rightarrow AC + B$ ; exemplu:  $\text{Br}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{KBr} + \text{I}_2$
  - schimb,  $AB + CD \rightarrow AD + BC$ ; exemplu:  $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_5 + \text{HH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$
- O problemă de asemenea importantă este specificarea condițiilor de desfășurare, care includ:
- prezența unor substanțe care favorizează (catalizatori) desfășurarea transformării reactanților în produși și/sau a unor substanțe care defavorizează (inhibitori) transformări alternative; exemplu: Fig. 4.7

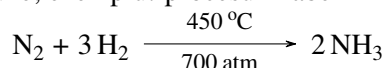
Fig. 4.7: Rearanjamentul Beckmann al ciclohexanon oximă la  $\epsilon$ -caprolactamă)



- prezența altor condiții speciale de desfășurare a transformării (în prezența luminii, câmpului electric, câmpului magnetic, microunde, etc.); exemplu: formarea carbohidraților în plante în prezența luminii (prin fotosinteză)



- condiții de temperatură și presiune; exemplu: procesul Haber în formarea amoniacului



### 4.3.1 Stoechiometrie

O problemă importantă este stabilirea proporțiilor participanților, care rezultă pe cale naturală prin aplicarea principiilor de conservare care operează pe parcursul desfășurării reacțiilor, și care odată stabilite, se exprimă sub formă de coeficienți în ecuațiile reacțiilor<sup>2</sup>. Convenția de exprimare a coeficienților unei reacții chimice este că coeficienții sunt cele mai mici numere întregi care exprimă proporția de participare. În anumite cazuri, cum sunt cele în care se exprimă valoarea unei proprietăți fizico-chimice asociată unei reacții chimice, valorile acestor coeficienți sunt ajustate (împărțite cu un număr întreg) astfel încât să reflecte proprietatea exprimată (v. Tab. 4.1).

Table 4.1: Convenții de exprimare a reacțiilor chimice: exemplu la formarea apei

| Ecuatie                                                                                            | Convenție                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                                           | Exprimă formarea apei din elemente           |
| $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$                                                 | Exprimă raportul de combinare și formare     |
| $2 \text{H}_2 + 1 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                                     | Exprimă coeficienții cu cei mai mici întregi |
| $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                                       | Coeficienții unitari nu mai sunt precizați   |
| $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | Exprimă formarea apei în stare lichidă       |
| $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | Exprimă formarea apei în stare gazoasă       |

Stabilirea coeficienților reacțiilor chimice (sau stoechiometria) se face în acord cu aplicarea unuia sau mai multor principii de conservare. Acestea sunt:

- Principiul conservării masei (de repaus) statuează că masa totală înainte de desfășurarea reacției este egală cu masa totală după desfășurarea reacției chimice (Eq. 4.1).

$$\sum_{i=1}^m \text{masa}(R_i) = \sum_{j=1}^n \text{masa}(P_j) \quad (4.1)$$

<sup>2</sup>vezi și <http://en.wikipedia.org/wiki/Stoichiometry>

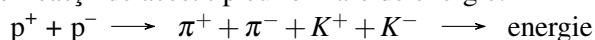
Pentru o ecuație de reacție exprimată în forma Eq. 4.2:



în care  $(a_i)_{1 \leq i \leq m}$  sunt coeficienții reactanților  $(R_i)_{1 \leq i \leq m}$  și  $(b_j)_{1 \leq j \leq n}$  sunt coeficienții produșilor de reacție  $(P_j)_{1 \leq j \leq n}$ , principiul conservării masei poate exprima cu ajutorul maselor molare  $M(U)$  desemnează 'masa molară' a compusului chimic  $U$ ) cu Eq. 4.3:

$$\sum_{i=1}^m a_i M(R_i) = \sum_{j=1}^n b_j M(P_j) \quad (4.3)$$

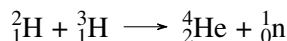
Autorii lucrării [46] raportează o excepție de la acest principiu pentru reacții între particule grele de materie și antimaterie, având ca suport un experiment pentru care s-a formulat ipoteza desfășurării unei reacții de acest tip cu formare de energie:



- Principiul conservării numărului de atomi (pentru fiecare element) statuează că pentru fiecare element (fie  $'E'$  un element) numărul de atomi (fie  $N('E', U)$  numărul de elemente  $'E'$  în compusul chimic  $U$ ) înainte este egal cu numărul de atomi pentru fiecare element după desfășurarea reacției chimice. Pentru ecuația de reacție exprimată mai sus principiul conservării numărului de atomi generează câte o relație de egalitate pentru fiecare element (v. Eq. 4.4):

$$\sum_{i=1}^m a_i N('E', R_i) = \sum_{j=1}^n b_j N('E', P_j) \quad (4.4)$$

Ca excepții de la acest principiu sunt cunoscute a fi reacțiile de fisiune și de fuziune, cum este reacția:



- Principiul conservării numărului de electroni statuează că numărul de electroni participanți în calitate de reactanți este egal cu numărul de electroni participanți în calitate de produși de reacție (Eq. 4.5).

$$\sum_{i=1}^m a_i n_e(R_i) = \sum_{j=1}^n b_j n_e(P_j) \quad (4.5)$$

Este evident că acest principiu nu se aplică 'semi-reacțiilor' care implică curentul electric (cum este reacția:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ) ci doar reacțiilor globale (fie cea de-a doua semi-reacție:  $2\text{OH}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ ), când acest principiu se respectă (însușind și reducând termenii asemenea rezultă:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ )

Coeficienții ecuațiilor chimice servesc la stabilirea necesarului de reactivi. Exemplificând, pornind de la ecuația reacției chimice dintre sulf și carbon, stabilirea coeficienților permite calculul necesarului de sulf pentru o masă dată de carbon (v. Tab. 4.2).

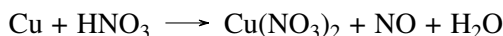
Table 4.2: Exemplu de calcul pentru bilanțul de masă al unei reacții chimice

| Ecuatie               | Convenție                                                                                           |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ecuatia reacției      | $\text{C}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{CS}_2(\text{l})$                     |
| Echilibrarea ecuației | $\text{C}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{CS}_2(\text{l})$                    |
| Bilanțul de masă      | 1 'moleculă' de C(s) reacționează cu 2 'molecule' de S(s)<br>1 mol C(s) reacționează cu 2 moli S(s) |

Table 4.2: Exemplu de calcul pentru bilanțul de masă al unei reacții chimice

| Ecuatie | Convenție                                                             |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|
|         | $M(C) = 12 \text{ g C(s)}$ reacționează cu $M(S) = 32 \text{ g S(s)}$ |
|         | $x \text{ g C(s)}$ reacționează cu $y \text{ g S(s)}$                 |
|         | $\Rightarrow y = x \cdot 32 \text{ g} / 12 \text{ g} = 8x/3$          |

Este evident însă că coeficienții ecuației unei reacții chimice se pot stabili doar dacă toți participanții activi (cei care suferă transformări) la reacție sunt cunoscuți. Odată definit acest cadru, sunt mai multe modalități de a obține valorile coeficienților ecuației reacției chimice, și pentru 3 dintre acestea sunt descriși în continuare algoritmi folosind un exemplu concret, și anume pentru reacția cuprului cu acidul azotic:



### 4.3.2 Metoda numerelor de oxidare

Metoda numerelor de oxidare este poate cea mai complexă metodă, implicând o cunoaștere aprofundată a proprietăților chimice (specific cunoașterea stărilor de oxidare posibile și electronegativitățile) pentru elemente și combinații chimice. Pentru a exemplifica, în seria HCl, Cl<sub>2</sub>, HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, toți compuși chimici stabili, starea de oxidare a clorului este determinată de starea de oxidare a celorlalți doi constituenți ai formulei chimice (când aceștia apar, și anume H pentru HCl și H și O pentru HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub> și HClO<sub>4</sub>) deoarece electronegativitatea clorului este intermediară (pe orice scală de electronegativitate, v. Fig. 2.15) între electronegativitatea hidrogenului și cea a oxigenului (de exemplu pe scala Pauling revizuită H: 2.20, Cl: 3.16, O: 3.44) ceea ce face ca numerele de oxidare asociate elementelor în compușii enumerați să fie cei din Fig. 4.8

Fig. 4.8: Exemplu de stabilire a numerelor de oxidare

| Compus                   | HCl                                                                                                                              | Cl <sub>2</sub>  | HClO                       | HClO <sub>2</sub>          | HClO <sub>3</sub>          | HClO <sub>4</sub>          |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Structură                | H-Cl                                                                                                                             | Cl-Cl            | H-O-Cl                     | H-O-Cl=O                   | H-O-Cl(=O) <sub>2</sub>    | H-O-Cl(=O) <sub>3</sub>    |
| Ordine                   | (1, electronegativitate minimă): H→H <sup>+</sup> ; (2, electronegativitate maximă): O→O <sup>2-</sup> ; (3): Cl→Cl <sup>+</sup> |                  |                            |                            |                            |                            |
| Numere de oxidare (pași) | H: +1<br>→ Cl: -1                                                                                                                | Cl-Cl<br>→ Cl: 0 | H: +1<br>O: -2<br>→ Cl: +1 | H: +1<br>O: -2<br>→ Cl: +3 | H: +1<br>O: -2<br>→ Cl: +5 | H: +1<br>O: -2<br>→ Cl: +7 |

Desigur că stabilirea numerelor de oxidare necesită și cunoașterea structurii chimice, pentru că pe baza electronegativității și a legăturilor care se stabilesc între atomi, se aplică convenția de deplasare electronilor (către elementele mai electronegative) și implicit a sarcinii electrice (v. Fig. 4.8). Odată definită procedura de stabilire a numerelor de oxidare, metoda numerelor de oxidare presupune aplicarea următoarei succesiuni de pași (v. Fig. 4.9).

Fig. 4.9: Pași în metoda numerelor de oxidare

| Pas | Acțiune                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ON0 | Stabilire stări de oxidare: $\text{Cu}=\text{Cu}^0$ ; $\text{HNO}_3=\text{H}^+(\text{NO}_3)^-=\text{H}^+\text{N}^{5+}(\text{O}^{2-})_3$ ; $\text{NO}=\text{N}^{2+}\text{O}^{2-}$ ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2=\text{Cu}^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$ |
| ON1 | Identificare schimbări în stări (reactanți → produși): $\text{Cu: Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ; $\text{N (în NO produs): N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{2+}$                                                                             |
| ON2 | Aplicarea conservării numărului de e <sup>-</sup> (obținere coeficienți): $3\text{Cu}^0 - 3 \cdot 2\text{e}^- + 2\text{N}^{5+} \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{N}^{2+} - 2 \cdot 3\text{e}^-$                                            |
| ON3 | Scrierea ecuației folosind coeficienții identificați: $(3)\text{Cu} + (2+?)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (?)\text{H}_2\text{O}$                                                                       |
| ON4 | Etichetarea necunoscutelor (aici x și y): $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$                                                                                   |
| ON5 | Aplicarea principiului conservării numărului de atomi pentru N: $2+x = 3 \cdot 2 + 2 \rightarrow x = 6$                                                                                                                                       |
| ON6 | Scrierea ecuației folosind coeficienții identificați: $(3)\text{Cu} + (2+6)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$                                                                       |
| ON7 | Aplicarea principiului conservării numărului de atomi pentru O: $8 \cdot 3 = 3 \cdot 6 + 2 + y \rightarrow y = 4$                                                                                                                             |
| ON8 | Scrierea ecuației folosind coeficienții identificați: $(3)\text{Cu} + (2+6)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (4)\text{H}_2\text{O}$                                                                       |
| ON9 | Verificare folosind principiul conservării numărului de atomi pentru H: $8 = 4 \cdot 2$ ; <input checked="" type="checkbox"/>                                                                                                                 |

Așa cum se observă (v. Fig. 4.9) metoda numerelor de oxidare oferă avantajul că conține un pas (ON9) care permite verificarea calculelor efectuate.

Metoda ion-electron pornește de la ipoteza că reacția are loc în mediu apos, astfel încât se beneficiază de disocierea apei și rezolvarea ecuației reacției chimice presupune scrierea unui șir de semi-reacții în care fiecare specie disociată dintre reactanți și produși se transformă cu ajutorul protonilor și electronilor prezenți în apă. Presupune aplicarea următoarei succesiuni de pași (v. Fig. 4.10).

Fig. 4.10: Pași în metoda ion-electron

| Pas | Acțiune                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IE0 | Disocierea electroliților: $\text{HNO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$                                                                 |
| IE1 | Scrierea tuturor semi-reacțiilor (în mediu apos, implicând $\text{H}^+$ , $\text{e}^-$ și $\text{H}_2\text{O}$ ):<br>IE1.1: $\text{HNO}_3 + (3\text{H}^+ + 3\text{e}^-) \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$<br>IE1.2: $\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + (2\text{e}^- + 2\text{H}^+)$ |
| IE2 | Aplicarea conservării numărului de $\text{e}^-$ (obținere coeficienți): $3\text{Cu}^0 + 2\text{HNO}_3 (+6\text{e}^-) \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} (+6\text{e}^-)$                                                                                                                                              |
| IE3 | Însumarea semi-reacțiilor: $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                               |
| IE4 | Continuă cu ON5 (de la Pași în metoda numerelor de oxidare)                                                                                                                                                                                                                                                                |

Așa cum se observă (v. Fig. 4.10) metoda ion-electron oferă avantajul că nu necesită decât cunoașterea sarcinilor electrice ale ionilor ce rezultă în urma disocierii electrolitice (care nu presupune cunoașterea electronegativității și/sau a structurii) și din acest punct de vedere este o metodă mai avantajoasă (necesită mai puțin timp de rezolvare) însă în același timp are dezavantajul că este aplicabilă doar reacțiilor care au loc în mediu apos.

Metoda algebrică este dintr-un anumit punct de vedere (cel al numărului de calcule) cea mai elaborată metodă iar din alt punct de vedere (al bagajului de cunoștințe inițiale necesare) cel mai puțin elaborată: nu presupune decât aplicarea principiului conservării numărului de atomi pentru fiecare element chimic regăsit printre participanții la reacție (v. Fig. 4.11).

Fig. 4.11: Pași în metoda algebrică

| Pas  | Acțiune                                                                                                                                                                                                               |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alg0 | Etichetarea tuturor coeficienților cu necunoscute: $(a)\text{Cu} + (b)\text{HNO}_3 \rightarrow (c)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (d)\text{NO} + (e)\text{H}_2\text{O}$                                                    |
| Alg1 | Conservarea numărului de atomi pentru fiecare element: (Cu): $a=c$ ; (N): $b=2c+d$ ; (H): $b=2e$ ; (O): $3b=6c+d+e$                                                                                                   |
| Alg2 | Rezolvarea sistemului de ecuații prin substituții succesive:<br>Alg2.1: $c=a$<br>Alg2.2: $b=2a+d$ ; $b=2e$ ; $3b=6a+d+e$ ; $b=2e$<br>Alg2.3: $2e=2a+d$ ; $6e=6a+d+e$ ; $d=2e-2a$<br>Alg2.4: $6e=6a+2e-2a+e$ ; $3e=4a$ |
| Alg3 | Rezolvarea în mulțimea numerelor întregi nenule (ca cele mai mici numere): $\rightarrow e=4$ , $a=3$ ; $d=2$ , $b=8$ , $c=3$                                                                                          |
| Alg4 | Scrierea ecuației reacției: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ <input checked="" type="checkbox"/>                                                 |

Așa cum se observă (v. Fig. 4.11) rezolvarea pe cale algebrică presupune rezolvarea unui sistem de ecuații de această dată cu mai puține ecuații decât necunoscute (la celelalte două metode - v. Fig. 4.9 și Fig. 4.11 - am avut de fiecare dată la pasul final o ecuație ce permitea verificarea calculelor și aveau astfel asociate sisteme de ecuații supra-determinate). Este foarte important însă că în metoda algebrică devine foarte vizibilă aplicarea convenției cu privire la valorile coeficienților: cele mai mici numere întregi (pozitive) nenule care verifică sistemul de ecuații (care verifică principiul conservării numărului de atomi pentru fiecare element reprezentat în participanții la reacție), ceea ce de fapt este și convenția implicită cu privire la scrierea coeficienților ecuației unei reacții chimice.

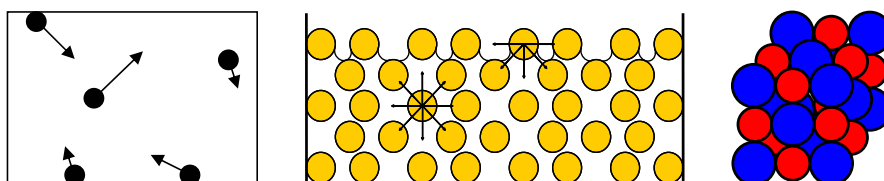
Avantajul metodei algebrice îl constituie desigur faptul că algoritmul de calcul asociat nu conține 'euristici' cu privire la stări de oxidare sau număr de electroni schimbați, ceea ce o face foarte atractivă sub aspectul implementării unui program de calcul automat al coeficienților

ecuației reacției chimice. În același timp, dezavantajul acestei metode este același: dacă aplicarea euristicilor cu privire la stările de oxidare sau numărul de electroni pot juca un rol important în depistarea erorilor de scriere a formulelor chimice, în cazul metodei algebrice nu mai există această posibilitate.

## 5. Stări de agregare

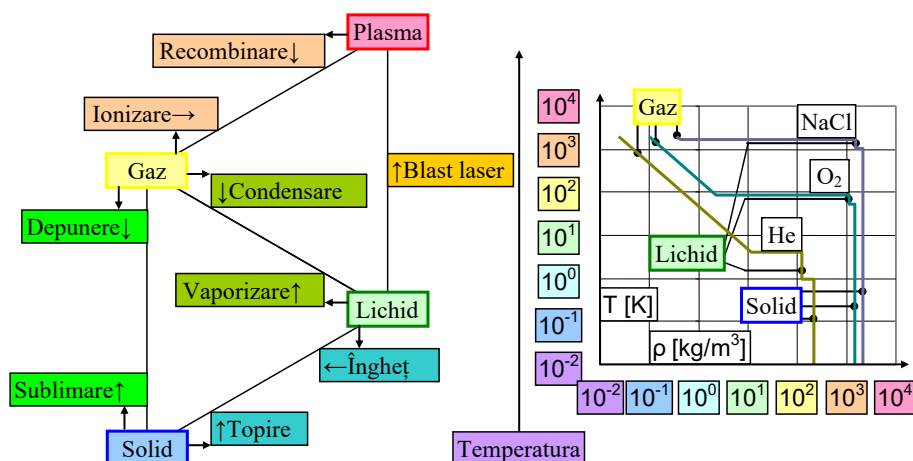
O stare de agregare este o formă distinctă în care materia poate exista. Trei stări ale materiei sunt observabile în viața de zi cu zi: solid, lichid, și gaz (Fig. 5.1). Există stări intermediare (ex.: cristale lichide), iar altele există doar în condiții extreme, cum ar fi la frig extrem, în densitate extremă sau la energie extrem de mare.

Fig. 5.1: Reprezentări ale stărilor de agregare gazoasă, lichidă și solidă



Stările lichidă și solidă au în comun o densitate care variază nesemnificativ cu temperatura comparat cu starea gazoasă. În Fig. 5.2 se poate observa că influența creșterii temperaturii (care este efectul încălzirii) este similară în stare lichidă cu cea din stare solidă. Pentru acest motiv se numesc (stări) condensate.

Fig. 5.2: Tranziții între stările de agregare





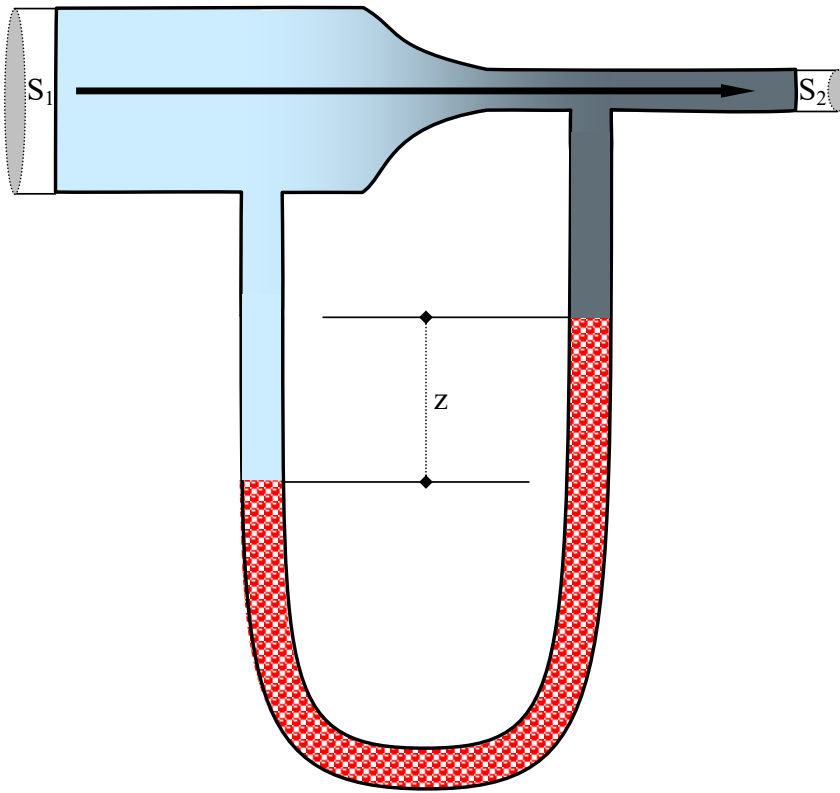
Unii autori notează [47] că din punct de vedere energetic, starea lichidă este mai apropiată de starea solidă decât de starea gazoasă, argument susținut de raportul între căldurile necesare pentru a trece dintr-o stare în alta (Tab. 6.1)

Table 5.1: Exemple de călduri de topire și vaporizare (valori în kJ/mol)

| Substanță             | He     | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Cl <sub>2</sub> | NaCl   | B    |
|-----------------------|--------|----------------|------------------|-----------------|--------|------|
| Căldură de topire     | 0.0138 | 0.444          | 6.02             | 6.4             | 28.16  | 50.2 |
| Căldură de vaporizare | 0.0829 | 6.82           | 40.7             | 20.41           | 130.05 | 480  |

Stările lichidă și gazoasă au în comun mobilitatea constituenților (atomi sau molecule) comparat cu starea solidă. Pentru acest motiv se numesc (stări) fluide.

Fig. 5.3: Curgerea fluidelor: îngustarea secțiunii



Pentru curgerea fluidelor (Fig. 5.3) se aplică legea lui Bernoulli [48].

- Dacă fluidul este compresibil (cum sunt gazele, aplicată de ex. la transportul CH<sub>4</sub>), atunci se aplică Eq. 5.1:

$$\rho \frac{v^2}{2} + \rho gh + \frac{\gamma}{1-\gamma} p = \text{constant} \quad (5.1)$$

unde  $v$  este viteza curgerii,  $g$  este accelerația datorată gravitației,  $h$  este altitudinea,  $\gamma$  este raportul căldurilor specifice,  $p$  este presiunea, și  $\rho$  este densitatea.

- Dacă fluidul este incompresibil (cum sunt lichidele, aplicată de ex. la transportul H<sub>2</sub>O), atunci se aplică Eq. 5.2:

$$\rho \frac{v^2}{2} + \rho gh + p = \text{constant} \quad (5.2)$$

La laborator se studiază calitativ prelevarea probelor gazoase (p. 15-18 în [49]). Analiza cantitativă asociată se poate realiza folosind Eq. 5.1.

La lichide incompresibile, cu Eq. 5.3 cunoscând denivelarea  $z$  se poate calcula debitul:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2gz}{(S_1/S_2)^2 - 1}} \quad (5.3)$$

## 5.1 Starea lichidă

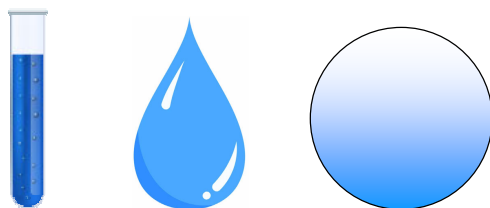
Lichidele și soluțiile lichide sunt vitale pentru viața noastră. Apa este cel mai important lichid (esențială pentru viață, mediu pentru prepararea alimentelor, pentru transport, răcire în mașini și procese industriale, etc.)

Lichidele prezintă multe caracteristici care ne ajută să înțelegem natura lor. Au o compresibilitate scăzută, nu au rigiditate și au densitate mare în comparație cu gazele.

Proprietățile lichidelor ne oferă informații directe despre forțele care există printre particule.

Când un lichid este turnat pe o suprafață solidă, tinde să formeze picături, fenomen care depinde de forțele intermoleculare. Deși moleculele din interiorul lichidului sunt complet înconjurate de alte molecule, cele de la suprafața lichidului sunt supuse atracțiilor doar din lateral și de jos (Fig. 5.1). Efectul acestei trageri neuniforme asupra moleculelor de suprafață tinde să le atragă în corpul lichidului și face ca o picătură de lichid să ia forma care are suprafața minimă - o sferă (Fig. 5.4).

Fig. 5.4: Forma lichidelor (în vas, în cădere liberă, și în absența forțelor de atracție gravitațională)



În absența altor forțe (Fig. 5.4), asigurarea unui raport minim suprafață/volum poate fi formulată matematic (Eq. 5.4).

$$\int_V \nabla \cdot \vec{r} dV = \oint_S \vec{r} \cdot \vec{n} dS = \min. \implies \vec{r} \cdot \vec{n} = 0 \implies \vec{r} \perp \vec{n} \text{ peste tot} \quad (5.4)$$

Teorema divergenței <sup>1</sup> (Gauss-Ostrogradsky, [50, 51]) leagă prima expresie integrală peste volumul  $V$  al unui corp de a doua ce exprimă aceeași cantitate prin intermediul suprafeței acestuia  $S$  (Eq. 5.1). Condiția de minim impune că  $\vec{r} \perp \vec{n}$  în orice punct. Aceasta este sfera.

Pentru a crește suprafața unui lichid, moleculele trebuie să se deplaseze din interiorul lichidului la suprafață. Acest lucru necesită energie, deoarece unele forțe intermoleculare trebuie depășite. Rezistența unui lichid la creșterea suprafeței sale se numește tensiune superficială a lichidului.

După cum ne-am aștepta, lichidele cu forțe intermoleculare relativ mari, cum ar fi cele cu molecule polare, tind să aibă tensiuni de suprafață mari.

Lichidele polare prezintă de obicei acțiune capilară, ascensiunea spontană a unui lichid într-un tub îngust. Două tipuri diferite de forțe sunt responsabile pentru această proprietate: forțele de coeziune, forțele intermoleculare dintre moleculele lichidului și forțele adezive, forțele dintre moleculele de lichid și recipientul lor.

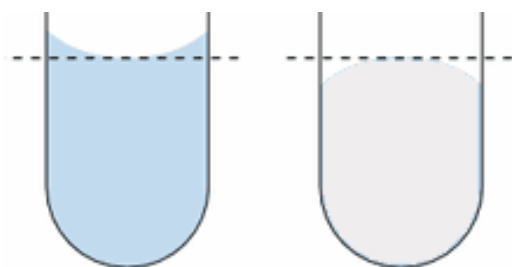
<sup>1</sup>[http://en.wikipedia.org/wiki/Divergence\\_theorem](http://en.wikipedia.org/wiki/Divergence_theorem)

Forțele adezive apar atunci când un recipient este format dintr-o substanță care are legături polare. De exemplu, o suprafață de sticlă conține mulți atomi de oxigen cu sarcini negative parțiale care sunt atractive pentru capătul pozitiv al unei molecule polare, cum ar fi apa. Această capacitate a apei de a "umecta" sticla o face să se strecoare pe pereții tubului unde suprafața apei atinge sticla. Acest lucru, totuși, tinde să crească suprafața apei, la care se opun forțele de coeziune care încearcă să minimizeze suprafața.

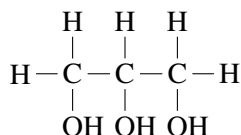
Astfel, deoarece apa are atât forțe de coeziune (intermoleculare) puternice, cât și forțe de adezive puternice pe sticlă, ea "trage singură" un tub capilar de sticlă (un tub cu un diametru mic) până la o înălțime în care greutatea coloanei de apă doar echilibrează tendința apei de a fi atrasă de suprafața sticlei.

Forma concavă a meniscului (Fig. 5.5) arată că forțele de lipire ale apei față de sticlă sunt mai puternice decât forțele sale de coeziune. Un lichid nepolar, cum ar fi mercurul (v. Fig. 5.5) prezintă un menisc convex. Acest comportament este caracteristic unui lichid în care forțele de coeziune sunt mai puternice decât forțele de lipire față de sticlă.

Fig. 5.5: Interacțiunea dintre lichide și suprafețele de contact



O altă proprietate a lichidelor dependente puternic de forțele intermoleculare este vâscozitatea, o măsură a rezistenței lichidului la curgere. După cum era de așteptat, lichidele cu forțe intermoleculare mari tind să fie foarte vâscoase. De exemplu, glicerolul, are o vâscozitate neobișnuit de mare datorită în principal capacității sale mari de a forma legături de hidrogen folosind grupările sale OH.



Complexitatea moleculară duce, de asemenea, la o vâscozitate mai mare, deoarece moleculele foarte mari se pot încurca unele cu altele. De exemplu, benzina, un lichid nevâscos, conține molecule de hidrocarburi de tipul  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ , unde  $n$  variază de la aproximativ 3 la 8. Grăsimea, care este mai vâscoasă, conține molecule de hidrocarburi mai mari, în care  $n$  variază de la 20 la 25.

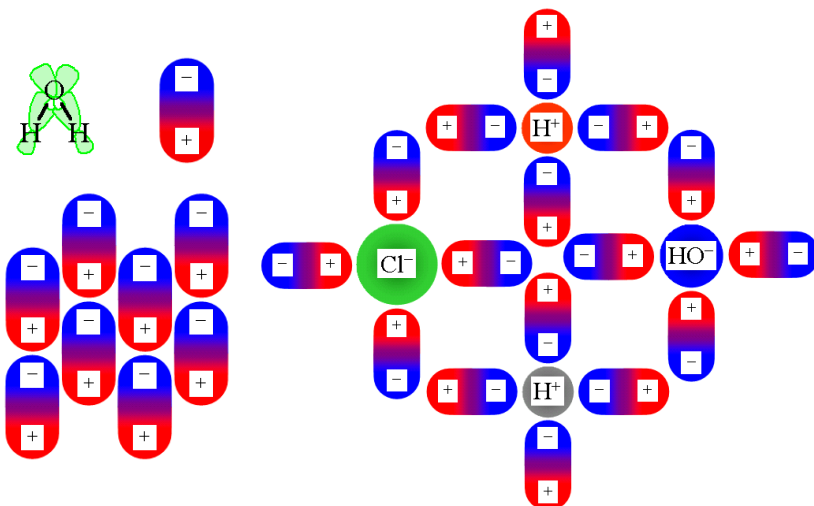
Un model pentru lichide prezintă provocări mai mari decât pentru celelalte două stări ale materiei. În stare gazoasă, particulele sunt atât de îndepărtate între ele și se mișcă atât de rapid încât forțele intermoleculare sunt neglijabile în majoritatea circumstanțelor. Aceasta înseamnă că putem folosi un model relativ simplu pentru gaze. În stare solidă, deși forțele intermoleculare sunt mari, mișcările moleculare sunt minime și modele destul de simple sunt din nou posibile.

Starea lichidă, are atât forțe intermoleculare puternice, cât și mișcări moleculare semnificative. O astfel de situație exclude utilizarea unor modele cu adevărat simple pentru lichide. Progresele recente în spectroscopie, studiul modului în care substanțele interacționează cu radiația electromagnetică, fac posibilă urmărirea schimbărilor foarte rapide care apar în lichide. Drept urmare, modelele noastre de lichide devin din ce în ce mai precise. Ca punct de plecare, un lichid tipic ar putea fi privit cel mai bine ca conținând un număr mare de regiuni în care aranjamentele com-

ponentelor sunt similare cu cele găsite în solid, dar cu mai multă dezordine și un număr mai mic de regiuni în care sunt prezente găuri. Situația este foarte dinamică, având loc fluctuații rapide în ambele tipuri de regiuni.

Cel mai cunoscut solvent polar este apa. Molecula de apă are o structură electronică asimetrică. Oxigenul este elementul puternic electronegativ, astfel încât electronii atomilor de hidrogen ai moleculei de apă se deplasează spre oxigen și apa este o moleculă polară cu polul negativ aproape de atomul de oxigen și polul pozitiv lângă atomii de hidrogen (Fig. 5.6).

Fig. 5.6: Separarea sarcinilor în molecula de apă, stratificarea moleculelor de apă în fază lichidă și disocierea moleculelor de apă în soluțiile apoase



### 5.1.1 Ioni dizolvați în apă

Fig. 5.7:  $\text{NH}_4^+$  în apă ( $d(\text{O}-\text{H}) = 95$  pm,  $d(\text{O} \cdots \text{H}) = 208$  pm,  $d(\text{N}-\text{H}) = 101$  pm,  $\angle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 105^\circ$ ,  $\angle(\text{H}-\text{N}-\text{H}) = 109^\circ$ ,  $\angle(\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}) = 113^\circ$ )

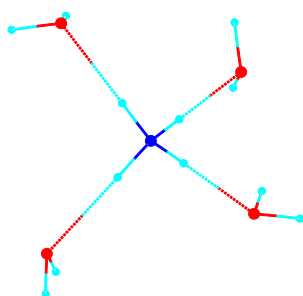


Fig. 5.8:  $\text{Li}^+$  în apă înconjurat de 4  $\text{H}_2\text{O}$  ( $d(\text{O} \cdots \text{Li}) \in \{193, 194, 196, 200\}$  pm,  $\angle(\text{O} \cdots \text{Li} \cdots \text{O}) \in \{99, 104, 110, 111, 116, 117\}^\circ$ )

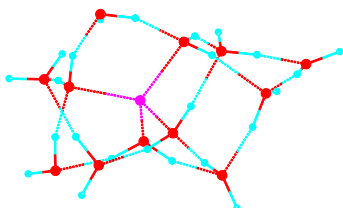


Fig. 5.9:  $\text{F}^-$  în apă înconjurat de 6  $\text{H}_2\text{O}$  ( $d(\text{F}-\text{H}) \in \{179, 182, 183, 184, 187\}$  pm,  $\angle(\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{H}) \in \{77, 85, 85, 86, 87, 88, 89, 89, 90, 93, 98, 109, 162, 165, 177\}^\circ$ )

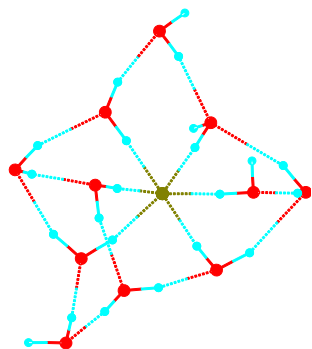


Fig. 5.10:  $\text{Na}^+$  în apă înconjurat de 5  $\text{H}_2\text{O}$

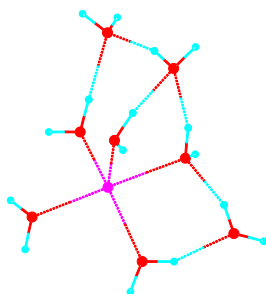


Fig. 5.11:  $\text{Cl}^-$  în apă înconjurat de 5  $\text{H}_2\text{O}$

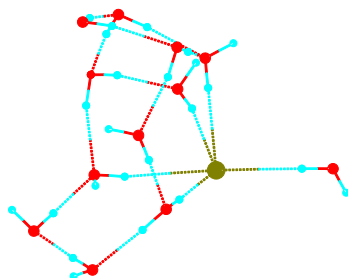
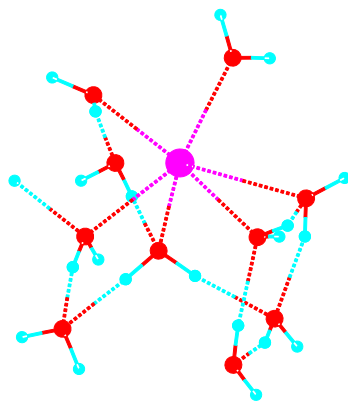


Fig. 5.12:  $\text{K}^+$  în apă înconjurat de 6  $\text{H}_2\text{O}$



## 5.2 Starea solidă

Fig. 5.13: Cuarț:  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ 

| Varietăți de cuarț | Incolor | Ametist          | Roze                                | Fumuriu | Citrin           | Lăptos                               |
|--------------------|---------|------------------|-------------------------------------|---------|------------------|--------------------------------------|
| Impurități         | -       | $\text{Fe}^{4+}$ | $\text{Mn}^{7+}$ & $\text{Ti}^{4+}$ | Si      | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ |

Fig. 5.14: Beril:  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 

| Varietăți de beril | Smarald | Heliodor | Riesling | Acvamarin | Morganit |
|--------------------|---------|----------|----------|-----------|----------|
| Impurități         | -       | V        | V & Fe   | Fe        | Mn       |

Fig. 5.15: Corindon:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

| Varietăți de corindon | Safir | Safir | Safir | Safir | Rubin |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Impurități            | -     | Fe    | V     | Ti    | Cr    |

Fig. 5.16: Topaz:  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ 

| Varietăți de topaz | Incolor | Galben | Roz | Albastru | Verde  | Violet |
|--------------------|---------|--------|-----|----------|--------|--------|
| Impurități         | -       | Fe     | Mn  | Cr, Ti   | Cr, Fe | Ti, Mn |

Din punct de vedere geologic mineralele se împart în clase (v. Tab. 5.2).

Table 5.2: Minerale

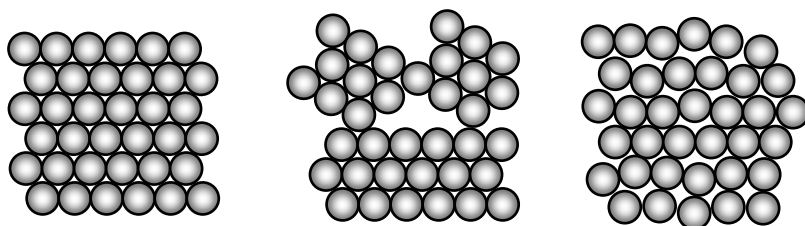
| Clasă de minerale  | Exemple                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Native             | Diamant, cărbune, S, Au, Ag, Cu, Pt, Pd                                                                                                                                                                                                                      |
| Halogenuri         | $\text{NaCl}$ (cunoscută ca sare, sare de bucătărie), $\text{KCl}$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                                                             |
| Oxizi și hidroxizi | $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlO}(\text{OH})$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{UO}_2$ , $\text{U}_3\text{O}_8$ |
| Sulfuri, arseniuri | $\text{FeS}_2$ , $\text{PbS}$ , $\text{ZnS}$ , $\text{HgS}$ , $\text{CuS}$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , $\text{MoS}_2$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{NiAs}$ , $\text{CoAsS}$                                                          |
| Carbonați          | $\text{CaCO}_3$ , $\text{MgCO}_3$ , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , $\text{FeCO}_3$ , $\text{MnCO}_3$ , $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$                                                            |
| Azotați            | $\text{NaNO}_3$ , $\text{KNO}_3$                                                                                                                                                                                                                             |

Solidele se pot clasifica în:

- amorfe - exemplu: sticla ( $\text{SiO}_2$ )
- cristaline - exemplu: cuarț ( $\text{SiO}_2$ )

însă în fapt pot exista și forme intermediare (v. Fig. 5.17).

Fig. 5.17: Aranjamente cristaline (ex.: diamant), microcristaline (ex.: grafit) și amorfe (ex.: cărbune)



Termenul "amorf" provine din cuvântul grecesc pentru formă "morf" și înseamnă dezordonat sau fără formă. Solidele amorfe nu prezintă un aranjament tridimensional repetitiv. Cel mai comun solid amorf este sticla.

Următorul tabel (Tab. 5.3) clasifică sticlele (Fig. 5.18):

Table 5.3: Sticle

|                           |           |                                                                                                                                                            |
|---------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sticlă sodă-var-silică    | ← 1675 °C | $\text{SiO}_2 + \text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{CaMg(CO}_3)_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$                                                               |
| Sticlă borosilică         | ← 1650 °C | $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$                                                                     |
| Sticlă de cristal (cu Pb) | ← 1400 °C | $\text{SiO}_2 + \text{PbO} + \text{K}_2\text{O}$                                                                                                           |
| Sticlă aluminosilică      | ← 1613 °C | $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$ |
| Sticlă de cuarț           | ← 2000 °C | $\text{SiO}_2$                                                                                                                                             |
| Silex                     | ← 1800 °C | $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{La}_2\text{O}_3$                                                                    |

Fig. 5.18: Obiecte din sticlă



## 5.2.1 Cristale

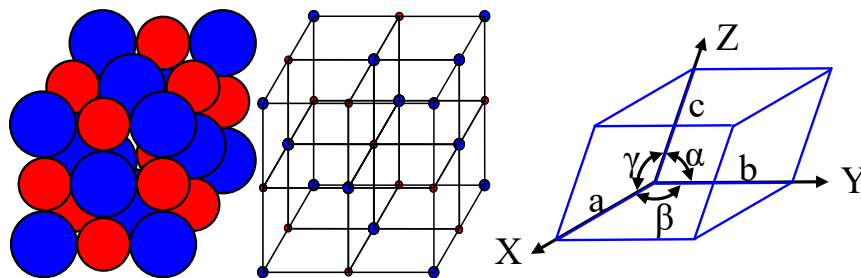
În cristal particulele sunt aranjate în șiruri, rețelele plane și 3D ordonate, simetrice și considerate infinite. Distanța dintre atomi este 3-5 Å. În 1 mm<sup>3</sup> sunt  $\approx 10^{21}$  particule (care oferă presupunerea practic infinită).

Sistemele cristaline se clasifică în:

- Triclinic ( $a \neq b \neq c$  și  $90^\circ \neq \alpha \neq \beta \neq \gamma$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaSiO}_3$
- Monoclinic ( $a \neq b \neq c$  și  $90^\circ = \alpha = \gamma \neq \beta$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Ortorombic ( $a \neq b \neq c$  și  $90^\circ = \alpha = \beta = \gamma$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
- Tetragonal ( $a = b \neq c$  și  $90^\circ = \alpha = \beta = \gamma$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4(\text{AlBeSi}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$



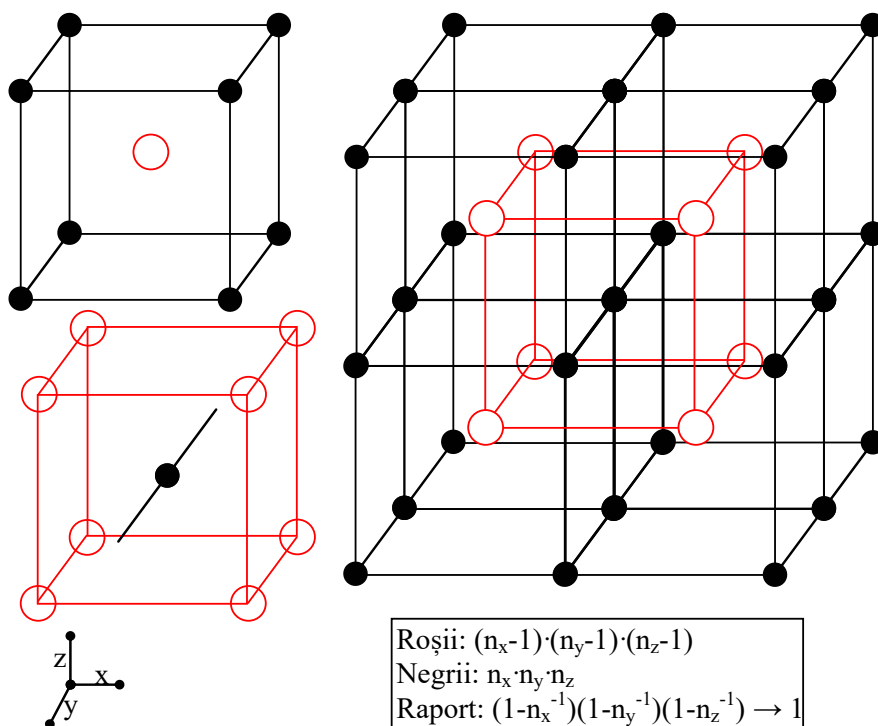
Fig. 5.19: Structura sării (NaCl: model și schemă) și cazul general de unitate elementară



- Hexagonal ( $a = b \neq c$  și  $90^\circ = \alpha = \beta, 120^\circ = \gamma$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Sn}_{21}\text{O}_6(\text{OH})_{14}\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Na}_3[(\text{OH})(\text{SO}_4)_3]$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ,  $\text{KAlSiO}_4$ ,  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ,  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
- Cubic ( $a = b = c$  și  $90^\circ = \alpha = \beta = \gamma$ , v. Fig. 5.19). Ex.:  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$ ,  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ,  $\text{NaCl}$

Proporția între atomi în cadrul celulei elementare poate fi înșelătoare cu privire la formula chimică (v. Fig. 5.20).

Fig. 5.20: Structură cristal vs. formulă chimică



Motivul pentru care operăm cu sisteme cristalografice este numărul uriaș de poliedre formate de compuși chimici (Tab. 5.4, Tab. 5.5 și Tab. 5.6).

O serie de poliedre frecvente în chimie sunt redată în Fig. 5.21.

Table 5.4: Numărul de poliedre pentru un număr dat de vârfuri (sau fețe; v. și [52])

| $n$ | poliedre | $n$ | poliedre | $n$ | poliedre        |
|-----|----------|-----|----------|-----|-----------------|
| 4   | 1        | 9   | 2606     | 14  | 1496225352      |
| 5   | 2        | 10  | 32300    | 15  | 23833988129     |
| 6   | 7        | 11  | 440564   | 16  | 387591510244    |
| 7   | 34       | 12  | 6384634  | 17  | 6415851530241   |
| 8   | 257      | 13  | 96262938 | 18  | 107854282197058 |

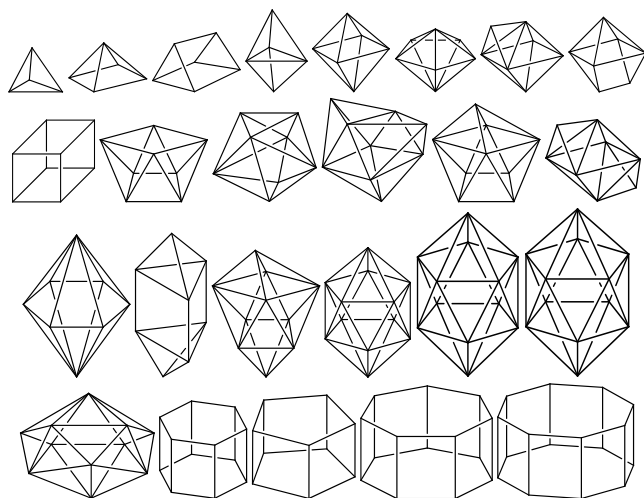
Table 5.5: Numărul de poliedre pentru un număr dat de muchii (v. și [53])

| $n$ | poliedre | $n$ | poliedre | $n$ | poliedre | $n$ | poliedre   | $n$ | poliedre      |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|------------|-----|---------------|
| 6   | 1        | 12  | 12       | 18  | 4199     | 24  | 5623571    | 30  | 10204782956   |
| 7   | 0        | 13  | 22       | 19  | 13384    | 25  | 19358410   | 31  | 36249143676   |
| 8   | 1        | 14  | 58       | 20  | 43708    | 26  | 67078828   | 32  | 129267865144  |
| 9   | 2        | 15  | 158      | 21  | 144810   | 27  | 233800162  | 33  | 462669746182  |
| 10  | 2        | 16  | 448      | 22  | 485704   | 28  | 819267086  | 34  | 1661652306539 |
| 11  | 4        | 17  | 1342     | 23  | 1645576  | 29  | 2884908430 | 35  | 5986979643542 |

Table 5.6: Numărul de poliedre ca funcție de numărul de varfuri și de fețe (muchii = vârfuri + fețe – 2; (v. și [54]))

|    | 4 | 5 | 6 | 7  | 8  | 9   | 10   | 11    |
|----|---|---|---|----|----|-----|------|-------|
| 4  | 1 |   |   |    |    |     |      |       |
| 5  |   | 1 | 1 |    |    |     |      |       |
| 6  |   | 1 | 2 | 2  | 2  | 2   |      |       |
| 7  |   |   | 2 | 8  | 11 | 8   | 5    |       |
| 8  |   |   | 2 | 11 | 42 | 74  | 76   | 38    |
| 9  |   |   |   | 8  | 74 | 296 | 633  | 768   |
| 10 |   |   |   | 5  | 76 | 633 | 2635 | 6134  |
| 11 |   |   |   |    | 38 | 768 | 6134 | 25626 |

Fig. 5.21: Poliedre frecvente în chimie



## 5.3 Concentrația soluțiilor

O serie de moduri de a exprima concentrația<sup>2</sup> este cuprinsă în Tab. 5.7.

Table 5.7: Moduri de a exprima concentrația și notații standard asociate cu acestea [55]

| Mărime                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Formulă                   | Unități de măsură                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| $m_j, V_j, n_j, N_j$ : masa, volumul, cantitatea (în moli), număr de entități constituenți $j$<br>$e_j$ : număr specii reactive constituenți $j$ la dizolvare ( $H^+ + HO^-, n_j e^- + M^{n_j+}$ )<br>$m, V, n$ : masa, volumul și cantitatea (în moli) de amestec ( $n = \sum_j n_j$ ) |                           |                                       |
| Concentrație masică                                                                                                                                                                                                                                                                     | $\rho_j = m_j/V$          | $kg\ m^{-3} = g\ l^{-1}$              |
| Concentrație molară (molaritate)                                                                                                                                                                                                                                                        | $c_j = n_j/V$             | $M = mol\ l^{-1} = 10^3\ mol\ m^{-3}$ |
| Concentrație normală (normalitate)                                                                                                                                                                                                                                                      | $v_j = c_j/e_j$           | $N = Eq\ l^{-1}$                      |
| Concentrație molală (molalitate)                                                                                                                                                                                                                                                        | $b_j = n_j/m$             | $mol\ kg^{-1} = 10^{-3}\ mol\ g^{-1}$ |
| Concentrație numerică                                                                                                                                                                                                                                                                   | $C_j = N_j/V$             | $m^{-3} = 10^{-3}\ l^{-1}$            |
| Titru                                                                                                                                                                                                                                                                                   | $T_j = m_j/V$             | $kg\ l^{-1} = 10^{-3}\ g\ ml^{-1}$    |
| Fracție masică                                                                                                                                                                                                                                                                          | $w_j = m_j/m$             | -                                     |
| Fracția molară                                                                                                                                                                                                                                                                          | $x_j = n_j/n$             | -                                     |
| Fracție volumică                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\phi_j = V_j/V$          | -                                     |
| Raport masic                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\zeta_j = m_j/(m - m_j)$ | $kg : kg$                             |
| Raport molar                                                                                                                                                                                                                                                                            | $r_j = n_j/(n - n_j)$     | $mol : mol$                           |
| Raport volumic                                                                                                                                                                                                                                                                          | $z_j = V_j/(V - V_j)$     | $l : l$                               |
| Concentrația procentuală masică                                                                                                                                                                                                                                                         | $W_j = 100\ w_j$          | %                                     |
| Concentrația procentuală molară                                                                                                                                                                                                                                                         | $X_j = 100\ x_j$          | %                                     |
| Concentrația procentuală volumică                                                                                                                                                                                                                                                       | $\Phi_j = 100\ \phi_j$    | %                                     |

O observație se poate reține: concentrația molară variază cu temperatura, deoarece volumul variază cu temperatura în timp ce molalitatea este o mărime independentă de temperatură. Se numește o soluție diluată, o soluție ce conține cel mult  $10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$  de solvat. Remarcă: în soluțiile diluate ionii de solvat sunt separați de cel puțin 10 molecule de solvent.

Sunt de reținut proprietățile fracției (masice, molare și volumice):  $\sum_j x_j = 1$  (pentru un amestec binar,  $x_1 + x_2 = 1$ ) și  $0 < x_j < 1$  ( $x_j = 0 \implies$  componentul  $j$  nu există în amestec;  $x_j = 1 \implies$  componentul  $j$  este în stare pură).

### 5.3.1 Fracția molară este o mărime intensivă

Problemă: să se demonstreze că fracția molară este o mărime intensivă.

Rezolvare: fie un amestec cu compoziția exprimată prin raportul numărului de molecule din fiecare component în amestec prin  $\alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_f$  (cum ar fi pentru  $C_2O_4H_2$ ,  $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 2:4:2 = 1:2:1 = \dots$ ) și  $n$  numărul de moli. Din cele  $N = n \cdot N_A$  molecule ale amestecului, pentru a respecta proporția, numărul de molecule din componentul  $j$  este  $N_j = N \cdot \alpha_j / \sum_j \alpha_j$ . Fracția molară a amestecului cu compoziția dată de proporție este:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} = \frac{N_j/N_A}{\sum_j N_j/N_A} = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N \cdot \alpha_j}{\sum_j N \cdot \alpha_j} = \frac{\alpha_j}{\sum_j \alpha_j}$$

Expresia rezultată nu depinde decât de compoziția dată de proporție și nu depinde de numărul de moli sau molecule implicate așa că s-a demonstrat a fi o mărime intensivă.

<sup>2</sup>vezi și <http://en.wikipedia.org/wiki/Concentration>

## 5.4 Starea gazoasă

În stare gazoasă atomii și moleculele se află la distanțe relativ mari. Cum un număr foarte mare de particule se găsesc într-un volum mic (în  $1 \text{ cm}^3$  de aer sunt aproximativ  $3 \cdot 10^{19}$  molecule în condiții normale de presiune și temperatură) mărimile care referă starea gazoasă la nivel macroscopic sunt statistice. Un exemplu de astfel de mărime este temperatura (v. Fig. 1.3). Alte două exemple sunt presiunea și drumul liber mediu (v. Tab. 5.8).

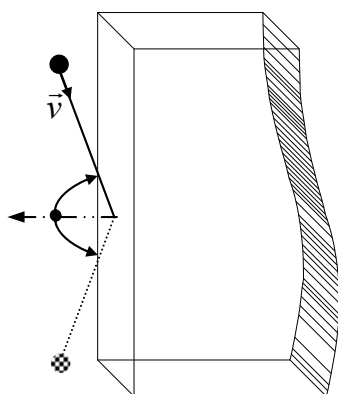
Table 5.8: Ordine de mărime pentru presiune și drum liber mediu

| Ref.                 | Presiune                | Drum liber mediu | Moleculă      | Lungime |
|----------------------|-------------------------|------------------|---------------|---------|
| Aer ambiant          | $10^5 \text{ N/m}^2$    | 66 nm            | $\text{H}_2$  | 0.1 nm  |
| Vid scăzut           | $10^2 \text{ N/m}^2$    | 0.1 mm           | $\text{O}_2$  | 0.3 nm  |
| La 170 km altitudine | $10^{-4} \text{ N/m}^2$ | 1 m              | $\text{CO}_2$ | 0.5 nm  |

Pentru comparație, în același tabel 5.8 sunt date lungimile câtorva molecule, față de care distanțele sunt mari. Considerând un om cu înălțimea de 2 m prin comparație vecinul său cel mai apropiat este în medie la 400 m. Vitezele moleculelor sunt și mai mari - viteza medie a moleculelor de  $\text{N}_2$  din aer la  $25^\circ \text{C}$  este  $475 \text{ m/s}$  [56], distanța medie fiind parcursă în mai puțin de jumătate de secundă.

Presiunea este definită ca forța exercitată de molecule pe unitatea de suprafață și este ca efect al transferului de impuls al acestora (Fig. 5.22).

Fig. 5.22: Ciocnirea unei particule de un perete



Cel mai simplu model de aproximare a stării gazoase este modelul gazului ideal (Eq. 5.5).

$$pV = nRT \quad (5.5)$$

unde  $p$  - presiunea ( $p = F/S$ ),  $V$  - volumul,  $n$  - cantitatea de substanță ( $n = N/N_A = m/M$ ),  $R$  - constanta lui Regnault ( $R = k_B N_A = 8.31446261815324 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  - temperatura ( $T = 273.15 + t$ ). Acest model presupune că particulele sunt sfere minuscule (atomii și moleculele) și ciocnirile sunt perfect elastice (se conservă impulsul și energia). Legea gazelor ideale dă o expresie foarte simplă ce le leagă parametrii de stare (presiune, volum, temperatură), ca în Fig. 5.23.

Chiar dacă ocupă același spațiu în interiorul unui container, moleculele au viteze și energii diferite [57] iar temperatura și presiunea sunt mărimi statistice ce exprimă prin valori medii manifestarea acestora.

*Problemă.* Airbagurile sunt activate atunci când o decelerare severă (ca cea dintr-un impact, Fig. 5.24) face ca o bilă de oțel să comprime un arc și aprinde electric un capac detonator, care, la rândul său, provoacă azida de sodiu ( $\text{NaN}_3$ ) să se descompună exploziv, formând sodiu și azot gazos:  $2 \text{NaN}_3(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ .

Fig. 5.23: Suprafața stărilor unui gaz ideal

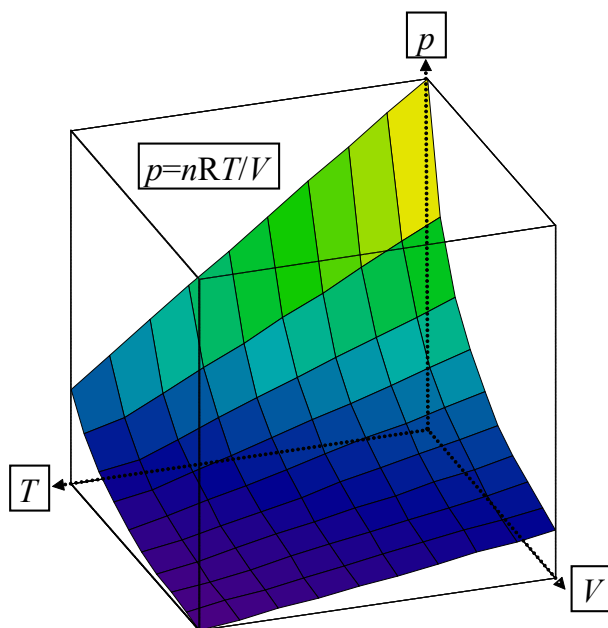
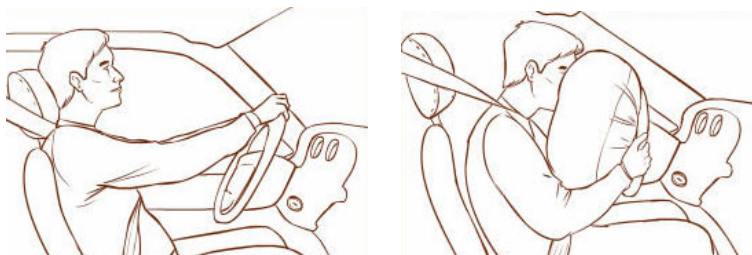


Fig. 5.24: Umflarea airbagului durează mai puțin de 45 ms



Știind că volumul airbagului umflat este de 60 l (p. 72-81 în [58]) să se calculeze câtă azidă de sodiu este necesară. *Rezolvare:* Aproximând  $N_2$  cu un gaz ideal,

$$m = \frac{2 MpV}{3 RT} = \frac{2}{3} \cdot \frac{65 \text{ g/mol} \cdot 101325 \text{ N/m}^2 \cdot 60 \text{ l}}{8.314 \text{ J/molK} \cdot (273 + 22) \text{ K}} = 107.4 \text{ g}$$

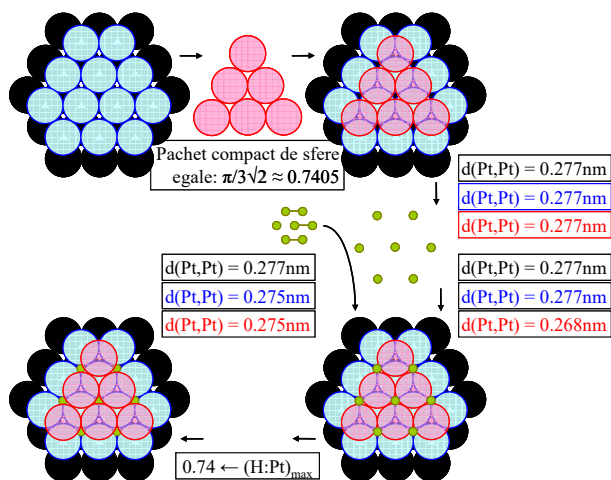
Pentru a reduce din erorile de aproximare a stării gazoase, au fost formulate diferite modele care să țină seama de abaterile în comportament ale gazelor reale de modelul gazului ideal. Modelele Abel-Noble [59], Van der Waals [60], Redlich-Kwong [61], Clausius [62], Wohl [63] și viriale [64] sunt prezentate pe scurt la p. 36-43 în [65].

Teoria cinetică a gazelor, punte între domeniul microscopic al particulelor și cel macroscopic al statisticilor au preocupat cercetătorii încă din cele mai vechi timpuri. În 1867 Maxwell notează primele evidențe în acest sens ca datând din anul 50 BC [66]. Primul model cinetic pentru gaze (și în același timp prima lege statistică în fizică) a fost formulat de Maxwell [67, 68] și generalizat de Boltzmann [69]. Un sumar al acestor rezultate este redat în [57]. Două cazuri limită importante ale distribuției moleculelor după energii sunt Bose-Einstein and Fermi-Dirac [37]. O prezentare pe scurt este redată la p. 28-25 în [65].

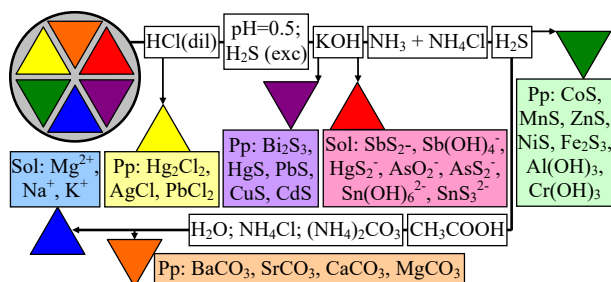
Există și situații în care atomii de gaz pot difuza în volumul unui solid. Exemple sunt difuzia heliului prin tubul de sticlă al laserilor [70] și adsorbția hidrogenului în platină 5.25.

Procese la interfața fazelor, cum sunt trecerea din stare lichidă în stare gazoasă (formarea și eliberarea unui gaz în atmosferă, ex.: Fig. 5.24 și coroziunea Zn în  $H_2SO_4$ ) și trecerea din stare

Fig. 5.25: Adsorbția H în Pt



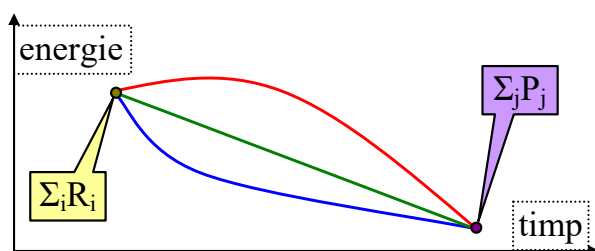
lichidă în stare solidă (ex.: precipitarea  $\text{AgCl}$  în urma reacției dintre  $\text{AgNO}_3$  și  $\text{KCl}$ ) sunt foarte importante teoretic și practic în chimie, permițând obținerea facilă a diferiților produși de reacție și separarea unora de alții din amestecuri 5.25.

Fig. 5.26: Schema de separare prin precipitare cu  $\text{H}_2\text{S}$ 

## 6. Cinetica și echilibrul

O primă problemă s-ar putea ridica cu privire la tipul sau natura unei observații cu privire la desfășurarea unei transformări chimice. În acest sens, transformarea poate fi reprezentată ca un proces continuu. Este într-adevăr un proces continuu? - opinia generală este că da, având în vedere că participă un număr foarte mare de molecule și observabila oricărui astfel de proces într-un interval finit de timp depășește cu mult posibilitățile noastre de a observa discontinuități. Exemplificând, transformarea unui mol de reactant (sunt aproximativ  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  molecule într-un mol) într-un an (într-un an sunt aproximativ  $3.15 \cdot 10^7$  secunde) va decurge cu o viteză medie (de  $1.9 \cdot 10^{16}$  molecule pe secundă) care face imposibilă evidențierea transformărilor individuale. Operând într-o precizie analitică (cu 4 cifre semnificative) avem în fiecare cifră a preciziei în medie câte  $1.9 \cdot 10^{11}$  molecule, ceea ce face din orice transformare chimică un proces continuu. Așa cum s-a enumerat, o serie de factori concurează (favorizând sau defavorizând) desfășurarea unei reacții chimice. Acest fenomen este ilustrat (v. Fig. 6.1) cu ajutorul energiei totale a participanților la reacție, când evoluția în timp a sistemului este reprezentată ca un parcurs continuu între momentul inițial (când în sistem se află doar 'reactanții') și cel final (când în sistem se află doar 'produsul de reacție').

Fig. 6.1: Rolul condițiilor de reacție



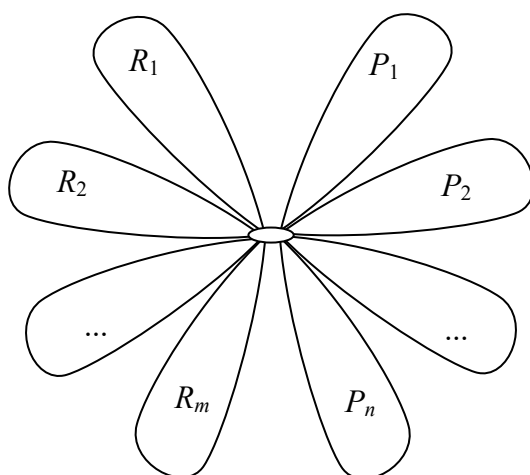
Rolul condițiilor de reacție este pe de o parte de a asigura depășirea pragului energetic necesar pentru transformarea reactanților în produși (dacă este urmat traseul cu un maxim ilustrat în Rolul condițiilor de reacție), de exemplu prin încălzire (când se transferă energie sistemului prin creșterea temperaturii) iar pe de cealaltă parte de a altera traseul urmărind reducerea altitudinii punctului de maxim energetic (când este urmat un alt traseu, v. Fig. 6.1), de exemplu folosind catalizatori care în acest caz devin participanți la reacție fără însă să fie supuși unor transformări chimice.

Din altă perspectivă, într-un sistem închis (cu care sistemul său înconjurător nu transferă



substanță) nu se pot pune în evidență reacții chimice totale (în care întreaga cantitate de reactanți să se transforme în produși de reacție). În aceste cazuri, sistemul ('de reacție') evoluează către un echilibru care implică existența (la momentul stabilirii echilibrului) atât a reactanților cât și a produșilor de reacție (v. Fig. 6.2).

Fig. 6.2: Reactanții se întâlnesc (se află simultan) în aceeași regiune din spațiu pentru a forma produșii de reacție



Pentru reacțiile chimice în echilibru, echilibrul este caracterizat de valoarea unei constante de echilibru (v. Eq. 6.1) care este aceeași în aceleași condiții date de experiment (presiune, temperatură, lumină, câmp magnetic, câmp electric).

$$K = \frac{\prod_{j=1}^n [P_j]^{\beta_j}}{\prod_{i=1}^m [R_i]^{\alpha_i}} \quad (6.1)$$

pentru  $\sum_{i=1}^m a_i R_i \rightarrow \sum_{j=1}^n b_j P_j$  unde  $[U]$  este concentrația (molară, în moli din unitatea de volum, în litri),  $(\alpha_i)_{1 \leq i \leq m}$  și  $(\beta_j)_{1 \leq j \leq n}$  'coeficienți de activitate' cu  $\alpha_i \rightarrow a_i$  și  $\beta_j \rightarrow b_j$  când  $[R_i] \rightarrow 0$  și  $[P_j] \rightarrow 0$ .

Într-un sistem este posibilă deplasarea echilibrului chimic (spre formarea unei cantități mai mari sau mai mici din produșii de reacție) dacă transformarea este însoțită de un transfer de substanță într-o altă fază (sau dintr-o altă fază) decât cea în care se desfășoară reacția chimică. Exemple tipice de acest fel sunt formarea de gaze sau precipitate la reacțiile care au loc în mediu apos. Astfel, reacția  $\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$  care are loc la suprafața de contact dintre Zn (solid) și soluția de HCl (lichidă) este o reacție totală dacă hidrogenul degajat părăsește sistemul (de exemplu suprafața lichidului este în contact cu atmosfera, unde  $\text{H}_2$  ajunge, fiind astfel îndepărtat de mediul de reacție). În aceste cazuri se poate considera că reacțiile chimice sunt totale (întreaga cantitate de Zn sau întreaga cantitate de HCl se consumă - oricare prima).

## 6.1 Transformări chimice

### 6.1.1 Cinetica reacțiilor chimice simple

Reacțiile chimice evoluează după un mecanism care este el înseși un subiect de cercetare. Din acest punct de vedere, o serie de modele constituie o bază de cunoștințe la care se raportează cercetarea mecanismului unei reacții supuse studiului.

### 6.1.2 Legi de viteză

Așa cum s-a evidențiat anterior la echilibru (v. Eq. 6.1) pentru cel puțin o categorie numeroasă de reacții chimice care au loc în soluție, coeficienții reacțiilor chimice aproximează bine parametrii modelelor matematice de desfășurare a reacțiilor chimice. Într-adevăr, fie o reacție chimică în forma generală (v. Eq. 4.2). Pentru a se putea obține produșii de reacție  $(P_j)_{1 \leq j \leq n}$  trebuie ca să existe în mediul de reacție moleculele de reactant  $(R_i)_{1 \leq i \leq m}$  în proporțiile necesare  $(a_i)_{1 \leq i \leq m}$ . Cu fiecare transformare se consumă câte  $a_i$  molecule din reactantul  $R_i$ . Dacă la un anumit moment de timp se epuizează unul dintre reactanți, reacția încetează să se mai desfășoare. Restrângând și mai mult 'spațiul', pentru ca  $a_i$  reactanți de tipul  $R_i$  să se transforme în produși de reacție într-o anumită regiune din spațiu de volum  $dV$  trebuie ca toți aceștia  $(a_i R_i)_{1 \leq i \leq m}$  să se întâlnească în acea regiune din spațiu. În condiții de experiment date probabilitatea de a observa o transformare este proporțională cu probabilitatea întâlnirilor (în absența întâlnirilor nu e posibilă transformarea). În ipoteza de omogenitate moleculele reactanților se află uniform distribuite în spațiu și probabilitatea de a se afla în regiunea de spațiu (de volum  $dV$ ) este dată de numărul de molecule ( $N$ ) din unitatea de volum ( $V$ ). Probabilitatea ca pentru un anume  $i$  (de la 1 la  $n$ ),  $a_i$  molecule din reactantul  $R_i$  să se afle în aceeași regiune din spațiu ( $dV$ ) se obține ca probabilitatea coincidenței a  $a_i$  evenimente simultane ca produsul probabilităților. Se poate exprima numărul de molecule ( $N$ ) din numărul de moli ( $n$ ) și se regroupează termenii. Între probabilitatea de întâlnire și numărul de transformări este o proporționalitate, în care constanta de proporționalitate depinde de condițiile de experiment (v. Fig. 6.3).

Fig. 6.3: Derivarea legii de viteză

|                                                                                                 |                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ecuatia reacției chimice                                                                        | $\sum_{i=1}^m a_i R_i \rightarrow \sum_{j=1}^n b_j P_j$                                      |
| Probabilitatea ca 1 moleculă de $R_i$ să se afle în elementul de volum $dV$                     | $P(R_i   dV) = \frac{N(R_i)}{V}$                                                             |
| Probabilitatea ca $a_i$ molecule de $R_i$ să se afle în elementul de volum $dV$                 | $P(a_i R_i   dV) = P^{a_i}(R_i   dV)$                                                        |
| Probabilitatea ( $P_a$ ) ca $\sum_{i=1}^m a_i R_i$ să se afle în elementul de volum $dV$        | $P\left(\sum_{i=1}^m a_i R_i   dV\right) = \prod_{i=1}^m P^{a_i}(R_i   dV)$                  |
| Numărul de molecule ( $N$ ) în funcție de numărul de moli ( $n$ )                               | $N(R_i) = N_A \cdot n(R_i)$                                                                  |
| Proporționalitate între prezență ( $P_a$ ) și întâlnire ( $P_r$ ) în elementul de volum $dV$    | $P_r \sim P_a = \prod_{i=1}^m \left( \frac{N_A \cdot n(R_i)}{V} \right)^{a_i}$               |
| Probabilitatea ( $P_r$ ) ca $\sum_{i=1}^m a_i R_i$ să se întâlnească în elementul de volum $dV$ | $P_r \sim \prod_{i=1}^m N_A^{a_i} \cdot \prod_{i=1}^m \left( \frac{n(R_i)}{V} \right)^{a_i}$ |
| Proporționalitate între frecvența întâlnirilor și frecvența transformărilor                     | $v_r \sim P_r \sim (N_A)^{\sum_{i=1}^m a_i} \cdot \prod_{i=1}^m [R_i]^{a_i}$                 |
| Viteza ( $v_r$ ) transformării $\sum_{i=1}^m a_i R_i \rightarrow \sum_{j=1}^n b_j P_j$          | $v_r = k \cdot \prod_{i=1}^m [R_i]^{a_i}$                                                    |

Este de remarcat că prezența  $(a_i R_i)$  în același element de volum  $dV$  poate fi defavorizată de forțe de respingere (sau atracție) electrostatică astfel încât fiecare dintre probabilitățile  $P(R_i | dV) = N(R_i)/V$  respectiv concentrațiile  $[R_i]$  să fie diminuate (sau amplificate) cu efect în ceea ce privește frecvența transformărilor astfel încât termenii  $[R_i]$  sunt înlocuiți cu termenii  $a(R_i) = f(R_i) \cdot [R_i]$  unde  $f(R_i)$  se numește forța ionică (sau moleculară) a reactivului  $R_i$ .

Urmând un raționament similar, cu cât mai multe molecule trebuie să se afle în aceeași regiune din spațiu, cu atât mai puțin probabil că acestea se vor afla în pozițiile cele mai favorabile transformării, astfel încât fiecare dintre coeficienții  $a_i$  are o contribuție diminuată cu o anumită cantitate în șansa de a se produce transformarea, și deci în expresia legii de viteză.

Aceste ultime două considerente fac ca cinetica reacțiilor să se abată de la legea generală derivată anterior (v. Derivarea legii de viteză) și abaterea să fie cu atât mai mare cu cât numărul participanților este mai mare și cu cât concentrația acestora este mai mare.

O altă remarcă este foarte importantă aici: cinetica reacției (v. Fig. 6.3) a fost derivată din

principiul coliziunilor (întâlnirilor) care au loc între molecule și s-a presupus că există legătura de proporționalitate între acestea și transformarea reactanților în produși de reacție. Această presupunere este adevărată doar dacă procesul de transformare are loc exact conform modelului, și anume într-o singură 'fază' (etapă). De cele mai multe ori însă reacțiile chimice se desfășoară în mai multe etape, în care sunt implicate mai multe transformări 'elementare' (procese mai simple în care în fiecare dintre acestea nu participă în mod obligatoriu toți reactanții). Exemplificând, este redat mecanismul reacției în fază gazoasă dintre  $H_2$  și  $Br_2$  (v. [71], [72] și Fig. 6.4).

Fig. 6.4: Mecanismul reacției  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$

| Etapă   | Tip            | Ecuatia reacției elementare                         | Constante de viteză (400K)                     | Relație energetică       |
|---------|----------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------|
| "E1"    | Echilibru (1)  | $Br_2 \rightarrow 2Br$                              | $\log_{10}(k_1) = -19.709$                     | "E1"="C"+"C"             |
| "E5"    | Echilibru (1)  | $2Br \rightarrow Br_2$                              | $\log_{10}(k_5) = 19.709$                      | "E5"="C"-"C"             |
| "E3"    | Propagare      | $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$                     | $\log_{10}(k_3) = 23.327$                      | "E3"="A"-"B"+"C"         |
| "E2"    | Echilibru (2)  | $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$                      | $\log_{10}(k_2) = -8.717$                      | "E2"="A"+"B"-"C"         |
| "E4"    | Echilibru (2)  | $HBr + H \rightarrow Br + H_2$                      | $\log_{10}(k_4) = 8.717$                       | "E4"="C"-"A"-"B"         |
| Ecuatie | Tip            | Ecuatia reacției elementare                         | $K_f (\Delta G_f = -R \cdot T \cdot \ln(K_f))$ | $\Delta G_f(400K, 1bar)$ |
| "A"     | Tabelată (CRC) | $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \rightarrow 1HBr$ | $\log_{10}(K_f) = 7.305$                       | -55.940 kJ/mol           |
| "B"     | Tabelată (CRC) | $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow 1H$                     | $\log_{10}(K_f) = -25.875$                     | 198.149 kJ/mol           |
| "C"     | Tabelată (CRC) | $\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow 1Br$                   | $\log_{10}(K_f) = -9.854$                      | 75.460 kJ/mol            |

Așa cum se observă în Fig. 6.4, evaluarea constantelor de viteză ale etapelor procesului necesită utilizarea cataloagelor de proprietăți fizico-chimice (cum este [73]). Pentru o abordare ce implică teoria grafurilor în rezolvarea cineticii reacțiilor chimice se poate consulta [74].

### 6.1.3 Ordinul de viteză al unei reacții

În general reacțiile chimice au mecanisme complexe (v. Fig. 6.4), puține dintre acestea având chiar un mecanism elucidat. Ceea ce însă important de menționat este că mecanismul reacțiilor depinde de condițiile de experiment. Astfel, se pot construi condiții de experiment în care să se poată urmări influența unui singur factor în viteza de desfășurare a reacției chimice.

Exemplificând, fie reacția:  $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l)$  În condiții date de experiment (de exemplu la 1 bar și 18 °C) viteza de desfășurare a reacției este influențată numai de concentrațiile molare ale reactanților (v. Fig. 6.3). Este posibil să se izoleze doar influența unui singur factor dacă se ajustează corespunzător amestecul de reacție. De exemplu dacă în vasul de reacție se introduc 200 de moli de  $O_2$  și 2 moli de  $H_2$  (momentul inițial, înainte de reacție) și reacția se urmărește prin înregistrarea cantității de apă formată momentul final al reacției va găsi 199 de moli de  $O_2$ , 0 moli de  $H_2$  și 2 moli de apă, care exprimat în concentrații molare aduce o schimbare de  $1/200 = 0.005 = 0.5\%$  a concentrației molare a  $O_2$ , ceea ce face ca efectul variației concentrației  $O_2$  asupra vitezei de desfășurare a reacției să fie neglijabil, și astfel se poate urmări 'aproape' în exclusivitate efectul variației concentrației  $H_2$  asupra vitezei de reacție. O reacție desfășurată în astfel de condiții va evidenția o lege de viteză ce depinde doar de  $[H_2]$ . În acest caz, puterea ( $a$ ) din legea de viteză  $v = k \cdot [H_2]^a$  este ordinul de viteză al reacției în raport cu unul dintre reactanți ( $H_2$ ) și pentru condițiile de desfășurare date reprezintă în același timp și ordinul de viteză observat al reacției.

În general ordinul de viteză al unei reacții al cărui mecanism este cunoscut poate să difere de ordinul de reacție observat pentru acea reacție în anumite condiții de experiment de tipul celor exemplificate anterior (v. Fig. 6.5).

În fapt, posibilitatea de a ajusta condițiile de experiment constituie un avantaj extraordinar în studiul reacțiilor chimice și identificarea ordinelor de reacție în raport cu fiecare reactant (numite ordine parțiale de reacție) este posibilă pe această cale de ajustare a concentrațiilor reactanților.

Din punctul de vedere ilustrat de Fig. 6.5 pentru conformitate se poate face referire la 'ordinul unei reacții' referind în fapt ordinul global al reacției cât și pseudo-ordinul reacției, ceea ce este cazul pentru secțiunile următoare ce discută cazuri particulare de 'ordine de reacție'.

Fig. 6.5: Ordine de reacție

|                                                                                                                                                        |                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\sum_{1 \leq i \leq m} a_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j$                                                                            | Ecuatia reacției chimice                                   |
| $\ln(v_r) = \ln(k) + \sum_{1 \leq i \leq m} a_i \cdot \ln([R_i])$                                                                                      | Ecuatia de viteză a reacției chimice                       |
| $\ln(v_1) = \ln(k_1) + a_1 \cdot \ln([R_1])$                                                                                                           | Ecuatia de viteză pentru exces de reactivi exceptând $R_1$ |
| Ordine de reacție:                                                                                                                                     |                                                            |
| ÷ $(a_i)_{1 \leq i \leq m}$ : ordine parțială de reacție                                                                                               |                                                            |
| ÷ $\sum_{1 \leq i \leq m} a_i$ : ordin global (total) de reacție                                                                                       |                                                            |
| ÷ $a_1$ în $v_1$ : pseudo-ordin de reacție (și $\ln(k_1) = \ln(k) + \sum_{2 \leq i \leq m} a_i \cdot \ln([R_i])$ înglobând efectul celorlalți factori) |                                                            |

## 6.2 Echilibrul chimic

### 6.2.1 Dinamica reacțiilor chimice complexe

Dinamica reacțiilor chimice simple este atunci când reacția este de un ordin definit:

- Ordin 0:  $\square \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j$ , cu ecuațiile pentru viteză  $v = k$ ;  $d[R_i] = -a_i v dt$ ;  $d[P_j] = b_j v dt$ .  
Exemplu:  $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} + 3 \text{SO}_3^{2-} + h\nu_{\text{UV}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} + 3 \text{SO}_4^{2-}$
- Ordin 1:  $R_1 \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j$ , cu ecuațiile pentru viteză  $v = k[R_1]$ ;  $d[R_i] = -a_i v dt$ ;  $d[P_j] = b_j v dt$ . Exemple:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HCl}$  [75];  
Sucroză +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  Glucoză + Fructoză (în mediu acid)
- Ordin 2:  $R_1 + R_2 \rightarrow \dots$  sau  $2R_1 \rightarrow \dots$ , cu ecuațiile pentru viteză temă. Exemple:
  - $2 \text{NOBr}(\text{g}) \xrightarrow{10^\circ\text{C}} 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l})$
  - $2 \text{NO}_2(\text{g}) \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
  - $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 2 \text{HI}(\text{g})$
  - $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$  (în  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )
  - $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{N}_2 + \text{NO}_2$
- Ordin  $k$
- Opuse ( $v \rightarrow = k \rightarrow \cdot \prod_{1 \leq i \leq m} R_i^{a_i}$ ,  $v \leftarrow = k \leftarrow \cdot \prod_{1 \leq j \leq n} P_j^{b_j}$ ). Exemple:
  - $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$
  - $\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq})$
  - $3 \text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - $\text{NH}_4\text{OCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{aq})$
  - $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCOOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
- Consecutive ( $\sum_{1 \leq i \leq m} a_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j$ ,  $\sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j \rightarrow \sum_{1 \leq k \leq o} c_k Q_k$ )
- Paralele ( $\sum_{1 \leq i \leq m} a_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq j \leq n} b_j P_j$ ,  $\sum_{1 \leq i \leq m} a_i R_i \rightarrow \sum_{1 \leq k \leq o} c_k Q_k$ )

Prin reacție 'complexă' se înțelege orice reacție a cărei dinamică nu este descrisă de unul din modelele de dinamică descrise mai sus.

Pentru a putea dezvolta un model de dinamică este necesară obținerea mecanismului de reacție. Pentru acele reacții pentru care mecanismul este necunoscut procedura de elaborare a mecanismului și dinamicii de reacție sunt înlănțuite într-un ciclu de viață: se elaborează un model de mecanism, se dezvoltă modelul de dinamică asociat după care se măsoară agrementul între observație și model. Ciclul de viață al dezvoltării mecanismului și dinamicii continuă cu rafinarea (modificarea) mecanismului și reconstrucția dinamicii până când agrementul între observație și model poate fi acceptat din punct de vedere statistic (situându-se la mai puțin sau egal cu riscul maxim de a fi în eroare de 5%).

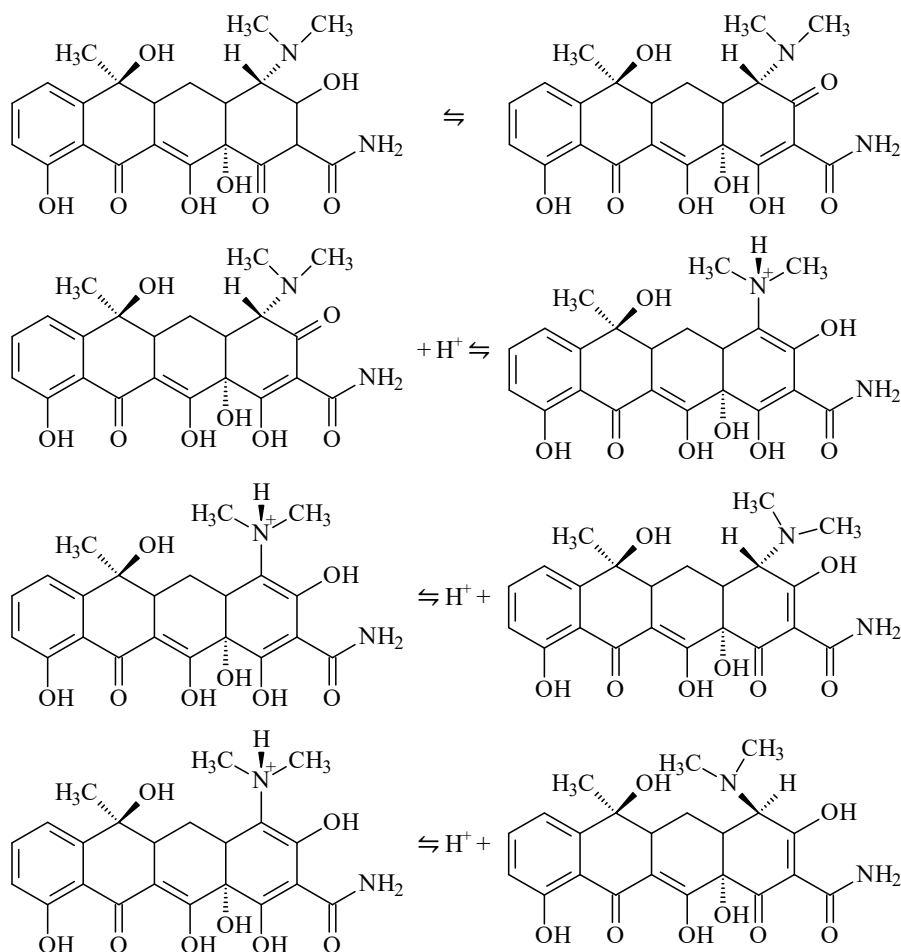
Întrucât procesul de elaborare a mecanismului și dinamicii de reacție sunt implicate un număr mare de parametri - constantele de viteză ale etapelor elementare, nu este totdeauna suficientă asigurarea statistică a modelului de dinamică, fiind uneori necesară și o validare fenomenologică, care să urmeze rețete de izolare rând pe rând a influenței variației concentrațiilor reactivilor, așa cum

este ilustrat în Ordine de reacție. În rezolvarea dinamică a mecanismelor de reacție complexe se aplică legile de viteză pentru fiecare proces implicat și cu ajutorul acestora se exprimă diferențialele totale pentru fiecare participant la reacție. În continuare se exemplifică acest tip de analiză pentru o serie de situații concrete.

## 6.2.2 Tetraciclinele în echilibru chimic

Se consideră următorul șir de reacții chimice caracteristic echilibrului chimic pentru tetracicline [76], v. Fig. 6.6:

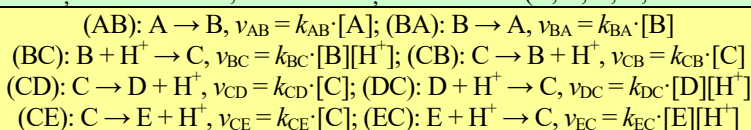
Fig. 6.6: Tetraciclinele în echilibru chimic



Pentru mecanismul propus mai sus (v. Fig. 6.6), se pot obține ecuațiile de dinamică. În această transformare se stabilesc nu mai puțin de 4 echilibre chimice, în care sunt implicate 8 constante de viteză (v. Fig. 6.7).

Fig. 6.7: Dinamica echilibrului tetraciclinelor

Scrierea reacțiilor elementare; scrierea ecuațiilor de viteză (A, B, C, D, E: tetracicline)



O remarcă generală în legătură cu formulele de calcul care pot fi introduse în celule de calcul

Excel: pentru a reprezenta o variație reală de concentrație, trebuie impus ca tot timpul valorile să fie numere nenegative, ceea ce modifică expresiile simple introduse în celule de la "=A2+..." la "=IF(A2+...>0,A2+...,0)".

## 6.3 Termodinamică

Termodinamica chimică are ca obiect studiul fenomenelor fizico-chimice însoțite de transformările de energie în care direct sau indirect intervine căldura.

Termodinamica stabilește relații cantitative între variabile macroscopice (volum, presiune, temperatură, concentrație) ce definesc un sistem fizico-chimic de proporții mari, comparativ cu dimensiunile corpusculilor constituenți (atomi, molecule, etc.).

### 6.3.1 Sisteme termodinamice

Universul observației poate fi privit ca fiind alcătuit din 2 părți, sistem și mediu înconjurător:

- sistem – parte din univers care ne interesează în mod special (ex: vas de reacție, motor, celulă electrochimică, celulă biologică)
- mediu înconjurător – locul în care ne facem observațiile

Cele două părți sunt separate de o suprafață iar pentru a specifica sistemul și mediul său înconjurător trebuie să specificăm suprafața de separare dintre ele.

Tipul de sistem este determinat de caracteristicile suprafeței de separare:

- sistem deschis / închis – materia poate fi / nu poate fi transferată prin suprafața de separare; sistemele închise și deschise pot schimba energie cu mediul înconjurător;
- sistem izolat – sistem închis care nu este în contact mecanic și termic cu mediul înconjurător;

Un proces este o transformare de stare (dilatare, răcire) sau transformare în starea fizică (topire, solidificare) sau transformare chimică complexă (se formează noi substanțe).

Un lucru este efectuat de sistem dacă în urma unui proces rezultă o energie cu care poate fi ridicată o greutate în mediu.

Un lucru se efectuează asupra sistemului dacă mediul transferă o energie cu care s-ar fi ridicat o greutate în mediu. Când este efectuat un lucru asupra unui sistem izolat, capacitatea sa de a efectua lucru crește, energia sa crește. Când un sistem izolat efectuează un lucru, capacitatea sa de a efectua lucru scade, energia sa scade.

Energia unui sistem poate varia și ca urmare a unui transfer de căldură:

- suprafețele de separare adiabatice - nu permit transferul de căldură
- proces exoterm – proces în care se degajă energie sub formă de căldură
- proces endoterm – proces care absoarbe energie sub formă de căldură
- proces adiabatic – proces care se desfășoară într-un sistem izolat adiabatic

Este ușor de observat că un proces endoterm adiabatic se face cu scăderea temperaturii sistemului și un proces exoterm se face cu creșterea temperaturii sistemului.

### 6.3.2 Principiul I al termodinamicii

Energia internă  $U$  este energia totală a unui sistem. Ea este o funcție de stare:

$$\Delta U = U_f - U_i = \text{variația energiei interne} \quad (6.2)$$

$U$  este o funcție de proprietățile care determină starea sistemului la un moment dat și independentă de calea prin care s-a ajuns la starea respectivă:  $U = U(n, p, \dots)$  Căldura și lucrul sunt căi echivalente pentru variația energiei interne a unui sistem. Dacă un sistem este izolat de mediul înconjurător atunci nu are loc nici o variație de energie internă, sau, nu există nici o mașină care efectuează lucru mecanic fără consum energetic (perpetuum mobile de speța I):

$$\text{Principiul I: energia internă a unui sistem izolat este constantă.} \quad (6.3)$$

O consecință derivată din acest principiu experimental și raționamentul logic anterior este în fapt o altă formulare a principiului I: "lucrul necesar pentru a trece un sistem adiabatic dintr-o anumită stare în alta este același, indiferent de modul de efectuare a lucrului".

Formularea principiului I nu menționează căldura, însă o implică și permite o definiție a căldurii pe baza lucrului.

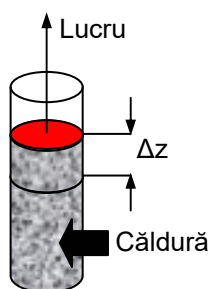
Dacă se consideră variații infinitezimale, avem:

$$dU = dq + dw \quad (6.4)$$

### 6.3.3 Entalpia

De obicei perechea de variabile de stare independente: temperatura și presiunea reprezintă condițiile firești de desfășurare ale reacțiilor chimice și proceselor fizico-chimice. Multe procese au loc în condiții de presiune atmosferică și temperatură ambiantă. Astfel, adaptând principiul I al termodinamicii la condițiile menționate mai sus, a luat naștere o nouă funcție de stare numită entalpie, care se notează cu  $H$  și care însumează energia internă cu lucrul mecanic necesar pentru ocuparea de către sistem a volumului său propriu  $V$  la presiunea de lucru  $p$  (v. Fig. 6.8).

Fig. 6.8: Transformarea căldurii în lucru



$$H = U + pV \quad (6.5)$$

### 6.3.4 Termochimia

Studiul căldurii produse sau necesare în reacțiile chimice se numește termochimie. Termochimia este o ramură a termodinamicii. Un vas de reacție împreună cu conținutul său formează un sistem. Reacțiile chimice produc variația energiei între sistem și mediu. Se poate folosi calorimetria pentru a măsura căldura produsă sau absorbită de o reacție chimică. Dacă reacția chimică are loc la volum constant atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației energiei interne. Dacă reacția chimică are loc la presiune constantă atunci căldura măsurată de calorimetru corespunde variației entalpiei. Invers, dacă se cunoaște  $\Delta H$  sau  $\Delta U$  pentru o reacție, se poate prevedea căldura de reacție care s-ar putea produce. Degajarea de căldură reprezintă o scădere a entalpiei unui sistem. Astfel, procesul exoterm este procesul pentru care  $\Delta H < 0$  și invers, procesul endoterm este procesul pentru care  $\Delta H > 0$ . Se definește variația de entalpie standard  $\Delta H_0$  ca fiind variația de entalpie înregistrată la presiunea standard de 1 bar. Starea standard a unei substanțe la o anumită temperatură este forma sa pură la presiunea de 1 bar.

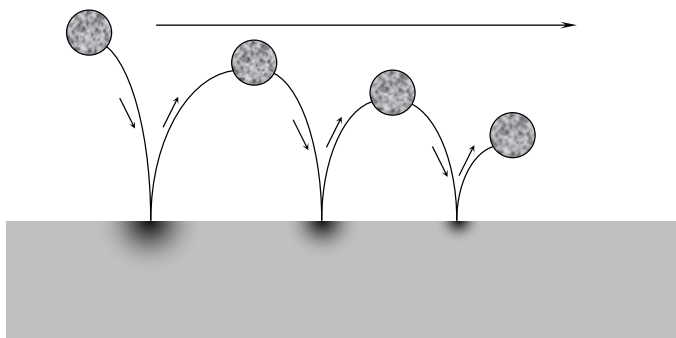
### 6.3.5 Sensul proceselor spontane

Unele procese au loc natural, de la sine, altele nu. Un gaz se dilată pentru a umple volumul disponibil, un corp cald se răcește la temperatura mediului său înconjurător, iar o reacție chimică decurge de preferință într-o anumită direcție. Sensul transformărilor spontane este sensul care nu necesită efectuarea unui lucru pentru realizarea procesului. Se poate aduce un gaz la volum mai mic, se poate răci și se pot aduce unele reacții să decurgă în sens invers (electroliza apei) dar nici unul



dintre aceste procese nu are loc spontan; fiecare se poate produce numai prin efectuarea unui lucru. Distincția între cele două tipuri de procese, spontane și nespontane formează obiectul principiului al doilea al termodinamicii. Principiul al doilea – nu este posibil un proces al cărui unic rezultat este absorbția de căldură de la un rezervor și transformarea sa completă în lucru. Posibilitatea procesului ilustrat în Figura 6.1, în care căldura este transformată total în lucru, neexistând nici o altă transformare, este negată de principiul II și nu este negată de principiul I, întrucât energia se conservă. Într-un sistem izolat sensul unui proces nu poate fi determinat de energia sa totală. Principiul I stabilește că energia se conservă și nu se poate afirma că în orice proces sistemul tinde către o stare cu minim de energie, deoarece într-un sistem izolat energia totală este constantă. Când are loc un proces, energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă, însă se distribuie în moduri diferite. Astfel, se poate corela sensul de desfășurare a proceselor cu modul de distribuire a energiei. Astfel, procesele spontane sunt întotdeauna însoțite de o disipare a energiei într-o formă mai dezordonată. O minge lovită de podea nu se ridică la același nivel (Fig. ??); există pierderi neelastice în minge și în podea; energia cinetică a mingii se transformă parțial în mișcare termică.

Fig. 6.9: Sensul transformării spontane este spre mărirea ponderii asociate mișcării dezordonate



Direcția procesului este spre transformarea energiei cinetice ordonate sub formă de mișcare termică dezordonată:

### 6.3.6 Entropia

Principiul I a condus la introducerea energiei interne  $U$ . Energia internă ca funcție de stare ne permite să stabilim dacă un proces este posibil; într-un sistem izolat pot avea loc numai acele procese (reprezentate în diagrama energetică  $U = U(T, V)$ , de exemplu) în care energia internă rămâne constantă (suprafața de energie internă  $U$  constantă). Principiul al II-lea care permite aprecierea sensului proceselor spontane, poate fi formulat printr-o altă funcție de stare, entropia  $S$ . Entropia arată dacă o stare a unui sistem este accesibilă din alta în mod spontan. Principiul I a folosit energia internă  $U$  pentru a identifica procesele posibile ale unui sistem:

$$\Delta U = q + w \quad (6.6)$$

Principiul al II-lea folosește entropia  $S$  pentru a identifica procesele spontane dintre procesele posibile ale unui sistem:

$$\Delta S > 0 \quad (6.7)$$

astfel încât, reformulat pe baza noțiunii de entropie, principiul II este: într-un sistem izolat entropia crește în procesele spontane  $|\Delta S_{tot} > 0$ , unde  $\Delta S_{tot}$  este entropia totală a sistemului izolat care conține sistemul de analizat. Definiția riguroasă a entropiei se poate face pe baza termodinamicii statistice. Pornind de la diferite observații de natură experimentală, Ludwig Boltzmann a propus ca

formulă de calcul a entropiei ca grad de dezordine:

$$S = k \cdot \ln W \quad (6.8)$$

unde  $k$  constanta Boltzmann și  $W$  numărul de moduri în care se poate rearanja energia sistemului prin rearanjarea atomilor și a moleculelor pe diferite stări accesibile. Din definirea entropiei pe baza relației rezultă și unitatea de măsură a ei:  $\langle S \rangle_{SI} = \text{JK}^{-1}$ . Fie  $N$  molecule de HCl. La  $T = 0$  există o singură stare, caracterizată de o ordonare de energie minimă, în care moleculele sunt aranjate astfel încât atomii de H și de Cl se succed ( $W = 1$ ,  $S = 0$ ). Fie  $N$  molecule de CO. Datorită dipolmomentului mic, energia este aceeași indiferent de orientarea dipolului format de cei doi atomi, astfel încât la  $T = 0$  există două stări posibile de aranjare. Dezordinea este mai mare decât la HCl, deci este de așteptat ca și entropia să fie mai mare. Numărul de stări posibile este dependent de numărul de molecule considerate  $W = W(N)$ . Dacă  $N = 1$  atunci  $W(1) = 2$  (două stări posibile). Dacă  $N = 2$  atunci  $W(2) = 4$  (fiecare în una din cele două stări posibile). Astfel,  $W$  este în general  $W(N) = 2N$ . Entropia este  $S = k \cdot \ln 2N = N \cdot k \cdot \ln 2$ .

### 6.3.7 Distribuția lui Boltzmann a stărilor după energie și legea lui Arrhenius

Într-un sistem cu  $n$  particule indistinctibile ce pot avea  $m$  stări energetice, fiecare caracterizate de o energie  $\varepsilon_1 < \dots < \varepsilon_m$  și având asociată o probabilitate  $\{p_1, \dots, p_m\}$ , probabilitatea observării unei anumite configurații a sistemului  $\{n_1, \dots, n_m\}$  este dată de distribuția multinomială (v. [57]):

$$\frac{n!}{n_1! \dots n_m!} p_1^{n_1} \dots p_m^{n_m} \quad (6.9)$$

Șansa maximă de observare (v. [77]) aplicată sistemului supus la două constrângeri ( $n = n_1 + \dots + n_m$ ,  $\varepsilon = n_1 \varepsilon_1 + \dots + n_m \varepsilon_m$ ) se obține din metoda multiplicatorilor Lagrange (v. [78]) și se regăsește sub forma distribuției Boltzmann a particulelor după energie (v. [79]):

$$p_i = \left( \sum_{j=1}^m e^{-\frac{\varepsilon_j}{\kappa T}} \right)^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} \quad (6.10)$$

unde  $T$  temperatura iar  $\kappa$  este constanta lui Boltzmann identificată în urma experimentelor cu gazul ideal (v. [80]).

Legea lui Arrhenius (v. [81]) care dă dependența constantei de viteză ( $k$ ) a unei reacții chimice de temperatură poate fi văzută ca o consecință a distribuției după energie:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.11)$$

unde  $k$  este constanta de viteză a unei reacții,  $E_a$  este energia de activare molară (în ecuația anterioară  $\varepsilon_a = E_a/N_A$ , cu  $N_A$  numărul lui Avogadro) iar  $R$  constanta gazelor ( $E_a/R = \varepsilon_a/\kappa$  în ecuația anterioară). Se poate observa cum coeficientul  $A$  din ecuația lui Arrhenius corespunde la funcția de partiție canonică din ecuația lui Boltzmann:

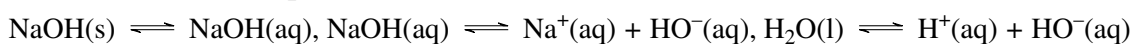
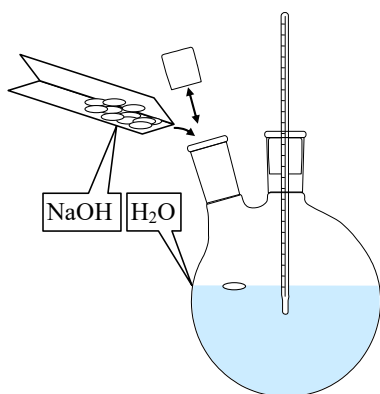
$$A \propto \left( \sum_{j=1}^m e^{-\frac{\varepsilon_j}{\kappa T}} \right)^{-1} \quad (6.12)$$

### 6.3.8 Căldura de dizolvare

Căldura de dizolvare este modificarea entalpiei  $H$  asociată cu dizolvarea unei substanțe într-un solvent la presiune constantă, cu o diluție infinită (Fig. 6.10).

Entalpia soluției este cel mai adesea exprimată în kJ/mol la temperatură constantă.

În esență presupune ruperea legăturilor din dizolvat și din interiorul solventului și formarea de legături între solut și solvent. O soluție ideală are o entalpie nulă de amestecare. Exemple:

Fig. 6.10: Dizolvarea NaOH în H<sub>2</sub>O

- Dizolvarea azotatului de amoniu în apă este endotermă. Energia eliberată prin solvatarea ionilor de amoniu și a ionilor de azotat este mai mică decât energia absorbită în ruperea rețelei ionice de azotat de amoniu și a atracțiilor dintre moleculele de apă.
- Dizolvarea hidroxidului de potasiu este exotermă, deoarece în timpul solvației este eliberată mai multă energie decât este utilizată pentru descompunerea solutului și solventului.

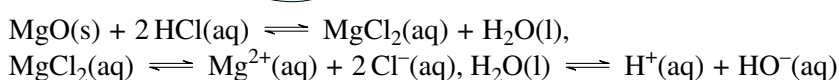
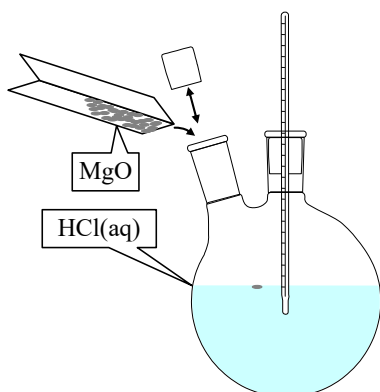
O serie de valori ale căldurii de dizolvare sunt date în Tab. 6.1.

Table 6.1: Valori ale căldurii de dizolvare ( $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}}^\ominus$ )

| HCl    | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | NH <sub>3</sub> | KOH    | CsOH   | NaCl | KClO <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> COOH | NaOH  |
|--------|---------------------------------|-----------------|--------|--------|------|-------------------|----------------------|-------|
| -74.84 | 25.69                           | -30.50          | -57.61 | -71.55 | 3.87 | 41.38             | -1.51                | -44.5 |

### 6.3.9 Căldura de reacție

Entalpia standard de reacție pentru o reacție chimică este diferența dintre entalpiile molare totale ale produșilor și reactanților, calculate în stările lor standard (Fig. 6.11).

Fig. 6.11: Reacție în H<sub>2</sub>O

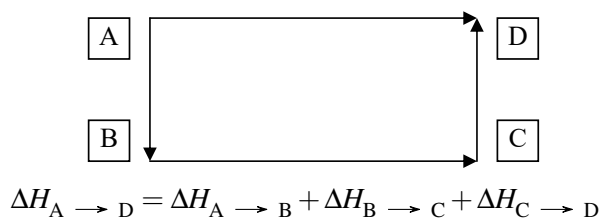
Stările standard pot fi definite la orice temperatură și presiune, astfel încât atât temperatura, cât și presiunea standard trebuie întotdeauna specificate.

Pentru reacțiile care se finalizează rapid, este adesea posibil să se măsoare căldura de reacție

direct folosind un calorimetru. Un exemplu este arderea compușilor organici prin reacția cu oxigenul molecular ( $O_2$ ) pentru a forma dioxid de carbon ( $CO_2$ ) și apă ( $H_2O$ ).

De asemenea, este posibil să se evalueze entalpia unei reacții din entalpiile unui număr de alte reacții a căror sumă este reacția de interes, iar acestea nu trebuie să fie reacții de formare. Această metodă se bazează pe legea lui Hess [82], care spune că modificarea entalpiei este aceeași pentru o reacție chimică care are loc ca o singură reacție sau în mai multe etape (Fig. 6.12).

Fig. 6.12: Entalpia (de reacție) e o funcție de stare

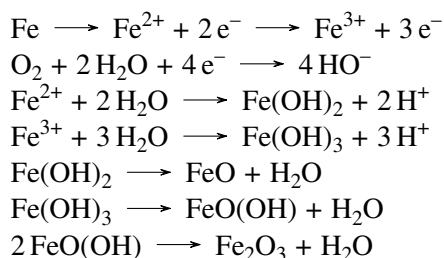
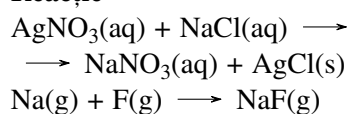


## 7. Electrochimie

Electrochimia se ocupă cu producerea curentului electric cu ajutorul reacțiilor chimice și viceversa. Într-o reacție chimică este uzual implicat transferul unei sarcini electrice de la o specie chimică (atom, moleculă, ion) la alta, v. Tab. 7.1.

Table 7.1: De la chimie la electrochimie

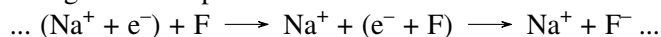
### Reacție



### Remarci

Schimbarea de fază (lichid  $\longrightarrow$  solid) determină deplasarea echilibrului spre dreapta

Energia termică permite transferul electronului:



Ruginirea este un proces complex și spontan ce are loc la suprafața fierului în prezența oxigenului și apei

Fig. 7.1: Pila voltaică: prima baterie care furniza continuu curent electric [2]

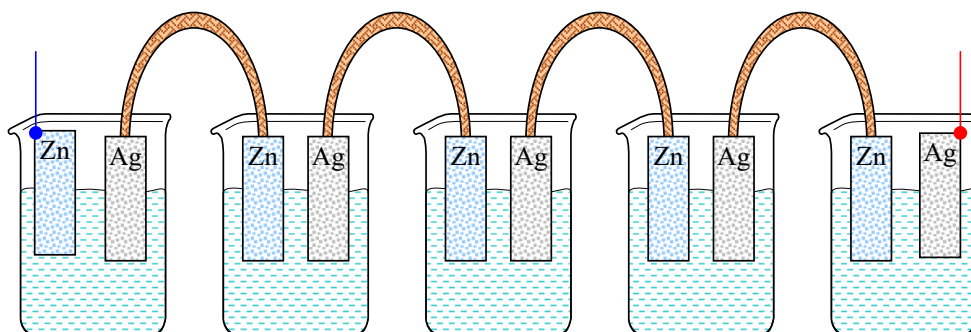
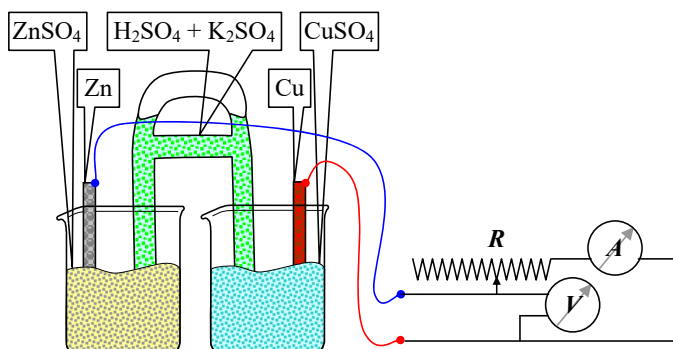
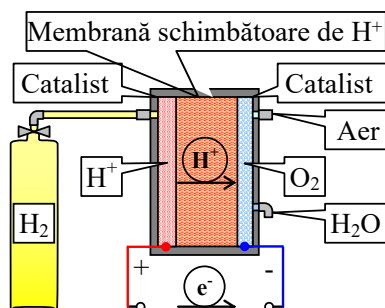


Fig. 7.2: Pila Daniell: baterie fără degajare de  $H_2$ , prima definiție a voltului [3]

Chiar dacă se ocupă și cu studiul proceselor electrochimice ce au loc spontan (cum este ruginirea), electrochimia presupune construirea și/sau utilizarea unui circuit al sarcinilor electrice exterior mediului în care are loc reacția.

Dacă se produce apă din oxigen și hidrogen atunci bateria nu este poluantă, prima fiind propusă în 1839 [83]. Soluția prezintă un interes deosebit, fiind inclusă în programul spațial pentru furnizarea energiei electrice și apă potabilă, hidrogenul și oxigenul fiind ușor disponibile din tancurile navelor spațiale [84]. O soluție de viitor este utilizarea membranelor schimbătoare de protoni (v. Fig. 7.3), când se va reuși gestionarea apei: dacă apa se evaporă prea încet atunci se împiedică fluxul de oxigen, dar dacă apa se evaporă prea repede, membrana va usca și rezistența sa crește (ambele afectând stabilitatea și eficiența).

Fig. 7.3: Motorul cu hidrogen



Din punctul de vedere al principiului de funcționare, sistemele electrochimice se clasifică ca în Tab. 7.2.

Table 7.2: Celule galvanice și electrolitice

| Celulă        | Caracteristică                                                        |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Galvanică     | Se produce electricitate ca urmare a unei reacții chimice spontane    |
| Electrolitică | Au loc reacții chimice prin aplicarea unei surse exterioare de curent |

## 7.1 Potențial electrochimic

Potențialul unei celule galvanice se poate obține folosind valorile tabelate ale potențialului standard de reducere (v. Tab. 7.3, v. §9.13 "Electrochemical Series" în [73]).

*Exercițiu:* Să se calculeze potențialul electrochimic creat de formarea NaF. *Rezolvare:* Reacția  $F + 1 e^- \rightarrow F^-$  produce un potențial de 1.433 V iar reacția  $Na \rightarrow Na^+ + 1 e^-$  produce un potențial de 2.710 V (v. Tab. 7.3). Cumulat,  $E^\circ(F + Na \rightarrow NaF) = 4.143$  V.

Table 7.3: Valori ale potențialului standard de reducere ( $E^\circ$ )

| Semireacție                                                                | Potențial | Semireacție                                                                                                       | Potențial |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$                      | -2.710 V  | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$                                                          | 0.342 V   |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$                   | -0.762 V  | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{HO}^-$                                     | 0.401 V   |
| $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$                   | -0.447 V  | $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$                                                     | 0.771 V   |
| $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ | -0.359 V  | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                      | 1.229 V   |
| $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$                   | -0.037 V  | $\text{F} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{F}^-$                                                               | 1.433 V   |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$                     | 0.000 V   | $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.691 V   |

La:

- 298.15 K & presiune parțială absolută de 101325 Pa pentru fiecare reactiv gazos
- concentrație efectivă (activitate) de 1 mol/L pentru fiecare specie apoasă (aq) sau amalgamată (aliată cu Hg) & activitate unitară pentru fiecare solvent și specie pură solidă sau lichidă

*Exercițiu:* Să se calculeze potențialul electrochimic al pilei Daniell. *Rezolvare:* Reacția  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  produce un potențial de 0.762 V iar reacția  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$  produce un potențial de 0.342 V (v. Tab. 7.3). Cumulat,  $E^\circ(\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}) = 1.104$  V.

*Exercițiu:* Să se calculeze potențialul electrochimic al unei celule din bateria de mașină. *Rezolvare:* Bateria din mașinile cu motor termic este de tipul Pb/acid (v. Tab. 7.4). Reacția  $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  produce un potențial de 1.691 V iar reacția  $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \longleftarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$  produce un potențial de 0.359 V (v. Tab. 7.3). Cumulat,  $E^\circ(\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) = 2.050$  V.

O baterie reîncărcabilă, ca cea de telefon, laptop sau mașină va funcționa folosind ambele principii enunțate în Tab. 7.2. Exemple de baterii sunt în Tab. 7.4.

Table 7.4: Diverse baterii

| Baterie  | Semireacții                                                                                                                                      | Potențial (nonstandard) | Referință      |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|
| Li ion   | $\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \rightleftharpoons \text{CoO}_2 + \text{LiC}_6$                                                                     | 3.92 V                  | Fig. 2 în [85] |
|          | $\text{LiNiO}_2 + \text{C}_6 \rightleftharpoons \text{NiO}_2 + \text{LiC}_6$                                                                     | 3.85 V                  | Fig. 4 în [86] |
|          | $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{C}_6 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{LiC}_6$                                                   | 4.04 V                  | Fig. 2 în [87] |
| Pb/acid  | $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ | 2.05 V                  | p. 42 în [88]  |
| NiMH     | $\text{Ni(OH)}_2 + M \rightleftharpoons \text{NiOOH} + MH$<br>$M = \text{LaCePrNdNiCoMnAl} + \text{Mg}$                                          | 1.27 V                  | Fig. 1 în [89] |
| Alkaline | $\text{Zn(s)} + 2\text{MnO}_2\text{(s)} \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{Mn}_2\text{O}_3\text{(s)}$                                         | 1.43 V                  | Tab. 3 în [90] |

## 7.2 Ecuația lui Nernst. Senzori

Ecuația lui Nernst (Eq. 7.1) exprimă potențialul electrochimic ca funcție de potențialul standard, temperatura, numărul de electroni implicați și activitățile (adesea approximate prin concentrații) ale speciilor chimice.

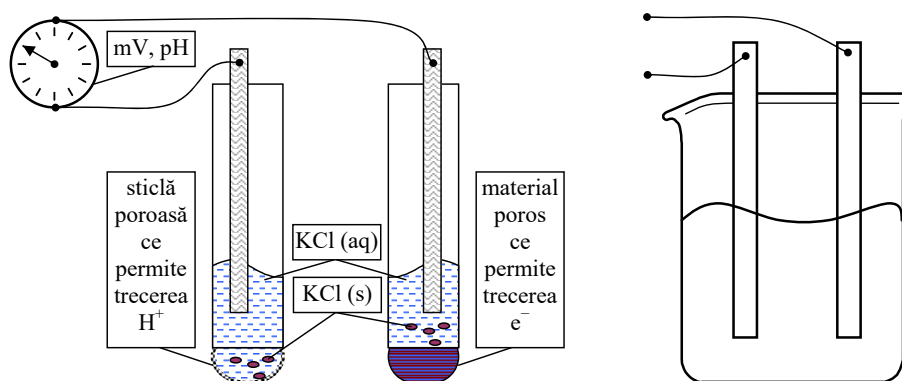
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (7.1)$$

unde  $E^\circ$  este potențialul standard al unei reacții sau semireacții (v. Tab. 7.3),  $T$  este temperatura (în K),  $a_{\text{Red}}$  și  $a_{\text{Ox}}$  sunt activitățile speciilor care se reduc respectiv oxidează (activitatea este 1 în fază solidă și este fracția din presiunea totală în fază gazoasă),  $R$  este constanta gazelor (Regnault [91],  $R = 8.31446261815324$  J/molK) iar  $F$  este constanta ui Faraday ([92],  $F = 96485.3321233100184$  C/mol) iar  $n$  numărul de electroni implicați.



Senzorii de pH valorifică dependența potențialului electrochimic cu concentrația ionilor de hidrogen (legea lui Nernst [93], Eq. 7.1). pH-ul este măsurat cu ajutorul unui aranjament de doi electrozi: un electrod indicator și un electrod de referință, sau un electrod combinat ce poate îndeplini ambele funcții<sup>1</sup> (v. Fig. 7.4).

Fig. 7.4: Măsurarea pH-ului cu milivoltmetrul



pH-ul, sau potențialul de hidrogen, este o scară logaritmică ce exprima aciditatea/bazicitatea soluțiilor:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad (7.2)$$

pH-ul se poate măsura valorificând ecuația lui Nernst (Eq. 7.1), caz în care se folosește un electrod de referință (v. Fig. 7.4), sau, un indicator (v. Fig. 7.5) dacă doar valoarea aproximativă a acestuia este necesară sau doar punctul în care acesta își schimbă brusc valoarea.

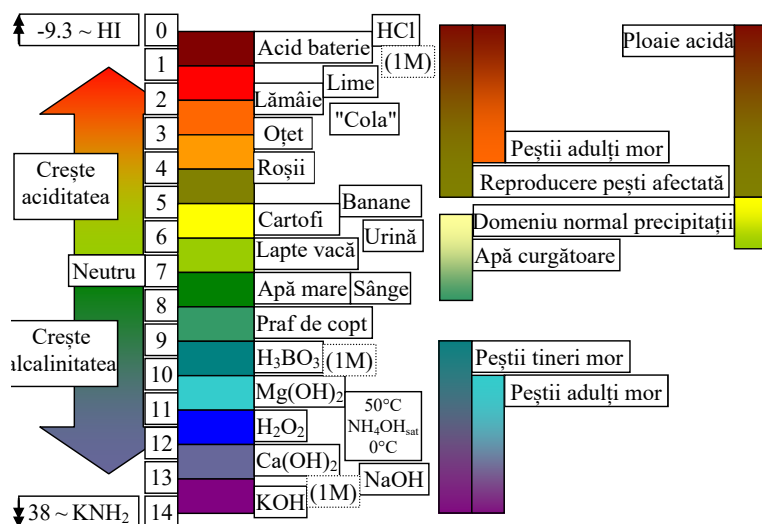
Fig. 7.5: Indicatori de pH

| Indicator                | Color jos | Interval  | Color sus |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Picric acid              |           | 0.6-1.3   |           |
| Thymol 'blue'            |           | 0.6-1.3   |           |
| 2,4-dinitrophenol        |           | 0.6-1.3   |           |
| Methyl 'yellow'          |           | 2.9-4.0   |           |
| Bromophenol 'blue'       |           | 3.0-4.6   |           |
| Congo 'red'              |           | 3.0-5.0   |           |
| Methyl 'orange'          |           | 3.1-4.4   |           |
| Bromocresol 'green'      |           | 3.8-5.4   |           |
| Methyl 'red'             |           | 4.3-6.2   |           |
| Azolitmin                |           | 4.5-8.3   |           |
| Bromocresol 'purple'     |           | 5.2-6.8   |           |
| Bromothymol 'blue'       |           | 6.2-7.6   |           |
| Phenol 'red'             |           | 6.4-8.0   |           |
| Toluylene 'red'          |           | 6.8-8.0   |           |
| Cresol 'red'             |           | 7.2-8.8   |           |
| Naphtholphthalein 'blue' |           | 7.3-8.7   |           |
| Thymol 'blue'            |           | 8.0-9.6   |           |
| Phenolphthalein          |           | 8.3-10.0  |           |
| Thymolphthalein          |           | 8.3-10.0  |           |
| Alizarine 'yellow'       |           | 10.1-12.0 |           |
| Picrylnitromethylamine   |           | 10.8-13.0 |           |
| Cyanidin                 | <3.0      | 7.0-8.0   | >11       |

Pentru efectul pH-ului se folosi drept ghid Fig. 7.6.

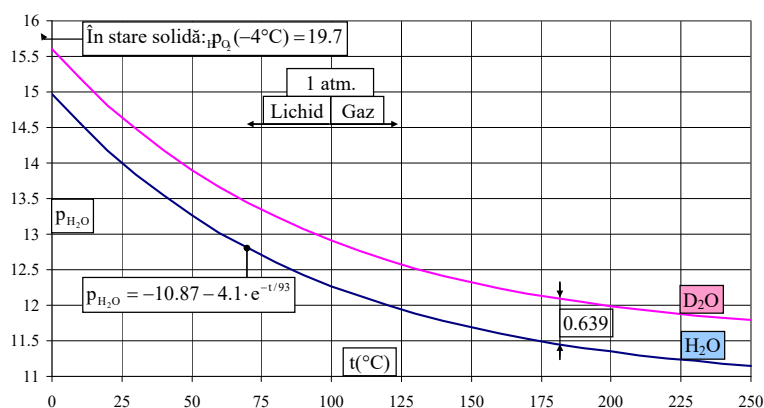
<sup>1</sup>vezi la [http://en.wikipedia.org/wiki/Glass\\_electrode](http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_electrode)

Fig. 7.6: Scala de pH



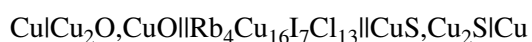
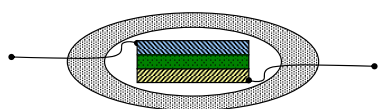
Atomii de hidrogen sunt foarte mici, și ionii  $H^+$  sunt și mai mici, astfel încât în anumite situații chiar și pH-ul în fază solidă poate avea sens (v. Fig. 7.7).

Fig. 7.7: pH-ul apei ca funcție de temperatură



Un senzor de temperatură (Fig. 7.8) va valorifica dependența potențialului electrochimic cu temperatura (legea lui Nernst [93], Eq. 7.1).

Fig. 7.8: Senzor de temperatură electrochimic (v. [4])



Uzual în chimia analitică concentrația și activitatea chimică asociată este exprimată în unități logaritmice, însă de această dată logaritmul este în baza 10 (v.  $a_{H^+}$  în Eq. 7.2) astfel încât este utilă transformarea:

$$\frac{R}{F} \ln(x) = \frac{R}{F} \ln(10) \log_{10}(x) \quad (7.3)$$

în care  $R$ ,  $F$  și  $\ln(10)$  sunt toate constante ( $\frac{R}{F} \ln(10) \approx 1.9842143110777 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$ ).

La stabilirea echilibrului potențial electrochimic este nul. Făcând din nou referire la Eq. 7.1, la echilibru  $E = 0$  și dacă  $T = 298.15 \text{ K}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ , condiții standard de temperatură):

$$E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \implies \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = e^{n \frac{F}{RT} E^\ominus} = 10^{n \frac{F}{RT} \ln(10) E^\ominus} \approx 10^{\frac{nE^\ominus}{0.05916 \text{ V}}} \quad (7.4)$$

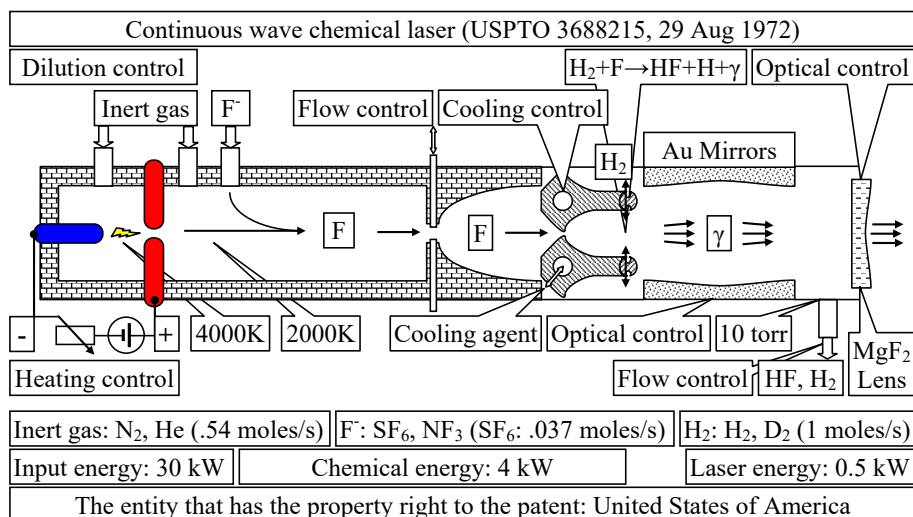
*Exemplu:* Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția  $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$  în condiții standard de temperatură ( $E^\ominus(\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}) = -0.280 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}) = -0.257 \text{ V}$ ). *Rezolvare:*

$$E^\ominus(\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}) = E^\ominus(\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}) - E^\ominus(\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}) = 0.023 \text{ V}$$

Folosind Eq. 7.4,  $\frac{a_{\text{Co}^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}}} \approx 10^{\frac{2 \cdot 0.023 \text{ V}}{0.05916 \text{ V}}} = 5.9916$ . Folosind relația de definiție a constantei de echilibru Eq. 6.1,  $K(\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ni}) = \frac{a_{\text{Co}^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}}} = 5.9916$ .

*Aplicație.* Laserul chimic folosește energia electrică pentru a produce o reacție chimică foarte energetică ce emite radiație sub formă de lumină (v. Fig. 7.9).

Fig. 7.9: Laser chimic cu HF



### 7.3 Electroliză. Legea lui Faraday

Electroliza este procedeul principal de separare și purificare a elementelor din minereuri și amestecuri. Exemple: electroliza NaCl (Fig. 7.10 și Fig. 7.11), CaCl<sub>2</sub> (Fig. 7.12) și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 7.13).

Fig. 7.10: Electroliza NaCl din topitură

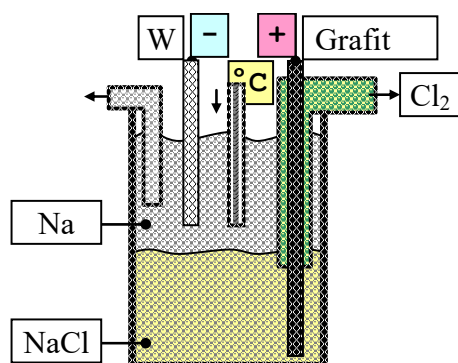


Fig. 7.11: Electroliza NaCl din soluție (saramură)

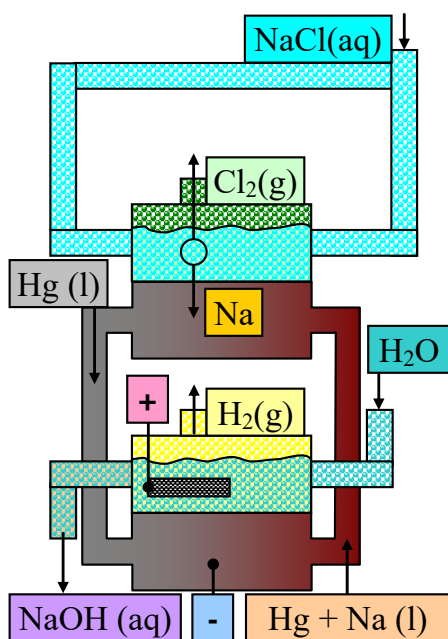
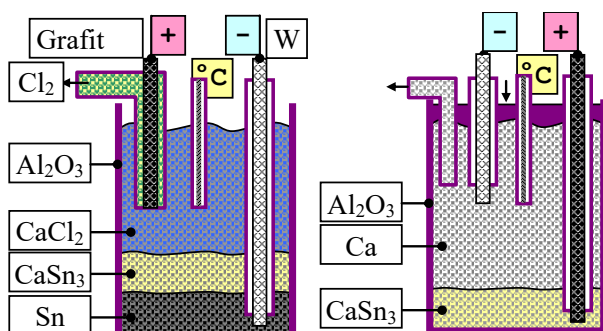
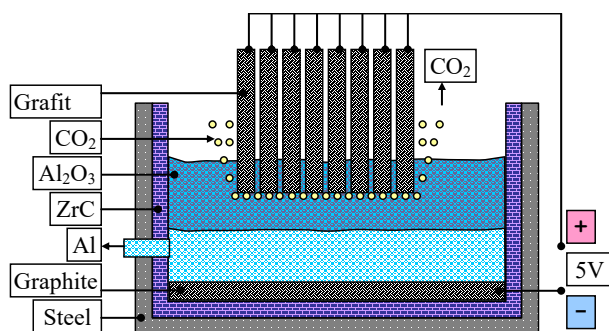


Fig. 7.12: Obținerea Ca prin electroliză din topitură

Fig. 7.13: Obținerea Al din alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Fenomenul electrolizei apare atunci când diferența de potențial aplicată depășește valoarea potențialului electrochimic al celei create. Tab. 7.5 conține ecuațiile reacțiilor chimice și potențialul necesar electrolizei.

Purtătorii de sarcină electrică în soluții sunt ionii, ceea ce face ca intensitatea curentului electric și cantitatea de substanță depusă să fie două mărimi corelate (legea lui Faraday [98], Eq. 7.5).

Table 7.5: Exemple de electroliză

**Fig. Semireacții**

|                                                                                                                                                                                | <b><math>E^\circ</math> în V Referință</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 7.10 $2\text{Na}^+(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$                                                            | -4.06827 Downs [94]                        |
| 7.11 $2\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{l})$ | -2.18597 Castner [95]                      |
| 7.12 $\text{Ca}^{2+}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$                                                           | -4.22627 Yamaguchi [96]                    |
| 7.13 $4\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 6\text{O}^{2-}(\text{l}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$                                | -1.72707 Haupin [97]                       |

Pentru un proces în care ionii se descarcă și apoi precipită la catod:

$$(-): A^{z+} \longrightarrow A + ze^- \text{ cu } It = Q = \eta z N e^- \text{ și } \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \implies m = \eta \frac{M}{N_A} \frac{It}{ze^-} = \eta \frac{MIt}{zF} \quad (7.5)$$

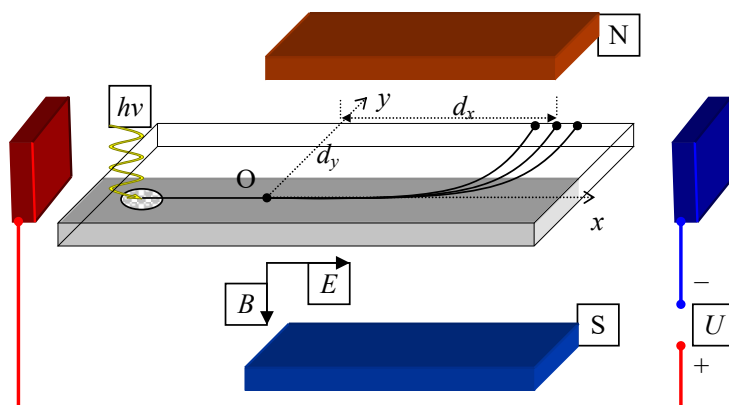
unde  $Q$  cantitatea totală de electricitate transportată prin soluție stabilindu-se o intensitate a curentului  $I$  în timpul  $t$  de un număr de  $N$  ioni având încărcarea  $z$  ( $A^{z+}$ ), masa  $m$ , și masa molară  $M$ , și unde  $N_A$  numărul lui Avogadro ( $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $e^-$  sarcina electrică a unui electron ( $e^- = 1.602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) iar  $F$  ( $F = e^- N_A$ ) este constanta lui Faraday ( $F \approx 9.648533212 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ ), iar  $\eta$  eficiența (randamentul) conversiei de energie ( $0 < \eta < 1$ ).

Când  $\eta = 1$ , relația 7.5 permite determinarea cantitativă a masei depuse la catod ( $m$ ) ca funcție de intensitatea curentului ( $I$ ) și timp ( $t$ ), aceasta fiind însă o idealizare, deoarece parte din energia electrică se disipă în căldură prin încălzire ( $\eta < 1$ ).

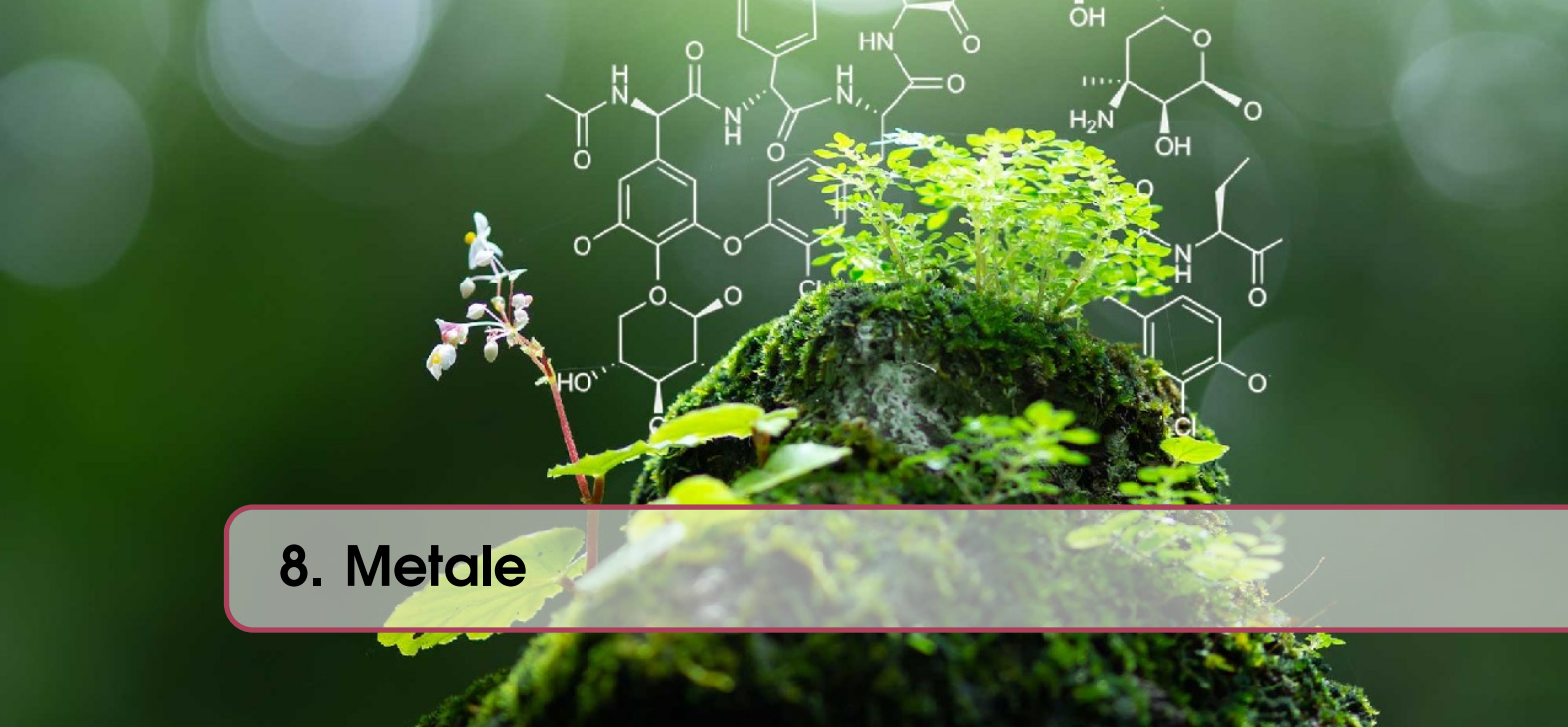
**Exercițiu:** O tablă pătrată de Fe cu latura  $l$  de 1 m este introdusă într-o baie electrolitică de 10 l conținând 5.5 kg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 0.25 kg  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , 0.75 kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  și 25 g dextrină. Să se calculeze intensitatea curentului de zincare și masa de zinc teoretic depusă la catod (pe tablă). Se cunoaște tensiunea sursei  $U = 1.8 \div 2 \text{ V}$ , timpul de nichelare,  $t = 10 \text{ min.}$  și densitatea optimă de curent  $j = 3.5 \div 5 \text{ A/dm}^2$ . **Rezolvare:** La catod are loc o zincare,  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$ . În Eq. 7.5  $z = 2$ ,  $M(\text{Zn}) = 65.38 \text{ g/mol}$ ,  $\eta = 1$ ,  $I = jS$ . Înlocuind numeric,  $I = 700 \div 1000 \text{ A}$ ,  $m = 142.3 \div 203.3 \text{ g}$ .

În spectrometria de masă (Fig. 7.14) poziția ( $d_x$ ) la care cationul este detectat este o funcție a raportului masă/sarcină ( $m/q$  v. ecuațiile de mișcare 7.6,  $[m, q, \tilde{v}, B, U, d_y] \rightarrow v_x \rightarrow v_y \rightarrow t_1 \rightarrow [d_x]$ ).

Fig. 7.14: Separarea cationilor după raportul masă/sarcină în spectrometria de masă



$$v_0 \leftarrow \sqrt{\frac{2hc\tilde{v}}{m}}, v_x \leftarrow v_0 + \frac{qU}{md_x} t_1, v_y \leftarrow qB \int_0^{t_1} v_x dt, d_x = \int_0^{t_1} v_x dt, d_y \leftarrow \int_0^{t_1} v_y dt \quad (7.6)$$



## 8. Metale

### 8.1 Metale alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

#### 8.1.1 Proprietăți chimice

Sunt plasate în prima grupă a sistemului periodic. În aer și oxigen sunt reactive: Na și K pierd luciul rapid la ședere în aer, Rb și Cs ard în aer. Li, Na, K sunt păstrate acoperite cu parafină, Rb, Cs, Fr sunt păstrate în fiole de sticlă vidate. Eliberează hidrogen la contactul cu apa, iar reacția devine mai energică de la Li la Fr:  $M(s) + HOH(l) \longrightarrow M^+(aq) + HO^-(aq) + \frac{1}{2} H_2(g)$ . Cu alte metale în condiții la cald duc la aliaje sau compuși intermetalici. La rece,  $Hg + Na \longrightarrow Na(Hg)$  - amalgam de sodiu - cu stare solidă la temperatura camerei. Combinații cu  $O_2$ :

- $Li + O_2 \longrightarrow Li_2O$
- $Na + O_2 \longrightarrow Na_2O \xrightarrow{t^\circ C} Na_2O_2$
- $K + O_2 \longrightarrow KO_2$

În aer au loc reacții secundare:  $Na_2O + H_2O \longrightarrow NaOH$ ,  $NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$ .

#### 8.1.2 Utilizări

Importante utilizări includ:

- NaCN & KCN la procese electrolitice (v. Roșia Monatana);
- $Na_2O_2$  &  $Li_2O_2$  reîmprospătarea aerului în spații închise (Na - submarine, Li - nave spațiale,  $\rho(Li) = 0.55\rho(Na)$ ):  $Na_2O_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$
- $TiCl_4 + Na$  este agent termic în reactoarele nucleare - conductivitate termică ridicată, punct de topire scăzut
- lămpi monocromatice - pe bază de vapori de Na, K, ...
- aliaje - ca elemente de aliere în cantități mici
- Na-K - în termometre lichide pentru temperaturi înalte
- Rb, Cs: catozi în celule solare
- Li - în baterii reîncărcabile
- Na - în detergenți

Fig. 8.1: Detergenți: fosfat trisodic, pirofosfat tetrasodic, tripolifosfat de sodiu, tetrafosfat de sodiu

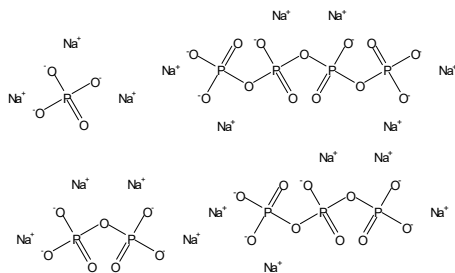
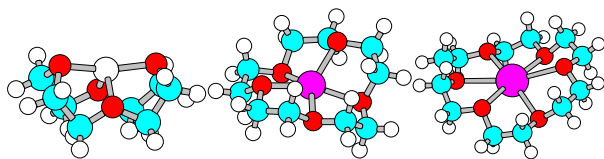


Fig. 8.2: Dibenzo-18-coroană-6 - complecși alcalini

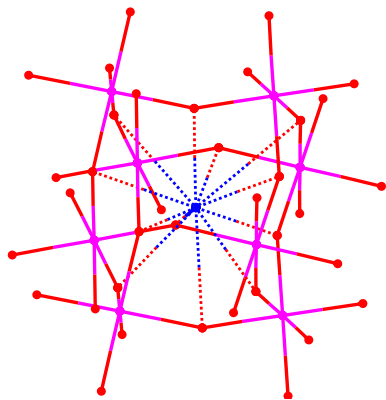


## 8.2 Metale alcalino-pantoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

### 8.2.1 Perovskiți

Este una dintre cele mai abundente familii structurale, cu un număr uriaș de compuși cu o gamă foarte largă de aplicații [99]. Odată cu descoperirea celulelor solare perovskitice, perovskiți au cunoscut un interes deosebit [100].

Fig. 8.3:  $\text{CaTiO}_3$  - reprezentantul perovskitelor



$M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{O}_3$ ,  $M^{\text{IV}}$ : Ti, Zr, Hf;  $M^{\text{II}}$ : Ca, Sr, Ba, Zn

$M^{\text{I}}M^{\text{V}}\text{O}_3$ ,  $M^{\text{V}}$ : Nb, Ta;  $M^{\text{I}}$ : Li, Na, K

$M^{\text{II}}M^{\text{V}}\text{O}_6$ ,  $M^{\text{V}}$ : Nb, Ta;  $M^{\text{II}}$ : Ca, Sr, Ba

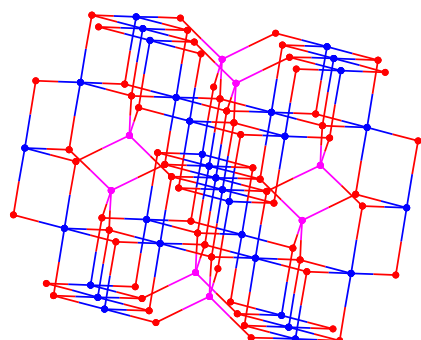
### 8.2.2 Spineli

Spinelul arată ca sticla dar are o rezistență semnificativ mai mare la presiune și are aplicații militare și comerciale. [101].

### 8.2.3 Aplicații

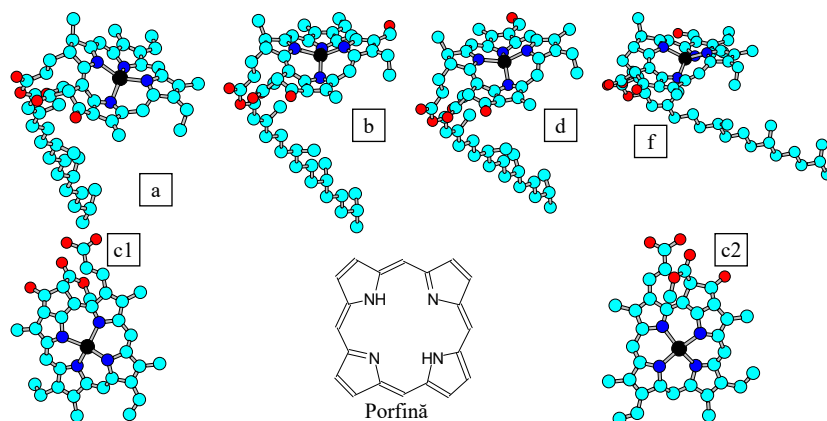
Un rol esențial îl joacă magneziul pentru plante, fiind ionul central al clorofilelor.



Fig. 8.4:  $MgAl_2O_4$  - reprezentantul spinelilor

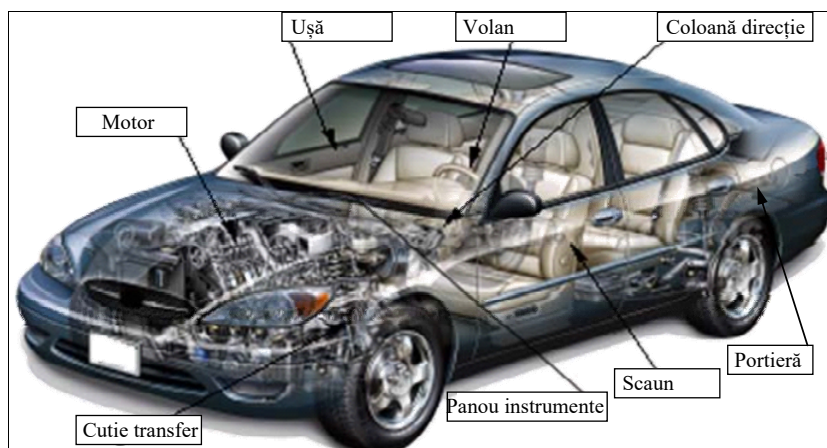
$M^{II}M^{III}_2O_4$ ,  $M^{III}$ : Al,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Mn^{III}$ , Ga;  $M^{II}$ : Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu

Fig. 8.5: Clorofile



Aliajele de magneziu au numeroase utilizări de înlocuire a componentelor de fier, mai grele, la autovehicule (v. Fig. 8.6 și Fig. 8.7).

Fig. 8.6: Aliaje de Mg pentru părți de vehicul



Utilizarea aliajelor de Mg reduce greutatea cu:  
 665% (înlocuind aliajul de Fe) pentru panoul de bord și cadrul scaunului auto;  
 40% (înlocuind aliajul de Al) pentru poarta de ridicare și coloana de direcție;  
 30% (înlocuind diferite alte aliaje) pentru miezul roții, interiorul ușii și cutia de transfer;  
 20-70% (înlocuind diferite alte aliaje) pentru motor.

Fig. 8.7: Compoziție și caracteristici ale aliajelor de Mg

|                      |                                      |       |                                          |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|--------------------------------------|-------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Proprietăți mecanice | Manufacturabilitate                  | Data  | N.-Am. Die Cast. Ass. A-3-10-06 standard |       |       |       |       |       |       |       |
|                      |                                      | RE    | Rare earths (50% Ce, 25% La, 15% Nd)     |       |       |       |       |       |       |       |
| Densitate            | Componentă structurală a vehiculului | IS    | Rezistența la impact (J)                 |       |       |       |       |       |       |       |
|                      |                                      | HD    | Duritate, număr de duritate Brinell      |       |       |       |       |       |       |       |
| Omogenitate          |                                      | YS    | Rezistența la curgere (MPa)              |       |       |       |       |       |       |       |
|                      |                                      | El    | Alungire (%)                             |       |       |       |       |       |       |       |
| Rezistență chimică   | Regim de lucru                       | TE    | Dilatate termică (μm/m·K)                |       |       |       |       |       |       |       |
|                      |                                      | TC    | Conductivitate termică (W/m·K)           |       |       |       |       |       |       |       |
|                      | Aliaj                                | de Mg | AZ81                                     | AZ91  | AM60  | AM50  | AM20  | AS41  | AE42  | AE44  |
| Proprietate          | Aditivi (%)                          | Al    | 8                                        | 9     | 6     | 5     | 2     | 4     | 4     | 4     |
|                      |                                      | Zn    | 0.7                                      | 0.7   | 6     |       |       |       |       |       |
|                      |                                      | Mn    | 0.2                                      | 0.2   | 0.3   | 0.4   | 0.6   | 0.4   | 0.3   | 0.4   |
|                      |                                      | Si    |                                          |       |       |       |       | 1     |       |       |
|                      |                                      | RE    |                                          |       |       |       |       |       | 2.5   | 4     |
|                      |                                      | ΣOth  | <0.07                                    | <0.15 | <0.35 | <0.35 | <0.25 | <0.20 | <0.30 | <0.03 |
|                      | Proprietate                          | IS    | N/A                                      | 2.2   | 6.1   | 9.5   | N/A   | 4.1   | 5.8   | 5.5   |
|                      |                                      | HD    | 72                                       | 75    | 62    | 57    | 47    | 75    | 57    | 56    |
|                      |                                      | YS    | 150                                      | 160   | 130   | 120   | 105   | 140   | 140   | 140   |
|                      |                                      | El    | 3                                        | 3     | 7     | 8     | 10    | 6     | 9     | 9     |
|                      |                                      | TE    | 25                                       | 25    | 25.6  | 26    | 26    | 26.1  | 26.1  | 26.2  |
|                      |                                      | TC    | 51                                       | 72    | 62    | 62    | 60    | 68    | 68    | 68    |

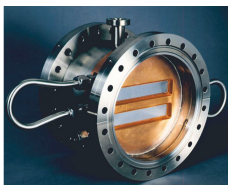
Masajul cu ulei de magneziu asigură un tratament medical puternic împotriva contracturilor musculare.

Fig. 8.8: Beneficiul uleiului de Mg pentru corp



Razele X sunt radiații electromagnetice cu o energie mai mare decât lumina vizibilă și pot trece prin majoritatea obiectelor, inclusiv prin corp. În medicină razele X medicale sunt folosite pentru a genera imagini ale țesuturilor și structurilor din interiorul corpului. Datorită densității și masei atomice reduse, beriliul este relativ transparent la raze X fiind util la fereastre pentru echipamente cu raze X și componentele detectorilor de particule (v. Fig. 8.9).

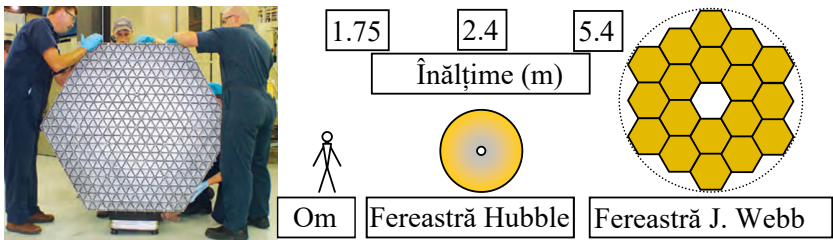
Fig. 8.9: Fereastră de raze X din Be (FMB Oxford, 2009)



Oglinda primară a lui James Webb (v. Fig. 8.10) este formată din 18 segmente de oglindă hexagonale din beriliu placat cu aur, oferind o zonă de colectare a luminii de aproximativ  $25 \text{ m}^2$  fiind proiectată pentru a observa de la lumina vizibilă cu lungime de undă lungă (roșu) până la infraroșu mediu ( $0,6\text{--}28,5 \mu\text{m}$ ).

Când este adăugat ca element de aliere la Al, Cu, Fe și Ni, Be îmbunătățește multe proprietăți

Fig. 8.10: Telescopul spatial James Webb (Data lansării în spațiu: 25.12.2021)



fizice (v. Fig. 8.11).

Fig. 8.11: F-35B (componente electrice și mecanice cu aliaje de beriliu)



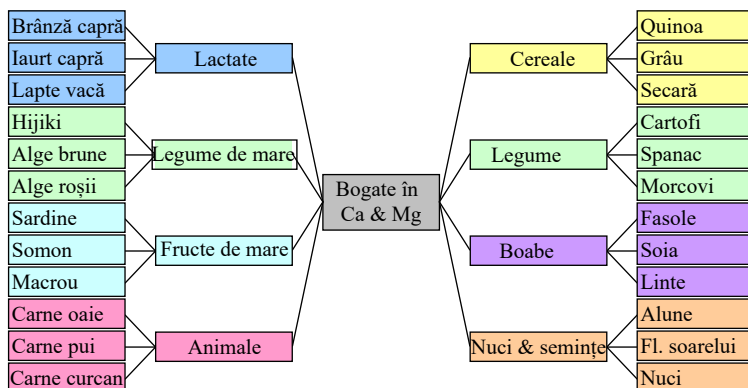
Utilizările Ca sunt dintre cele mai diverse, incluzând vopsele, suprimarea prafului pe șosele neasfaltate, gips (cu ghips), fertilizatori, suduri la construcții metalice, aditivi alimentari, medicamente, var și mortar pentru construcții (v. Fig. 8.12).

Fig. 8.12: Utilizări Ca



O alimentație sănătoasă este bogată în vitamine, calciu și magneziu. Doza zilnică recomandată este de aproximativ 0.25 g Mg și 1 g Ca cu ușoare creșteri la înaintarea în vârstă (v. Fig. 8.13).

Fig. 8.13: Alimente bogate în Ca și Mg



### 8.3 Blocul d

Metalele blocului d se caracterizează printr-o multitudine de stări de oxidare (v. Fig. 8.14).

Fig. 8.14: Stări de oxidare în blocul d

| P-4            | Sc                            | Ti                            | V                             | Cr                            | Mn                            | Fe                            | Co                            | Ni                            | Cu                             | Zn                             |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| e <sup>-</sup> | d <sup>1</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>2</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>3</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>5</sup> s <sup>1</sup> | d <sup>5</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>7</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>8</sup> s <sup>2</sup> | d <sup>10</sup> s <sup>1</sup> | d <sup>10</sup> s <sup>2</sup> |
| O.N.           |                               |                               |                               | I                             |                               |                               |                               |                               | I                              |                                |
|                | II                            | II                            | II                            | II                            | II                            | II                            | II                            | II                            | II                             | II                             |
|                | III                           | III                           | III                           | III                           | III                           | III                           | III                           | III                           | III                            |                                |
|                |                               | IV                            | IV                            | IV                            | IV                            | IV                            | IV                            | IV                            |                                |                                |
|                |                               |                               | V                             | V                             | V                             | V                             | V                             |                               |                                |                                |
|                |                               |                               |                               | VI                            | VI                            | VI                            |                               |                               |                                |                                |
|                |                               |                               |                               | VII                           | VII                           |                               |                               |                               |                                |                                |
| P-5            | Y                             | Zr                            | Nb                            | Mo                            | Tc                            | Ru                            | Rh                            | Pd                            | Ag                             | Cd                             |
| P-6            | La                            | Hf                            | Ta                            | W                             | Re                            | Os                            | Ir                            | Pt                            | Au                             | Hg                             |
| P-7            | Ac                            | Rf                            | Db                            | Sg                            | Bh                            | Hs                            | Mt                            | Ds                            | Rg                             | Cn                             |

Ochiul uman detectează lungimi de undă de la aproximativ 380 până la aproximativ 750 nm. Opsinele sunt responsabile cu detecția luminii prin absorbția acesteia (v. Fig. 8.15).

Când lumina de la soare cade pe suprafața obiectelor parte din această lumină este absorbită. Când absorbția este aproape totală vedem obiectele în cularea neagră. Când reflexia este aproape totală vedem obiectele albe. Când este absorbită culoarea roșie, vedem culoarea complementară - verde (v. Fig. 8.16).

Datorită nivelelor electronice foarte dese în stare fundamentală dar mai ales în stare excitată - în combinații chimice - tranzițiile între aceste nivele sunt frecvent în domeniul vizibil - ceea ce face că compușii acestor metale sunt colorați sau chiar intens colorați (v. Fig. 8.17).

Prezența orbitalilor electronici "d" (5) împreună cu cei de tip "p" (3) și "s" (1) dă un surplus de degenerare și posibilitățile de tranziții electronice pe nivele energetice apropiate se înmulțesc semnificativ. Lumina vizibilă corespunde energetic acestor tranziții. Acesta este motivul pentru care ionii metalelor tranziționale sunt colorați, iar culorile acestora sunt dintre cele mai diverse, și se schimbă ușor (v. Fig. 8.18).

Fig. 8.15: Elementele tranziționale - sursă de culoare

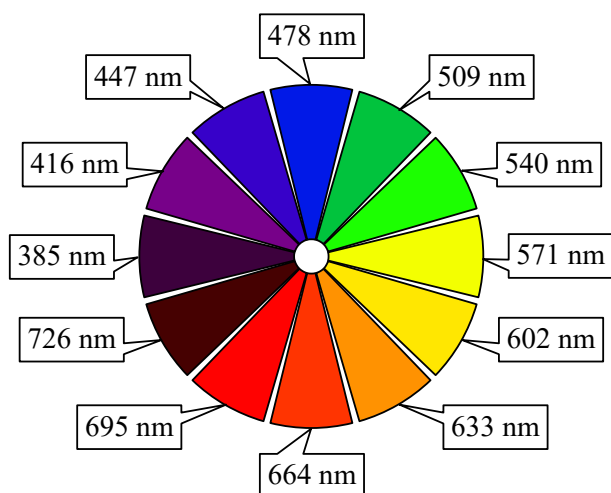
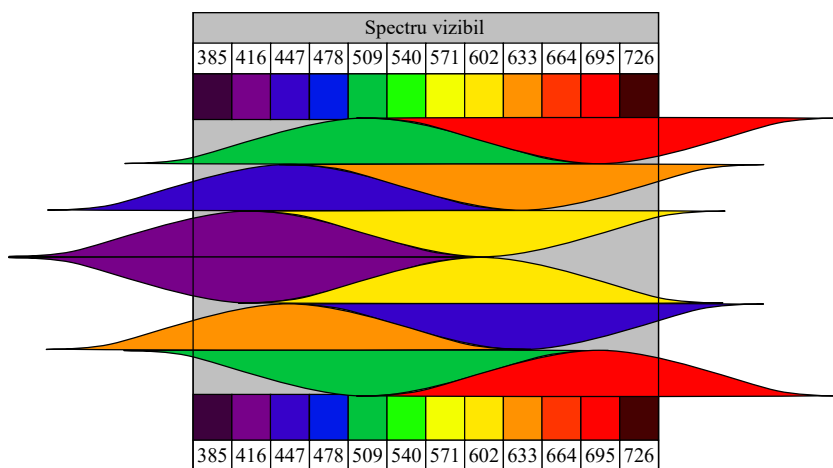


Fig. 8.16: Culori complementare - absorbție vs. transmisie

Fig. 8.17: Culoarea ionilor de tranziție ( $M^{n+}$ ,  $M \in \text{Block "d"}$ )

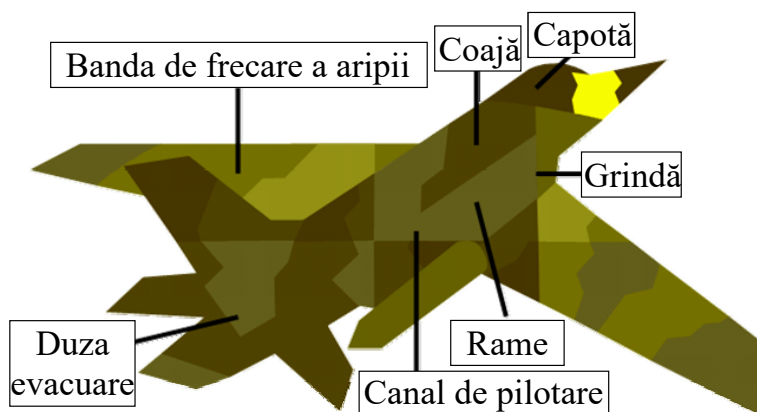
| Compus/Ion                                   | Culore          | Nume            | #R-G-B  |
|----------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------|
| $(\text{MnO}_4)^{3-}(\text{aq})$             | DarkBlue        | DarkBlue        | #00008B |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$                  | MediumBlue      | MediumBlue      | #0000CD |
| $(\text{VO})^{2+}(\text{aq})$                | Blue            | Blue            | #0000FF |
| $(\text{MnO}_4)^{2-}(\text{aq})$             | DarkGreen       | DarkGreen       | #006400 |
| $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$                  | Teal            | Teal            | #008080 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    | DarkTurquoise   | DarkTurquoise   | #00CED1 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$                  | DodgerBlue      | DodgerBlue      | #1E90FF |
| $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}(\text{aq})$ | RoyalBlue       | RoyalBlue       | #4169E1 |
| $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{2+}(\text{aq})$ | MediumSlateBlue | MediumSlateBlue | #7B68EE |
| $\text{V}^{3+}(\text{aq})$                   | DarkSeaGreen    | DarkSeaGreen    | #8FBC8F |
| $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$                  | LightGreen      | LightGreen      | #90EE90 |
| $(\text{MnO}_4)^-(\text{aq})$                | DarkViolet      | DarkViolet      | #9400D3 |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | PaleGreen       | PaleGreen       | #98FB98 |
| $(\text{CuCl}_4)^{2-}(\text{aq})$            | YellowGreen     | YellowGreen     | #9ACD32 |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$                  | Chocolate       | Chocolate       | #D2691E |
| $\text{V}^{2+}(\text{aq})$                   | Lavender        | Lavender        | #E6E6FA |
| $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$                  | Violet          | Violet          | #EE82EE |
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$                  | AliceBlue       | AliceBlue       | #F0F8FF |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | Magenta         | Magenta         | #FF00FF |
| $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}(\text{aq})$    | Orange          | Orange          | #FFA500 |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$    | LightPink       | LightPink       | #FFB6C1 |
| $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$                  | Pink            | Pink            | #FFC0CB |
| $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}(\text{aq})$ | Gold            | Gold            | #FFD700 |
| $(\text{VO}_2)^+(\text{aq})$                 | Yellow          | Yellow          | #FFFF00 |

Fig. 8.18: Ioni de Co

| Ligand                                                | complex $\text{Co}^{3+}$                       | Absorbit | Văzut        |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------|--------------|
| 6(I)                                                  | $[\text{Co}(\text{I})_6]^{2-}$                 | 800 nm   | pale yellow  |
| 6(Br)                                                 | $[\text{Co}(\text{Br})_6]^{3-}$                | 770 nm   | yellow       |
| 6(Cl)                                                 | $[\text{Co}(\text{Cl})_6]^{3-}$                | 740 nm   | lime         |
| 6(F)                                                  | $[\text{Co}(\text{F})_6]^{3-}$                 | 700 nm   | green        |
| 6(HO)                                                 | $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3+}$                | 650 nm   | sky blue     |
| 4(OH <sub>2</sub> ); 2(HO <sup>-</sup> )              | $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^{1+}$ | 620 nm   | blue         |
| 6(H <sub>2</sub> O)                                   | $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$              | 600 nm   | violet       |
| 5(NH <sub>3</sub> ); 1(Br)                            | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})]^{2+}$   | 540 nm   | brown        |
| 5(NH <sub>3</sub> ); 1(Cl)                            | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})]^{2+}$   | 522 nm   | red          |
| 5(NH <sub>3</sub> ); 1(OH)                            | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$   | 502 nm   | carmine      |
| 5(NH <sub>3</sub> ); 1(OH <sub>2</sub> )              | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ | 487 nm   | orange       |
| 6(NH <sub>3</sub> )                                   | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$              | 472 nm   | gold         |
| 5(NH <sub>3</sub> ); 1(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ | 456 nm   | yellow       |
| 6(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )                      | $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$              | 365 nm   | light yellow |
| 6(NC <sup>-</sup> )                                   | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$                | 310 nm   | pale yellow  |

Aliajul 90%Ti, 6%Al, 4%V (4.43 g/cm<sup>3</sup>) are proprietăți mecanice bune și este utilizat pentru rezervoare de gaz (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>) și rachete (v. Fig. 8.19)

Fig. 8.19: Avion de vânătoare F2 - utilizări Ti și aliaje



Pigmenții (sub formă de pulberi sau pudre) sunt aproape insolubili și nereactivi chimic în apă sau în alt mediu. Abilitatea de colorare a acestora este dată de eficiența (măsurată în număr de atomi din totalul acestora) și intensitatea (măsurată în număr de linii pe atom) cu care radiația de o anumită lungime de undă este emisă în prezența luminii. Pigmenții de crom sunt cunoscuți pentru tărie (v. Fig. 8.20).

Fig. 8.20: Pigmenți de crom

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

Oțelurile rapide sunt concepute pentru scule de prelucrare prin așchiere și își mențin proprietățile așchietoare la viteze mari de așchiere, până la temperaturi generate în zona de așchiere de 550-600 °C (v. Fig. 8.21).

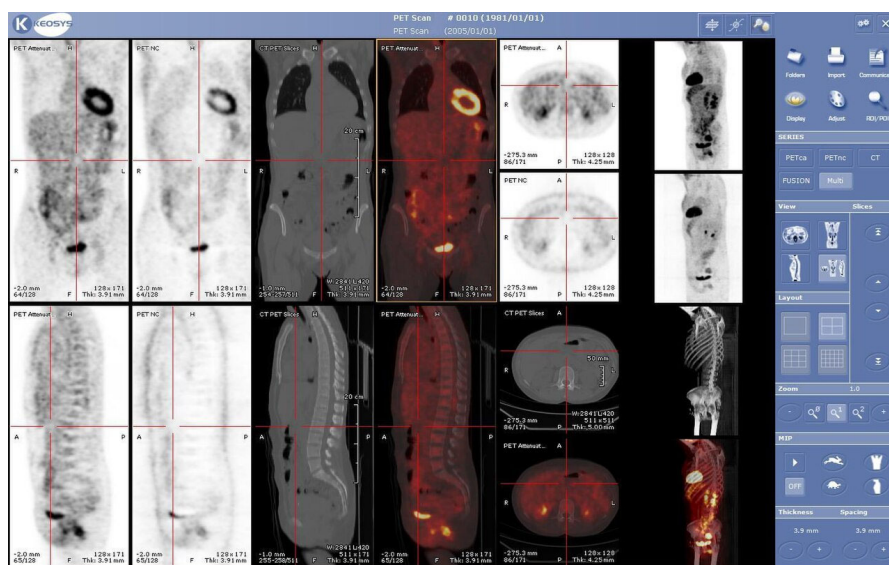


Fig. 8.21: Cr-W-Co-C 'super hard high-speed tool steel'

| C        | Cr                                                                           | W     | Mo    | V     | Co   | Si  | Mn  | Fe    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-----|-----|-------|
| 1.7-4.1% | 3-10%                                                                        | 1-20% | 1-15% | 1-15% | ≤15% | ≤2% | ≤1% | rămas |
| Carbon   | $0.1 \leq C - C_{eq} \leq 0.6$ ; $C_{eq} = 0.06Cr + 0.033W + 0.063Mo + 0.2V$ |       |       |       |      |     |     |       |
| Molibden | $18\% \leq W + 2Mo \leq 40\%$                                                |       |       |       |      |     |     |       |
| Steel    | (88%-98%) amestecul de deasupra și (2-12%) G1, G2, G3                        |       |       |       |      |     |     |       |
| G1       | nitruri de M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta                                       |       |       |       |      |     |     |       |
| G2       | carburi de M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta                                       |       |       |       |      |     |     |       |
| G3       | carbonitruri de M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta                                  |       |       |       |      |     |     |       |
| Duritate | $\geq \text{HRC}71$ (ASTM E18 & EN ISO 6508)                                 |       |       |       |      |     |     |       |
| USPTO    | US4880461 (Norimasa UCHIDA, 14 Noiembrie 1989)                               |       |       |       |      |     |     |       |

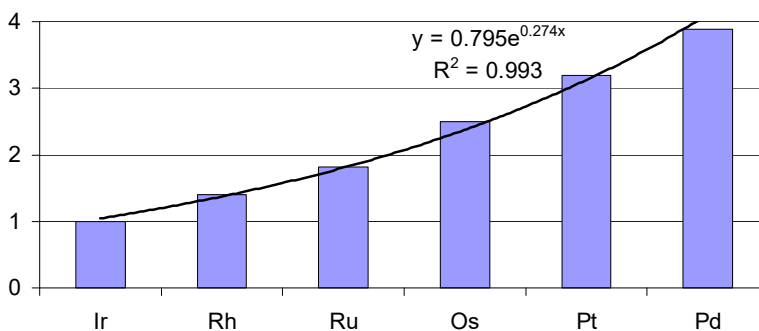
Technetiu: Technetiu-99m ( $Z = 43$ ,  $A = 99$ , metastabil) este utilizat în 20 de milioane de proceduri medicale nucleare de diagnosticare în fiecare an. 85% din diagnosticarea imagistică din medicina nucleară îl folosesc ca traser radioactiv (v. Fig. 8.22).

Fig. 8.22: CT (Computer Tomograph)



Metalele platinice au proprietăți fizice și chimice similare și tind să apară împreună în aceleași zăcămintele minerale. Răspândirea acestora urmează o distribuție Poisson (v. Fig. 8.23).

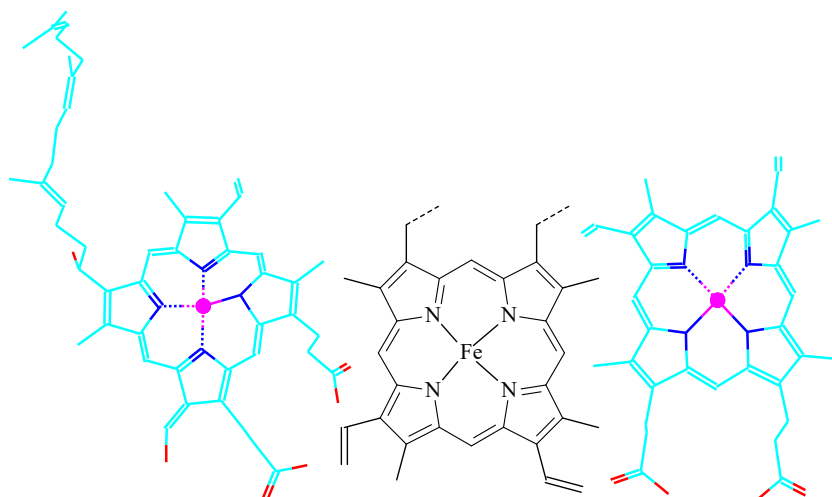
Fig. 8.23: Metale platinice





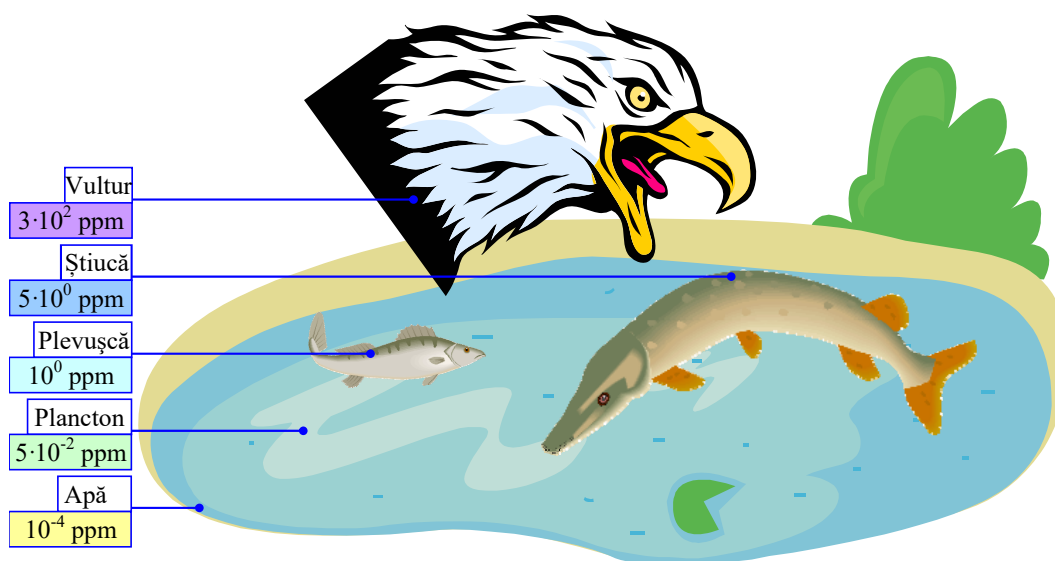
Hemii sunt o componentă moleculară ale hemoglobinei ce conțin fier fixat într-un inel de porfirină care leagă  $O_2$  și  $CO_2$  în fluxul sanguin. Cei mai răspândiți sunt hemii B și A (v. Fig. 8.24).

Fig. 8.24: Hemii A și B (Hb are 4 hemi; Mb are 1 hem)



Bioacumularea înseamnă o creștere a concentrației unei substanțe chimice într-un organism biologic în timp, în comparație cu concentrația substanței chimice în mediu. Exemple de bioacumulanți toxici sunt: Hg, Cd (comportându-se similar Zn), CO (comportându-se similar  $O_2$ ), și bifenilii policlorurați (v. Fig. 8.25).

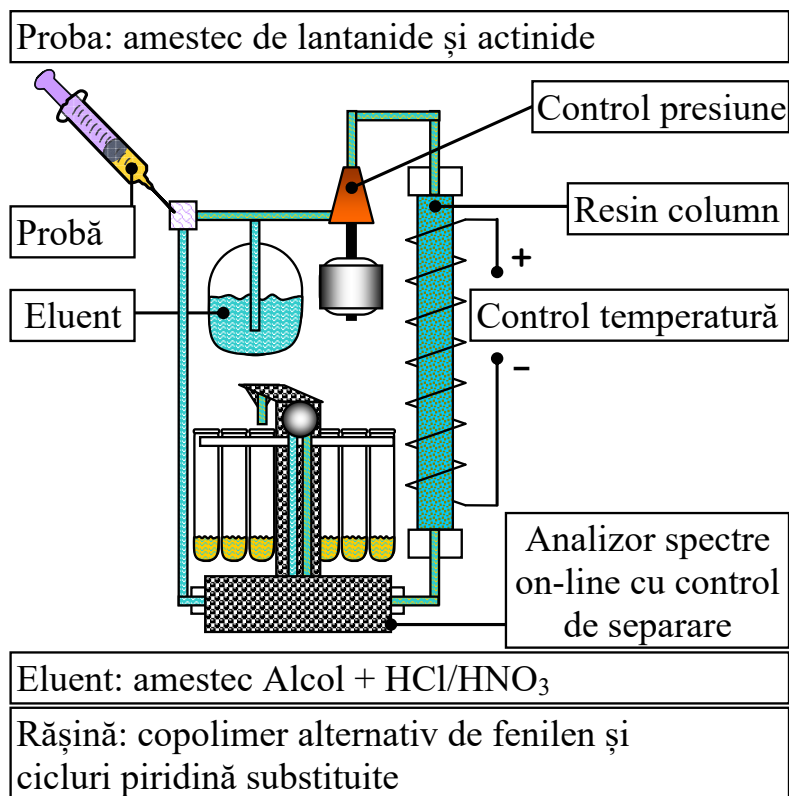
Fig. 8.25: Acumularea mercurului



## 8.4 Blocul f

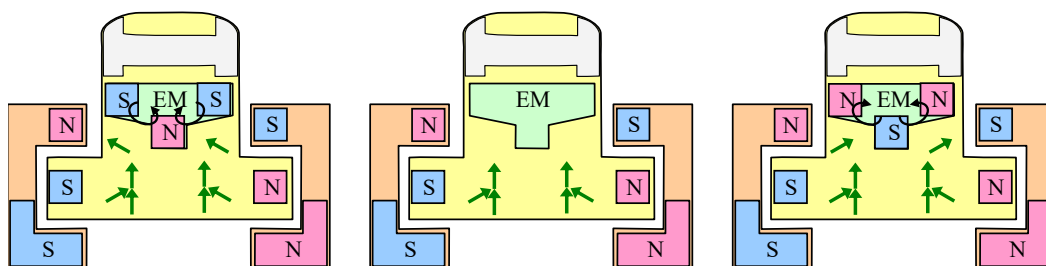
Pentru că au o asemănare aproape perfectă a proprietăților chimice și electrochimice, separarea elementelor din grupele actinidelor și lantanidelor, unul câte unul, pur, este foarte dificil de realizat. Primele încercări s-au bazat pe separarea prin cristalizare fracționată a sărurilor duble de nitrați, hidroxizi sau descompunerea fracționată a oxalaților - aceste procese au fost lungi și aproximativ 20.000 de operațiuni au fost necesare pentru a obține probe pure de la un singur element. Astăzi, separarea se face mai ușor datorită apariției schimbătorilor de ioni (v. Fig. 8.26).

Fig. 8.26: Blocul f: separare dificilă



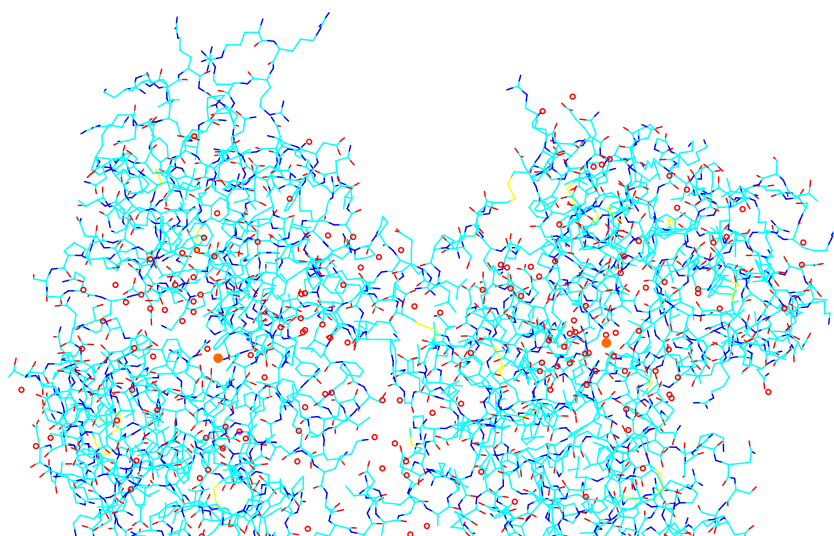
Există o tendință pronunțată la ionii lantanid de a prezenta electroni f neperechi, ceea ce duce la un moment magnetic. Numărul maxim de electroni nepereche este de 7, în  $Gd^{3+}$  însă cele mai mari momente magnetice, apar la  $Dy^{3+}$  și  $Ho^{3+}$  (v. Fig. 8.27).

Fig. 8.27: Lantanide - magneți puternici



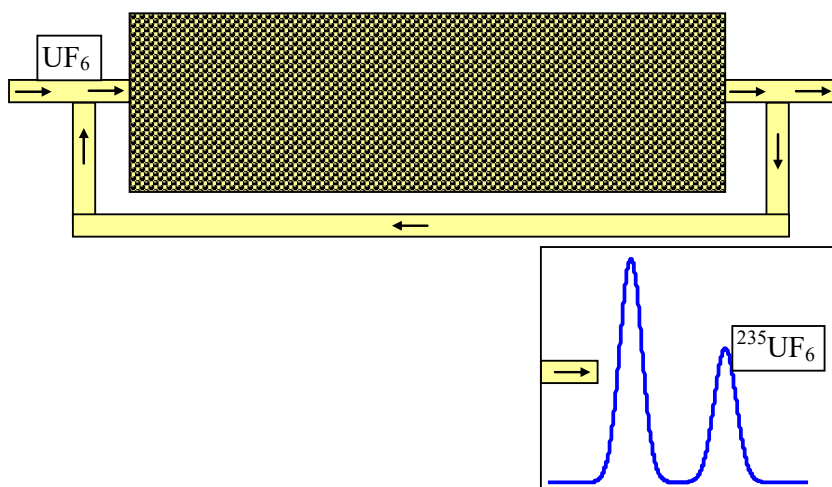
Funcția biochimică a 1FCK este activitate de destabilizare a membranei celulare iar procesul biologic implicat este reglarea negativă a dezvoltării celulelor implicate în distrugerea țesutului osos (v. Fig. 8.28).

Fig. 8.28: Lactoferina dicerică - 1FCK



Îmbogățirea U se realizează tehnologic, prin procese de separare izotopică. Creșterea conținutului în izotop fisil este necesară în vederea utilizării combustibilului îmbogățit pentru realizarea fisiunii nucleare în reactori energetici nucleari sau bombe nucleare (v. Fig. 8.29).

Fig. 8.29: Îmbogățirea uraniului - energia nucleară



Într-un câmp magnetic constant, asupra unei particule cu sarcină electrică și masă acționează o forță perpendiculară pe planul definit de vectorii viteză și câmp. Dacă viteza inițială și câmpul magnetic sunt în direcții perpendiculare, particula se deplasează astfel într-o traiectorie circulară. Câmpul magnetic perpendicular care trece vertical prin electrozii unui ciclotron forțează ionii să se deplaseze pe o traiectorie circulară, astfel încât acestea trec repetat prin spațiul îngust dintre doi electrozi. O diferență de potențial alternantă de înaltă frecvență aplicată între cei doi electrozi metalici, generează un câmp electric uniform în acest spațiu. Frecvența de oscilație a tensiunii aplicate, este aplicată astfel încât să aibă loc accelerarea ionilor (v. Fig. 8.30).

În fisiune are loc divizarea atomilor mai mari în atomi mai mici. Fuziunea combină doi atomi mai ușori pentru a forma un atom mai greu (v. Fig. 8.31).

Fig. 8.30: Ciclotronul - sinteza de noi elemente chimice

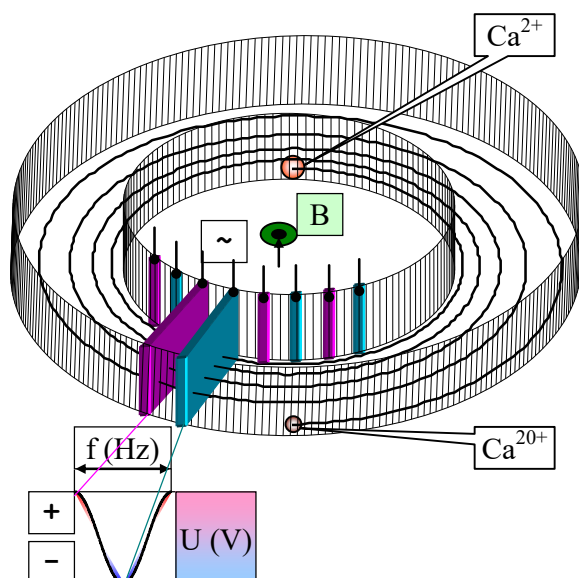
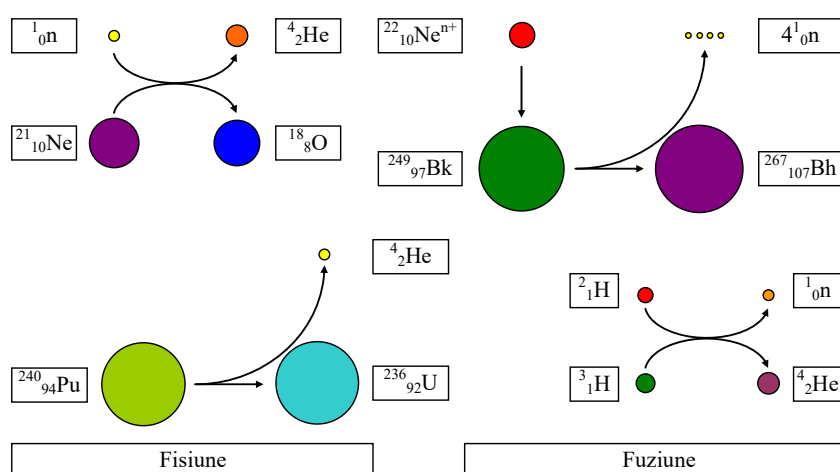


Fig. 8.31: Fisiune și fuziune





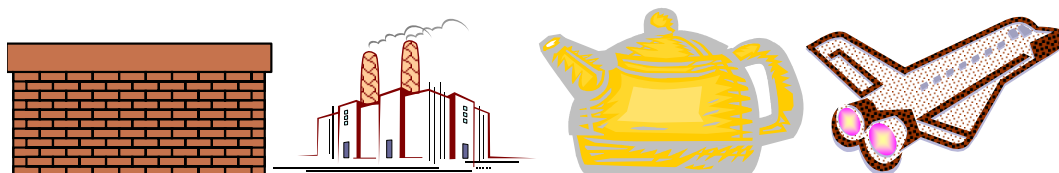
## 9. Ceramici

### 9.1 Generalități

Ceramicile se clasifică după utilizare în (v. Fig. 9.1):

- Structurale (pentru construcții) - cărămizi, țevi, podea și țigle
- Refractare - garnituri de cuptor, radianți pentru foc cu gaz, creuzete pentru fabricarea de oțel și sticlă
- Faianțe - tacâmuri, vase de gătit, faianță, alte produse ceramice casnice și obiecte sanitare
- Tehnice (ingineresti, avansate, speciale) - utilizate la navele spațiale, vârful conic al rachetelor, duze de arzător de gaz, protecție balistică, paleți de  $\text{UO}_3$  ca combustibil nuclear, implanturi biomedicale, acoperiri de palete de turbine cu jet la motoare, disc de frână ceramic

Fig. 9.1: Tipuri de ceramici

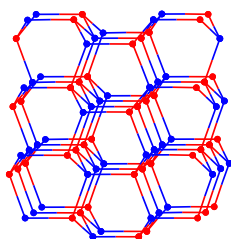


Ceramicile se clasifică după compoziție în:

- Oxizi; ex: alumina, beril, ceria, zirconia
- Non-oxizi: carburi, boruri, nitruri, siliciuri
- Materiale compozite: Reinforșate cu particule, cu fibre, combinații de oxizi și non-oxizi

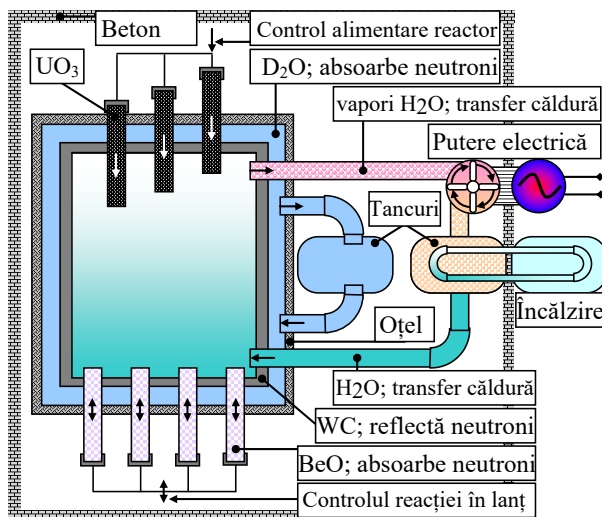
Formarea  $\text{BeO}$  din  $\text{Be}$  și  $\text{O}_2$  eliberează mai mare energie per masă de reactanți pentru o reacție chimică, aproape de 24 MJ/kg (v. Fig. 9.2).

Fig. 9.2: Structura  $\text{BeO}$



Ca efect, are o stabilitate deosebită în condiții foarte energetice (v. Fig. 9.3).

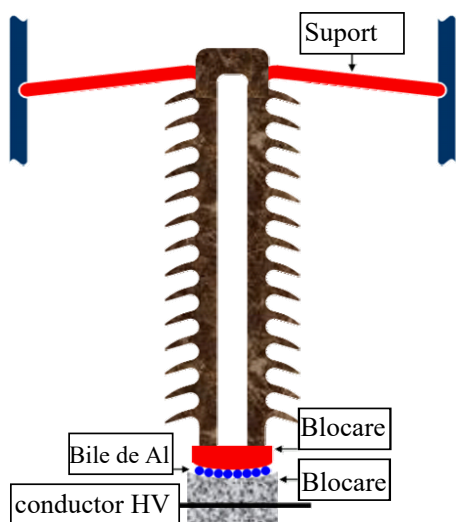
Fig. 9.3: Reactorul nuclear



## 9.2 Izolatori de înaltă tensiune

Transportul energiei electrice la distanță necesită conversia acesteia ca înaltă tensiune. Izolatori de înaltă tensiune trebuie să aibă proprietăți electroizolante și mecanice foarte bune (v. Fig. 9.4).

Fig. 9.4: Dispozitiv de ancorare pentru fire de înaltă tensiune (220 kV)

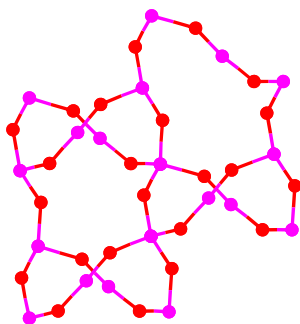


Compoziția porțelanurilor de joasă tensiune nu diferă cu mult de cea pentru tensiune mare (Tab. 9.1). Acestea sunt utilizate ca siguranțe fuzibile, duze de becuri, și mânere. Avantajul izolatoarelor din ceramică, care indică frecvent utilizarea lor, sunt proprietățile electrice superioare, absența crăpării sau deformării sub stres, la temperatura camerei și o mai mare rezistență la schimbările de mediu. Unul dintre marile avantaje ale ceramicii ca izolatori este faptul că acestea nu sunt sensibile la schimbările minore de compoziție, tehnică de fabricare, și temperatură de ardere.



Table 9.1: Compoziția porțelanului pentru înaltă tensiune

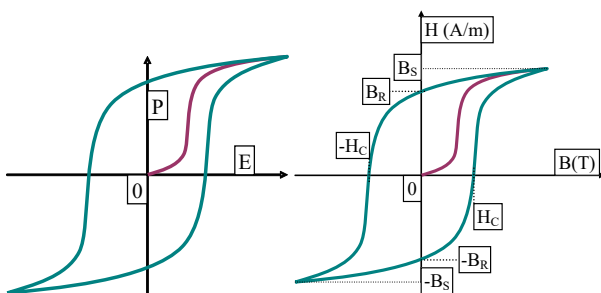
| Minereu                 | Feldspar                                                                                    | Cuarț          | Lut                                             |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------|
| Compoziție              | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ |
| $\text{SiO}_2$          | 43÷69 %                                                                                     | ≥98 %          | 50÷70 %                                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 18÷37 %                                                                                     | ≤1 %           | 20÷35 %                                         |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0÷20 %                                                                                      | ≤1 %           | ≤1 %                                            |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0÷17 %                                                                                      | ≤1 %           | ≤1 %                                            |
| $\text{CaO}$            | 0÷12 %                                                                                      | ≤1 %           | ≤1 %                                            |

Fig. 9.5:  $\text{SiO}_2$ 

### 9.3 Feroelectrici

Aceste materiale reunesec constante dielectrice bune cu factori mici de pierderi electrice. Dacă un feroelectric este plasat între plăcile unui condensator, și se crește intensitatea câmpului de încărcare electrică sarcina rezultată comportă cicluri de histerezis (v. Fig. 9.6<sup>1</sup>). Diagrama reprezintă câmpul

Fig. 9.6: Ciclu de histerezis



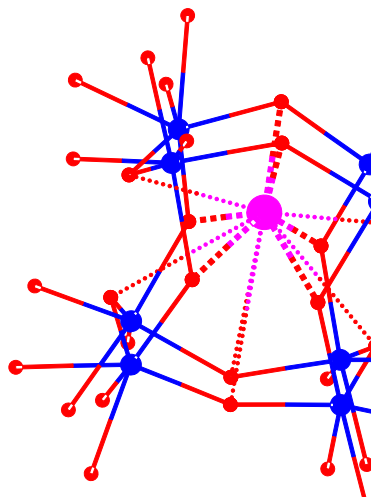
aplicat ( $H$ ) pe abscisă și magnetizarea indusă ( $B$ ), pe ordonată. Din punctul fără condiții magnetice (0) relația dintre  $H$  și  $B$  evoluează ca curbă în formă de S (cu un punct de inflexiune). La punctul de maximă intensitate magnetică aplicată  $H_S$ , magnetizarea indusă este  $+B_S$ . În cazul în care câmpul acum aplicat scade, magnetizarea evoluează pe curbele 2, 3 și 4, intersectează ordonata în  $B_R$  (magnetizare remanentă), abscisa în  $-H_C$  (anularea intensității câmpului de magnetizare rezidual) și în cazul în care continuă magnetizarea  $-H_S$  va fi apoi  $-B_S$ . Re-aplicând acum creșterea câmpului magnetic va determina magnetizare care evoluează pe curbele 5, 6 și 7, cu aceeași semnificație pentru punctele  $-B_R$ ,  $+H_C$  și  $+B_S$ . Chiar dacă nu mai aplică câmp magnetic o lungă perioadă de

<sup>1</sup>Histerezisul (sau rămînere în urmă) este fenomenul prin care starea unui sistem indusă de o anumită cauză nu depinde numai de mărimea cauzei respective ci și de stările precedente prin care a trecut sistemul. Termenul se folosește pentru a descrie comportamentul unor materiale magnetice, la care magnetizarea la un moment dat depinde atât de câmpul magnetic aplicat cât și de stările de magnetizare anterioare.

timp curba de la 0 la  $+B_S$  nu va fi niciodată urmată de materialul ceramic cu excepția cazului în care este demagnetizat. Aceasta se poate realiza, de exemplu, prin încălzirea peste temperatura Curie <sup>2</sup>. Al doilea cadran, sau curba de demagnetizare este foarte importantă pentru materialele utilizate la fabricarea magneților permanenți.

Multe materiale feroelectrice sunt cu structură perovskitică (v. Fig. 9.7).

Fig. 9.7: BaTiO<sub>3</sub>

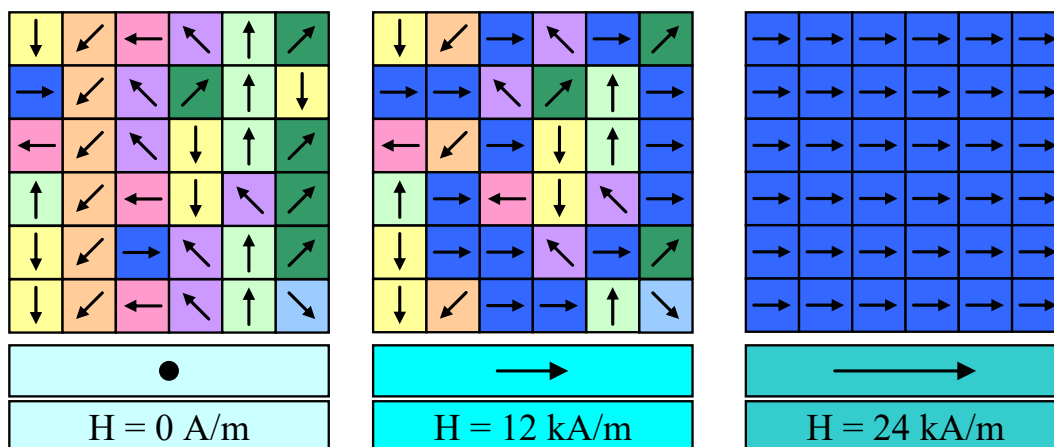


## 9.4 Feromagneți și ferite

Materialele feromagnetice posedă o relație ireversibilă între câmpul aplicat  $H$  și magnetizarea indusă  $B$  și aceasta cauzează histerezis.

Când nu este magnetizat, câmpul magnetic produs este aleatoriu. Când este parțial magnetizat, există o aliniere, dar nu totală. Doar atunci când este saturat magnetic, toate câmpurile sunt aliniate (v. Fig. 9.8).

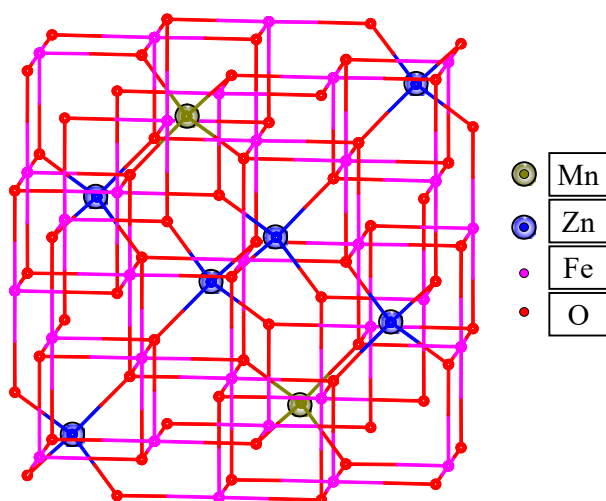
Fig. 9.8: Memorii magnetice



Feritele sunt materiale magnetice ușoare cu o structură de spinel:  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  unde  $M$  poate fi Mg, Ni, Co, Cd, Zn sau Mn (v. Fig. 9.9). Feritele sunt utilizate pentru fire de antenă, materiale magnetostriktive, miezuri de memorie, componente de descărcare din tuburile catodice și transformatoare.

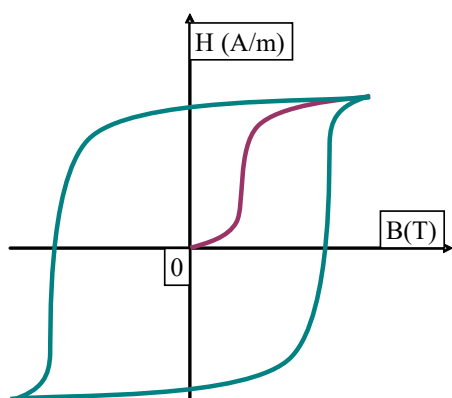
<sup>2</sup>Temperatura Curie este temperatura la care un material își pierde proprietățile magnetice

Fig. 9.9: Memorii de calculator:  $\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{(optim.)}} \text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$



Trebuie să aibă atât proprietăți fizice și electrice bune și aceste proprietăți trebuie să fie uniforme atât în întreaga masă cât și de la o componentă la alta. Ferite speciale cu formă pătrată de histerezis (v. Fig. 9.10) sunt utilizate ca elemente de memorie în calculatoarele de mare viteză.

Fig. 9.10: Memorii de calculator: bucla de histerezis



## 9.5 Magneți permanenți

$\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$  este de mult cunoscută ca având proprietăți magnetice (v. Fig. 9.11). Acest mineral este și astăzi la baza multor magneți ceramici permanenți.

## 9.6 Radioceramici, piezoelectrice, piroelectrice & feroelectrice

Au fost fabricate mai multe tipuri de ceramică capabile să livreze fluxuri de unde radio de înaltă frecvență cu distorsiuni minime. Materialele utilizate sunt alumina, corindonita și oxid de siliciu sinterizat (v. Fig. 9.13).

Este esențial ca porozitatea, dacă este cazul, să fie distribuită uniform și, prin urmare, au suprafață cu toleranță foarte scăzută. (v. Fig. 9.14).

$\text{NaNbO}_3$  este un antiferoelectric în timp ce  $\text{KNbO}_3$  este un feroelectric. Compoziția tipică a unui actuator include pe lângă cei doi  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  și  $\text{BiFeO}_3$ .

Fig. 9.11: Magneți

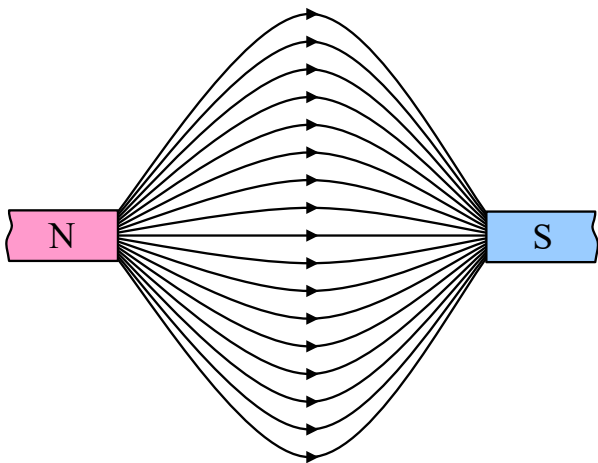


Fig. 9.12: Magneți puternici

| magneți permanenți puternici de N |                        |                    |       |                |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------|-------|----------------|
| vitare                            | Intrinsec H            | B <sub>H</sub> max | t max | Co             |
| A/m)                              | H <sub>cJ</sub> (kA/m) | kJ/m <sup>3</sup>  | °C    | M <sub>a</sub> |
| 868                               | 955                    | 263-287            | 80    | Ba             |
| 899                               | 955                    | 287-310            | 80    | Co             |
| 923                               | 955                    | 302-326            | 80    | Fe             |
| 923                               | 955                    | 318-342            | 80    | Mi             |
| 876                               | 955                    | 332-366            | 80    | Ce             |
| 835                               | 876                    | 366-396            | 80    | Sn             |
| 835                               | 876                    | 374-406            | 80    | Sn             |
| 836                               | 876                    | 390-422            | 80    | Nc             |
| 868                               | 1114                   | 263-287            | 100   |                |
| 899                               | 1114                   | 287-310            | 100   |                |

Fig. 9.13: Compoziție tipică pentru o radioceramică

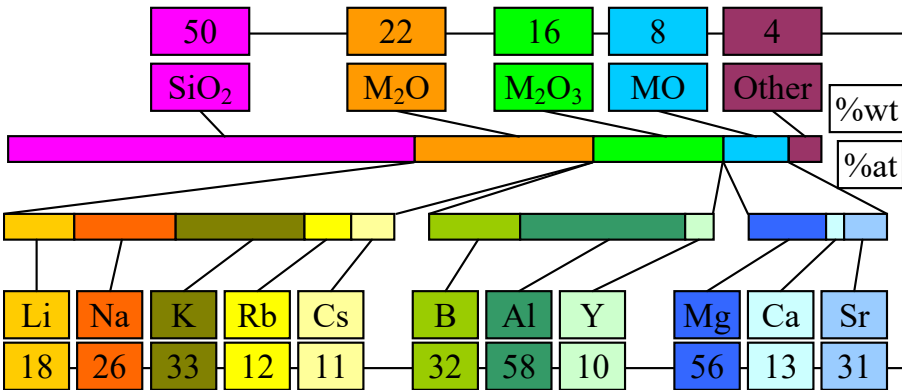
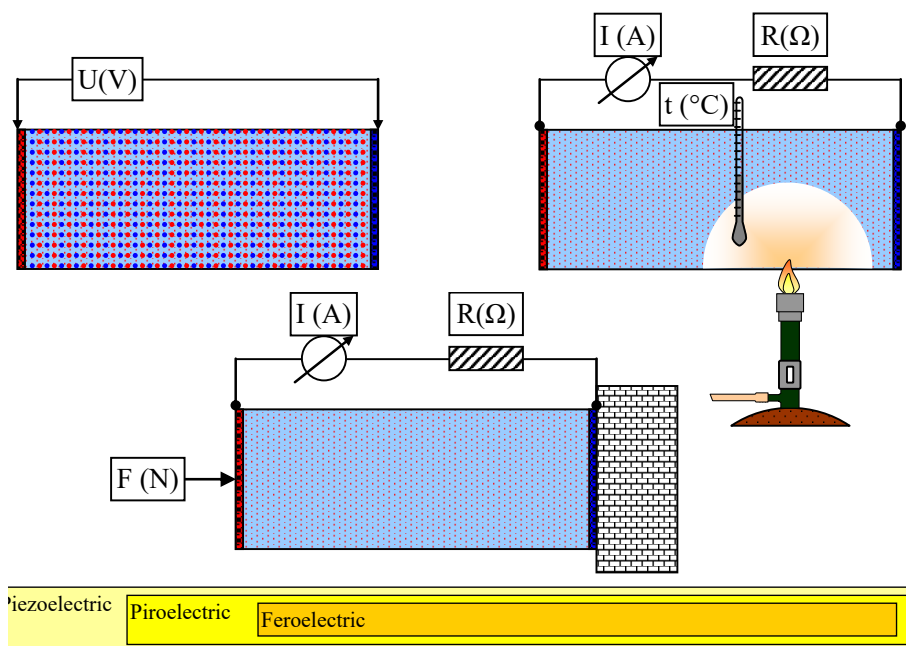
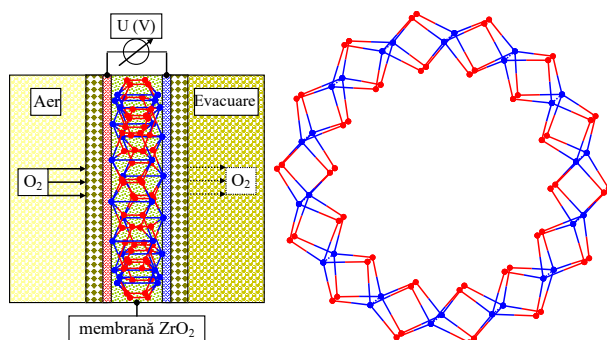


Fig. 9.14: Actuatori



## 9.7 Ceramici conductoare

Unul dintre secretele cel mai bine păzite de Corning Glass Co a fost materialul de cositorire pentru electrozii de oxid folosiți în tuburile cinescop (1952, 1963, 1966). Astăzi, ceramicile conductoare au aplicații dintre cele mai variate (v. Fig. 9.15, Fig. 9.16, Fig. 9.18).

Fig. 9.15:  $ZrO_2$  pentru monitorizarea gazelor de evacuare de automobile

Rezistoarele cu coeficienți de temperatură mari pozitivi găsesc numeroase aplicații în termostate și comutatoare termice. Titanatul de bariu dopat cu un metal rar este utilizat în fabricarea de granule fine, care sunt apoi sinterizate în ceramică. Pentru aceasta, lantanul este folosit în cantități de 0.001-0.005 procente molare. Titanatul de bariu poate fi precipitat, apoi amestecat cu metale rare și se încălzește într-o atmosferă controlată la  $1400^{\circ}C$ .

Elementele de încălzire electrică metaloide constau din carbură de siliciu și oxizi de molibden. În formă de tijă sau tub spirală, elementele  $CSi$  sunt utilizate pe scară largă pentru încălzirea electrică la temperaturi ridicate. Ele pot fi folosite la temperaturi de  $1600^{\circ}C$  pentru perioade scurte și la  $1500^{\circ}C$ , sub care lucrează continuu. Elementele de încălzire  $MoSi_2O_6$  pot fi utilizate la temperaturi de  $100-200^{\circ}C$  peste limita elementelor  $SiC$  și sunt utilizate pentru părți expuse la temperaturi ridicate, în cuptoare. Elementele de încălzire ca oxizii de zirconiu și toriu devin conductoare atunci când sunt încălzite la roșu. Cuptoarele construite cu aceste elemente sunt

Fig. 9.16: Termistori

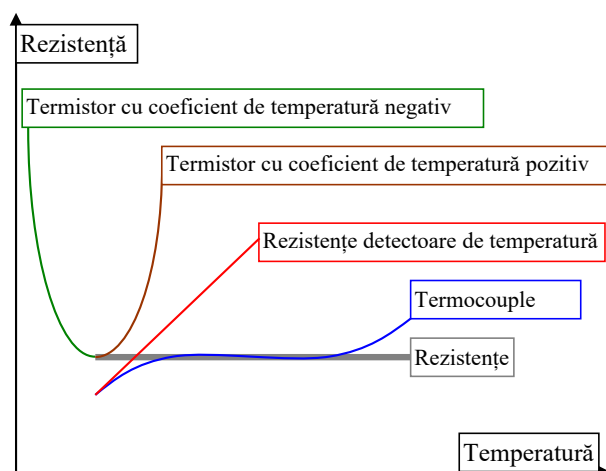
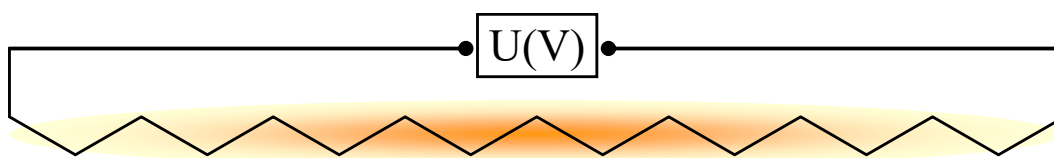


Fig. 9.17: Încălzitor



capabile de temperaturi de 2000°C în aer.

## 9.8 Ceramici refractare

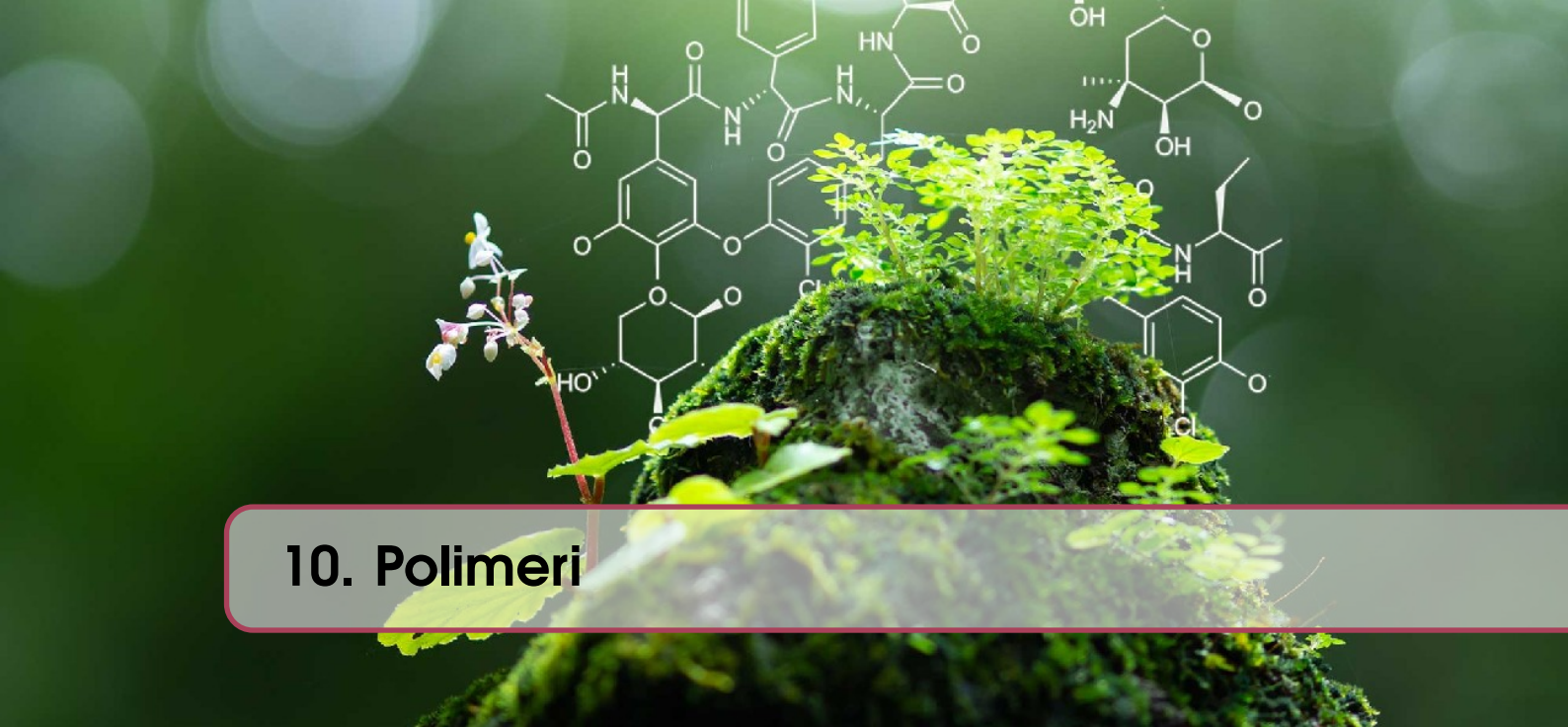
Un material refractar își păstrează tăria la temperaturi ridicate. Ceramicile de înaltă temperatură sunt alegeri bune pentru mai multe aplicații extreme: materiale de protecție termică pe vehicule hipersonice aerospațiale sau vehicule re-utilizabile cu re-intrare atmosferică, componente specifice pentru propulsie, elemente de cuptoare, creuzete refractare, etc. Această familie de compuși ceramici se face din boruri, carburi, nitruri cum sunt  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{HfN}$  care sunt caracterizate prin puncte de topire ridicate.

Fig. 9.18: Încălzitor

| Compus           | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Topire (°C) |
|------------------|--------------------------------|-------------|
| HfC              | 12.8                           | 3900        |
| TaC              | 14.5                           | 3800        |
| ZrC              | 6.6                            | 3400        |
| HfN              | 13.9                           | 3385        |
| HfB <sub>2</sub> | 11.2                           | 3380        |
| ZrB <sub>2</sub> | 6.1                            | 3245        |
| TiB <sub>2</sub> | 4.5                            | 3225        |
| TiC              | 4.9                            | 3100        |
| TaB <sub>2</sub> | 12.5                           | 3040        |
| ZrN              | 7.3                            | 2950        |
| TiN              | 5.4                            | 2950        |
| TaN              | 14.3                           | 2700        |
| SiC              | 3.2                            | 2545*       |
| * disociază      |                                |             |







## 10. Polimeri

Prin definiție un polimer este o moleculă de dimensiuni mari (sau o macromoleculă) constituită din unități repetitive denumite monomeri. Definiția formală este așadar

$$\text{Polimer} = (\text{Monomer})_n \quad (10.1)$$

În legătură cu unitatea repetitivă, dacă se repetă:

- O unitate structurală  $\rightarrow$  homopolimeri
- Două unități structurale  $\rightarrow$  copolimeri
- Trei unități structurale  $\rightarrow$  terpolimeri

După numărul de repetiții,  $n$ , plimerii sunt:

- Scurți:  $n \leq 50$  (terminologie la secvențe de aminoacizi: peptide pentru  $n \leq 50$ ; proteine pentru  $n > 50$ );
- Uzuali:  $10^3 \leq n \leq 10^4$ ;
- Lungi:  $10^5 < n$

Polimerii există de cele mai multe ori sub formă de amestecuri:

- Atât polymerizarea naturală cât și cea sintetică duc la amestecuri de polimeri de mărimi diferite
- Polimerii diferiți ca lungime dar formați din aceeași monomeri se numesc omologi, iar "masa moleculară" a acestora este o valoare medie pentru amestecul de polimeri

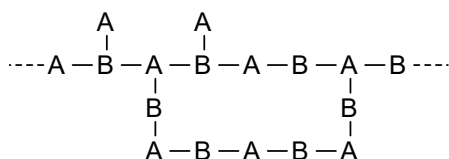
Făcând referire la aranjamentele de două unități repetitive (copolimeri):

- Prin *alternarea* unităților de monomer: A-B-A-B-A-B-etc; formula generală:  $[AB]_m$ ;
- Grupuri *periodice* de unități de monomeri: AAABBAABBetc; formula generală:  $[A_mB_n]_p$ ;
- Aranjament *la întâmplare* sau determinat doar statistic de unități monomere; fără formulă generală, doar proporții și reguli de aranjament (AABAAABABBBBAetc);
- Grupuri *bloc* de unități monomerice: AAAAAABBBBBBetc; formula generală:  $A_mB_n$ etc;
- Altoiți: (polimeri altoiți): urmând una din regulile de mai sus dar cu structură arborescentă cu/fără cicluri (Fig. 10.1);

Polimerii numai în cazuri rare posedă o alternanță regulată a doi monomeri și și mai rar o lungime deterministă. Prin urmare, polimerii în stare solidă sunt, în general, substanțe amorfe. Anumite proprietăți au o regulă clară de variație cu creșterea numărului de unități  $n$ :

- rezistența la impact și vâscozitatea cresc;
- stabilitatea chimică scade;
- alte proprietăți sunt puternic dependente de tipul de monomeri; de exemplu punctul de fierbere la alcani, silani și siliconi crește cu lungimea lanțului;

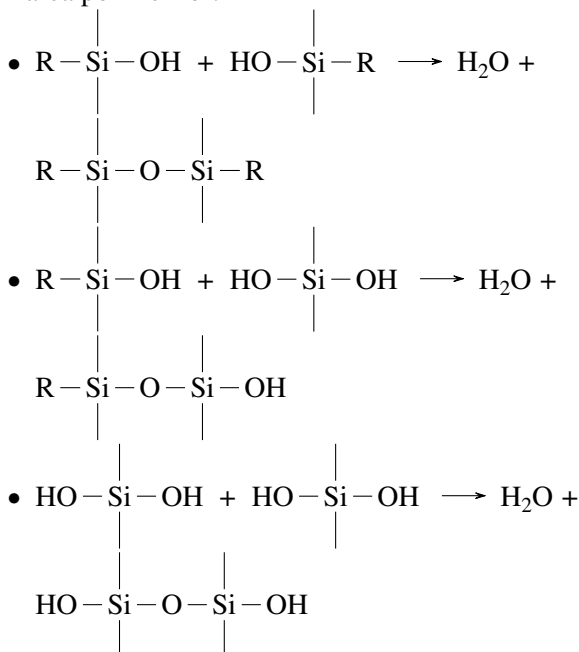
Fig. 10.1: Copolimeri altoiți



Exemple de polimeri:

- Alcani:  $C_nH_{2n+2}$ ; derivați de alcani:  $C_nR_{2n+2}$ ,  $R = H, Cl, CH_3, C_6H_5, \dots$ ;
- Siloxani:  $(SiO)_nR_{2n+2}$ ,  $R = H, Cl, CH_3, C_6H_5, \dots$ ;
- Silani:  $Si_nR_{2n+2}$ ,  $R = H, Cl, CH_3, C_6H_5, \dots$ ;

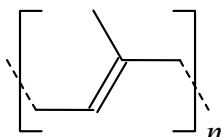
Formarea polimerilor:



Polimeri naturali:

- Latexul este polimerul natural al izoprenului (Fig. 10.2). În mod obișnuit, o cantitate mică (până la 5%) de alte substanțe (proteine, acizi grași, rășini, săruri) se găsesc în cauciucul natural. A fost descoperit în 1736. Cauciucul - vulcanizarea latexului - tratarea termică cu sulf a latexului - a fost descoperită în 1839;

Fig. 10.2: Latex



- Guncotton (fitil) este obținut prin nitrarea (+  $HNO_3$ ) celulozei (adiția de grupări  $NO_2$  la aceasta) a fost descoperită în 1832 (Fig. 10.3). Este precursorul celuloidului (care este 'plasticizarea acestuia cu camfor);
- Galalith (materialul pentru nasturii de la cămăși) este obținut prin condensarea caseinei (80% din proteina laptelui de vacă) cu formaldehidă a fost descoperită în 1897 (Fig. 10.4);
- Bachelita este obținută prin polimerizarea fenolului cu formaldehidă (Fig. 10.5); a fost descoperită în 1907;
- Polilactida este obținută prin polimerizarea amidonului de porumb, rădăcinilor de tapioca

Fig. 10.3: Nitroceluloză

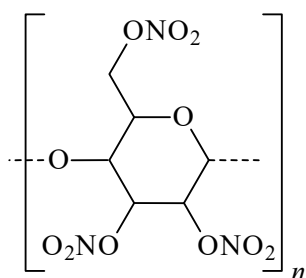
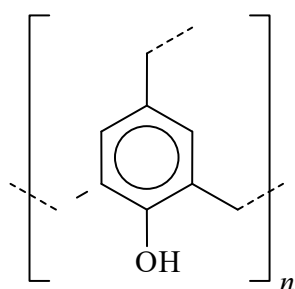


Fig. 10.4: Aldehyde proteice

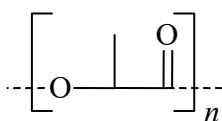


Fig. 10.5: Bachelită



sau a trestiei de zahăr (Fig. 10.6); a fost descoperită în 1932;

Fig. 10.6: Polilactidă



- Celuloza este cel mai comun biopolimer (Fig. 10.7). Aproximativ 33% din substanța uscată din plante este celuloză. Bumbacul conține 90% celuloză în timp ce lemnul aproximativ 50%.

- Peptidele sunt înșiruri scurte de aminoacizi. Peptide (20AA):  
Ala-Arg-Asn-Asp-Cys-Glu-Gln-Gly-His-Ile-Leu-Lys-Met-Phe-Pro-Ser-Thr-Trp-Tyr-Val. Înșirurile lungi sunt proteine;
- ADN-ul este înșiruire de baze piridinice (A=Ala; C=Cys; G=Gly; T=Thr)

Polimerii sintetici includ poli(acrilonitril), polipropilenă, poli-1-butenă, polistiren, clorură de polivinil, acid poliacrilic, acetat de polivinil, alcool polivinilic, polioximetilen, politetrafluoretilenă, polidimetilsiloxan, polietilenă, poli(metacrilat de metil), polibutadienă, nailon 6 (Fig. 10.11):

- Poli(acrilonitrilul) are aplicații la membrane de ultrafiltrare, fibre goale pentru osmoza inversă, fibre pentru textile, fibre ignifuge oxidate;

Fig. 10.7: Celuloză

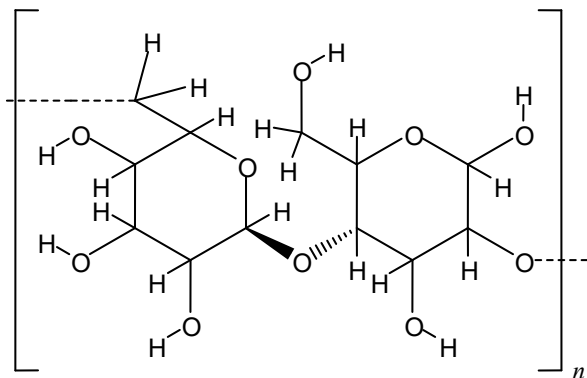


Fig. 10.8: Lemn

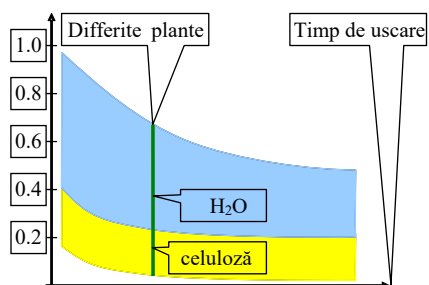


Fig. 10.9: Aminoacizi

| AA  | Formula              | AA  | Formula              | AA   | Formula           |
|-----|----------------------|-----|----------------------|------|-------------------|
| His | $C_6H_9N_3O_2$       | Cys | $C_3H_7NO_2S$        | Asn  | $C_4H_8N_2O_3$    |
| Ile | $C_6H_{13}NO_2$      | Gln | $C_5H_{10}N_2O_3$    | Asp  | $C_4H_7NO_4$      |
| Leu | $C_6H_{13}NO_2$      | Pyl | $C_{12}H_{21}N_3O_3$ | Glu  | $C_5H_9NO_4$      |
| Lys | $C_6H_{14}N_2O_2$    | Orn | $C_5H_{12}N_2O_2$    | Gly  | $C_2H_5NO_2$      |
| Met | $C_5H_{11}NO_2S$     | Pro | $C_5H_9NO_2$         | Aib  | $C_4H_9NO_2$      |
| Phe | $C_9H_{11}NO_2$      | Sec | $C_3H_7NO_2Se$       | Cit  | $C_6H_{13}N_3O_3$ |
| Thr | $C_4H_9NO_3$         | Ser | $C_3H_7NO_3$         | Dha  | $C_3H_5NO_2$      |
| Trp | $C_{11}H_{12}N_2O_2$ | Tau | $C_2H_7NO_3S$        | Gaba | $C_4H_9NO_2$      |
| Val | $C_5H_{11}NO_2$      | Tyr | $C_9H_{11}NO_3$      | Hcy  | $C_4H_9NO_2S$     |
| Arg | $C_6H_{14}N_4O_2$    | Ala | $C_3H_7NO_2$         | Hyp  | $C_5H_9NO_3$      |

Fig. 10.10: Secvență de ADN

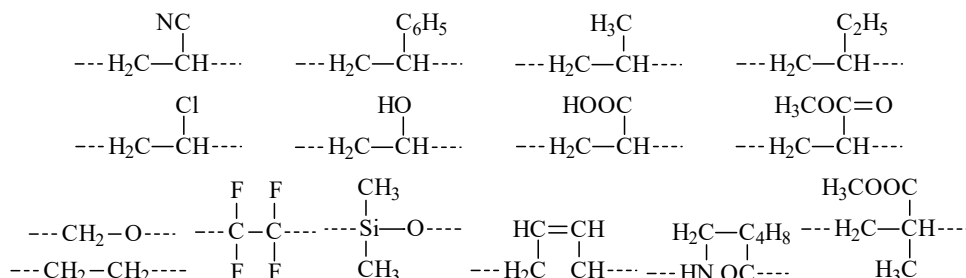
|     |           |     |
|-----|-----------|-----|
| ... | CTTTTCATT |     |
|     | CTGACTGCA |     |
|     | ACGGGCAAT | ... |

- Polistirenul are aplicații la tacâmurile de unică folosință, carcase; curge dacă este încălzit peste  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , comportament exploatat pentru modele din plastic, turnare și extrudare;
- Polipropilena are aplicații la ambalare și etichetare, recipiente reutilizabile, echipamente de

laborator, textile, bancnote;

- Poli-1-butena are aplicații la aonducte sub presiune, ambalaje flexibile, încălzitoare de apă, adezivi topibili la cald;

Fig. 10.11: Polimeri sintetici



- Clorura de polivinil are aplicații la conducte pentru sisteme rezidențiale de canalizare și alimentare cu apă;
- Acidul poliacrilic are aplicații la scutece de unică folosință și pentru a îngroșa, dispersa, suspenda și emulsiona produse farmaceutice și cosmetice;
- Poliacetatul de vinil este o componentă de tip de adeziv utilizat pe scară largă (clei de lemn, lipici alb, lipici de dulgher, lipici de școală);
- Polioximetilenă, cu aplicații la piese de precizie care necesită rigiditate ridicată, frecare scăzută și stabilitate dimensională excelentă;
- Polietilenă, cu aplicații la ambalaje (punga de plastic, folii de plastic, membrane, recipiente inclusiv sticle) Politetrafluoretilenă (sau teflon) care apa și substanțele care conțin apă nu-l udă și are coeficient de frecare foarte scăzut față de orice solid;
- Polidimetilsiloxan (siliconi) care este inert, netoxic și neinflamabil; cu aplicații la lentile de contact, dispozitive medicale, elastomeri; prezent în șampoane (face părul strălucitor și alunecos), uleiuri lubrifiante și plăci rezistente la căldură
- Polibutadiena cu aplicații la cauciuc sintetic pentru anvelope de automobile;
- Nailon 6 cu aplicații la peri pentru periute de dinți, suturi chirurgicale, coarde pentru instrumente muzicale acustice și clasice (chitare, sitare, viori, viole și violoncel), fire, frânghii, filamente, plase, șnururi pentru anvelope și articole de îmbrăcăminte tricotate și ciorapi;
- Poli(metacrilat de metil) care este o alternativă ușoară și rezistentă la spargere pentru sticlă;





## 11. Chimie organică și biochimie

Compușii organici formează baza întregii vieți pământești și constituie majoritatea substanțelor chimice cunoscute.

Scheletul compușilor organici este contuituit din atomi de C. Împreună cu aceștia apar în mod frecvent H și O. Denumirea de elemente organogene cuprinde și pe N. Macroelemente sunt N, P și K. Microelemente (oligoelemente) sunt Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo și Si.

Există o puternică legătură între structura compușilor organici și funcționalitatea acestora. O serie de grupări (numite funcționale) sunt responsabile în cea mai mare măsură pentru proprietățile lor chimice și activitatea lor biologică.

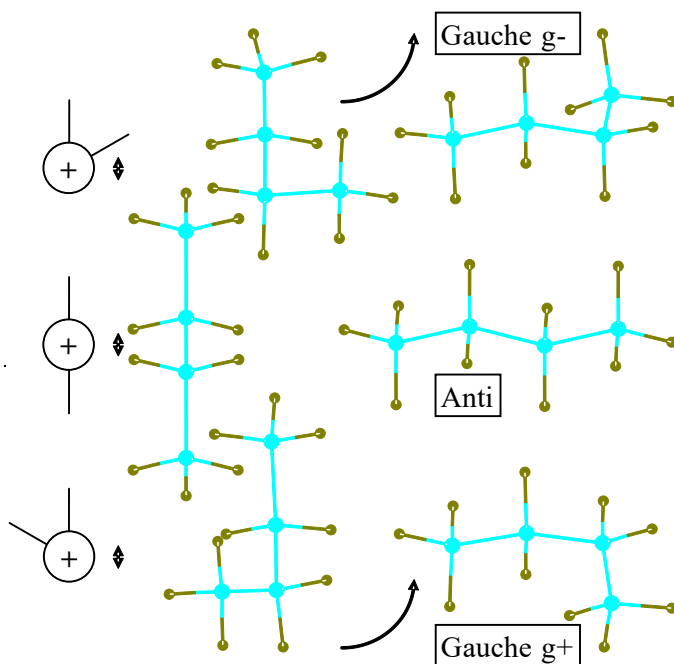
- Alcanii au o structură alcătuită din atomi de carbon și hidrogen stabilindu-se legături simple între aceștia. Pot fi definiți de expresia  $R-H$ , unde  $R$  desemnează structura unui alcan din care s-a înlăturat un atom de hidrogen și poartă denumirea de alchil

Table 11.1: Exemple de alcani ( $C_nH_{2n+2}$ )

| n | Formulă                        | Alcan           | Alchil           | Formulă                                            |
|---|--------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------------------------|
| 1 | CH <sub>4</sub>                | Metan           | Metil            | -CH <sub>3</sub>                                   |
| 2 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | Etan            | Etil             | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     |
| 3 | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | Propan          | <i>n</i> -Propil | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |
|   |                                |                 | <i>i</i> -Propil | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H                |
| 4 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | <i>n</i> -Butan | ...              | ...                                                |
|   |                                | <i>i</i> -Butan | ...              | ...                                                |

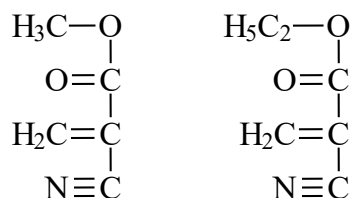
Numărul de izomeri crește foarte repede cu numărul de atomi de carbon. Pe lângă izomerii de structură se adaugă și izomerii de geometrie. Un exemplu reprezentativ sunt conformerii geometrice ai *n*-Butanului (v. Fig. 11.1)

- Alcanii substituiți sunt definiți de expresia  $R-G$ , unde  $G$  este grupul funcțional (sau gruparea funcțională). Exemplele includ metal-alchilii: CH<sub>3</sub>HgA - A-metil-mercur; CH<sub>3</sub>HgCl - clor-metil-mercur; CH<sub>3</sub>HgCH<sub>3</sub> - dimetil mercur. [CH<sub>3</sub>Hg]<sup>+</sup> este un bioacumulant toxic iar CH<sub>3</sub>HgCH<sub>3</sub> este una dintre cele mai puternice neurotoxine cunoscute
- Haloalcanii sunt definiți de expresia  $R-X$ , unde  $X$  este un halogen (unul dintre elementele F, Cl, Br, I, At). Exemplele includ derivații CH<sub>4</sub> obținuți prin substituția de atomi de hidrogen cu atomi de clor: CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>:

Fig. 11.1: Izomerii *n*-Butanului

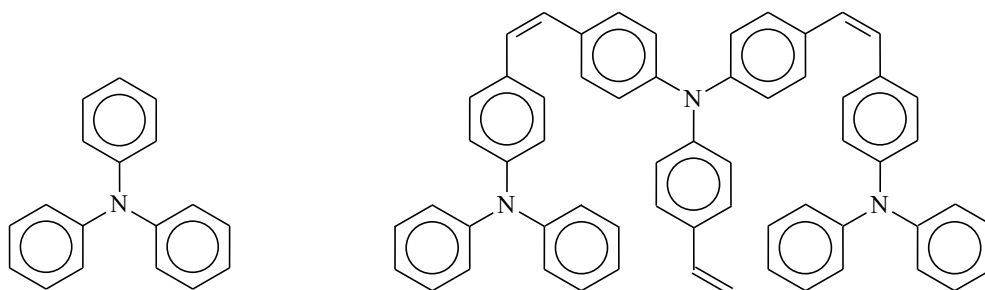
- $\text{CH}_3\text{Cl}$  (clorură de metil) este toxic și extrem de inflamabil, fiind de asemenea un intermediar în sinteza polimerilor siliconici.
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (clorură de metilen) este folosit ca solvent pe scară largă; nu este miscibil cu apa și este miscibil cu mulți solvenți organici. Servește de asemenea ca decolorant și degresant.
- $\text{CHCl}_3$  (cloroform) este un solvent relativ nereactiv, miscibil cu cea mai mare parte a lichidelor organice și ușor volatil.
- $\text{CCl}_4$  (tetraclorura de carbon) este utilizată ca și solvent de curățire uscată, și ca refrigerent, fiind însă și una dintre cele mai potente hepatotoxine (toxică pentru ficat, cauzează necroză fulminantă).
- Nitrilii sunt definiți de expresia  $R-\text{CN}$ . Exemplele includ acetonitrilul ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , utilizat în purificarea butadienei în rafinării) și izobutylonitrilul ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ) utilizat ca solvent organic la producerea insecticidelor și ca aditiv la benzină; de asemenea metil-cianoacrilatul și etil-cianoacrilatul (v. Fig. 11.2)

Fig. 11.2: Cianoacilații de metil și de etil

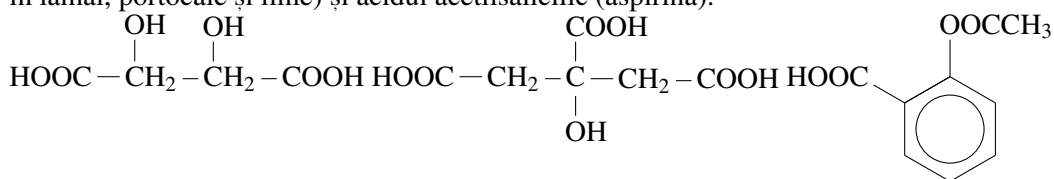


- Aminele sunt definite de expresia  $R-\text{NH}_2$  având ca grupare funcțională atomul de azot. Exemplele includ amoniacul mono-, di- și tri- substituit cu grupări metil ( $-\text{CH}_3$ ): metilamină ( $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ ), dimetilamină ( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ), și trimetilamină ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ). Metilaminele sunt gaze cu miros similar cu cel de pește; sunt utilizate ca blocuri structurale în sinteza multor compuși. Derivații trifenilaminei ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ) au aplicații în conductibilitatea electrică și electroluminescență, fiind folosiți în fotodiode organice (v. Fig. 11.3).

Fig. 11.3: Derivați de trifenilamină

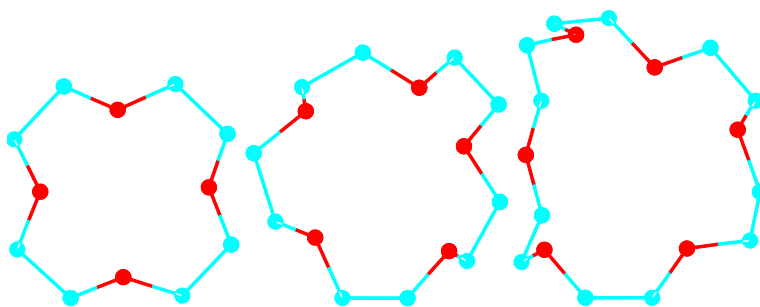


- Alcoolii sunt definiți de expresia  $R-OH$ . Exemplele includ alcoolul metilic ( $CH_3OH$ ) și alcoolul etilic ( $CH_3CH_2OH$ ):
  - Metanolul este produs natural în metabolismul anaerob al multor varietăți de bacterii. Este un solvent comun în laborator. În industrie servește la obținerea formaldehidei, și de aici se ajunge la diverse produse cum ar fi materiale plastice, placaj, vopsele, explozibili, și materiale textile. Adicional la utilizarea sa directă ca combustibil (fiind o alternativă la benzină), servește ca component în transesterificarea trigliceridelor când rezultă o formă de biodizel.
  - Cea mai răspândită utilizare a etanolului este ca combustibil de motor (fiind o alternativă la benzină) și aditiv la acesta. Etanolul este principalul constituent psihoactiv al băuturilor alcoolice, cu efecte depresive asupra sistemului nervos central. Utilizarea pe termen lung a acestuia poate face la leziuni hepatice grave. Este utilizat la șervețelele medicale și gelurile dezinfectante antibacteriene. Etanolul omoră cea mai mare parte a bacteriilor și fungilor, și mulți viruși, denaturându-le proteinele și dizolvându-le lipidele, dar este inefficient împotriva sporilor bacterieni
- Tiolii sunt definiți de expresia  $R-SH$ . Exemplele includ metantoliul ( $CH_3SH$ ), sulfura de dimetil ( $H_3CSCH_3$ ) și trisulfura de dimetil ( $H_3CSSSCH_3$ ).
  - Metantoliul este prezent în sângele și creierul oamenilor și animalelor precum și în țesutul plantelor. Metantoliul este eliminat prin fecale și are un miros extrem de puternic și respingător. Este toxic, având ca punct de atac sistemul respirator, plămânii și sistemul nervos central
  - sulfura de dimetil are un miros caracteristic verzei. Este prezent în concentrații mici ca aditiv alimentar pentru a conferi o aromă savuroasă. Sfecla roșie, sparanghel, varza, porumbul și fructele de mare produc sulfură de dimetil când sunt gătit
  - trisulfura de dimetil este prezentă în compușii volatili din ceapă, praz, broccoli când acestea sunt gătit, și este aroma neplăcută de bere învechită și sake japonez învechit.
- Acizii carboxilici sunt definiți de expresia  $R-COOH$ . Exemplele includ acidul formic ( $HCOOH$ , prezent în veninul albinelor și înțepăturile furnicilor), acidul acetic ( $CH_3COOH$ , oțetul), acidul oxalic ( $(COOH)_2$ , utilizat ca mordant în procesul de vopsire și în înălbitori, în special pentru celuloză), acidul tartaric (prezent în grape și în banane), acidul citric (prezent în lămâi, portocale și lime) și acidul acetilsalicilic (aspirina).



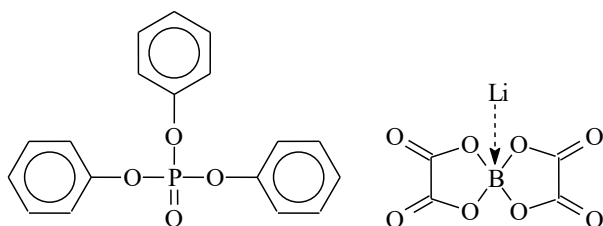
- Eteri, definiți de expresia  $R-O-R'$  ce pot fi obținuți dintr-o reacție de eliminare de apă ( $H_2O$ ) dintre 2 alcooli ( $R-OH$  și  $HO-R'$ ). Exemplele de eteri includ:
  - Dietil eterul ( $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ) care este un solvent și un anestezic;
  - polieterii, care sunt compuși cu mai mult de o grupare eter (Fig. 11.4)

Fig. 11.4: Eterii coroană



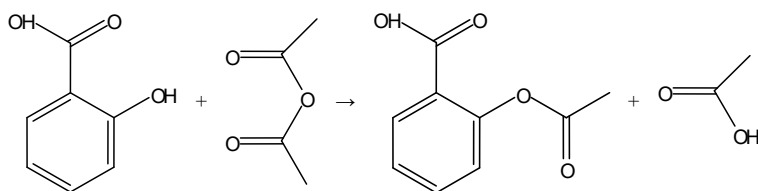
- Esteri, definiți de expresia  $R-COO-R'$  ce pot fi obținuți dintr-o reacție de eliminare de apă ( $H_2O$ ) dintre un acid și un alcool ( $R-COOH$  și  $HO-R'$ ). Un exemplu este acetatul de etil ( $Et-O-Ac$ , unde  $Et$  este  $CH_2-CH_3$  iar  $Ac$  este  $CH_3-C=O$ ), care are un miros dulceag (ca ca picăturile de pere) și este utilizat în lipiciuri, decafeinizarea ceaiurilor și cafelei fiind produs pentru a servi ca solvent, este cel mai frecvent ester în vinuri. Înruțiți cu esterii organici sunt esterii anorganici cu aplicații ce includ trifenil fosfatul (folosit ca plastifiant și ignifug) și borura de dioxalat (utilizată în baterii Litiu-ion).

Fig. 11.5: Eterii coroană



- Anhidride, definite de expresia  $R-COO-CO-R'$  ce pot fi obținute dintr-o reacție de eliminare de apă ( $H_2O$ ) dintre 2 acizi ( $R-COOH$  și  $HOOC-R'$ ). Anhidrida acetică ( $Ac_2O$ ) este reactiv utilizat pe scară largă în sinteza organică (v. Fig. 11.6). Dimerul anhidridei

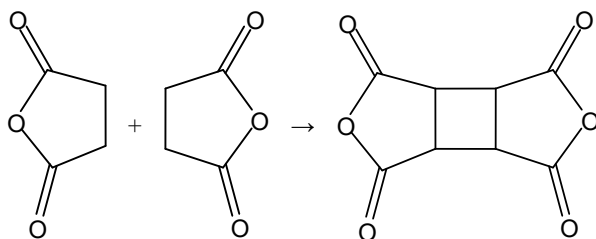
Fig. 11.6: Sinteza aspirinei (din acid salicilic și anhidridă acetică)



maleice (v. Fig. 11.7) este utilizat în producția poliimidelor și ca film de aliniere pentru ecrane cu cristale lichide. Legăturile anhidridă din polianhidridele aromatice sunt regulatori de apă - șirul polimeric se rupe în diferite poziții la viteze diferite de reacție. Grupările carboxilice rezultate sunt ușor metabolizate, făcând polianhidridele biocompatibile. Aplicațiile acestora includ eliberarea medicamentelor încapsulate printr-o cinetică bine definită (cum ar fi lent pe parcursul a 24 h).

- Amidele, definite de expresia  $R-CO-NR'R''$  pot fi obținute dintr-o reacție de eliminare de apă ( $H_2O$ ) dintre un acid și o amină ( $R-COOH$  și  $R'-HN-R''$ ). Amidele sunt utilizate în natură și tehnologie ca materiale structurale (asigurând un schelet de rezistență). Exemple:
  - DMF (dimetilformamida,  $(CH_3)_2NCHO$ ) este un solvent cu o viteză de evaporare scăzută. Are numeroase aplicații, care includ producția de fibre acrilice și materiale

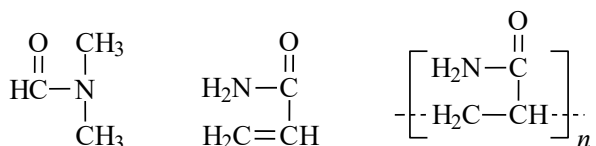
Fig. 11.7: Dimerizarea anhidridei maleice



plastice, solvent la cuplarea peptidelor în medicamente, dezvoltarea și producția de pesticide, producția adezivilor, piei sintetice, fibre, filme și acoperiri de suprafețe.

- Acrilamida ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ ) este utilizată în sinteza poliacrilamidei. Una dintre proprietățile poliacrilamidei este de a flocula solidele într-un lichid, găsindu-și aplicații în tratarea apelor, fabricarea hârtiei, pesticidelor, cosmeticelor, zahărului și tratarea solului.

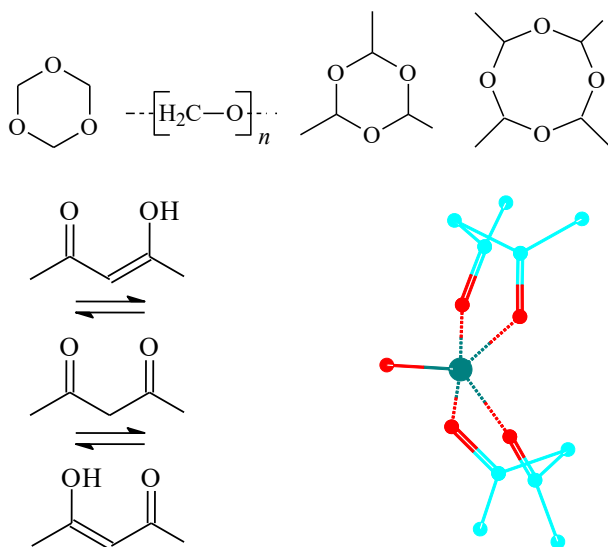
Fig. 11.8: DMF, acrilamidă și poliacrilamidă



Aldehidele definite de expresia  $\boxed{R-\text{CHO}}$  și cetonele definite de expresia  $\boxed{R-\text{CO}-R'}$  au gruparea funcțională  $\text{O}=\text{C}$ .

- Formaldehida  $\text{H}_2\text{CO}$  se remarcă prin simplitate și este precursor pentru o serie de polimeri incluzând 1,3,5-trioxanul și polioximetilena (termoplastic utilizat în pisese de precizie ce necesită rigiditate ridicată, fricțiune redusă și stabilitate dimensională).
- Acetaldehida  $\text{CH}_3\text{CHO}$  este larg răspândită în natură (cafea, pâine, fructe coapte) fiind produsă de plante ca parte a metabolismului lor natural și fiind produsă pe scară largă în industrie.
- Paraldehida este un anticonvulsant, hypnotic și sedativ. având utilizări și ca și conservant (v. Fig. 11.9).
- Metaldehida este utilizată ca pesticide împotriva limacșilor, melcilor și altor gastropode (v. Fig. 11.9).
- Acetona (sau propanona)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  este produsă și eliminată de către corpul uman în cadrul proceselor metabolice normale; este prezentă în sânge și urină; servește ca solvent pentru polistiren, policarbonat, și unele polipropilene.
- Acetilacetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ) suferă interconversii rapide și este utilă pentru sinteza unor complecși metalici (v. Fig. 11.9).
- Alchenele definite de expresia  $\boxed{R^1R^2\text{C}=\text{CR}^3R^4}$  au gruparea funcțională  $\text{C}=\text{C}$ . Față de legătură dublă substituții  $R^1 - R^4$  se pot poziționa deasupra și dedesubtul planului determinat de atomii de carbon și de legătură ceea ce face ca să apară izomeria cis-trans (conformații de o parte și de alta sau de aceeași parte a planului).
  - 2-Butena este un petrochimic, produs prin cracarea catalitică a țițeiului sau dimerizarea etilenei (v. Fig. 11.10).
  - Propena este produsă în mod natural de vegetație, în special de anumite specii de arbori. Este un produs al arderii, de la incendiile forestiere și fumul de țigară până la

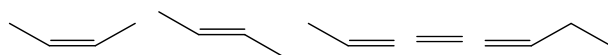
Fig. 11.9: Paraldehydă, metaldehydă, acetilacetonă și fixarea complexelor metalici (complex de V)



evacuarea autovehiculelor și aeronavelor. Cu un timp de înjumătățire relativ scurt, nu este bioacumulabil, deci cu toxicitate acută scăzută prin inhalare (v. Fig. 11.10).

- Etilena este un gaz inflamabil incolor, cu un miros slab dulce și mosc și este un important hormon vegetal natural, folosit în agricultură pentru a forța coacerea fructelor cu o nișă de utilizare ca anestezic (v. Fig. 11.10).
- 1-Butena este foarte inflamabilă și formează ușor amestecuri explozive cu aerul (v. Fig. 11.10).

Fig. 11.10: 2-Butenă (cis și trans), propenă, etilenă și 1-butenă



- Arenele (sau compușii aromatici) sunt definite de expresia  $\text{Ar-H}$  sau  $\text{Ph-H}$  cu gruparea funcțională aril (sau fenil)  $-\text{C}_6\text{H}_5$ . Exemple:
  - Benzenul ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) este componentă naturală a țigărilor; este un lichid foarte inflamabil, cu miros dulce, cu potență cancerigenă; aproximativ 80% este folosit pentru producerea de etilbenzen, cumen și ciclohexan.
  - Toluenu ( $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$ ) este un solvent comun; poate fi folosit ca amplificator octanic în combustibilii pe benzină utilizați în motoarele cu ardere internă și pentru îndepărtarea cocainei din frunzele de coca în producerea siropului de cola.
  - Xilenul (dimetil benzen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) are trei izomeri structurali (orto-, meta- și para-, v. Fig. 11.11)
  - Hidrocarburile aromatice policiclice au ca și reprezentanți fenantrenul (fenantrenul se găsește în fumul de țigară) și antracenu ( $\text{antracenu}$  este o componentă a gudronului de cărbune). Fenantrenul este mai stabil decât antracenu.

### 11.0.1 Biochimie

Biochimia este studiul substanțelor chimice și al chimiei organismelor vii. Compușii chimici joacă un rol esențial în procesele biologice (v. Fig. 11.12). Hrănirea (v. Fig. 11.13) folosește radiația solară pentru a asigura energia necesară desfășurării proceselor chimice ce implică oxigenul și/sau dioxidul de carbon din aer precum și nutrienții din mediu pentru supraviețuire, creștere, copiere,

Fig. 11.11: Xilen, fenantren și antracen

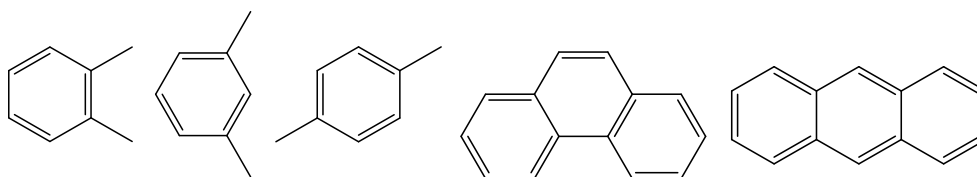
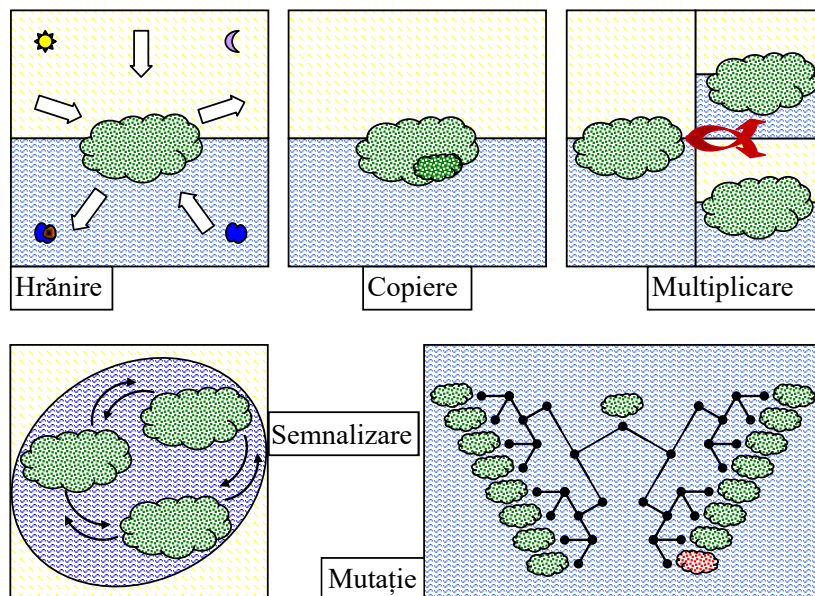
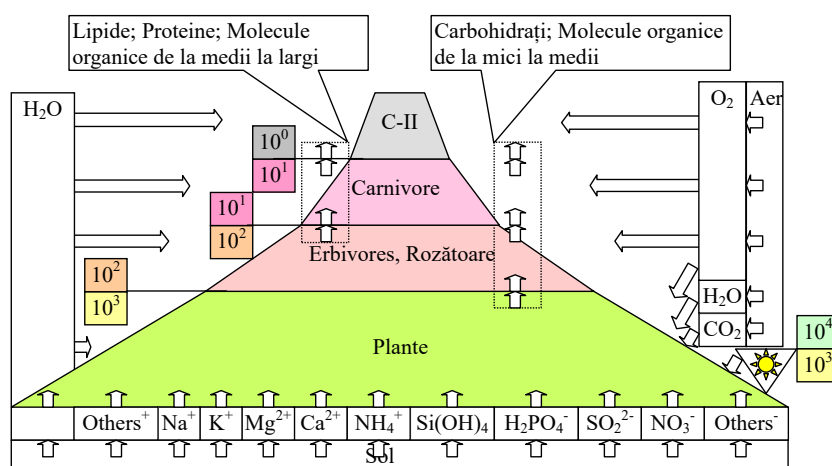


Fig. 11.12: Procese biologice



multiplicare, semnalizare și mutație. Copierea folosește codul genetic pentru a realiza o copie a

Fig. 11.13: Piramida trofică



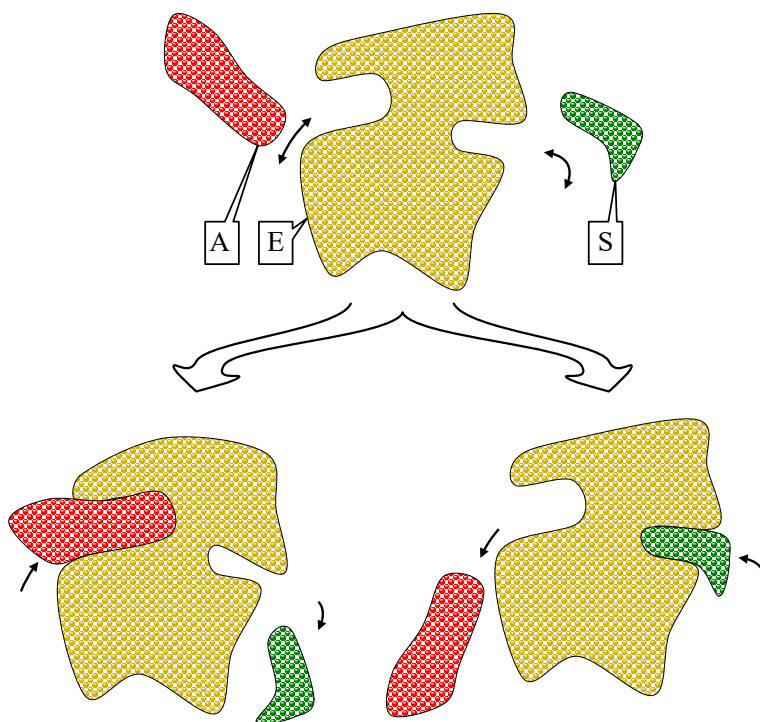
celulei, multiplicarea separă celula copiată de celula de bază iar semnalizarea folosește substanțe chimice pentru a comunica între celule. Mutația este o copie greșită a celulei de bază. De obicei apare cu o probabilitate foarte mică (< 1%). Celula mutantă are de obicei o probabilitate foarte mică de a supraviețui și de a se adapta mediului (< 1%). Foarte rar însă o face, ceea ce poate duce la crearea unei noi specii, mai potente, mai adaptate mediului.

Organismele care au dezvoltat organe specializate au dezvoltat și un proces complex de hrănire



în care sunt implicate enzime (v. Fig. 11.14).

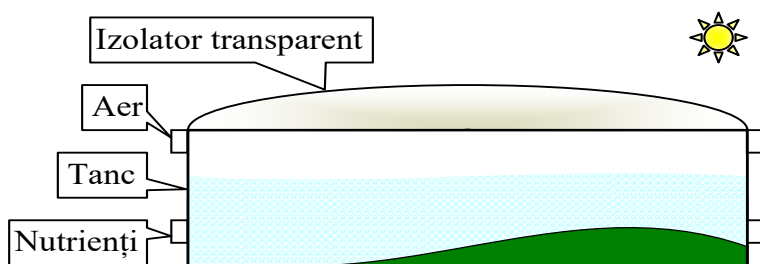
Fig. 11.14: Acțiunea enzimatică la hrănire



O astfel de enzimă are două cavități, una pentru a acomoda substratul S subiect al procesului de digestive și una pentru a acomoda un efector alosteric A. Ocuparea celor 2 poziții este mutual exclusivă. Astfel, senzația de foame se traduce prin creșterea concentrației efectorilor alosterici care sunt eliberați din cavitățile enzimelor. În acest moment, enzima este pregătită pentru a fixa substratul în cavitate și astfel a scădea semnificativ (de obicei cu un ordin de mărime) energia necesară pentru a-l rupe și a-l transforma în nutrienți. Procesul de hrănire continuă până când apare procesul de sațietate care este de obicei asociat cu atingerea unei concentrații critice a nutrienților ce rezultă din procesarea substraturilor. În acel moment efectorii alosterici încep să se fixeze pe enzimă, nemaipermițând substraturilor să se fixeze.

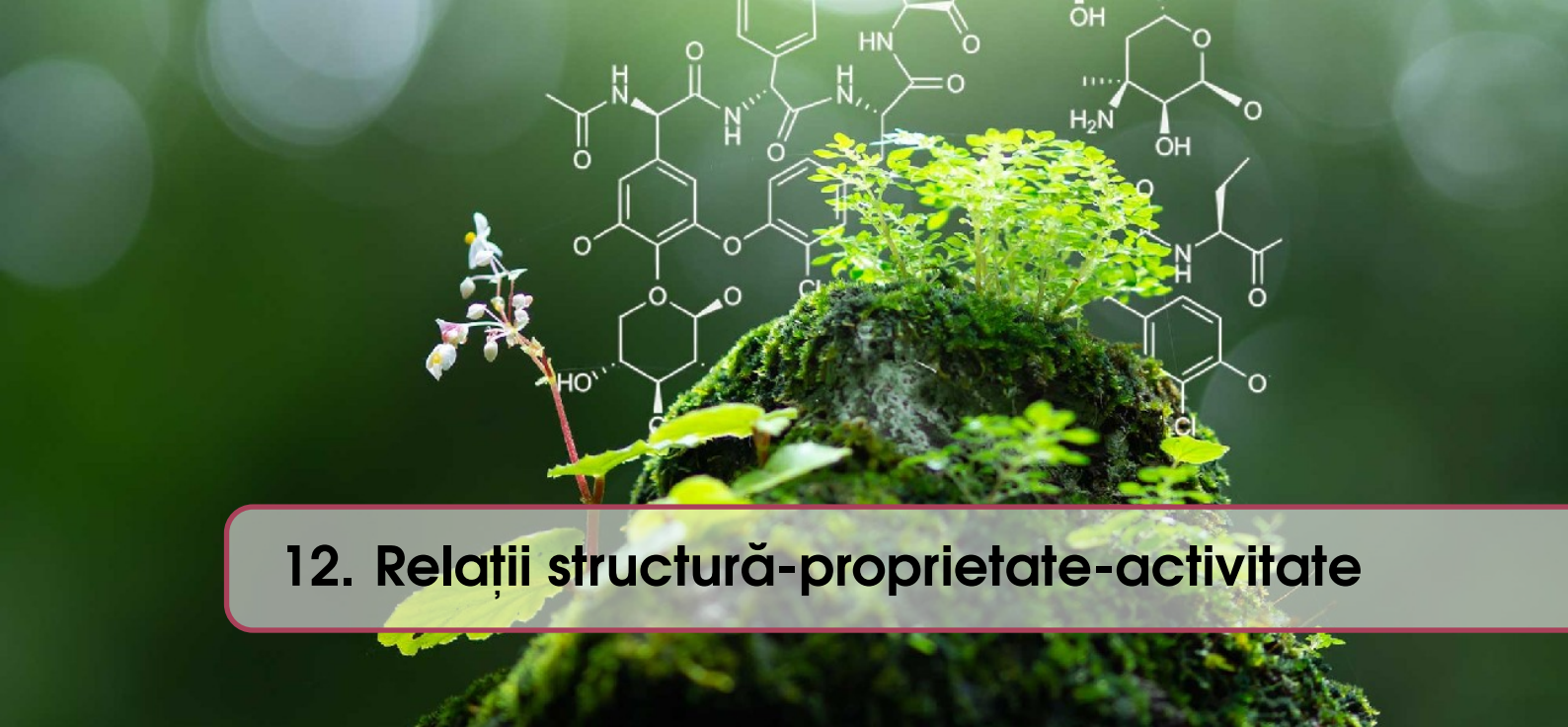
Biotehnologia albastră (de la culoarea apei) presupune producerea pe cale artificială de hrană sub formă de carbohidrați ( $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ) folosind pentru aceasta de obicei organisme dintre cele mai simple cum sunt algele (v. Fig. 11.15).

Fig. 11.15: Fermă hidroponică



Un astfel de sistem ar avea avantajul că folosește dioxidul de carbon din aer și apa din vas pentru obținerea în mediu controlat a necesarului de hrană.





## 12. Relații structură-proprietate-activitate

Vezi [102].





## Bibliography

- [1] Croswell, K. *The alchemy of the heavens: searching for meaning in the Milky Way*; Doubleday: New York, 1996.
- [2] Volta, A.G.A.A. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1800**, 90, 408–431. DOI: [10.1098/rstl.1800.0018](https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0018).
- [3] Daniell, J. On Voltaic Combinations. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1836**, 126, 107–124. DOI: [10.1098/rstl.1836.0012](https://doi.org/10.1098/rstl.1836.0012).
- [4] Weppner, W. Electrochemical temperature sensor. DE3614686C1, EP0243975A2, EP0243975A3, JPS62261934A, 1986. Available at: <http://patents.google.com/patent/EP0243975A2>.
- [5] Stoica, L.; Constantinescu, I. *Chimie generală și analize tehnice*; Editura de Stat Didactică și Pedagogică: București, 1991.
- [6] Jäntschi, L. *Prezentarea și prelucrarea datelor experimentale*; U.T.Press: Cluj-Napoca, 2013.
- [7] Macarovici, G. *Chimie anorganică – Metale*; Editura Didactică și Pedagogică: București, 1972.
- [8] Wisniak, J. Amedeo Avogadro the man, the hypothesis, and the number. *The Chemical Educator* **2000**, 5, 263–268. DOI: [10.1007/s00897000420a](https://doi.org/10.1007/s00897000420a).
- [9] Taylor, B.N.; Thompson, A. *The international system of units (SI)*. NIST Special Publication 330; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2001. version issued in July 2001.
- [10] Jäntschi, L.; Bolboacă, S.D. First order derivatives of thermodynamic functions under assumption of no chemical changes revisited. *Journal of Computational Science* **2014**, 5, 597–602. DOI: [10.1016/j.jocs.2013.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jocs.2013.12.006).
- [11] Fodor, M.P.; Bolboacă, S.D.; Jäntschi, L. Distribution of molecules by kinetic energy revisited. *Bulletin UASVM Horticulture* **2013**, 70, 10–18. DOI: [10.1016/j.jocs.2013.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jocs.2013.12.006).

- [12] Bormashenko, E. What Is Temperature? Modern Outlook on the Concept of Temperature. *Entropy* **2020**, *22*, 1366. DOI: [10.3390/e22121366](https://doi.org/10.3390/e22121366).
- [13] Jäntschi, L. *General Chemistry Course*; Didactic, AcademicDirect: Cluj-Napoca, 2013. version 10 of September 19, 2022.
- [14] Marcu, G. *Chimia modernă a elementelor metalice*; Editura Tehnică: București, 1993.
- [15] Fisher, R.A.; Corbet, A.S.; Williams, C.B. The Relation Between the Number of Species and the Number of Individuals in a Random Sample of an Animal Population. *Journal of Animal Ecology* **1943**, *12*, 42–58. DOI: [10.2307/1411](https://doi.org/10.2307/1411).
- [16] Jäntschi, L. Pearson, Spearman, Kendall and Gamma correlation coefficients.
- [17] Diudea, M.V.; Gutman, I.; Jäntschi, L. *Molecular Topology*; Nova Science: Hutington, NY, 2001.
- [18] Gol'danskii, V.I. The periodic systems of D. I. Mendeleev and problems of nuclear chemistry. *Journal of Chemical Education* **1970**, *47*, 406. DOI: [10.1021/ed047p406](https://doi.org/10.1021/ed047p406).
- [19] Strong, J.A. The periodic table and electron configurations. *Journal of Chemical Education* **1986**, *63*, 834. DOI: [10.1021/ed063p834](https://doi.org/10.1021/ed063p834).
- [20] DeKock, R.L.; Gray, H.B. *Chemical structure and bonding*; University Science Books: Herndon, 1980.
- [21] Hazlehurst, T.H.; Fornoff, F.J. Representation of periodic properties of the elements. *Journal of Chemical Education* **1943**, *20*, 77. DOI: [10.1021/ed020p77](https://doi.org/10.1021/ed020p77).
- [22] Pauling, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 3570–3582. DOI: [10.1021/ja01348a011](https://doi.org/10.1021/ja01348a011).
- [23] Allred, A.L. Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *17*, 215–221. DOI: [10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5).
- [24] Mulliken, R.S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *The Journal of Chemical Physics* **1934**, *2*, 782–793. DOI: [10.1063/1.1749394](https://doi.org/10.1063/1.1749394).
- [25] Allred, A.; Rochow, E. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *5*, 264–268. DOI: [10.1016/0022-1902\(58\)80003-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80003-2).
- [26] Sanderson, R.T. Electronegativity and bond energy. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 2259–2261. DOI: [10.1021/ja00346a026](https://doi.org/10.1021/ja00346a026).
- [27] Allen, L.C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 9003–9014. DOI: [10.1021/ja00207a003](https://doi.org/10.1021/ja00207a003).
- [28] Sun, X. Redefinition of electronegativity as the average valence electron energy: the third dimension of the periodic table. *The Chemical Educator* **2000**, *5*, 54–57. DOI: [10.1007/s00897990363a](https://doi.org/10.1007/s00897990363a).
- [29] Wang, G.; Zhou, M.; Goettel, J.T.; Schrobilgen, G.J.; Su, J.; Li, J.; Schlöder, T.; Riedel, S. Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX. *Nature* **2014**, *514*, 475–477. DOI: [10.1038/nature13795](https://doi.org/10.1038/nature13795).

- [30] Wang, G.; Zhou, M.; Goettel, J.T.; Schrobilgen, G.J.; Su, J.; Li, J.; Schlöder, T.; Riedel, S. Supplementary information of [29]. Online available at URL: <http://doi.org/10.1038/nature13795>.
- [31] D., N.C. *Chimie generală*; Editura Didactică și Pedagogică: București, 1980.
- [32] Wells, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5 ed.; Oxford Science Publications: Croydon, 1984.
- [33] Jäntschi, L. Modelling of acids and bases revisited. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **2022**, 67, 73–92. DOI: [10.24193/subbchem.2022.4.05](https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.4.05).
- [34] Elton, L.R.B. A semi-empirical formula for the nuclear radius. *Nuclear Physics* **1958**, 5, 173–178. DOI: [10.1016/0029-5582\(58\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0029-5582(58)90016-6).
- [35] Slater, J.C. Atomic Radii in Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, 41, 3199–3204. DOI: [10.1063/1.1725697](https://doi.org/10.1063/1.1725697).
- [36] Pauli, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Phys.* **1925**, 31, 765–783. DOI: [10.1007/BF02980631](https://doi.org/10.1007/BF02980631).
- [37] Hășmășanu, M.G.; Bolboacă, S.D.; Jäntschi, L. Bose-Einstein and Fermi-Dirac Distributions and Their Use in Biological Sciences. *BUASVMCN. Veterinary Medicine* **2014**, 71, 114–123.
- [38] Mackintosh, R.; Al-Khalili, J.; Jonson, B.; Peña, T. *Nucleus: a trip into the heart of matter*; Johns Hopkins University Press: Baltimore, MD, USA, 2001.
- [39] Jäntschi, L. The eigenproblem translated for alignment of molecules. *Symmetry* **2019**, 11, 1027. DOI: [10.3390/sym11081027](https://doi.org/10.3390/sym11081027).
- [40] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049–1070. DOI: [10.1103/PhysRev.28.1049](https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049).
- [41] Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* **1926**, 386, 109–139. DOI: [10.1002/andp.19263861802](https://doi.org/10.1002/andp.19263861802).
- [42] Jäntschi, L. *Characteristic and counting polynomials of nonane isomers*; AcademicDirect: Cluj-Napoca, Romania, 2007.
- [43] Babu, C.N.; Kanthimathi, G.; Thakur, S.; Sharma, A. *A Textbook Of Engineering Chemistry*; Academic Guru Publishing House: Bhopal, MP, India, 2022.
- [44] Lakshminarayanan, A. Arrows in Chemistry. *Reson. J. Sci. Educ.* **2010**, 15, 51–63. DOI: [10.1002/andp.19263861802](https://doi.org/10.1002/andp.19263861802).
- [45] Lane, R.K.; Adkins, M.W.; Hall, H.; Eisenbraun, E.J. Improved reflux condensers for organic chemistry laboratories. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 995. DOI: [10.1021/ed063p995](https://doi.org/10.1021/ed063p995).
- [46] Nicholson, H.; Barish, B.C.; Pine, J.; Tollestrup, A.V.; Yoh, J.K.; Delorme, C.; Lobkowicz, F.; Melissinos, A.C.; Nagashima, Y.; Carroll, A.S.; et al. Antiproton-Proton Annihilation into Charged Pion and Kaon Pairs from 0.7 to 2.4 GeV/c. *Phys. Rev. D* **1973**, 7, 2572–2590. DOI: [10.1103/PhysRevD.7.2572](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.7.2572).
- [47] Zumdahl, S.S.; Zumdahl, S.A. *Chemistry (8th ed.)*; Brooks/Cole, Cengage Learning: Belmont, CA, 2008.



- [48] Bernoulli, D. *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii*; Johannis Reinholdi Dulseckeri: Strassburg, 1738. DOI: [10.3931/e-rara-3911](https://doi.org/10.3931/e-rara-3911).
- [49] Jäntschi, L. *Lucrări de laborator de chimie generală: ghid practic*; AcademicDirect: Cluj-Napoca, 2023; p. 179.
- [50] Gauss, C.F. Theoria attractionis corporum sphaeroidicorum ellipticorum homogeneorum methodo nova tractata. *Societ. Reg. Scient. Tradita* **1813**, 2, 355–378. DOI: [10.1007/978-3-642-49319-5\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-49319-5_8).
- [51] Ostrogradsky, M. Première note sur la théorie de la chaleur. *Mem. Acad. Sci. St. Petersb.* **1831**, 6, 129–133.
- [52] Sloane, N.J.A. A000944: Number of polyhedra (or 3-connected simple planar graphs) with  $n$  nodes. The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences, 2006. <http://oeis.org/A000944>.
- [53] Sloane, N.J.A. A002840: Number of polyhedral graphs with  $n$  edges. The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences, 2020. <http://oeis.org/A002840>.
- [54] Sloane, N.J.A. A058787: Triangle  $T(n,k)$  = number of polyhedra (triconnected planar graphs) with  $n$  faces and  $k$  vertices, where  $(n/2 + 2) \leq k \leq (2n + 8)$ . The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences, 2000. <http://oeis.org/A058787>.
- [55] Jäntschi, L. *Experimente și teste de chimie generală*; Didactic, AcademicDirect: Cluj-Napoca, 2016. version 2 of December 21, 2016.
- [56] Jäntschi, L. *Chimie fizică - teorie, aplicații și probleme*; AcademicDirect: Cluj-Napoca, 2013. Available at: [http://ph.academicdirect.org/CF\\_TAP.pdf](http://ph.academicdirect.org/CF_TAP.pdf).
- [57] Fodor, M.P.; Bolboacă, S.D.; Jäntschi, L. Distribution of Molecules by Kinetic Energy Revisited. *Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca, Hortic.* **2013**, 70, 10–18.
- [58] Anliot, M. Volume estimation of airbags: a visual hull approach. BSc Thesis, University of Linköping, Linköping, SE, 2005. Available at <http://diva-portal.org/smash/get/diva2:20557/FULLTEXT01.pdf>.
- [59] Noble, A.; Abel, F.A. II. Researches on explosives.–Fired gunpowder. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1875**, 165, 49–155. DOI: [10.1098/rstl.1875.0002](https://doi.org/10.1098/rstl.1875.0002).
- [60] Waals, J.D.v.d. Over de continuïteit van den gas- en vloeistof- toestand. PhD Thesis, University of Leiden, Leiden, NL, 1873. English translation available at <http://books.google.com/books?id=5Iuxbxvg710C>.
- [61] Redlich, O.; Kwong, J.N.S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233–244. DOI: [10.1021/cr60137a013](https://doi.org/10.1021/cr60137a013).
- [62] Clausius, R.J.E. *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*; Vol. 1, Friedrich Vieweg und sohn: Braunschweig, 1864. Available at: <http://digitale-sammlungen.de/de/view/bsb10133537>.
- [63] Wohl, A. Untersuchungen über die Zustandsgleichung. *Z. Phys. Chem.* **1914**, 87, 1–39. DOI: [doi:10.1515/zpch-1914-8702](https://doi.org/10.1515/zpch-1914-8702).
- [64] Clausius, R.J.E. Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz. *Ann. Phys.* **1870**, 217, 124–130. DOI: [10.1002/andp.18702170911](https://doi.org/10.1002/andp.18702170911).

- [65] Jäntschi, L.; Bolboacă, S.D. *General chemistry laboratory activities*; AcademicDirect: Cluj-Napoca, 2015. Available at: [http://ph.academicdirect.org/GCLA\\_v2.pdf](http://ph.academicdirect.org/GCLA_v2.pdf).
- [66] Maxwell, J.C. IV. On the dynamical theory of gases. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1867**, 157, 49–88. DOI: [10.1098/rstl.1867.0004](https://doi.org/10.1098/rstl.1867.0004).
- [67] Maxwell, J.C. V. Illustrations of the dynamical theory of gases.—Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *Philos. Mag.* **1860**, 19, 19–32. DOI: [10.1080/14786446008642818](https://doi.org/10.1080/14786446008642818).
- [68] Maxwell, J.C. II. Illustrations of the dynamical theory of gases. *Philos. Mag.* **1860**, 20, 21–37. DOI: [10.1080/14786446008642902](https://doi.org/10.1080/14786446008642902).
- [69] Boltzmann, L.E. Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. *Wien. Ber.* **1868**, 58, 517–560. Available at: <http://gilles.montambaux.com/files/histoire-physique/Boltzmann-1868.pdf>, DOI: [10.1017/CBO9781139381420.006](https://doi.org/10.1017/CBO9781139381420.006).
- [70] Altamose, V.O. Helium diffusion through glass. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 1309–1316. DOI: [10.1063/1.1736226](https://doi.org/10.1063/1.1736226).
- [71] Herzfeld, K.F. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1919**, 25, 301–304. DOI: [10.1002/bbpc.19190251704](https://doi.org/10.1002/bbpc.19190251704).
- [72] Polányi, M. Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1920**, 26, 49–54. DOI: [10.1002/bbpc.19200260302](https://doi.org/10.1002/bbpc.19200260302).
- [73] Rumble, J., Ed. *CRC handbook of chemistry and physics*; Vol. 105, CRC press: Cleveland, OH, USA, 2024.
- [74] Segal, E. On the possibility of using graphs in order to derive rate equations for straight chain reactions (part I). *Ann. Univ. Buc. Chim.* **2002**, 11, 139–146.
- [75] Swain, C.G.; Ross, S.D. Application of the Principle of the Concentration Cell to Kinetic Studies. I. Hydrolysis of t-Butyl Chloride in 95% Water-5% Acetone Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 658–661. DOI: [10.1021/ja01208a039](https://doi.org/10.1021/ja01208a039).
- [76] McCormick, J.R.D.; Fox, S.M.; Smith, L.L.; Bitler, B.A.; Reichenthal, J.; Origoni, V.E.; Muller, W.H.; Winterbottom, R.; Doerschuk, A.P. Studies of the Reversible Epimerization Occurring in the Tetracycline Family. The Preparation, Properties and Proof of Structure of Some 4-epi-Tetracyclines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2849–2858. DOI: [10.1021/ja01568a050](https://doi.org/10.1021/ja01568a050).
- [77] Fisher, R.A. On an absolute criterion for fitting frequency curves. *Messenger of Mathematics* **1912**, 41, 155–160.
- [78] Lagrange, J.L. *Mécanique analytique*; Vol. 1, Courcier: Paris, 1811. Edition 2 (revised), Available at: <http://archive.org/details/mcaniqueanalyt01lagr>.
- [79] Boltzmann, L. Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. *Wiener Berichte* **1868**, 58, 517–560.
- [80] Gibbs, J.W. *Elementary principles in statistical mechanics*; Scribner's Sons: New York, 1902. Available at: <http://gutenberg.org/files/50992/50992-pdf.pdf>.

- [81] Arrhenius, S.A. Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 96–116. DOI: [10.1515/zpch-1889-0408](https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408).
- [82] Hess, G.H. Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1840**, *10*, 759–763.
- [83] Schönbein, C.F. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *Philos. Mag.* **1839**, *14*, 43–45. DOI: [10.1080/14786443908649658](https://doi.org/10.1080/14786443908649658).
- [84] Smithsonian, Institution. A19730934000: Fuel Cell, Apollo. [http://airandspace.si.edu/search?query\\_term=A19730934000](http://airandspace.si.edu/search?query_term=A19730934000), 1972. Accessed: 22 October 2024.
- [85] Itagaki, M.; Kobari, N.; Yotsuda, S.; Watanabe, K.; Kinoshita, S.; Ue, M. LiCoO<sub>2</sub> electrode/electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **2005**, *148*, 78–84. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.02.007](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.007).
- [86] Yamada, S.; Fujiwara, M.; Kanda, M. Synthesis and properties of LiNiO<sub>2</sub> as cathode material for secondary batteries. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 209–213. Proceedings of the Seventh International Meeting on Lithium Batteries, DOI: [10.1016/0378-7753\(94\)02068-E](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02068-E).
- [87] Priyono, S.; Hardiyani, S.; Syarif, N.; Subhan, A.; Suhandi, A. Electrochemical performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with varying thickness of cathode sheet. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1191*, 012022. DOI: [10.1088/1742-6596/1191/1/012022](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012022).
- [88] Orapeleng, K. Improvement of the soluble lead flow battery using a novel recovered electrolyte. PhD Thesis, University of Southampton, Southampton, UK, 2018. 2020's corrected version available at [http://eprints.soton.ac.uk/474296/1/Keletso\\_Orapeleng\\_2020\\_Thesis\\_withCorrections.pdf](http://eprints.soton.ac.uk/474296/1/Keletso_Orapeleng_2020_Thesis_withCorrections.pdf).
- [89] Fetcenko, M.; Ovshinsky, S.; Reichman, B.; Young, K.; Fierro, C.; Koch, J.; Zallen, A.; Mays, W.; Ouchi, T. Recent advances in NiMH battery technology. *J. Power Sources* **2007**, *165*, 544–551. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2006.10.036](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.036).
- [90] Shivkumar, R.; Paruthimal Kalaigan, G.; Vasudevan, T. Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 53–62. DOI: [10.1016/0378-7753\(94\)02170-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02170-8).
- [91] Jensen, W.B. The Universal Gas Constant R. *Journal of Chemical Education* **2003**, *80*, 731. DOI: [10.1021/ed080p731](https://doi.org/10.1021/ed080p731).
- [92] IUPAC. Status of the Faraday constant as an analytical standard. *Pure Appl. Chem.* **1976**, *45*, 125–130. DOI: [10.1351/pac197645020125](https://doi.org/10.1351/pac197645020125).
- [93] Feiner, A.S.; McEvoy, A.J. The Nernst Equation. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 493. DOI: [10.1021/ed071p493](https://doi.org/10.1021/ed071p493).
- [94] Downs, J.C. Electrolytic process and cell. US1501756A, 1924. Available at: <http://patents.google.com/patent/US1501756A>.
- [95] Castner, H.Y. Method for production of metal by molten-salt electrolysis and method for production of titanium metal. CA42048A, US528322A, 1893. Available at: <http://patents.google.com/patent/US528322A>.



- [96] Yamaguchi, M.; Ono, Y.; Kosemura, S.; Nishimura, E.; Ogasawara, T.; Yamaguchi, M.; Hori, M.; Uenishi, T. Method for production of metal by molten-salt electrolysis and method for production of titanium metal. US20080053838A1, 2008. Available at: <http://patents.google.com/patent/US20080053838A1>.
- [97] Haupin, W.; Kvande, H., Thermodynamics of Electrochemical Reduction of Alumina. In *Essential Readings in Light Metals: Volume 2 Aluminum Reduction Technology*; Bearne, G.; Dupuis, M.; Tarcy, G., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 160–165. DOI: [10.1007/978-3-319-48156-2\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48156-2_22).
- [98] Faraday, M. VI. Experimental researches in electricity.-Seventh Series. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1834**, 124, 77–122. DOI: [10.1098/rstl.1834.0008](https://doi.org/10.1098/rstl.1834.0008).
- [99] Artini, C. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, 37, 427–440. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041).
- [100] Fan, Z.; Sun, K.; Wang, J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 18809–18828. DOI: [10.1039/C5TA04235F](https://doi.org/10.1039/C5TA04235F).
- [101] Patterson, M.C.L.; Digiovanni, A.; Gilde, G.; Roy, D.W., Spinel Armor – Clearly the Way to Go. In *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*; John Wiley & Sons, Ltd, 2003; chapter 63, pp. 441–446. DOI: [10.1002/9780470294802.ch63](https://doi.org/10.1002/9780470294802.ch63).
- [102] Bolboacă, S.D.; Jäntschi, L., From molecular structure to molecular design through the molecular descriptors family methodology. In *QSPR-QSAR studies on desired properties for drug design*; Research Signpost, 2010; chapter 5, pp. 117–165.