

## CUPRINS

<b>CAPITOLUL 1. STRUCTURA ATOMULUI.....</b>	<b>5</b>
1.1. Structura nucleului.....	9
1.2. Structura învelișului electronic.....	26
1.2.1. Modele atomice clasice.....	27
1.2.2. Modele atomice ondulatorii.....	34
1.3. Structura învelișului electronic al atomului de hidrogen și al Atomilor hidrogenoizi.....	38
1.4. Structura învelișului electronic al atomilor ne-hidrogenoizi.....	44
1.5. Ocuparea orbitalilor cu electroni.....	45
 <b>CAPITOLUL 2. LEGĂTURI CHIMICE.....</b>	 <b>50</b>
2.1. Legături intramoleculare.....	51
2.1.1 Legătura ionică (electrovalentă).....	51
2.1.2. Legătura covalentă.....	59
2.1.3. Legătura coordinativă.....	102
2.1.4. Legătura metalică.....	105
2.2. Legături intermoleculare.....	118
2.2.1. Legătura de hidrogen.....	118
2.2.2. Legătura vand der Waals.....	125
 <b>CAPITOLUL 3. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE.....</b>	 <b>130</b>
3.1. Numărul de oxidare.....	131
3.1.1. Stabilirea coeficienților stoechiometrici în reacțiile chimice.....	133
3.2. Stratul dublu electric.....	134
3.3. Elemente galvanice (pile electrochimice).....	137
3.3.1. Electrozi de referință .....	137
3.3.2. Determinarea potențialelor redox ale electrozilor.....	140
3.3.3. Seria potențialelor standard – seria Beketov-Volta.....	146
3.3.4. Elemente galvanice folosite în practică.....	147
3.4. Electroliza.....	155

---

3.4.1. Tipuri de electrozi folosiți în practică.....	157
3.4.1.1. Electrozi bidimensionali.....	157
3.4.1.2. Electrozi tridimensionali.....	157
3.4.2. Legile electrolizei.....	163
3.4.3. Aplicațiile electrolizei.....	165
3.4.3.1. Obținerea electrochimică a unor substanțe.....	165
3.4.3.2. Rafinarea electrochimică a metalelor.....	169
3.4.3.3. Galvanotehnica.....	172
3.4.3.4. Lustruirea electrochimică.....	173
3.4.4. Tipuri de depozite obținute prin electroliză.....	176
3.4.4.1. Depozite compacte.....	176
3.4.4.2. Depozite pulverulente.....	177
<b>ANEXE.....</b>	<b>183</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>185</b>

## CAPITOLUL 1. STRUCTURA ATOMULUI

Începând cu **Democrit** (Figura 1.1.) [1], filozofii greci au dezvoltat o teorie filozofică care încerca să explice concepția lor despre univers. Conform acesteia, materia este compusă din particule foarte mici, indivizibile, denumite **atomi** (denumire care provine de la termenul *atomos* care în limba greacă înseamnă *indivizibil*). Atomul ar reprezenta, cea mai mică particulă componentă a materiei. În conformitatea cu teoria vechilor greci, toți atomii sunt formați din același materiale de bază, dar prin forma, dimensiunea și aranjamentul lor imprimă elementelor proprietăți diferite.

Chimistul britanic **J. Dalton** (Figura 1.2.) [2], a prezentat câteva caracteristici legate de adevărata natură a atomului. El a studiat cantitățile în care se combină diferite elemente, pentru a forma diferite substanțe (ex. combinația dintre hidrogen și oxigen pentru formarea apei). În cartea sa, *Noul sistem al filosofiei chimice* (1808), a inserat două postulate, conform cărora :

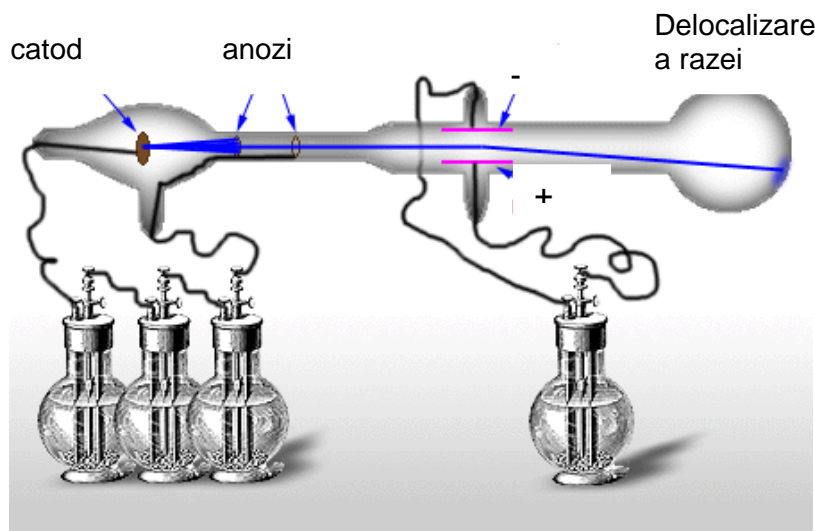
- ☞ atomii aceluiași element sunt identici, dar diferiți între elemente
- ☞ atomii diferitelor elemente se pot combina între ei, formând substanțe complexe.



**Figura 1.2. John Dalton**

## RAZELE CATODICE (ELECTRONII)

Savantul britanic **Sir William Crookes**, a studiat efectul produs de trecerea curentului electric printr-un într-un tub prevăzut cu doi electrozi (anod și catod) în care există o cantitate foarte mică de gaz (presiune sub 0,01 torr) (Figura 1.4.) [4] . Aplicarea curentului electric a condus la apariția unui flux de raze care a determinat apariția pe peretele opus catodului a unei fluorescențe albastre. Aceste raze au primit numele de **raze catodice**.



**Figura 1.4. Obținerea razelor catodice**

Cercetătorul britanic **Sir Joseph John Thompson** (Figura 1.5) [5, 6] a măsurat viteza razelor catodice și a arătat (1894) că acestea se mișcă cu viteza de  $1,9 \cdot 10^7$  cm/s, mult mai mică decât viteza razelor luminoase ( $3 \cdot 10^{10}$  cm/s), deci par să fie mai apropiate de conceptul de particulă decât cel de undă. De asemenea, Thompson a desfășurat o serie de experimente în care a aplicat un câmp electric perpendicular pe traiectoria razelor catodice și a observat că acestea sunt deviate spre polul pozitiv (anod). Repetând experimentele cu diferite gaze, a obținut aceeași direcție de deviație a razelor catodice. În anul 1897, J.J. Thompson a anunțat marea descoperire: razele catodice sunt formate din particule de aproximativ 1.000 ori mai mici decât cel mai ușor atom cunoscut (atomul de hidrogen) și că sunt încărcate cu sarcină electrică negativă. De aici concluzia că aceste particule fac parte din structura tuturor atomilor. El a denumit aceste particule **corpuscles**. Astăzi, aceste particule sunt cunoscute sub numele de **electroni**, iar J.J. Thompson este considerat descoperitorul lor. În anul 1906 J.J. Thompson a primit Premiul Nobel pentru descoperirea primei particule sub-atomice, electronul. Descoperirea electronului a demonstrat că Dalton s-a înșelat atunci când a afirmat că atomul este cea mai mică parte componentă a unui atom. Atomul poate fi divizat în particule mult mai mici.

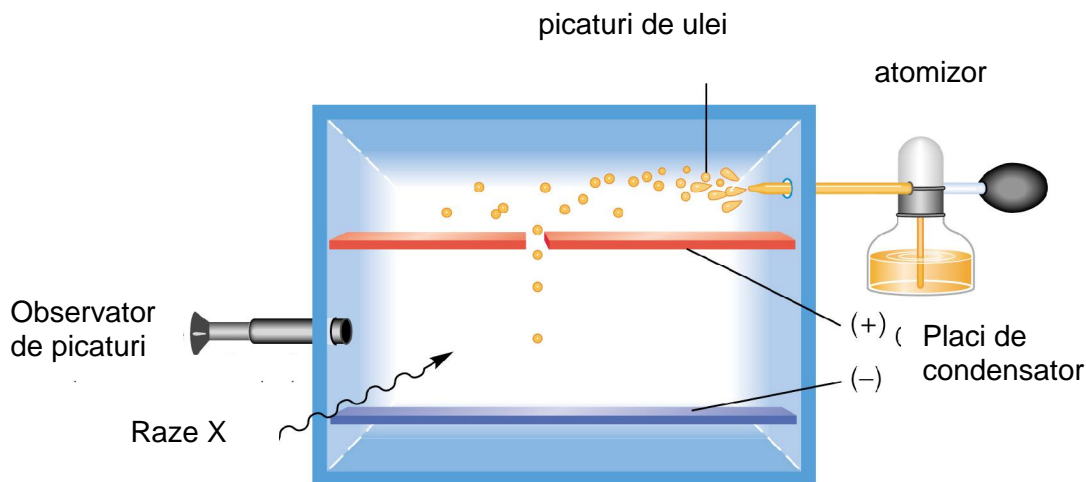
## DETERMINAREA SARCINII ELECTRICE A ELECTRONULUI

Valoarea sarcinii electrice a electronului a fost determinată în anul 1909 de către **Robert Millikan** (Figura 1.6.) [7, 8, 9], folosind instalația prezentată în Figura (1.7.). El a pulverizat picături de ulei într-o cameră și le-a expus razelor X, rezultând în urma ionizării

atât particule încărcate cu sarcină electrică pozitivă și particule încărcate cu sarcină electrică negativă. Pentru picăturile încărcate cu sarcină negativă, Millikan a aplicat un câmp electric, orientat astfel încât să determine ridicarea acestora, urmărindu-le prin intermediul unui telescop gradat. Prin corelarea a trei parametri:

- ☞ viteza de ridicate a picăturilor de ulei încărcate pozitiv
- ☞ intensitatea câmpului electric aplicat
- ☞ greutatea picăturilor

a calculat sarcina electrică a picăturilor încărcate negative și a demonstrat că aceasta are valoare constantă întregă (-1).



**Figura 1.7. Montajul experimental pentru determinarea valorii sarcinii electrice a electronului**

Millikan a calculat masa unui electron, arătând că este egală cu a 2000-a parte din masa atomului de hidrogen, considera ca fiind cel mai mic atom cunoscut. Experimente mai precise, au indicat pentru masa unui electron valoarea  $9,11 \cdot 10^{-28}$  g, echivalentă cu 1/1837 din masa atomului de hidrogen).

Experiența lui Millikan a demonstrat că electronul este cea mai mică particulă încărcată cu sarcină electrică negativă. În anul 1923 Millikan a fost distins cu Premiul Nobel pentru fizică, datorită contribuției aduse la stabilirea sarcinii electrice a electronului și a efectului fotoelectric.

## STRUCTURA NUCLEULUI

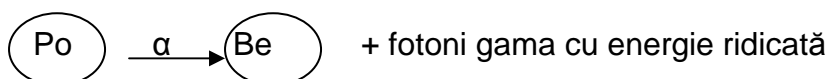
Observarea unor fenomene fizico-chimice ulterioare descoperirii electronului și stabilirii sarcinii lui electrice, a razelor pozitive, a arătat că atomii au o structură complexă, având pe lângă electroni și alte particule, locul în care acestea sunt localizate fiind denumit **nucleu**. Experimentele făcute de o serie de cercetători, au permis acumularea în timp a unor informații pe baza cărora s-a încercat descrierea structurii nucleului atomilor. Experimentele cele mai importante care stau la baza descifrării structurii atomului au fost cele privitoare la radioactivitatea elementelor.

## DESCOPERIREA PROTONULUI

Un pas înainte în stabilirea structurii nucleului a fost făcut în momentul descoperirii protonului de către **Ernest Rutherford**.

## DESCOPERIREA NEUTRONULUI

În anul 1928, fizicianul german **Walther Bothe** și studentul lui **Herbert Becker** și-au orientat cercetările spre descoperirea acestei neutronului. Ei au bombardat atomul de beriliu cu particule alfa emise de atomul de poloniu și au obținut o radiație neutră din punct de vedere electric, cu putere mare de penetrare, pe care au considerat-o ca fiind fotoni de tip gama.



## IZOTOPII

Analiza mineralelor radioactive care conțin plumb, a dus la concluzia că masa atomică a elementului Pb este diferită, în raport cu minereul din care provine :

- ☞ plumbul din minereul de uraniu are masa atomică 206
- ☞ plumbul din mineralele de actiniu are masa atomică 207
- ☞ plumbul din mineralele de toriu are masa atomică 208

ceea ce a permis avansarea ipotezei că elementul plumb, a cărei masă atomică este 207,21, este un amestec în proporții diferite de specii de plumb cu mase atomice diferite. Datele experimentale au arătat că în plumbul obișnuit există specii ale plumbului cu masele atomice 204, 206, 207 și 208 în proporțiile : 1,5%, 23,6%, 22,6% și 52,3%. Fiecare din aceste specii are constant numărul atomic Z.

**Speciile chimice care au același număr atomic Z, dar mase atomice diferite, poartă numele de izotopi.**

Ei se simbolizează astfel :



unde :

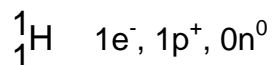
- Y – simbolul chimic al elementului
- A – numărul de masă al elementului
- Z – numărul atomic al elementului

Foarte multe elemente din sistemul periodic, radioactive și stabile, sunt alcătuite din amestecuri de izotopi. Izotopii elementelor radioactive se deosebesc între ei prin masa atomică și proprietățile lor radioactive, în timp ce izotopii elementelor stabile, se deosebesc prin masa atomică și anumite proprietăți fizice.

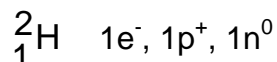
### 1. Izotopii atomului de hidrogen

Astăzi de cunosc trei izotopi stabili ai atomului de hidrogen (Figura 1.36) [38]:

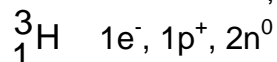
☞ *Hidrogenul ușor (protiu)*, cu răspândirea cea mai largă (99,84%); este hidrogenul care apare în combinațiile chimice obișnuite (apă, hidrocarburi, hidruri, etc.);



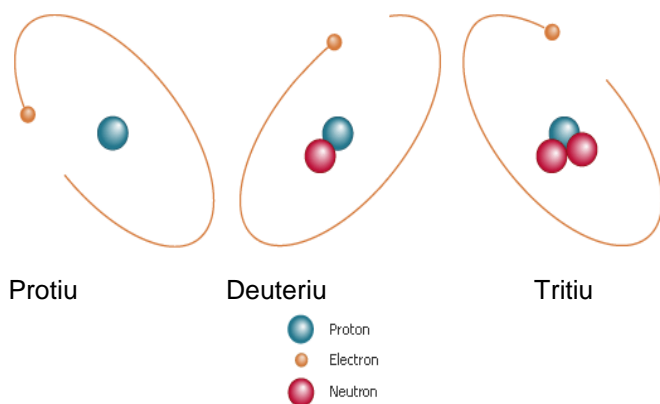
☞ *Hidrogenul greu (deuteriu)*, răspândit în proporție de 0,016%; apa care conține acest atom de hidrogen (D<sub>2</sub>O – apa grea, nu este favorabilă vieții); izotopul se folosește în procesele de fuziune nucleară sau în tehnica rezonanței magnetice nucleare;



☞ *Hidrogenul supragreu (tritiu)*, este radioactiv; el nu apare în natură, și are timpul de înjumătățire de 12,3 ani; datorită proprietății de radioactivitate pe care o posedă, izotopul se folosește în analizele de structură a diferitelor substanțe;



De curând, au fost puși în evidență și izotopii  ${}^4_1\text{H}$ ,  ${}^5_1\text{H}$ ,  ${}^6_1\text{H}$  și  ${}^7_1\text{H}$  dar sunt instabili, timpul lor de viață fiind foarte redus [39, 40].



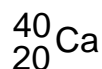
**Figura 1.36. Izotopii atomului de hidrogen**

## IZOBARI

Studiul compoziției unor elemente, a arătat că acestea conțin câte un izotop cu aceeași masă atomică, dar cu sarcina nucleului diferită. **Atomii care au masele atomice identice, dar aparțin unor elemente diferite, se numesc izobari (isos baros – aceeași masă).**

În această categorie, intră atomii :





## STRUCTURA ÎNVELIȘULUI ELECTRONIC

Datele teoretice și experimentale prezentate anterior au demonstrat că a atomul are o structură complexă. Modul în care atomii sunt alcătuiți, determină comportamentul lor electrochimic în reacțiile la care participă. Studii de specialitate [42-45] demonstrează că în reacțiile chimice obișnuite, nucleul și electronii amplasați în straturile interioare nu suferă modificări, în aceste procese fiind implicați doar electronii stratului exterior (stratul de valență). În consecință, modificările care se produc în structura învelișului electronic al atomului determină proprietățile noilor compuși care se formează din reacțiile chimice. Cunoașterea structurii învelișului electronic al unui atom joacă un rol deosebit în înțelegerea fenomenelor chimice.

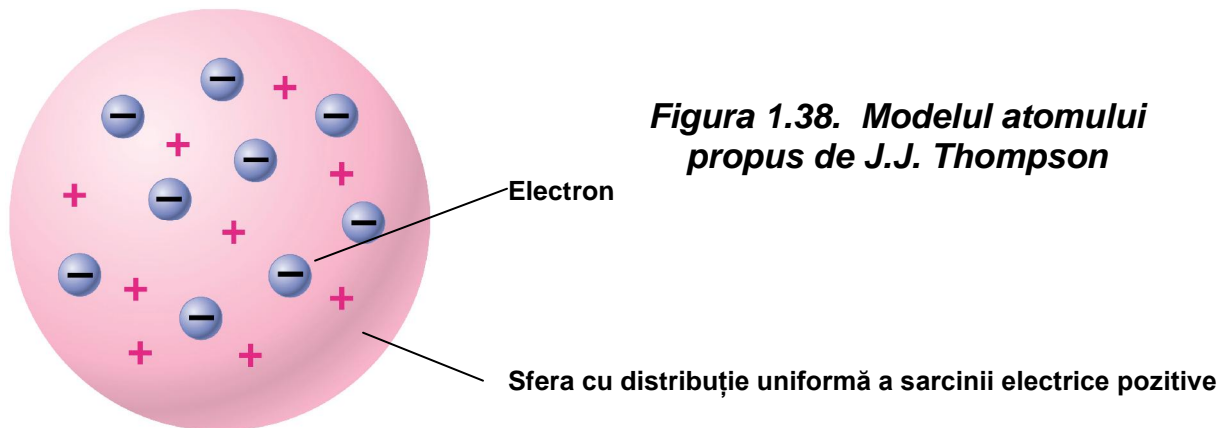
De-a lungul timpului au fost propuse mai multe modele care să explice structura învelișului electronic și implicit și a atomului.

## MODELE ATOMICE CLASICE

### 1. MODELUL LUI J.J. THOMPSON

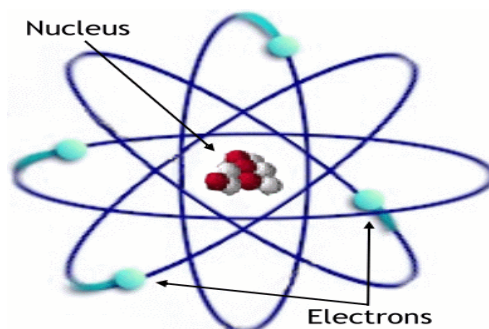
Descoperirea razelor catodice (electronii) și stabilirea faptului că aceștia sunt încărcăți cu sarcină electrică negativă, l-au determinat pe **J.J. Thompson** (Figura 1.5.) să propună, în anul 1904, primul model al atomului. Problema de care s-a lovit a fost legată de faptul că menținerea în același atom a electronilor implică neutralizarea lor, respective existența unei sarcini pozitive. În acest scop, a propus următoarea soluție: a considerat atomul ca fiind o structură sferică cu o sarcină electrică pozitivă distribuită uniform, prin care se mișcă electronii (Figura 1.38.) [46]. Acest model este denumit *Cozonacul cu stafide*, aluatul fiind asociat cu sfera încărcată cu sarcină electrică pozitivă distribuită uniform, iar stafidele reprezintă electronii încărcăți cu sarcină electrică negativă.

Acest model atomic a avut o viață foarte scurtă, fiind infirmat de descoperirile ulterioare.



### MODELUL LUI RUTHERFORD

Fizicianul [Ernest Rutherford](#) a verificat veridicitatea modelului propus de Thomson. Rutherford a propus un model al atomului, în care, sarcina electrică pozitivă este amplasată în centrul atomului – nucleul, iar sarcina electrică negativă este amplasată în jurul nucleului. Electronii se rotesc în jurul nucleului pe traiectorii circulare, denumite orbite (Figura 1.39.) [47], fiind menținuți pe traiectorie de acțiunea a două forțe: forța centrifugă, apărută ca urmare a mișcării electronului pe o traiectorie circulară și forța de atracție coulombiană între sarcina electrică pozitivă a nucleului și sarcina electrică negativă a electronilor, cele două forțe compensându-se reciproc:

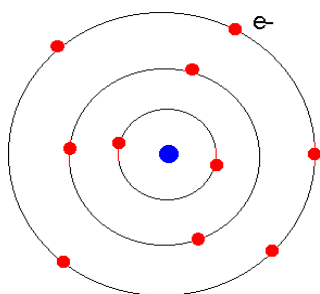


### 3. MODELUL LUI BOHR

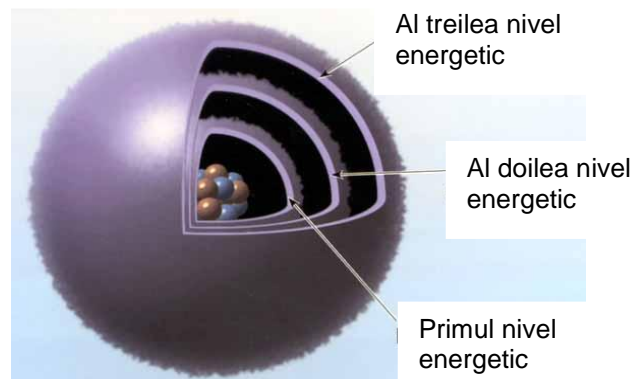
Fizicianul danez **Niels Bohr** a observat că o descărcare electrică într-un tub de sticlă care conține o cantitate redusă de gaz conduce la emiterea unei radiații de către atomii gazului. Această radiație are o lungime de undă specifică și elemente chimice

diferite generează radiații cu lungimi de undă diferite. Pornind de la aceste aspecte, el a propus în anul 1913 un model al atomului, care este de fapt o extindere a modelului lui Rutherford, în care se păstrează egalitatea celor două forțe care asigură electronul în mișcarea circulară pe orbită. În plus, Bohr a introdus două postulate, conform cărora:

1. *Electronul se poate roti în jurul nucleului numai pe anumite orbite, considerate circulare, numite orbite permise, orbite staționare, orbitali sau învelișuri (Figurile 1.42, 1.43.). În mișcarea sa pe orbitele permise, electronul nu emite și nu absoarbe energie.*

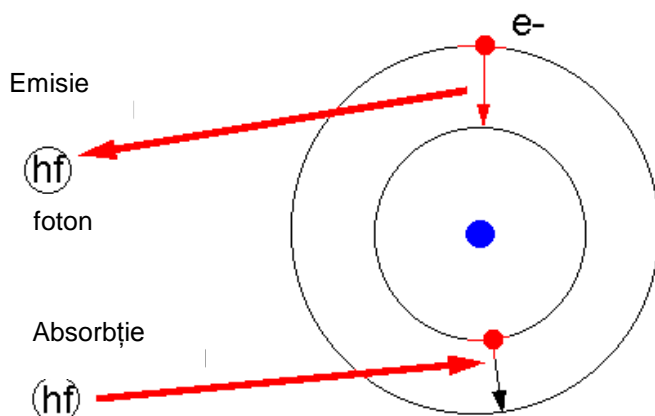


**Figura 1.42. Atom în stare fundamentală**

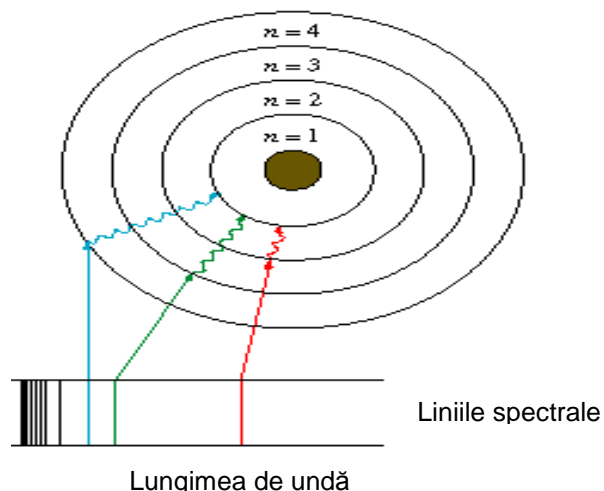


**Figura 1.43. Învelișurile nucleului**

2. *In cazul atomilor excitați în urma absorbției de energie, electronii pot trece de pe orbita permisă, caracterizată de o energie scăzută, pe o altă orbită permisă, caracterizată de o energie mai mare. Deoarece această structură este instabilă, electronii pot reveni pe orbita inițială sau pe orbită intermediară prin emiterea unei cuante luminoase, a cărei energie este egală cu diferența energiilor orbitelor între care s-a deplasat electronul (Figura 1.43. ) [51].*



**Figura 1.43. Tranziții electronice**



**Figura 1.44. Formarea spectrului atomului**

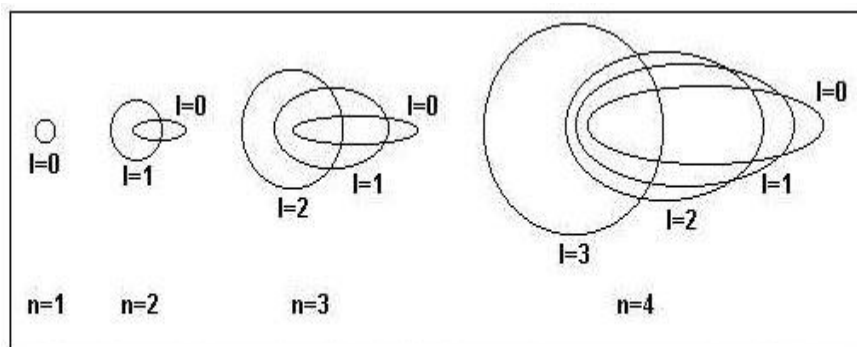
#### 4. Modelul lui Sommerfeld

Fizicianul german **Arnold Sommerfeld** (Figura 1.45.) [52], în încercarea de a explica mai bine spectrele complexe ale unor elemente chimice, dezvoltă modelul atomic propus de Bohr, prin introducerea ipotezei conform căreia, o parte din orbitele permise pe care se mișcă electronii în jurul nucleului au formă eliptică, care admit ca focar, centrul de masă al atomului (nucleul). În acest caz, poziția electronului în jurul nucleului la un moment dat, este indicată de raza vectorială variabilă a elipsei și unghiul de rotație.

În această situație, pentru poziționarea electronului este necesară introducerea unui nou parametru, denumit *număr cuantic orbital* sau *număr cuantic secundar*,  $l$ , care poate lua valori în intervalul:

$$l \in [0 \div (n-1)]$$

Pentru  $n = 1$ ,  $l = 0$  și orbita are formă sferică. Începând de la  $n = 2$ , orbitele permise pe care se deplasează electronul au formă eliptică (Figura 1.46.) [53].



Orbitele electronice permise pentru primele patru numere cuantice principale-modelul Bohr- Sommerfeld

**Figura 1.46. Forma orbitelor permise în ipoteza modelului lui Sommerfeld**

Conform teoriilor Bohr-Sommerfeld, electronul parcurge în mișcarea sa în jurul nucleului o traiectorie închisă, generând propriului atom un câmp magnetic. Dacă atomul este amplasat sub acțiunea unui câmp magnetic exterior, are loc o acțiune de orientare spațială a orbitelor, pozițiile pe care acestea le pot ocupa fiind definite prin intermediul *numărului cuantic magnetic*,  $m$ . Valoarea numărului cuantic magnetic este cuprinsă în intervalul:

$$m \in (-l, 0, +l)$$

Fizicienii danezi **George Eugene Uhlenbeck** și **Samuel Abraham Goudsmit** (Figura 1.47.) [55] au demonstrat că în afara mișcării de rotație pe care o execută în jurul nucleului, electronii execută și o mișcare de rotație în jurul propriei axe, numită și mișcare de spin. Mișcarea de spin este de asemenea cuantificată prin *numărul cuantic de spin*,  $s$ , care poate lua două valori:

☞  $s = +1/2$  pentru rotația electronului în jurul propriei axe în același sens cu mișcarea lui pe orbită

☞  $s = -1/2$  pentru rotația electronului în jurul propriei axe în sens contrar mișcării lui pe orbită

Pornind de la modelele atomice clasice prezentate anterior, se poate construi o structură a atomului:

☞ Centru atomului este reprezentat de *nucleu*, care conține mai multe tipuri de particule și antiparticule și este încărcat cu sarcină electrică pozitivă;

☞ În jurul nucleului, menținuți prin forțe de natură electrostatică, gravitează electronii, particule încărcate cu sarcină electrică negativă, constituind *învelișul de electroni*;

☞ Structura învelișului de electroni este stratificată, astfel

- Electronii care se află la aceeași distanță de nucleu, formează un strat electronic, caracterizat de același număr cuantic principal  $n$ . Stratul cu  $n = 1$ , este cel mai apropiat de nucleu și are energia cea mai mică. Odată cu creșterea valorii lui  $n$ , distanța de la nucleu crește și implicit și energia straturilor.

- Electronii care ocupă un strat electronic se caracterizează prin numere cuantice orbitale  $l$ , diferite. Deoarece  $l \in [0, (n-1)]$ , rezultă că într-un strat pot exist mai multe tipuri de orbite. Pentru  $l = 0$ , orbita este sferică, iar pentru  $l > 0$ , orbitele sunt eliptice. Toate orbitele dintr-un strat (valori diferite ale lui  $l$ , dar aceeași valoare a lui  $n$ ), formează substraturi electronice.

- Electronii din același substrat, diferă între ei prin numărul cuantic magnetic,  $m$ , care poate lua valori în intervalul  $m \in (-l, 0, +l)$ . Deci în fiecare substrat există  $2l + 1$  orbite (orbitali).

- Fiecare orbital, poate fi ocupat maxim cu doi electroni, care diferă prin valoarea numărului cuantic de spin ( $+1/2$  sau  $-1/2$ ).

Modelele Bohr-Sommerfeld, deși destul de evaluate pentru a putea explica spectrele complexe ale elementelor chimice, nu pot explica o serie de comportamente chimice ale acestora (formarea unor tipuri de legături chimice). Limitările acestor

modele provin de la faptul că, în explicarea structurii atomului, fizicienii au plecat de la legile mecanicii clasice. Electronii au fost considerați ca având caracter corpuscular, fiind asemănați cu niște bile mici, cu masă și volum propriu și o anumită viteză de mișcare.

## MODELE ATOMICE ONDULATORII

În anul 1905, fizicianul german **Albert Einstein** (Figura 1.48.) [55], a demonstrat, pornind de la o serie de date experimentale, că lumina, care era considerată la acest moment ca fiind o formă de radiație electromagnetică, trebuie de asemenea privită și ca o particulă sau sub forma unor pachete discrete de energie.

### 1. Modelul lui Louis de Broglie

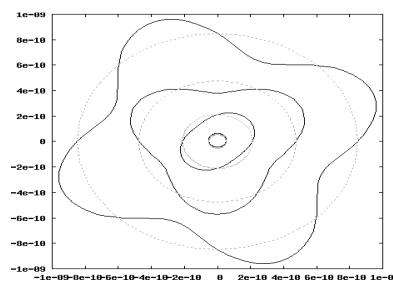
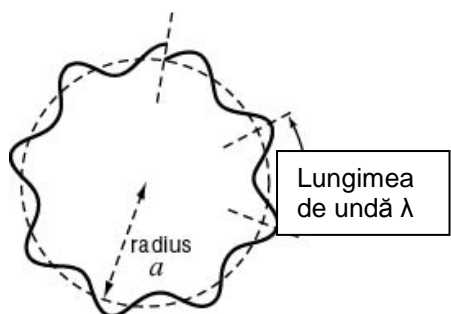
În anul 1912, **Louis de Broglie** (Figura 1.52.) [59], a demonstrat, pe baza unor calcule teoretice, că fiecărei particule materiale  $i$  se asociază, pe lângă masa proprie și o undă (radiație), caracterizată de o lungime de undă și frecvență, punând bazele științei denumite *Mecanica Ondulatorie*. Acest dualism particulă-undă se exprimă prin relația:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.7.)$$

unde:

- $\lambda$  – lungimea undei asociate particulei
- $m$  – masa particulei
- $v$  – viteza de deplasare a particulei
- $h$  – constanta lui Planck

Conform relației, atunci când masa particulei are o valoare mare, lungimea undei asociate se reduce, pierzându-și semnificația fizică. Când însă masa particulei este redusă, lungimea undei asociate intră în cadrul posibilităților de precizare. În consecință și electronul aflat în mișcare  $i$  se poate asocia o undă. Atunci când electronul se mișcă în jurul nucleului pe o orbită circulară, unda asociată acestuia se extinde în jurul orbitei, circumferința acesteia trebuind să fie un multiplu întreg al lungimii de undă asociate electronului



**Figura 1.53. Unda asociată electronului în mișcare; orbitele punctate sunt razele medii;**

## 2. Modelul lui Schroedinger

În anul 1925, fizicianul austriac **Erwin Schroedinger** (Figura 1.54.) [61] a propus o relație de calcul a undei asociate unui electron în mișcare, pornind de la similitudinea acesteia cu undele macroscopice (undele produse la suprafața unui lac).

Ecuția, care îi poartă numele, descrie mișcarea electronului din atomul de hidrogen în jurul nucleului:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_t - E_p) = 0 \quad (1.9.)$$

unde:

$\psi$  – funcția de undă asociată electronului, respective zona din jurul nucleului în care se găsește cu probabilitate maximă electronul (peste 95%)

$E_t$  – energia totală a electronului

$E_p$  – energia potențială a electronului

$\nabla^2$  - gradientul funcției de undă (operatorul lui Laplace), care are expresia:

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad (1.10.)$$

### STRUCTURA ÎNVELIȘULUI ELECTRONIC AL ATOMULUI DE HIDROGEN ȘI AL ATOMILOR HIDROGENOIZI

Ecuția lui Schroedinger este o expresie diferențială de ordin doi, a cărei complexitate crește odată cu creșterea numărului de electroni care se mișcă în jurul nucleului.

Rezolvarea ei este mai ușoară în cazul atomului de hidrogen, care posedă un singur electron în învelișul electronic. Soluțiile ecuației au sens fizic doar pentru anumite valori ale numerelor cuantice  $n$ ,  $l$ ,  $m$  și  $s$ , ceea ce indică similitudinea dintre modelele ondulatorii și modelul Bohr-Sommerfeld (ambele modele definesc aceleași numere cuantice).

**Numărul cuantic principal,  $n$** , indică nivelul energetic (stratul) din jurul nucleului pe care se află poziționat electronul,  $n \geq 1$ .

**Numărul cuantic secundar (orbital),  $l$** , definește tipurile de orbitali (orbite, substraturi) dintr-un anumit strat energetic,  $l \in [0 \div (n-1)]$  (Figurile 1.55, 1.56.) [62].

Astfel:

☞  $l = 0$ , orbitali de tip s; există un singur orbital de tip s în fiecare strat, de formă sferică, fiind simetric față de nucleu

☞  $l = 1$ , orbital de tip p; în număr de trei în fiecare strat electronic, orbitalii de tip p au formă bilobată, cu ambii lobi egali, dispuși de o parte și de alta a nucleului;

sunt orientați după cele trei axe de coordonate fiind perpendiculari între ei ;

☞  $l = 2$ , orbitali de tip d; în fiecare strat electronic sunt 5 orbitali de tip d, cu formă tetralobată, cu lobi egali, orientați după cele trei axe de coordonate și între acestea ;

☞  $l = 3$ , orbitali de tip f, în număr de 7, cu formă complicată

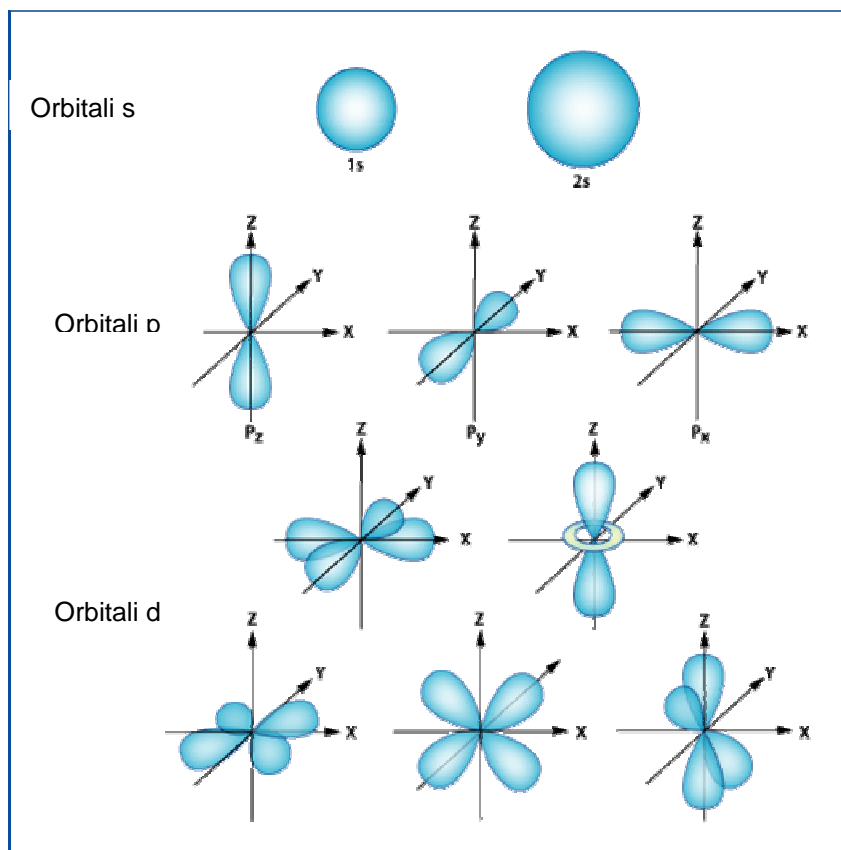
**Numărul cuantic magnetic,  $m$** , indică numărul orbitalilor de același tip care se găsesc într-un strat electronic,  $m \in (-l, 0, +l)$ ;

**Numărul cuantic de spin,  $s$** , indică sensul de rotație al electronului în jurul propriei sale axe și poate lua valorile  $+1/2$  și  $-1/2$ , după cum rotația se face în același sens cu cea din jurul nucleului sau în sens contrar.

Pornind de la umerele cuantice definite și semnificația lor, structura învelișului electronic al atomului de hidrogen este cea prezentată în Tabelul 1.3.

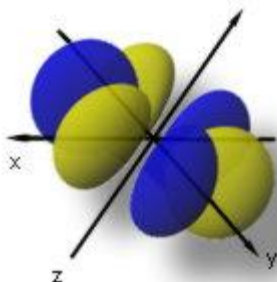
În cazul atomului de hidrogen și al atomilor hidrogenoizi (care au un singur electron în înveliș –  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ), orbitalii de pe același nivel energetic (strat), au aceeași energie, deci sunt *degenerați* (nu există substraturi în același strat).

Reprezentând pentru simplificare orbitalii sub forma unor linii, structura electronică a atomului de hidrogen și a ionilor hidrogenoizi are forma indicată în Figura 1.57.



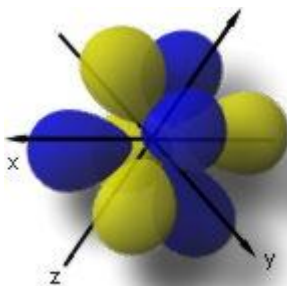
**Figura 1.55. Orbitalii de tip s, p și d**



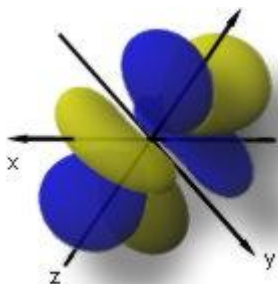


Orbitalul  $4f_{y^3 - 3xy^2}$  corespunzând la  $n=4$ ,  $\ell=3$ , și  $m_\ell=-3$ . Șase lobi orientați după colțurile unui hexagon regulat în planul  $xy$ , o pereche de lobi de-a lungul axei  $x$ . Cele trei planuri nodale trec printre lobi și intersectează axa  $z$

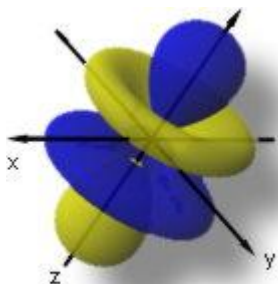
corespunzând la  $n=4$ ,  $\ell=3$ , după colțurile unui cub, iar ceilalți patru în spatele traversează fețele a patru Axele  $x$ ,  $y$  și  $z$  definesc trei



Orbitalul  $4f_{xyz}$  și  $m_\ell=-2$ . Opt lobi orientați dintre care patru lobi în fața planului  $xy$ . Axele  $x$  și  $y$  fețe ale cubului (dintre lobi). planuri nodale.



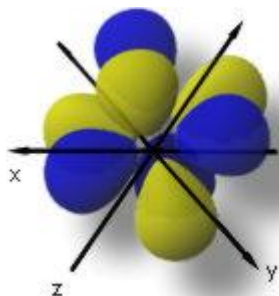
Orbitalul  $4f_{5yz^2 - yr^2}$  corespunzând la  $n=4$ ,  $\ell=3$ , și  $m_\ell=-1$ . Șase lobi orientați după colțurile unui hexagon regulat în planul  $yz$ , cu o pereche de lobi orientată de-a lungul axei  $x$ . Trei plane nodale trec printr lobi și se intersectează în axa  $y$ .



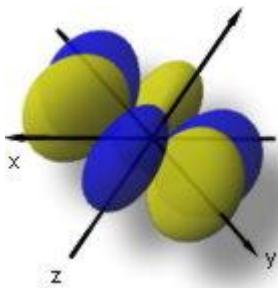
Orbitalul  $4f_{z^3 - 3zr^2}$  corespunzând la  $n=4$ ,  $\ell=3$ , și  $m_\ell=0$ . Doi lobi orientați de-a lungul axei  $z$ , cu două inele în fața și în spatele planului  $xz$ . Suprafața nodală este în planul  $xy$  și o suprafață conică trece prin nucleu și printre inele și lobi.



Orbitalul  $4f_{5xz^2 - xr^2}$  corespunde la  $n=4$ ,  $\ell=3$ , și  $m_\ell=+1$ . Șase lobi orientați după colțurile unui hexagon regulat în planul  $xz$ , cu o pereche de lobi de-a lungul axei  $y$ . Trei planuri nodale trec printre lobi și intersectează axa  $x$ .



Orbitalii  $4f_{z^2 - y^2}$  corespund la  $n=4$ ,  $l=3$ , și  $m_l = +2$ . Are aceeași formă ca și orbitalul  $4f_{xyz}$ , dar colțurile cubului sunt în planul definit de axele  $x$ ,  $y$  și  $z$ , iar trei planuri nodale taie între lobi și intersectează axa  $z$  de-a lungul ei.



Orbital  $4f_x^3 - 3xy^2$  corespunde la  $n=4$ ,  $l=3$ , și  $m_l = +3$ . Este identic cu orbitalul cu  $m_l = -3$  cu excepția lobului care se întinde de-a lungul axei  $y$ , în loc să se întindă de-a lungul axei  $x$ .

**Figura 1.56. Orbitalii de tip  $f$**

## STRUCTURA ÎNVELIȘULUI ELECTRONIC AL ATOMILOR NE-HIDROGENOIZI

În cazul atomilor care posedă doi sau mai mulți electroni în învelișul electronic (atomi ne-hidrogenoizi), forma ecuației lui Schrodinger este mai complicată, deoarece include, pe lângă termenii specifici atomilor hidrogenoizi, un termen care exprimă respingerile manifestate între electronii din înveliș. În acest caz, rezolvarea ecuației se face folosind o serie de aproximări. În urma aplicării unor astfel de metode, s-au emis o serie de concluzii privitoare la soluțiile obținute:

1. Orbitalii atomilor nehidrogenoizi au aceeași formă cu cei ai atomilor hidrogenoizi.

2. Datorită forțelor de respingere care apar între electronii învelișului, energia orbitalilor nu mai depinde doar de numărul cuantic principal, ci și de numărul cuantic secunda (orbital),  $l$ , ceea ce are ca efect diferențierea energetică între orbitalii aceluiși strat (cu aceeași valoare a lui  $n$ ), deci apariția substraturilor, caracterizate prin aceeași valoare a lui  $n$ , dar valori diferite ale lui  $l$ .

3. Orbitalii de același tip dintr-un strat (au aceeași valoare a lui  $n$  și  $l$ ) sunt caracterizați de aceeași energie, deci sunt degenerați, dar energia lor este diferită de energia orbitalilor de același tip dintr-un alt strat (caracterizați de o altă valoare a lui  $n$ , dar valori identice pentru  $l$ ).

**Atomul de hidrogen și atomii hidrogenoizi**

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

**Atomii ne-hidrogenoizi**

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

**OCUPAREA ORBITALILOR CU ELECTRONI**

Ocuparea orbitalilor cu electroni se face pe baza următoarelor reguli:

**Principiul stabilității:** în starea fundamentală a atomului, electronii tind să ocupe orbitalii caracterizați de energia cea mai mică, dspre nucleu ( $n = 1$ ) spre exterior.

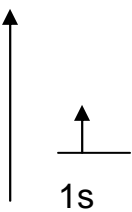
**Principiul de excludere a lui Pauli** (Figura 1.59.) [63]: doi electroni aparținând aceluiași atom nu pot fi caracterizați de aceleași numere cuantice  $n$ ,  $l$ ,  $m$  și  $s$ . Chiar dacă au identice numerele cuantice  $n$ ,  $l$  și  $m$ , ei trebuie să difere prin sensul rotație, respectiv numărul cuantic de spin. Deoarece numărul cuantic de spin are doar două valori,  $+1/2$  și  $-1/2$ , prin extrapolare, rezultă că pe un orbital nu se pot amplasa decât maxim doi electroni (care diferă prin valoarea lui  $s$ ).

**Regula lui Hund** (Figura 1.60) [64]: electronii se distribuie în învelișul electronic astfel încât numărul electronilor cu spin paralel (necuplați) pe orbitalii cu aceeași energie (au aceleași numere cuantice  $n$  și  $l$ ) să fie cât mai mare. Reformulată, regula arată că în cazul orbitalilor degenerați din același strat (au energii egale) amplasarea electronilor se face ocupând fiecare orbital degenerat cu câte un electron și apoi, dacă încă mai există electroni, se realizează cuplarea de spin a acestora.

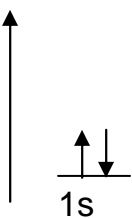
Pornind de la aceste reguli, în Figura 1.61. este exemplificat modul de ocupare cu electroni a învelișurilor electronice ale unor atomi.

**Hidrogen****Z = 1**

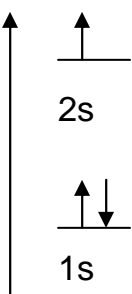
Energia ↑

 $1s^1$ **Heliul****Z = 2**

Energia ↑

 $1s^2$ **Litiu****Z = 3**

Energia ↑

 $1s^2$   
 $2s^1$

## CAPITOLUL 2. LEGĂTURI CHIMICE

Majoritatea substanțelor cunoscute astăzi sunt combinații ale diferitelor elemente chimice. Formarea acestora are loc în urma unor interacțiuni între atomii elementelor, respectiv prezența unei forțe care menține atomii blocați în combinația respectivă. Această forță poartă numele generic de *legătură chimică*.

Modul de formare a legăturii chimice a început să fie înțeles doar după ce au fost elucidate o serie de aspecte legate de structura atomului. Cercetările au arătat că legătura chimică se află într-o corelație strânsă cu învelișul exterior al atomilor care participă la formarea ei. Studiul configurației electronice a elementelor a arătat că doar gazele rare au configurația completă a ultimului strat, ceea ce le conferă o inerție chimică ridicată. Atomii acestor gaze nu reacționează între ei și se comportă ca niște sfere care, în mișcarea lor dezordonată se ciocnesc elastic. Atomii celorlalte elemente chimice tind să își formeze configurație completă pe ultimul strat, iar atunci când vin în contact unii cu alții, își modifică învelișul exterior al atomului și se leagă unii de alții formând agregate atomice denumite *compuși chimici*. Deformarea învelișului atomic exterior determină apariția forțelor de interacțiune dintre atomi, respectiv legătura chimică.

Formarea configurației complete a stratului de valență, se poate realiza de către atomi prin una din variantele:

- ☞ primind unul sau mai mulți electroni de la un alt atom/atomii
- ☞ cedând către alt atom/atomii unul sau mai mulți electroni
- ☞ punere în comun cu alt atom/atomii a unuia sau mai mulți electroni

În funcție de modul în care atomii își formează configurația completă a ultimului strat, interacțiunile dintre ei (legăturile chimice) sunt diferite.

Legăturile chimice cunoscute astăzi se clasifică astfel:

☞ *Legături intramoleculare*, care se stabilesc între atomii componenți ai unei combinații chimice. În cadrul acestor tipuri de legături sunt incluse:

- Legătura ionică
- Legătura covelantă
- Legătura coordinativă
- Legătura metalică

☞ *Legături intermoleculare*, care se stabilesc între molecule deja formate.

Dintre acestea, cele mai importante sunt:

- Legătura de hidrogen
- Legătura van der Waals

## LEGĂTURI INTRAMOLECULARE

### LEGĂTURA IONICĂ (ELECTROVALENTĂ)

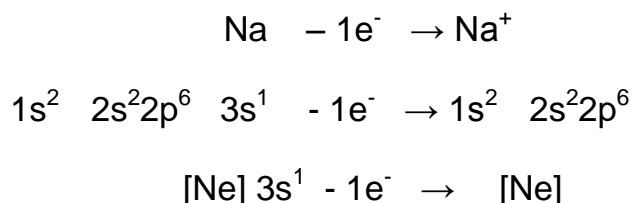
Descifrarea structurii atomului, respectiv stabilirea particulelor care îl alcătuiesc și a locului în care acestea sunt localizate, a dus la concluzia că proprietățile fizice și chimice ale elementelor sunt conferite de electronii stratului exterior al atomilor, denumit și *strat de valență*.

**W. Kossel** (Figura 2.1.) a observat că *elementele situate în sistemul periodic în jurul gazelor rare au tendința de a pierde sau accepta electroni, în scopul formării configurației electronice complete a gazului rar cel mai apropiat, considerată a fi configurația cea mai stabilă (energia sistemului este minimă)*. Pornind de la această observație, el a arătat că în urma pierderii/acceptării de electroni, atomii se transformă în specii chimice încărcate cu sarcină electrică pozitivă/negativă. Între ionul pozitiv și cel negativ apare o forță de atracție de natură electrostatică, denumită *legătură ionică*. Combinațiile chimice formate prin atracția ionilor de semn contrar rezultă în urma unor procese de cedare/acceptare de electroni poartă numele de *combinații ionice*.

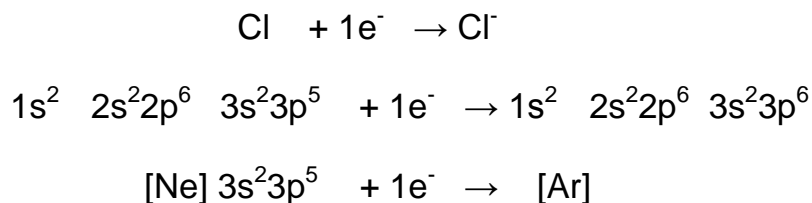
#### Exemple:

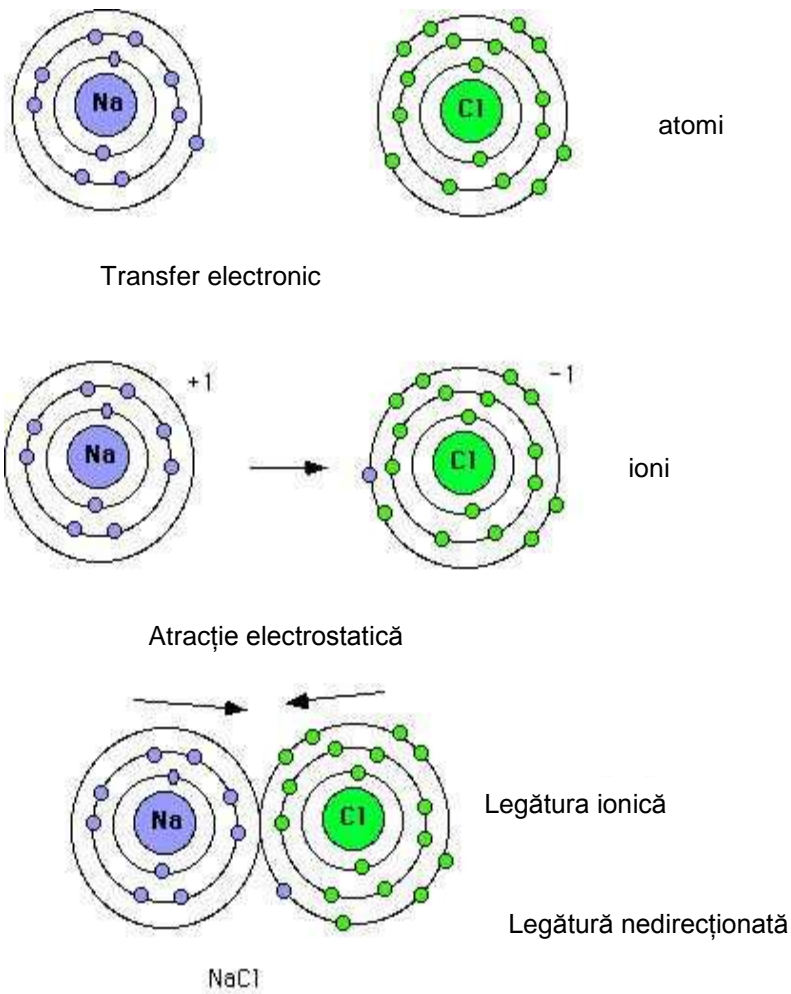
#### 1. Formarea NaCl (Figura 2.2.) [65]

Atomul de Na ( $Z = 11$ ), situat în grupa I-a A, perioada 3-a, cedează  $1e^-$  formându-și configurația stabilă a gazeului rar cel mai apropiat (Ne), rezultând cationul  $Na^+$ :

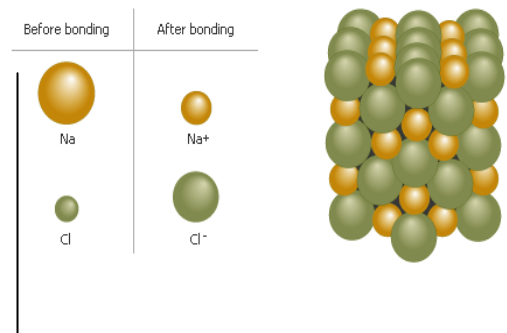
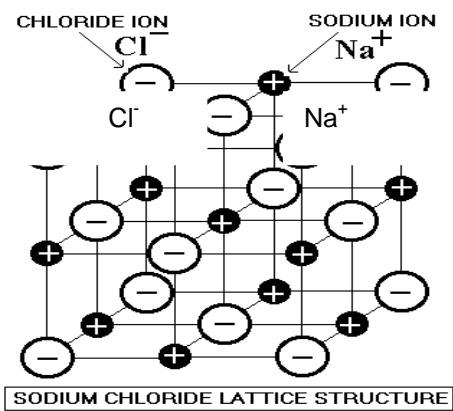


Atomul de Cl ( $Z = 17$ ), acceptă electronul cedat de către atomul de Na și se transformă într-un anion, cu configurația completă a argonului:





**Figura 2.2. Formarea NaCl**



**Structura cristalină a NaCl**

Substanțele în care atomii componenți sunt legați prin legătură ionică, au o serie de proprietăți specifice:

### **Starea de agregare**

La temperatură obișnuită, substanțele ionice sunt solide. Forțele de atracție puternice care se manifestă între ionii de semn contrar, determină apropierea lor până la distanțe specifice structurii compacte.

### **Solubilitate**

Având un caracter polar (datorită celor două tipuri de ioni din structură), substanțele ionice se dizolvă în solvenți cu aceeași structură cu a lor (ex: apa).

### **Conductibilitatea electrică**

Ionii sunt menținuți în rețea prin forțe de natură electrostatică care nu le permite deplasarea. În consecință, substanțele ionice aflate în stare solidă nu conduc curentul electric. În cazul în care legăturile ionice care mențin ionii în rețea sunt distruse (prin dizolvare sau topire), ionii părăsesc rețeaua, devin mobili și pot asigura transportul curentului electric.

### **Temperatura de topire**

Legătura ionică este foarte puternică, distrigerea ei necesită un aport energetic ridicat.

Cu cât *diferența de electronegativitate* dintre ionii componenți este mai mare, cu atât temperatura de topire este mai mare, respectiv cu cât sarcina ionului pozitiv este mai mare.

### **Comportarea la lovire**

Substanțele ionice solide sunt casante. Sub acțiunea unei forțe exterioare, planele de ioni din rețea se deplasează astfel încât, la un moment dat, ionii cu sarcini electrice de același fel ajung unii sub alții, ceea ce determină apariția unei forțe de respingere și desfacerea cristalului mare în cristale mai mici.



## LEGĂTURA COVALENTĂ

Legătura covalentă se formează prin punerea în comun de electroni de către elemente cu caracter electronegativ (nemetale) identic sau apropiat.

Combinările chimice alcătuite din atomi care pun în comun electroni se numesc *combinații covalente*.

Legătura covalentă este considerată a fi o legătură adevărată, deoarece la formarea ei, atomii interacționează direct între ei și nu sunt atrași prin forțe de natură electrostatică ca și în cazul legăturii ionice.

Substanțele în care atomii sunt legați prin legături covalente se caracterizează prin următoarele proprietăți:

- ☞ atomii ocupă poziții fixe unii în raport cu alții, chiar și în cazul modificării stării de agregare, ceea ce face ca molecula să aibă o structură geometrică foarte bine definită (liniară, triunghiulară, etc.); de la aceste poziții ionii nu se pot îndepărta decât foarte puțin, prin ușoare mișcări oscilatorii, creșterea amplitudinii acestora conducând la distrugerea moleculei;

- ☞ pozițiile fixe ale atomilor implică existența unor distanțe între atomi, denumite raze atomice, a unor unghiuri de valență și a unei energii de legătură

De-a lungul timpului, au fost elaborate mai multe modele prin care să se explice formarea legăturii covalente, cea mai recentă fiind:

## TEORIA MECANIC CUANTICĂ

Apariția concepției ondulatorii a stării electronului în jurul nucleului, a impus renunțarea la concepția clasică a reprezentării electronilor ca și sarcini punctiforme. Electronului, considerat o undă, i se atașează o funcție de undă,  $\Psi$ , care reprezintă o soluție a ecuației lui Schrodinger. Așa cum menționam la Capitolul 1, ecuația lui Schrodinger exprimă probabilitatea de existență a electronului într-o anumită zonă în jurul nucleului, ceea ce implică renunțarea la traseele precise impuse de analiza clasică. Rezolvarea ecuației este destul de complicată, ceea ce necesită efectuarea unor aproximări ale funcției de undă. Soluțiile ecuației sunt numerele cuantice :

- ☞ numărul cuantic principal
- ☞ numărul cuantic secundar (orbital)
- ☞ numărul cuantic magnetic
- ☞ numărul cuantic de spin

În funcție de aproximările care se fac pentru rezolvarea ecuației lui Schrodinger, se disting două metode : *Metoda Legăturii de Valență* și *Metoda Orbitalilor Moleculari*.

### A. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ (MLV)

A fost dezvoltată de Pauling și a exercitat o influență considerabilă asupra

chimiei structurale.

Conform MLV, formarea legăturii covalente este determinată de tendința elementelor de a realiza cuplarea de spin a electronilor neîmperecheați din stratul de valență prin suprapunerea orbitalilor atomici. În porțiunea comună a orbitalilor suprapuși densitatea electronică este mărită, tăria legăturii fiind direct proporțională cu densitatea electronică.

Un atom poate participa la formarea atâtor legături covalente câte împerecheri de spin poate realiza cu electronii săi din stratul de valență. Electronii straturilor interioare nu contribuie la formarea legăturilor chimice. Ei atenuează, prin ecranare, sfero-simetric, atracția nucleului asupra electronilor de valență, slăbind tăria legăturilor. În acest fel, atracția dintre atomi, produsă prin suprapunerea orbitalilor atomici, se echilibrează prin respingerea electrostatică dintre nucleele atomice.

Pentru a se putea întrepătrunde, orbitalii trebuie să aibă o anumită orientare spațială care să permită interacțiunea. Modul în care aceștia se întrepătrund influențează numărul de legături covalente formate. Astfel, atunci când orbitalii se întrepătrund după aceeași axă (cu câte un singur lob fiecare) se formează legături simple, iar dacă întrepătrunderea are loc după axe paralele (ambii lobi simultan) se formează legături multiple. Sintetizând, se poate aprecia că:

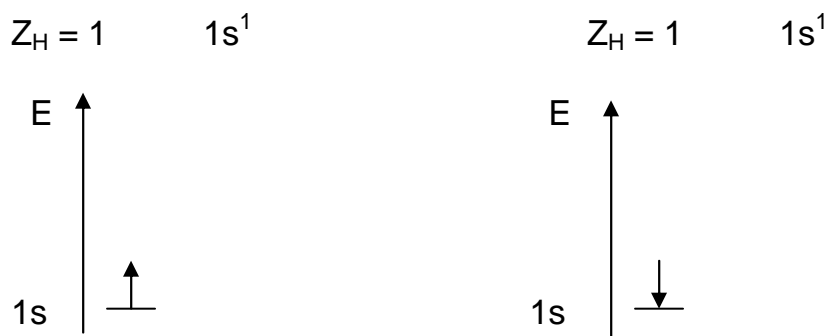
☞ *Formarea legăturilor simple (sigma)* se produce atunci când se întrepătrund:

- orbitalii de tip s ai atomilor
- orbitali de tip s cu orbitali de tip p, d sau f
- orbitali de tip p, d sau f, după axă coliniară

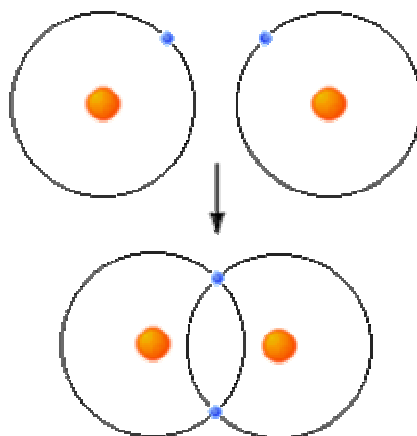
☞ *Formarea legăturilor multiple (pi)* se produce atunci când se întrepătrund:

- orbitali de tip p, d sau f, după axe paralele.

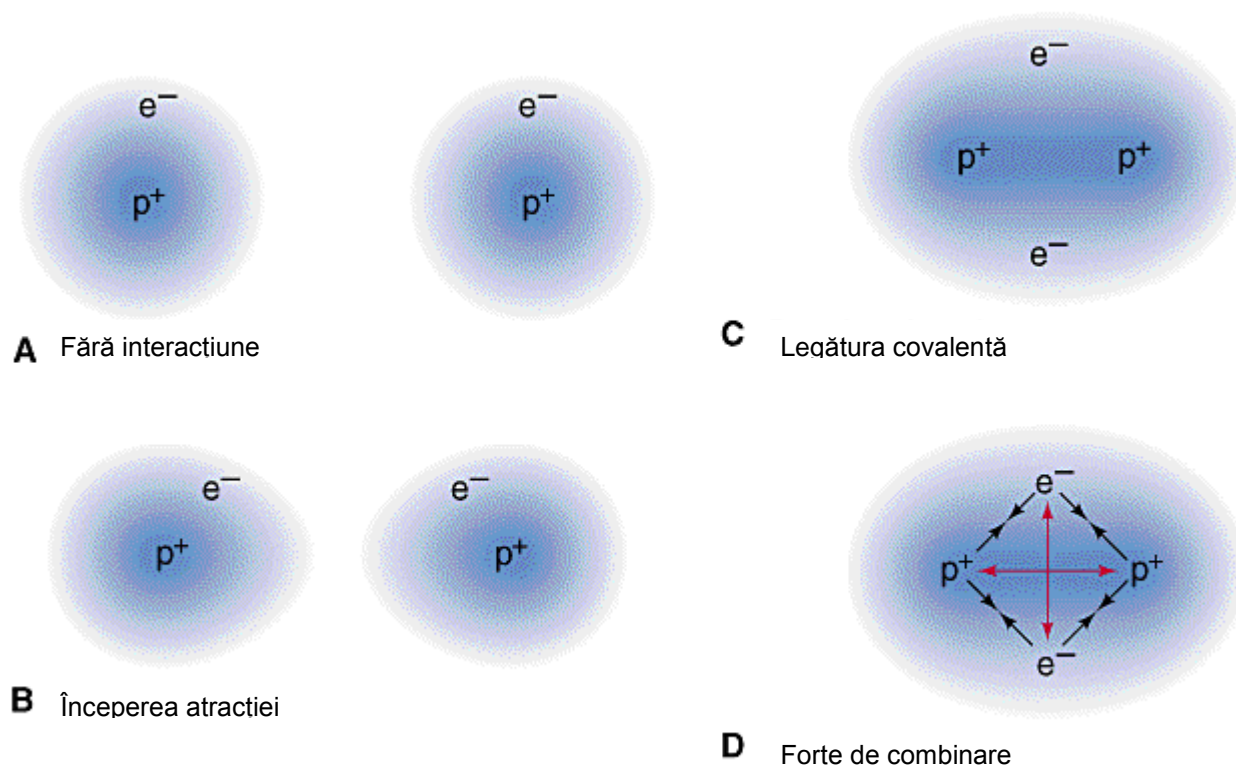
### Exemplul 1: Formarea moleculei de H<sub>2</sub>



Conform MLV, întrepătrunderea atomi de hidrogen ocupat de câte un celor doi electroni fiind



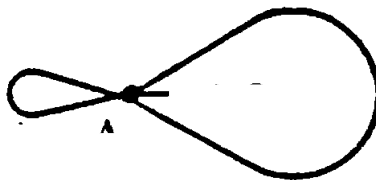
molecula se formează prin orbitalilor sferici ai celor doi (Figura 2.9) [75], fiecare fiind electron necuplat, spinul opus.



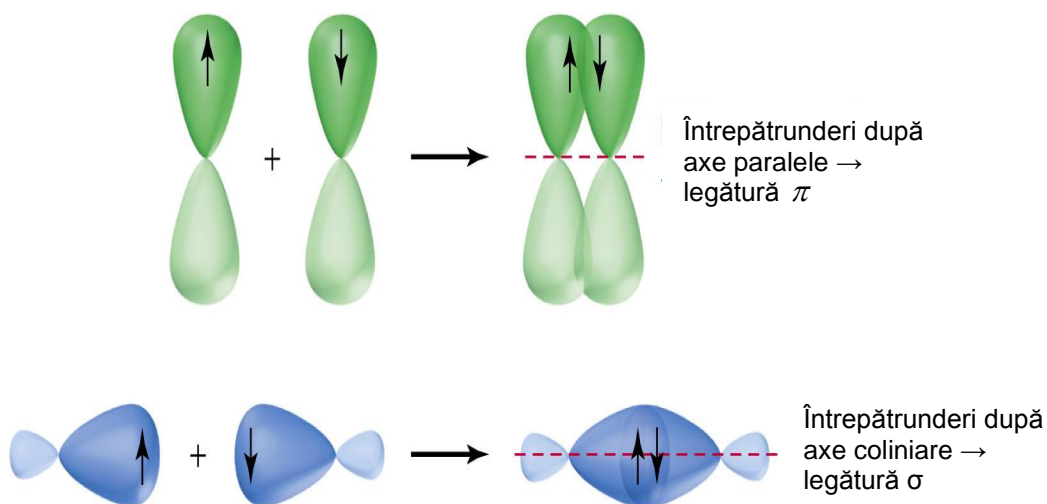
**Figura 2.9. Formarea moleculei de  $H_2$**

## HIBRIDIZAREA ORBITALILOR

Hibridizarea orbitalilor este procesul prin care orbitalii puri ai stratului de valență, cu energii identice sau apropiate, se contopesc și formează orbitali hibridi, a căror formă, energie și orientare spațială este diferită de forma, energia și orientarea spațială a orbitalilor puri din care provin. Orbitalii straturilor interioare nu participă la hibridizare. Procesul de hibridizare a orbitalilor unui atom are loc doar în momentul formării combinației chimice, în starea elementară a atomului orbitalii păstrându-și forma, energia și orientarea spațială. Diferența energetică dintre orbitalii puri și cei hibridi nu este foarte mare, ceea ce permite considerarea lor ca fiind orbitali degenerați, ocuparea cu electroni făcându-se după regulile specifice ocupării cu electroni a orbitalilor puri. Un orbital hibrid are formă bilobată (Figura 2.17), densitatea electronică fiind concentrată în lobul mare, ceea ce face ca în cazul formării legăturilor chimice la întrepătrundere să participe doar lobul mare. În consecință, prin întrepătrunderea orbitalilor hibridi se formează doar legături simple (sigma), iar orbitalii nehibridizați, se întrepătrund după axe paralele, formând legătura  $\pi$  (Figura 2.18)



**Figura 2.17. Forma unui orbital hibrid**



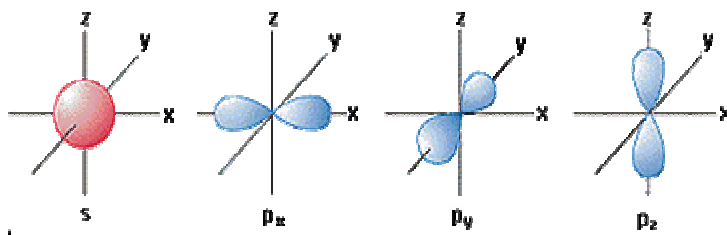
**Figura 2.18. Tipuri de legături formate cu orbitali hibridi și orbitali nehibridizați aflați în stratul de valență**

Există mai multe tipuri de hibridizare, cele mai răspândite în combinațiile chimice fiind cele la care participă orbitalii de tip s, p și d.

## Tipuri de hibridizări

### 1. Hibridizarea $sp^3$

Participă la hibridizare un orbital de tip s și trei orbitali de tip p și se formează patru orbitali hibridi de tip  $sp^3$ , orientați după colțurile unui tetraedru regulat, cu unghiul de valență de  $109^{\circ}28'$  (Figurile 2.19, 2.20) [81, 82].



Combinare cu formarea a patru orbitali hibridi  $sp^3$

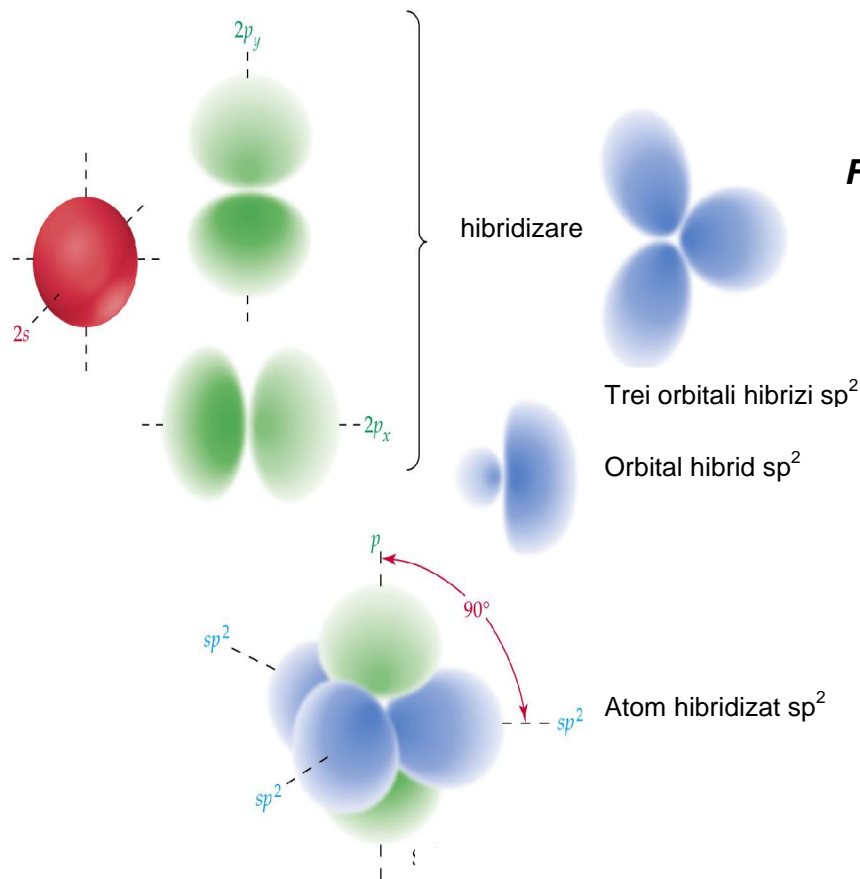
**Figura 2.19. Hibridizarea  $sp^3$**



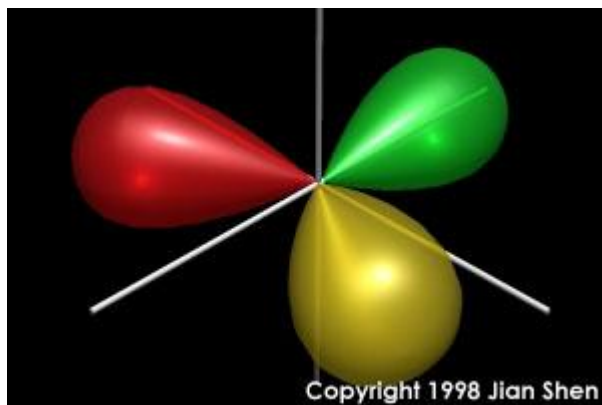
**Figura 2.20. Orientarea spațială a orbitalilor hibridi  $sp^3$**

### 2. Hibridizarea $sp^2$

Participă la hibridizare un orbital de tip s și doi orbitali de tip p și se formează trei orbitali hibridi de tip  $sp^2$ , orientați după colțurile unui triunghi echilateral, cu unghiul de valență de  $120^{\circ}$  (Figurile 2.21, 2.22) [83].



**Figura 2.21. Hibridizarea  $sp^2$**



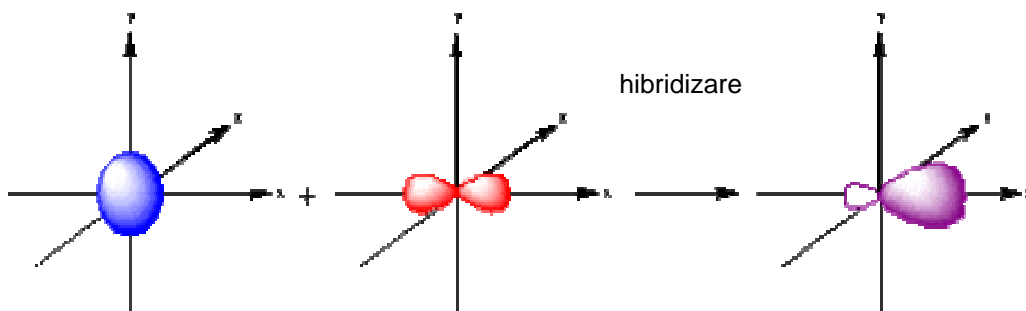
**Figura 2.22. Orientarea spațială a orbitalilor hibridi  $sp^2$**

Orbitalul p rămas nehibridizat, își păstrează orientarea spațială și va fi orientat perpendicular pe planul orbitalilor hibridi  $sp^2$ .

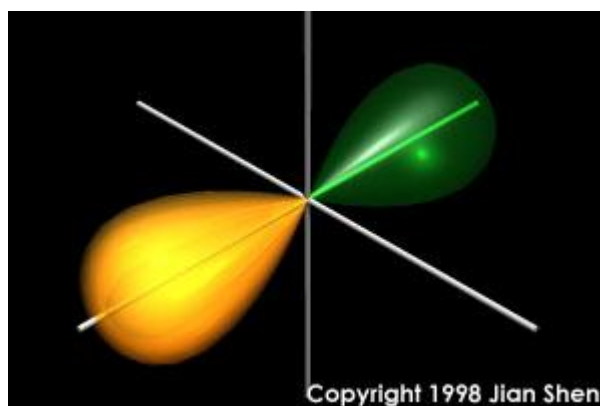
### 3. Hibridizarea $sp$

Participă la hibridizare un orbital de tip s și un orbital de tip p și se formează doi

orbitali hibridi de tip  $sp$ , orientați coliniar, unghiul de valență fiind de  $120^\circ$  (Figurile 2.23, 2.24) [84].

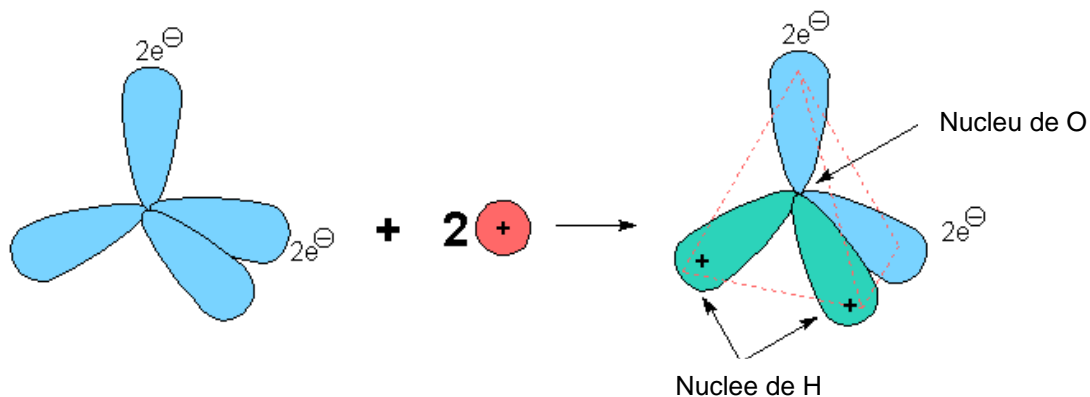


**Figura 2.23. Hibridizarea  $sp$**



**Figura 2.24. Orientarea spațială a orbitalilor hibridi  $sp$**

Orbitalii de tip  $p$  rămași nehibridizați, își păstrează orientarea spațială, fiind orientați perpendicular între ei și perpendicular pe planul orbitalilor hibridi  $sp$ .



**Figura 2.33. Formarea moleculei de apă**

## Exemplul 2. Formarea moleculei de aldehydă formică $H_2CO$

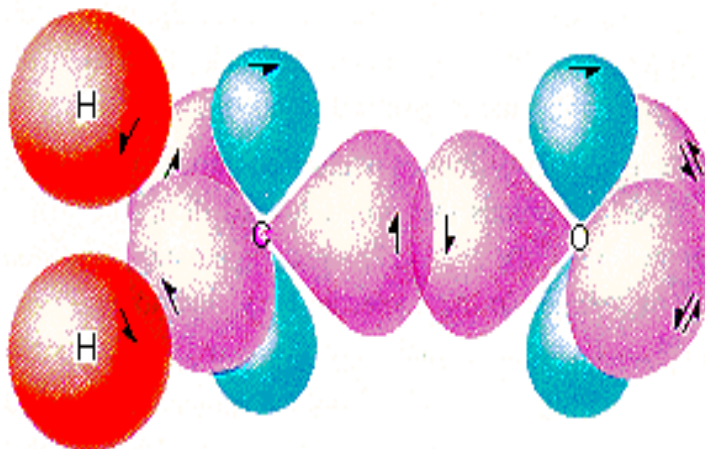


Figura 2.36. Formarea moleculei de  $H_2CO$

### 2.1.4. LEGĂTURA METALICĂ

Din cele 106 elemente chimice cunoscute astăzi, 73 sunt metale. Ele sunt amplasate în sistemul periodic atât în grupele principale cât și în grupele secundare și se prezintă o serie de caracteristici generale:

- ☞ conductibilitate electrică și termică ridicată
- ☞ transportul sarcinilor electrice se face fără transport aparent de materie (se numesc conductori de speța I)
- ☞ au luciu metalic
- ☞ sunt opace
- ☞ au însușiri mecanice specifice: maleabilitate (pot fi bătute sub formă de foi) și ductilitate (pot fi trase sub formă de fire), iar unele dintre ele au rezistență mare la compresiune
- ☞ caracter chimic electropozitiv (cedează electroni de pe stratul de valență transformându-se în ioni pozitivi)
- ☞ în stare de vapori au molecule monoatomice (Hg) sau biatomice ( $Li_2$ ,  $Na_2$ )
- ☞ înlocuiesc hidrogenul din acizi, formând săruri
- ☞ vaporii metalici sunt transparentți sau incolori, se amestecă în orice proporție cu alte gaze și nu conduc curentul electric

Aceste caracteristici le sunt conferite metalelor de tipul special de legătură existentă în structura lor – **legătura metalică**.

Legătura metalică poate fi explicată cu o precizie mai mare pe baza Metodei Orbitalilor Moleculari – MOM. În explicarea legăturii metalice pe baza MOM,



Sommerfeld, Fermi și Pauli pornesc de la ipoteza că există o diferență între modul de distribuire a electronilor într-un atom metalic izolat și un atom metalic implicat în rețeaua metalică.

Atunci când atomii metalici se apropie unul de altul, are loc combinarea orbitalilor atomici din straturile de valență ai acestora, cu formarea orbitalilor moleculari. Dintre aceștia, jumătate sunt caracterizați de energie joasă (orbitali de legătură), iar cealaltă jumătate sunt caracterizați de energie ridicată (orbitali de antilegătură). Pe măsură ce numărul atomilor metalici implicați în rețea crește, numărul orbitalilor moleculari formați crește și concomitent, scade diferența energetică dintre orbitalii de legătură și cei de antilegătură. La un număr foarte mare de atomi metalici prezenți în rețea (cazul unui metal compact), diferența energetică este foarte redusă. Totalitatea nivelurilor energetice care se găsesc într-o succesiune foarte strânsă formează o bandă de energie. Lățimea unei benzi depinde de gradul de suprapunere a orbitalilor atomici. În cazul electronilor interiori, localizați foarte aproape de nucleu, gradul de suprapunere a orbitalilor este minim și lățimea benzii este redusă. Electronii din aceste benzi au energii aproximativ egale cu cele ale electronilor pe de nivelele energetice similare din atomii metalici izolați. Pe măsură ce se îndepărtează de nucleu, energia orbitalilor atomici care se suprapun crește, iar lățimea benzii rezultate va fi mai mare.

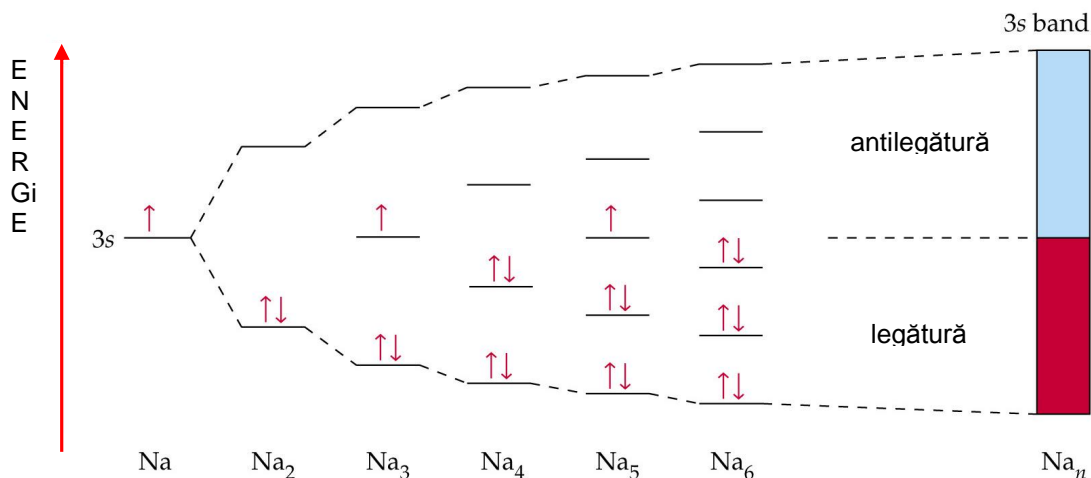
Comparativ, în timp ce starea unui electron dintr-un atom izolat este caracterizată de trei numere cuantice distincte (cu excepția spinului), în cristalul metalic, fiecare stare cuantică specifică electronilor din atomul izolat este înlocuită cu benzi de stări electronice. Acestea sunt de două categorii, în funcție de energia lor : **benzi electronice permise** și **benzi electronice interzise**. Benzile electronice permise sunt caracterizate, de energii care corespund stărilor posibile ale electronilor în metal (nivele energetice joase, respectiv orbitali moleculari de legătură), în timp ce benzile electronice interzise conțin domenii de energie pe care nu se pot găsi electronii (energie ridicată, respectiv orbitali moleculari de antilegătură). În principiu, fiecare bandă electronică permisă corespunde unui nivel cuantic din atomul izolat, iar fiecare bandă interzisă corespunde salturilor energetice ale electronilor de la o stare cuantică la alta.

Banda electronică permisă, pe care în condiții obișnuite sunt amplasați electronii de valență ai atomilor din rețeaua metalică mai poartă numele de **bandă de valență**, iar banda energetică interzisă, pe care electronii ajung doar în anumite condiții, se mai numește bandă de **conducție**.

### Exemplul 1: Legătura metalică în metalele alcaline

În Figura 2.57. [100] sunt prezentate, comparativ, structurile stratului de valență a atomului de Na ( $Z_{\text{Na}} = 11 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ), aflat în stare izolată și în interiorul rețelei metalice. În rețeaua metalică a Na (formată prin asocierea a 1, 2, 3...n atomi de Na), orbitalii atomici ai straturilor interioare, 1s, 2s și 2p, au grad redus de întrepătrundere iar lățimea benzilor energetice rezultate este foarte mică. Acești orbitali sunt complet ocupați cu electroni, aceștia neparticipând la formarea legăturii metalice. În schimb,

orbitalii moleculari rezultați prin combinarea orbitalilor stratului de valență, 3s, sunt extinși în spațiu, fiind ocupați cu electronii de valență proveniți de la atomii din rețea.



**Figura 2.57. Structura rețelei metalice a Na**

Dacă în rețea există doi atomi de Na: prin combinarea a doi orbitali de tip s din straturile de valență ale celor doi atomi de Na, se formează doi orbitali moleculari: unul de legătură și altul de anti-legătură. Cei doi electroni proveniți de pe orbitalii atomici combinați se vor amplasa, conform regulilor de ocupare, pe orbitalul de legătură, realizându-și cuplarea spinului. În acest fel, orbitalii moleculari sunt ocupați doar pe jumătate.

Dacă în rețea există trei atomi de Na: prin combinarea a trei orbitali de tip s din straturile de valență ale celor trei atomi de Na, se formează trei orbitali moleculari: unul de legătură, unul de anti-legătură și al treilea de tranziție, amplasat între ceilalți doi. Cei trei electroni proveniți de pe orbitalii atomici combinați se vor amplasa astfel: o pereche pe orbitalul de legătură și un electron pe orbitalul de tranziție. Se poate considera că rețeaua metalică a sodiului este o moleculă gigantică alcătuită dintr-un număr foarte mare de atomi de Na (în jur de 1020 atomi).

Distanța mică la care se află atomii rețelei metalice unii față de alții, face ca structura spațială a acesteia să fie foarte compactă.

Dintre cele mai răspândite tipuri de rețele întâlnite printre metale menționăm:

## ☞ Hexagonală (Figura 2.62.) [101]

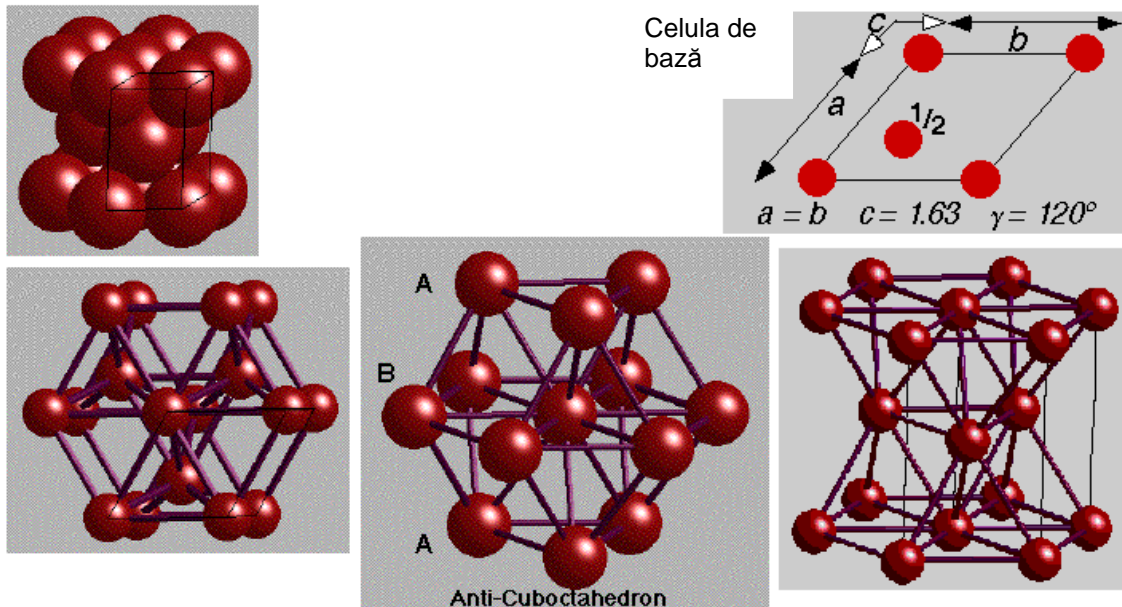


Figura 2.62. Rețea hexagonală

## ☞ Cubică cu fețe centrate (Figura 2.63.) [101]

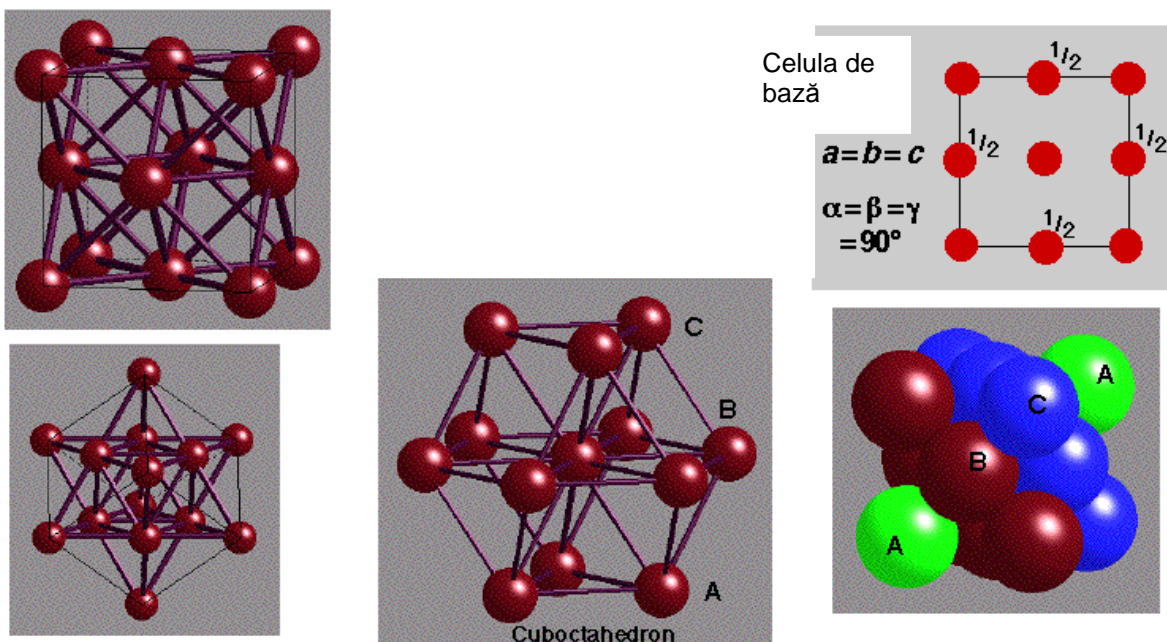
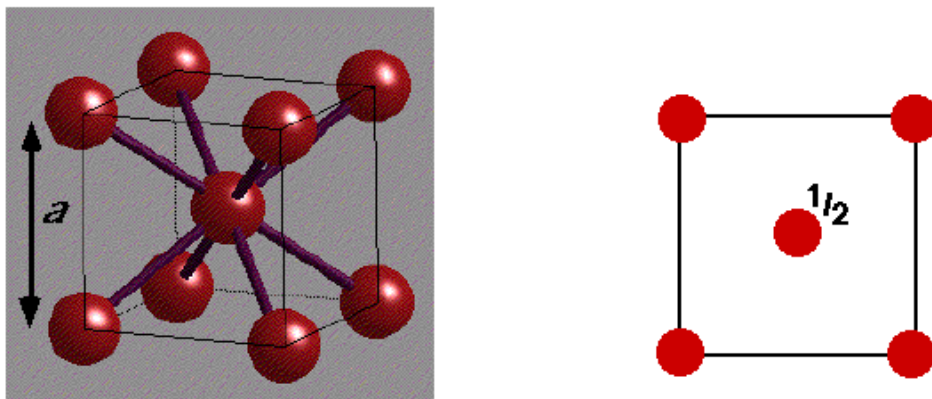


Figura 2.63. Rețea cubică cu fețe centrate

☞ Cubică centrată internat (Figura 2.64) [101]



**Figura 2.64. Rețea cubică centrată intern**

## PROPRIETĂȚI FIZICE ALE METALELOR

### CULOAREA

În tăietură proaspătă, metalele sunt, în general, alb argintii, deoarece reflectă aproape în totalitate lumina și majoritatea celorlalte radiații electromagnetice cu alte lungimi de undă, reflexia producându-se în cele câteva straturi atomice de la suprafața metalului. Sub influența oxigenului din aer, metalele se acoperă pe suprafață cu un strat cenușiu de oxid metalic, fenomen denumit pasivare. În stare de pulbere, toate metalele sunt cenușii.

Există și metale colorate în stare compactă: Au (galben), Cu (roșietic), Ce (gălbui), culoarea lor fiind dată de absorbția preferențială a unei anumite lungimi de undă din spectru și reflectarea culorii complementare.

### Exemplul 1:

**Au** absoarbe preferențial din spectru lungimea de undă specifică culorii albastre și reflectă radiația galbenă.

**Cu** absoarbe preferențial din spectru lungimea de undă specifică culorii verzi și reflectă radiația roșietică.

### DENSITATEA

În funcție de densitatea lor, metalele se clasifică în două categorii:

☞ metale ușoare, cu  $d < 5 \text{ Kg/m}^3$ : Li ( $0,53 \text{ Kg/m}^3$ ), K ( $0,86 \text{ Kg/m}^3$ ), caracterizate prin sisteme de cristalizare mai relaxate

☞ metale grele cu  $d > 5 \text{ Kg/m}^3$ : Pt ( $21,45 \text{ Kg/m}^3$ ), Os ( $22,5 \text{ Kg/m}^3$  – cel

mai greu metal), caracterizate prin sisteme de cristalizare compacte.

### TEMPERATURA DE TOPIRE

Temperatura de topire a metalelor depinde de compactitatea rețelei metalice și de intensitatea legăturii metalice.

În general, metalele cu volum atomic mic se topesc la temperaturi ridicate, deoarece structura compactă necesită un aport energetic ridicat pentru a fi distrusă.

#### Exemplul 2:

$$\text{Cu} \quad T_t = 1083^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fe} \quad T_t = 1536^{\circ}\text{C}$$

$$\text{W} \quad T_t = 3410^{\circ}\text{C}$$

Metalele cu volum atomic mare, care implică o rețea metalică mai relaxată, au temperaturi de topire mai coborâte.

#### Exemplul 3:

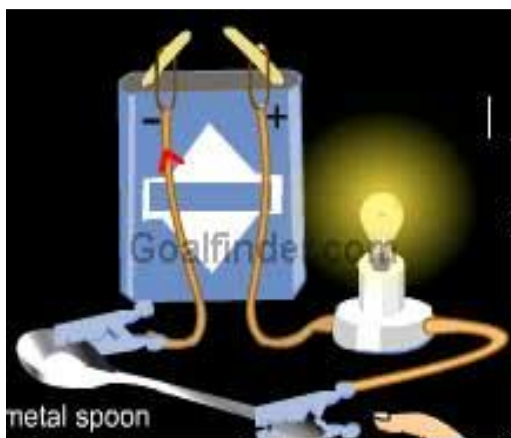
$$\text{Na} \quad T_t = 97,8^{\circ}\text{C}$$

$$\text{K} \quad T_t = 63,5^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Cs} \quad T_t = 24,6^{\circ}\text{C}$$

### CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ

Conductibilitatea electrică a metalelor este indusă de existența electronilor liberi (delocalizați) prezenți în rețeaua metalică a căror mișcare, în condiții obișnuite, este haotică. Dacă asupra metalului este aplicat din exterior un câmp electric, crește energia electronilor din orbitalii moleculari ai stratului de valență și aceștia pot să efectueze saltul de pe banda de valență pe banda de conducție, asigurând astfel transportul curentului electric (Figura 2.65) [102].



**Figura 2.65. Evidențierea transportului curentului electric prin conductori metalici**

În cazul metalelor alcaline, unde banda de valență este pe jumătate plină cu electroni, conductibilitatea electrică este mai bună decât în cazul metalelor alcalino-pământoase, care au banda de valență complet ocupată. De asemenea, o

conductibilitate electrică foarte bună se manifestă și în cazul metalelor din grupele IB: Cu, Au și Ag.

Metalele cu conductibilitatea electrică cea mai bună sunt:

Ag 0,98 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>   Cu 0,593 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>   Au 0,42 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>   Al 0,38 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>

iar cele cu conductibilitatea electrică cea mai scăzută:

Pb 0,046 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>   Hg 0,011 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>1</sup>

Conductibilitatea electrică a metalelor scade odată cu creșterea temperaturii acestora (variație inversă față de cea a electrolitților) și cu creșterea concentrației impurităților din rețeaua metalică (variație inversă față de cea a semiconductorilor). Prin creșterea temperaturii, vibrațiile cationilor din nodurile rețelei metalice cresc în intensitate, undele staționare ale electronilor se formează mai greu perturbând mișcarea lor. Aproape de zero absolut (-273,6°C), metalele își pierd complet rezistența electrică și devin *conductori perfecți*, fenomen denumit **supraconductibilitate**.

## CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

Conductibilitatea termică este datorată mișcărilor de vibrație pe care le manifestă cationii din rețeaua metalică. Acești cationi ocupă poziții fixe în rețea iar singurele mișcări pe care le pot executa sunt cele de vibrație. Atunci când un metal este încălzit, intensitatea mișcărilor de vibrație a cationilor se amplifică, iar în urma coliziunii ionilor învecinați are loc transmiterea energiei termice în toată rețeaua.

Metalele cu conductibilitatea termică cea mai bună sunt:

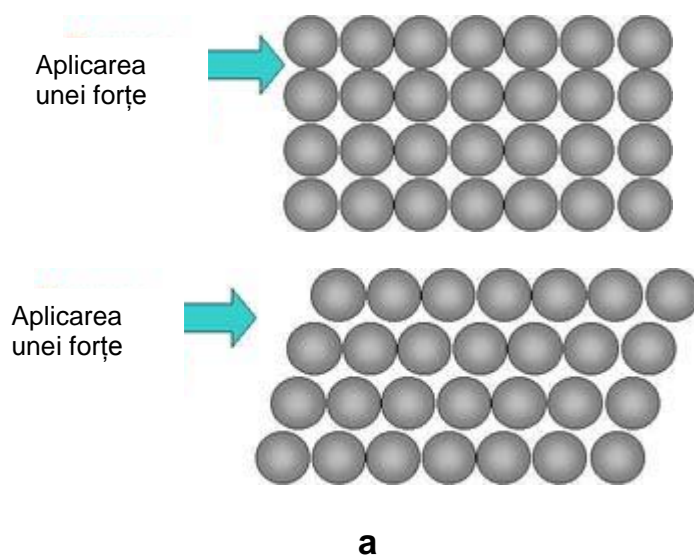
Ag 4,1 J/(cm·s·grad)   Cu 3,9 J/(cm·s·grad)   Au 3 J/(cm·s·grad)   Al 2,1 J/(cm·s·grad)

iar cele cu conductibilitatea termică cea mai scăzută:

Pb 0,13 J/(cm·s·grad)   Hg 0,08 J/(cm·s·grad)

## MALEABILITATEA

Proprietatea unui metal de a fi tras în foi prin comprimare la temperaturi inferioare temperaturii de topire se numește maleabilitate. Maleabilitatea depinde de structura rețelei metalice. Ea se manifestă cel mai intens, la metalele care cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate. Temperatura este un factor care influențează decisiv maleabilitatea metalelor. Creșterea temperaturii până la o anumită valoare, mărește maleabilitatea metalelor ca urmare a diminuării forțelor de coeziune din interiorul rețelei (Figura 2.65a) [103], iar depășirea acestei valori face ca metalul să devină casant (Figura 2.65b)[102] ca urmare a formării unor pelicule de oxid între cristale.



**Figura 2.65. Reprezentarea schematică a maleabilității metalelor**

## DUCTILITATEA

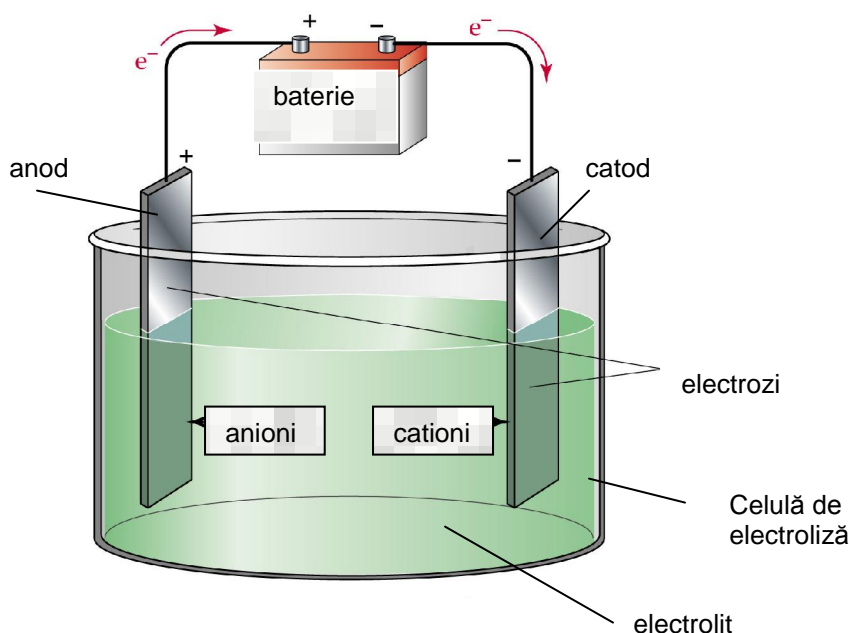
Proprietatea unui metal de a fi tras sub formă de fire se numește ductilitate. Există o serie de metale cu ductilitate ridicată (Al, Cu), precum și metale care nu prezintă această proprietate (Pb).

### 3.4. ELECTROLIZA

Electroliza reprezintă procesul de orientare sub acțiunea curentului electric, către electrozii de semn contrar, a ionilor din soluțiile /topiturile de electroliți, urmat de descărcarea lor și formarea unor substanțe noi. Procesul implică cedarea-acceptarea unui număr egal de electroni, care se desfășoară simultan la cei doi electrozi:

- ☞ electrodul polarizat negativ, poartă numele de catod; la catod are loc procesul de acceptare de electroni (reducerea)
- ☞ electrodul polarizat pozitiv poartă numele de anod; la anod are loc cedarea de electroni (oxidarea)

Electroliza se desfășoară într-o celulă de electroliză a cărei structură generală este prezentată în Figura 3.16 [121].



**Figura 3.16. Reprezentarea schematică a unei instalații de electroliză**

Sub acțiunea curentului electric, cationii se orientează spre catod, acceptă electroni și se reduc, iar anionii se orientează spre anod, cedează electroni și se oxidează. În funcție de tipurile de cationi și anioni prezenți în electrolit, la cei doi electrozi pot avea loc reacții principale și reacții secundare. Reacția principală implică descărcarea la catod/anod a unui singur cation/anion, în timp ce reacțiile secundare implică descărcarea mai multor specii chimice la același electrod.

Ordinea de descărcare a cationilor/anionilor la electrozi depinde de potențialele lor de reducere/oxidare.





**Catozi de aluminiu**



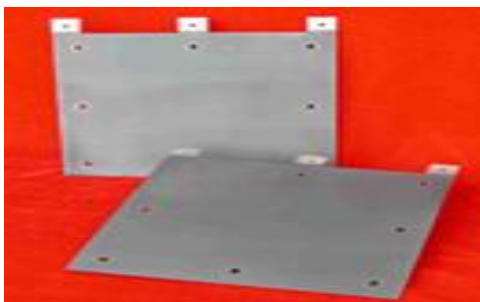
**Catozi de cupru**



**Anod de nichel**



**Anod de cupru**



**Anozi de titan**

**Figura 3.17. Electrozi bidimensionali**

### 3.4.2. LEGILE ELECTROLIZEI

Cunoscute sub numele de **Legile lui Faraday** (Figura 3.21.) [167], se folosesc pentru caracterizarea cantitativă a procesului de electroliză, deoarece includ corelațiile între diferiți parametri care influențează procesul.



**Figura 3.21. Michel Faraday**

#### Legea I.

*Cantitatea de substanță obținută la electrod este direct proporțională cu cantitatea de electricitate consumată.*

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t \quad (3.5.)$$

unde:

m – cantitatea de substanță obținută la electrod, g

Q - cantitatea de electricitate consumată, C

I – intensitatea curentului electric care traversează electrolitul, A

t – timpul de electroliză, s

K – coeficientul de proporționalitate, denumit și *echivalent electrochimic*, se definește ca fiind: *cantitatea de substanță care se separă la electrod la trecerea unei cantități de electricitate egală cu 1 C, Eg/C*

$$K = \frac{A}{zF} = \frac{A}{z \cdot 96500} \quad (3.6)$$

Inserând ecuația (3.5) în ecuația (3.6), se obține expresia matematică a primei legi a electrolizei:

$$m = K \cdot I \cdot t = \frac{A}{zF} I \cdot t = \frac{A}{z \cdot 96500} I \cdot t \quad (3.7)$$

**Legea a II-a.**

*Masele substanțelor obținute la electrozi sunt proporționale cu echivalenții lor electrochimici.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (3.8)$$

unde:

$m_1, m_2$  – masele substanțelor obținute la electrozi, g  
 $K_1, K_2$  – echivalenții electrochimici ai substanțelor, Eg/C

În aprecierea eficienței procesului de electroliză, se folosesc două tipuri de randament.

**Randamentul de extracție,  $\eta_{\text{extracție}}$** 

$$\eta_{\text{extracție}} (\%) = \frac{m_p}{m_t} 100 \quad (3.9)$$

în care:

$m_p$  – masa practică obținută la electrod, g. În cazul în care la electrod se depune o substanță, masa practică se calculează ca diferență între masa electrodului după terminarea electrolizei și masa electrodului înainte de începerea electrolizei. În cazul în care la electrod se degază un gaz, se măsoară volumul gazului și pe baza legilor gazelor se calculează masa acestuia.

$m_t$  - masa depusă /degajată teoretic la electrod, g. Reprezintă masa de substanță care s-ar depune/degaja la electrod dacă nu ar exista pierderi în sistem și se calculează pe baza Legii I a electrolizei

**Randamentul de curent,  $\eta_{\text{curent}}$** 

$$\eta_{\text{curent}} (\%) = \frac{Q_t}{Q_p} 100 \quad (3.10)$$

unde:

$Q_t$  – cantitatea de electricitate teoretic necesară procesului de electroliză, C. Se calculează prin relație:

$$Q_t = I \cdot t \quad (3.11)$$

$I$  – intensitatea curentului electric care traversează electrolitul, A  
 $t$  – timpul de electroliză, s

$Q_p$  – cantitatea de electricitate practic necesară procesului de electroliză, C. Se calculează pe baza relației:

$$m = K \cdot Q_p \quad (3.12)$$

### 3.4.3. APLICAȚII ALE ELECTROLIZEI

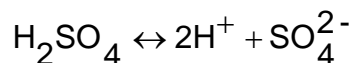
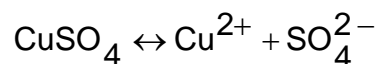
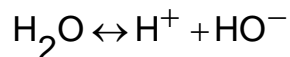
Electroliza se folosește cu preponderență în următoarele scopuri:

- ☞ Obținerea electrochimică a unor substanțe:
  - Metale: Cu, Ag, Au, Pb, Al, Ni, Cr, Zn, metalele alcaline, etc.
  - Nemetale: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>
- ☞ Rafinarea electrochimică a metalelor (Cu, Au, Ag, etc.)
- ☞ Galvanotehnică
- ☞ Lustruire electrochimică

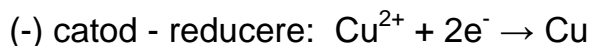
#### 3.4.3.1. OBȚINEREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR SUBSTANȚE

**1. Obținerea electrochimică a cuprului** se face în instalația de electroliză prezentată în Figura 3.22a [121], folosind ca electrolit o soluție de CuSO<sub>4</sub> acidulată cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pentru creșterea conductivității electrice. Catodul este confecționat din tablă subțire de cupru (Figura 3.22b), iar anodul dintr-o foiță de plumb-antimoniu. Celula de electroliză este formată din beton armat, lemn căptușit cu plumb sau rășină sintetică, pentru a rezista la coroziunea acidă. Procesele care au loc în sistem sunt:

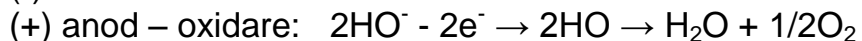
- ☞ ionizarea substanțelor care alcătuiesc electrolitul:



- ☞ descărcarea speciilor chimice la electrozi:

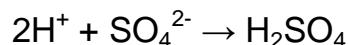


reacție principală

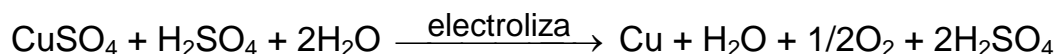


reacție principală

- ☞ combinarea în soluție a speciilor chimice nedescărcate la electrozi:



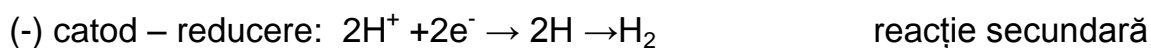
Reacția globală va avea forma:



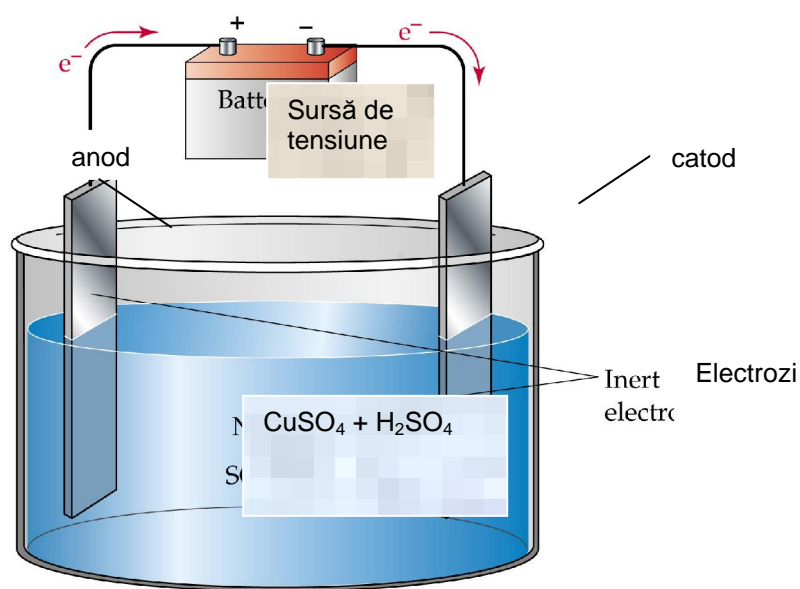
sau, simplificată:



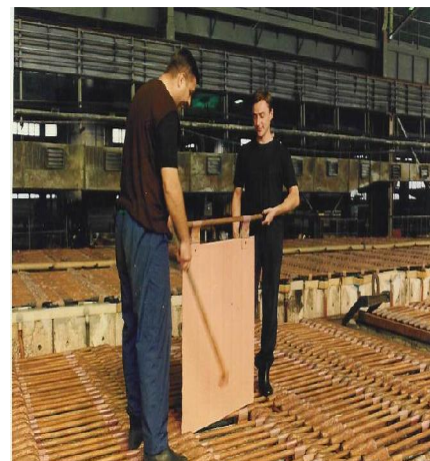
În realitate, la catod se obține și hidrogen, ca produs secundar, în urma desfășurării reacției de descărcare a hidrogenului (rdH), a cărei pondere devine importantă în electroliții puternic acidulați:



Cuprul obținut prin această metodă are o puritatea de 99,2% – 99,95%.



a

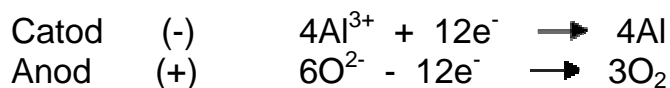


b

**Figura 3.22. Instalație de extragere electrolitică a cuprului**

**2. Obținerea electrochimică a aluminiului** se face într-o celulă de electroliză cu structura prezentată în Figura 3.23 [121].

Celula de electroliză este de formă paralelipipedică, este confecționată din oțel inoxidabil căptușit cu plăci de carborund, peste care sunt depuse plăci de grafit pentru a rezista la coroziunea termică. Aceste plăci de grafit sunt polarizate catodic. Anodul este confecționat din bare de grafit. Electrolitul este reprezentat de un amestec de criolit și alumină, care se topește ca urmare a efectului Joule apărut în urma trecerii curentului electric (60.000 – 100.000 A). La cei doi electrozi au loc atât reacții principale cât și secundare, unele dintre ele încă neexplicate. Reacțiile principale sunt:



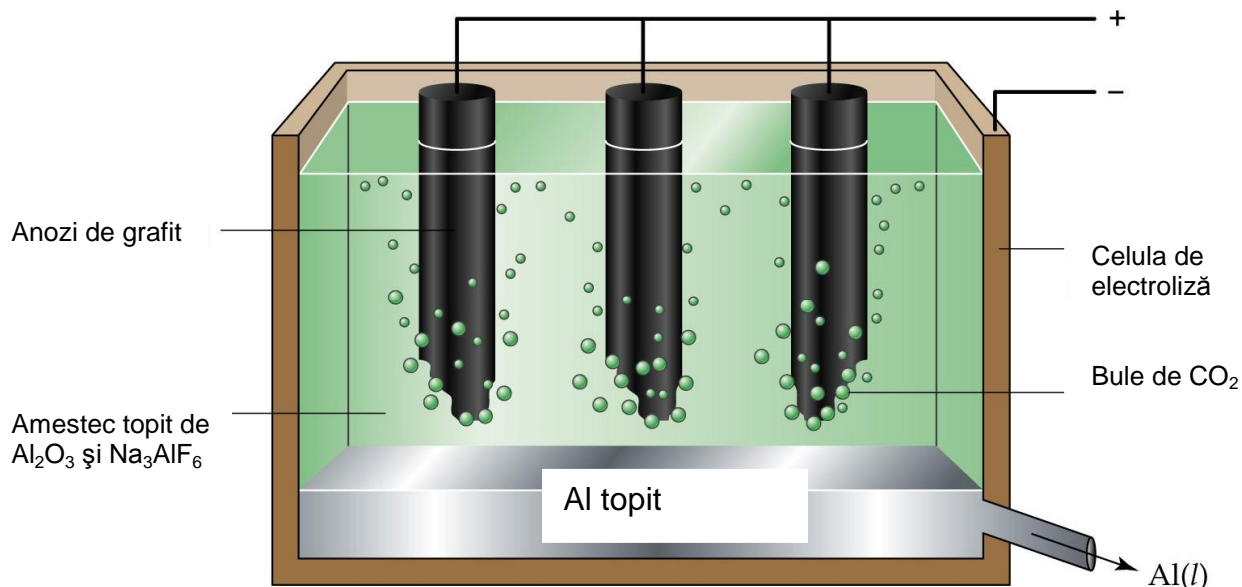
Aluminiul rezultat, aflat în stare topită, are o densitate mai mare decât cea a amestecului de alumină și criolit, ceea ce permite căderea lui la baza celulei de

electroliză și curgerea lui în exterior. Metode permite obținerea unei purități de 98,5-99,8%. Pentru obținerea de aluminiu de înaltă puritate se folosește fie rafinarea electrochimică, fie topirea zonală a aluminiului impur.

Oxigenul format la anod, reacționează cu grafitul:



ceea ce necesită înlocuirea periodică a anozilor.



**Figura 3.23. Reprezentarea schematică a celulei de electroliză pentru obținerea aluminiului;**

### 3.4.3.2. RAFINAREA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR

Metoda se numește și **electroliză cu anod solubil** și are la bază o electroliză în care anodul este confecționat din metalul care trebuie purificat și care, pe parcursul electrolizei se dizolvă anodic. Ionii metalului trec în soluție și se depun pe catod într-un depozit foarte pur.

**1. Rafinarea electrochimică a cuprului** (Figura 3.25.)[121] permite obținerea unui depozit de cupru cu puritate de 99,999%. Catodul este format dintr-o foaie subțire de cupru pur, iar electrolitul conține soluție de  $\text{CuSO}_4$  acidulată cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Anodul este format dintr-o placă groasă de cupru impur, care conține:

- ☞ metale mai electronegative decât cuprul: Ni, Fe, Zn, Sn, Pb
- ☞ metale mai electropozitive decât cuprul: Au, Ag, Pt, Ir, Bi
- ☞ metale cu potențiale de depunere foarte apropiate de cel al cuprului

Pe parcursul procesului de electroliză, aceste impurități se comportă diferit (Figura 3.26)[ 170]:

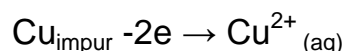
☞ metalele din prima categorie se dizolvă anodic odată cu cuprul, trec în soluție sub formă ionică și sub acțiunea acidului sulfuric precipită formând nămolul anodic;

☞ metalele mai electropozitive decât cuprul se desprind din placa de cupru brut și se depun în nămolul anodic sub formă solidă

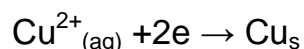
☞ metalele din grupa a treia trec în soluție sub formă ionică și având potențiale de reducere apropiate de acesta, tind să se reducă la catod și să se înglobeze în rețeaua cristalină a acestuia, cu efecte negative asupra proprietăților mecanice și electrice ale depozitului; din acest motiv, se recomandă înlăturarea cât mai avansată a acestor elemente din cuprul brut folosit ca anod.

Reacțiile care au loc la electrozi pot fi sintetizate astfel:

☞ dizolvarea anodică a cuprului brut:



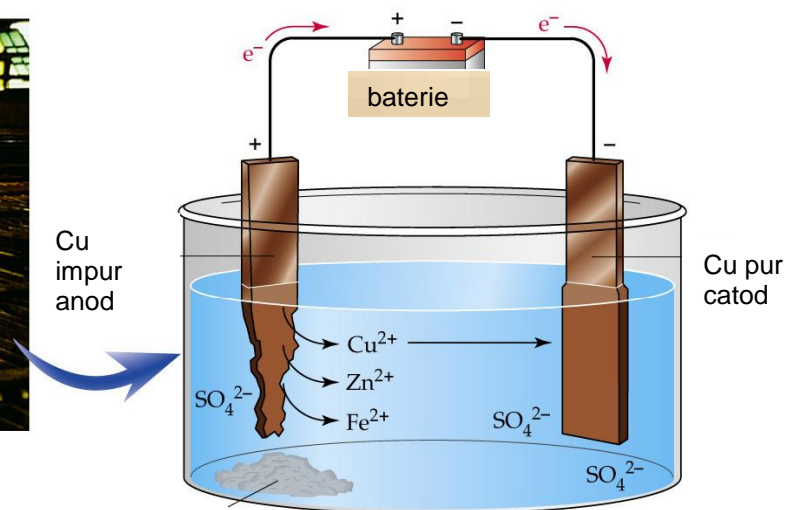
☞ obținerea depozitului de cupru brut:



Procesul de electroliză este costisitor datorită consumului mare de energie electrică, dar valorificarea metalelor prețioase din nămolul anodic compensează cheltuielile.



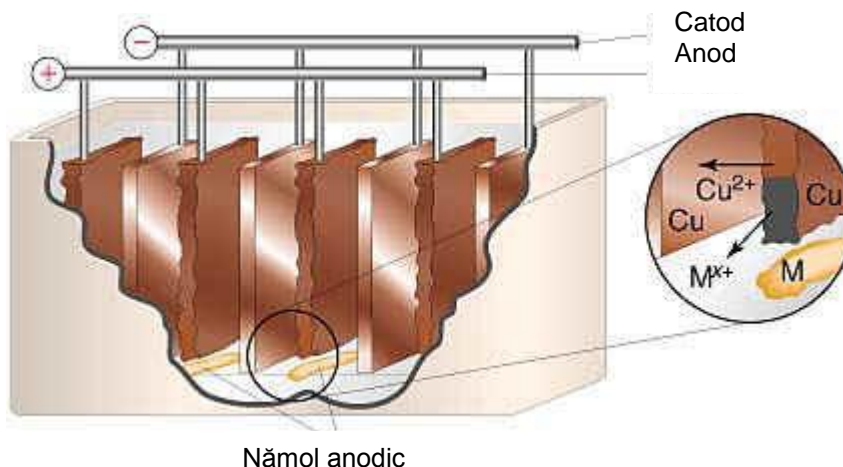
(a)



Nămol anodic  
Ag, Pt, Au

(b)

**Figura 3.25. Reprezentarea schematică a instalației folosite pentru rafinarea electrochimică a cuprului;**  
**a – vedere de ansamblu a unei secții de rafinare a cuprului;**  
**b – structura instalației de electroliză**



**Figura 3.26. Comportamentul electrochimic al impurităților anodului de cuprului**  
 **$M$  – metale mai electropozitive decât cuprul,  $M^{x+}$  - metale mai electronegative decât cuprul sau cu potențiale electrochimic apropiate de cel al cuprului ;**

#### 3.4.3.4. LUSTRIREA ELECTROCHIMICĂ

Metoda (Figura 3.29.) [173] se aplică în general pieselor din oțel, care fiind dure se lustruiesc foarte greu pe cale mecanică. De asemenea, se recomandă lustruirii pieselor profilate atunci când lustruirea mecanică nu poate asigura un luciu uniform pe întreaga suprafață. Procesul are la bază o dizolvare anodică parțială, controlată (Figura 3.30.) [174], a obiectului care trebuie lustruit, care decurge în două etape:

- ☞ dizolvarea anodică, în urma căreia pe suprafața piesei metalice se formează un strat de oxid, subțire pe proeminente și gros pe zonele mai adânci
- ☞ acumularea în zonele adânci a cationilor metalici rezultați în urma dizolvării anodice

Ca urmare a acestor două procese, densitatea de current devine variabilă pe diferite zone ale piesei, fapt ce contribuie la netezirea și lustruirea ei.

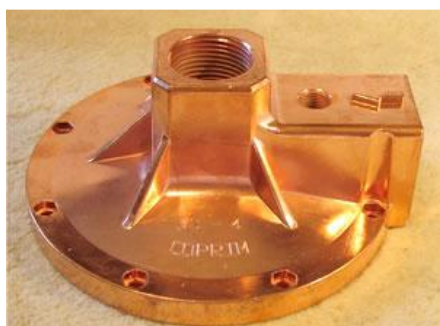




**Piese nichelate**



**Piesă zincată**

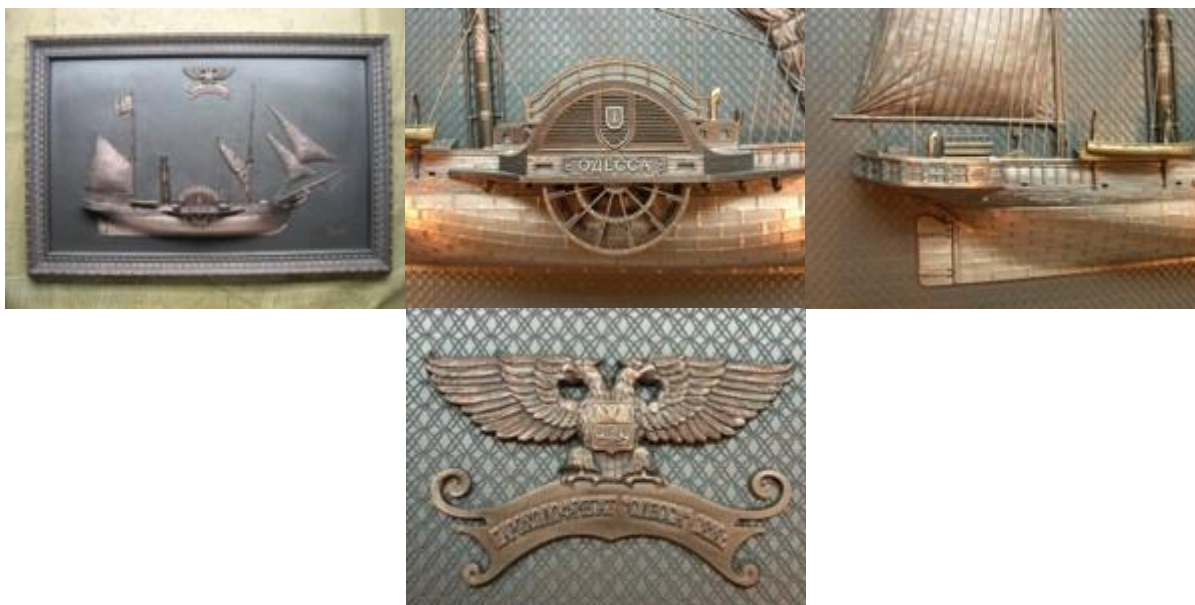


**Piesă cuprată**



**Piesă aurită**

**Figura 3.27. Decorațiuni obținute prin galvanostegie**



**Figura 3.28. Decorațiuni obținute prin galvanoplastie**

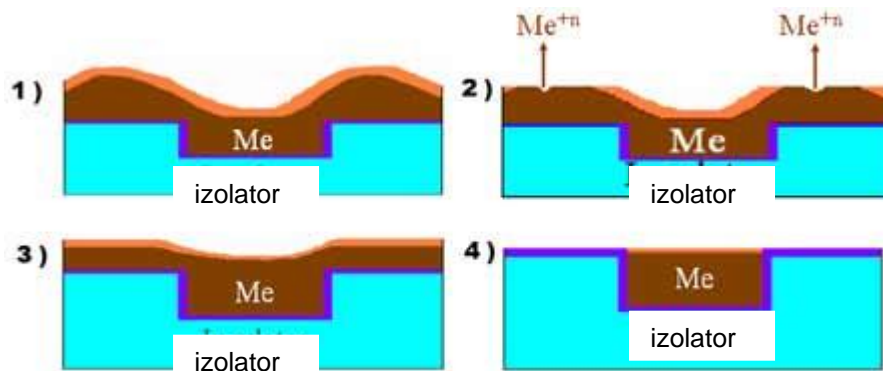


*Piesă lustruită mecanic*



*Piesă lustruită electrochimic.*

**Figura 3.29. Prezentarea comparativă a lustruirii mecanice și electrochimice**



**Figura 3.30. Reprezentarea schematică a lustruirii electrochimice**