

INTRODUCERE

Chimia mediului se ocupă cu principalii compuși anorganici și organici care sunt implicați în ciclurile biogeochimice naturale și discutarea cauzelor de întrerupere a acestora.

Creșterea populației în lume și creșterea speciilor chimice, sunt factori care au produs atât global, cât și local schimbări de condiții, ale mediului înconjurător. De exemplu, problema „gazelor de seră” (*greenhouse gases*), distrugerea ozonului și creșterea stratului de poluanți atmosferici, sunt cele mai cunoscute efecte negative ale acestor schimbări de mediu. O altă problemă este persistența compușilor organici, care au efecte nocive asupra elementelor unui ecosistem.

Coroborarea teoriilor chimice fundamentale cu proprietățile elementelor chimice majore și minore ale materiei, face posibilă cunoașterea principalelor fenomene în urma cărora pot rezulta noxe.

O posibilă definiție a chimiei mediului este „*studiul rolului elementelor chimice în sinteza și descompunerea naturală a materiei, de orice tip, incluzând schimbările datorate activității antropice*” (O'Neill, 1993).

Alterarea rocilor cu formare de soluri, înțelegerea mobilizării chimice a plantelor și reîntoarcerea elementelor prin moartea plantelor, în sol, trebuie înțelese ca un ciclu biogeochimic, care implică interacțiuni biologice, geologice și chimice.

Așadar, chimia mediului se ocupă cu înțelegerea acestor cicluri din punct de vedere chimic.

Atmosfera bogată în oxigen și prezența materiei vii, sunt trăsături unice ale Pământului, ca planetă. Cunoașterea implicării oxigenului, din punct de vedere chimic, în fenomenele naturale este foarte importantă, pentru înțelegerea ciclurilor elementelor majore ale materiei. De exemplu, problema ploilor acide implică reacția dintre O_2 cu diferiți compuși ai sulfului și azotului, cu formare de compuși care dizolvați în apă, produce soluții acide. Aceste soluții au efecte nocive imediate și de lungă durată, deoarece interacționează direct cu solurile, rocile, clădirile, afectând viața vegetală, animală și umană.

Reacțiile chimice implică schimbarea configurațiilor învelișului electronic al atomilor implicați în reacție. De exemplu, plumbul emis pe coșurile uzinelor metalurgice, sedimentat în apă, se va dizolva încet, prin cedare de electroni, și va intra sub formă de plumb ionic Pb^{2+} în apa râurilor, cu efecte extrem de nocive asupra vieții animale și umane.

Din nefericire, termodinamica nu ne redă cinetica acestor reacții. Viteza de reacție a acestora este foarte importantă în chimia mediului. Aceste reacții sunt influențate de o serie de factori: concentrația reactanților, temperatura, prezența O_2 și CO_2 , a activității bacteriene, a energiei luminoase, și a altor factori.

Înțelegerea sistemelor naturale și a transformărilor de fază a diverșilor compuși în condiții exogene, sunt probleme foarte importante pentru chimia mediului.

Capitolul 1

NOȚIUNI DE CHIMIE GENERALĂ

1.1 Structura moleculară a materiei

Descoperirile din domeniul chimiei și fizicii din secolele XIX și XX au arătat că **materia** este discontinuă, adică este alcătuită din particule foarte mici numite *atomi* și *molecule*. Există o infinitate de posibilități de combinare între atomi și molecule, rezultând substanțe, diferite ca proprietăți fizice și chimice.

Substanțele pot fi clasificate astfel:

- simple, formate din aceeași specie de atomi: $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$;
- compuse, formate din specii diferite de atomi: $HCl_{(g)}$; $H_2O_{(l)}$.

Substanțele respective se constituie în molecule, care și acestea pot fi formate din aceeași specie atomică sau din specii diferite.

Așadar, substanțele sunt specii materiale unitare caracterizate prin:

- omogenitate
- compoziție constantă.

După compoziția chimică substanțele se împart în:

- substanțe elementare (elemente)
- combinații chimice.

Trebuie înțeles faptul că noțiunea de substanță simplă este distinctă de noțiunea de element chimic.

Substanțele elementare sunt formate din aceleași specii de atomi și nu se pot transforma prin metode chimice și fizice obișnuite în substanțe mai simple. Se cunosc

până în prezent 108 elemente, dintre care 92 identificate în natură, iar celelalte obținute pe cale artificială.

Molecula este cea mai mică particulă care-și păstrează aceleași proprietăți chimice cu substanța din care provine.

Elementul chimic este conceptul chimic care desemnează toate manifestările substanțelor simple, indiferent de combinația în care se află; altfel spus, este invariantul care se păstrează indiferent de transformările chimice pe care le suferă substanța.

Elementele chimice se caracterizează prin spectre de emisie atomică; ele nu dispar decât prin reacții nucleare.

Combinațiile chimice - sunt substanțe alcătuite din două sau mai multe elemente, respectiv specii diferite de atomi, într-un raport bine determinat. Particula limită care mai păstrează compoziția, structura și proprietățile substanței poartă denumirea de *moleculă*.

Combinațiile chimice pot fi în funcție de numărul speciilor de atomi conținute:

- binare: ZnO , H_2O ;
- complexe: Na_2CO_3 , etc.

Reprezentarea compoziției unei substanțe se face simbolic prin *formule chimice* care indică speciile de atomi constituite precum și raportul numeric dintre acestea (ex: NH_3 , H_2O).

Ca și forme ale materiei, substanțele se caracterizează prin *masă*. Deoarece masele absolute ale particulelor sunt foarte mici, de exemplu atomul de hidrogen are masa egală cu $1,65 \times 10^{-27}$ kg, din 1961 - pe plan internațional s-a convenit introducerea noțiunii de unitate atomică de masă (u.a.m.) care este egală cu 1/12 din masa izotopului ^{12}C .

Astfel se ajunge la noțiunea de *masă atomică relativă*, mărime adimensională care arată de câte ori masa unui atom este mai mare decât unitatea atomică de masă (ex : masa atomică relativă $A_{\text{H}} = 1$, $A_{\text{O}} = 16$, $A_{\text{N}} = 14$).

Atomul gram - reprezintă cantitatea în grame numeric egală cu masa atomică relativă (A). Ex: 1 atom gram de H = 1 g, O = 16 g, N = 14 g.

Masa moleculară - ne arată de câte ori masa unei molecule este mai mare decât unitate atomică de masă și reprezintă suma maselor atomilor constituenți, ținând cont de indici (ex: $M_{\text{NH}_3} = 14 + 3 \times 1 = 17$).

Molecula gram sau *molul* - reprezintă cantitatea în grame numeric egală cu masa moleculară (ex: 1 mol $\text{NH}_3 = 17$ g).

Transformările substanțelor prin care acestea își modifică compoziția, structura și proprietățile se numesc *fenomene chimice* reprezentate prin *reacții chimice*. Relația dintre componentii care intră în reacție și cei care rezultă din reacția scrisă prescurtat sub forma unei egalități poartă numele de *ecuație chimică*.

1.2 Legile chimiei

☐ Legea conservării masei (Lomonosov, 1748 - Lavoisiere, 1776)

Într-o reacție chimică, masa totală a sistemului se conservă, adică suma maselor reactanților este egală cu suma maselor produșilor de reacție.

Lavoisiere, în 1776, a formulat legea conservării masei astfel: „*În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci totul se transformă*”.

În anul 1758, Lomonosov a descoperit și legea conservării energiei, care se enunță astfel: „*Într-un sistem închis, diferitele forme de energie se pot transforma reciproc una în cealaltă, suma lor însă, rămânând constantă, adică: $\sum E_i = \text{const.}$* ”

Se știe că, masa și energia sunt proprietăți ale materiei și că legătura dintre ele, este dată de Einstein.

Această relație trebuie interpretată în sensul că nu se poate concepe masă fără energie și invers, energie fără masă corespunzătoare.

Ca sublegi derivate din aceasta sunt:

- a) conservarea numărului de atomi dintr-un anumit element
- b) legea echivalențelor chimice – două sau mai multe substanțe reacționează între ele într-un raport al maselor proporțional cu echivalenții lor chimici.
- c) legea conservării sarcinii electrice – într-o reacție chimică în care apar disocieri ale substanței în ioni, suma sarcinilor pozitive trebuie să fie egală cu suma sarcinilor negative.

Într-o substanță neutră din punct de vedere electric suma valențelor negative trebuie să fie egală cu suma sarcinilor pozitive.

☐ Legea proporțiilor constante sau definite (Proust, 1779)

Două elemente chimice sau substanțe se combină între ele într-un raport de masă constant; altfel spus, orice combinație chimică este caracterizată printr-o anumită compoziție elementară.

Când două substanțe simple A și B se combină între ele pentru a forma o substanță compusă AB, raportul lor de combinare A / B, în greutate, este întotdeauna constant.

Compoziția unei substanțe compuse oarecare, rămâne totdeauna aceeași, indiferent de metoda de preparare folosită.

☐ Legea proporțiilor multiple (Dalton, 1804)

Un element A reacționează cu cantități diferite de element B, formând diferite combinații astfel încât dacă a,b,c unități de masă de A reacționează cu 1 unitate de masă de B, atunci există următoarea proporție $a:b:c = x:y:z$, unde x,y,z sunt numere mici, întregi.

1.3 Structura atomului

Atomul oricărui element chimic este alcătuit din două părți distincte:

- un sistem central care se numește nucleu;

- parte exterioară nucleului, numită înveliș electronic.

Diametrul nucleului reprezintă circa a 10 000-a parte din diametrul atomului și concentrează aproape întreaga masă a acestuia. Nucleul este format din mai multe tipuri de particule elementare dintre care amintim:

- protonii sunt particule materiale încărcate cu câte o sarcină elementară electrică pozitivă ($\sum \text{protonilor} = Z$);
- neutronii sunt particule materiale neutre ($\sum \text{neutronilor} = N$).

Masa atomului (A) este egală cu suma dintre masele protonilor (Z) și a neutronilor (N).

Pentru înțelegerea configurației învelișului electronic, Niels Bohr (1913) a formulat următoarele **postulate**:

- mișcarea electronului în jurul nucleului se face numai pe anumite *orbite*, numite orbite permise (presupuse circulare) care corespund unor anumite energii cuantificate ale atomului; în cursul mișcării pe orbitele permise, electronul nu radiază energie; atomul poate absorbi numai energie radiantă de anumite frecvențe determinate cuantic, corespunzând tranzițiilor electronice care dau naștere liniilor spectrale. Nivelurile de energie spectrale corespund, conform teoriei lui Bohr, energiei electronului pe orbite cu raze din ce în ce mai mari;
- razele orbitelor permise se calculează, după Bohr, din următoarele premise. Forța centrifugă K a unui electron cu masa m, ce se mișcă cu viteza v, pe un cerc cu raza r, în jurul nucleului este:

Forța de atracție electrostatică dintre electron, cu sarcina e^- , și nucleu cu sarcina e^+ , este conform legii lui Coulomb.

Electronul mișcându-se pe orbita sa are un moment cinetic mvr care raportat la întreaga orbită (lungimea cercului) este $2\pi mvr$. Bohr a introdus postulatul conform căruia sunt permise numai acele orbite, ale căror momente

cinetice sunt multipli n ale constantei lui Planck h . Numărul cuantic n este un număr întreg cu una din valorile 1, 2, 3, 4,7.

Orbita cu raza cea mai mică corespunde stării cu cea mai joasă energie (E_1). Când un electron, de pe orbita corespunzând numărului cuantic $n = 2$ și energiei E_2 , sare înapoi pe orbita cu $n = 1$, el emite o cantă cu energia.

Așadar, absorbția sau emisia de energie luminoasă au loc numai la salturile electronului de pe o orbită interioară pe una periferică și la revenirea lui înapoi.

Modelul configurației electronice al atomilor, Sommerfeld (1916).

Sommerfeld consideră că electronul se poate roti nu numai pe orbite circulare, ci și pe orbite eliptice, undă lui extinzându-se în jurul orbitei în zone numite orbitali. În modelul atomic al lui Bohr-Sommerfeld, electronul mișcându-se pe o orbită eliptică permisă, posedă un moment cinetic orbital.

Orbitalii sunt concepuți ca niște porțiuni ale spațiului din vecinătatea atomului, diferențiați prin energia și geometria lor și care pot fi (dar nu în mod necesar) ocupați cu electroni.

Fiecare orbital este caracterizat prin 4 numere cuantice: n – număr cuantic principal; l – număr cuantic secundar; m – număr cuantic magnetic; s – număr cuantic al spinului.

Numărul cuantic principal (n) determină numărul straturilor electronice; poate avea valori $n = 1, 2, 3, \dots, 7$. Stratul $n=1$ se numește stratul K (stratul cel mai interior și cu nivelul energetic cel mai mic); urmând consecutiv straturile L, M, N, O, P și Q; numărul straturilor electronice ale unui element chimic este egal cu numărul perioadei în care acesta se află.

Cu cât valoarea lui n este mai mare, cu atât stratul se află la o distanță mai mare de nucleul atomului, iar legătura între electronii existenți din acel strat și nucleu este mai slabă.

Numărul cuantic secundar (l) determină substraturile electronice, adică orbitalii și forma lor care poate fi circulară sau eliptică. Valoarea lui l depinde de valoarea lui n , deoarece între aceste numere cuantice există relația $l < n - 1$.

Principiul lui Paully (1925) spune că „*nu pot exista electroni cu aceleași numere cuantice*”.

Astfel se pot calcula numărul maxim de electroni pe straturi și substraturi, după următoarele reguli:

- numărul maxim de electroni ce pot exista pe un strat, cu numărul cuantic principal n este dat de relația: $N = 2n^2$.

- numărul maxim de electroni dintr-un substrat, cu numărul cuantic l este dat de relația: $N = 2(2l + 1)$.

La completarea orbitalilor cu același nivel energetic: s, p, d se aplică regula lui Hund: „*cel de-al doilea electron intră în acești orbitali, numai după ce sunt ocupați mai întâi de un singur electron*”.

1.4 Elementele chimice

Elementele chimice (*elementum* din latină, semnifică component al materiei) sunt specii ale materiei, formate din atomi, caracterizate printr-un anumit număr atomic Z .

Savantul rus D.I.Mendeleev (1869) ținând seama de legătura dintre proprietățile fizice și chimice ale elementelor chimice și maselor lor atomice, a reușit să enunțe legea periodicității astfel: „*proprietățile fizice și chimice ale elementelor, cum și ale compușilor acestora se găsesc într-o dependență periodică de masele lor atomice*”.

Mai târziu, Bohr și Moseley, pe baza cercetărilor privind structura atomului au formulat legea periodicității astfel: „*proprietățile fizice și chimice ale elementelor și ale*

combinațiilor formate de ele sunt funcții periodice de sarcinile nucleelor atomice ale elementelor”.

Locul fiecărui element în sistem este desemnat prin numărul de ordine Z care se mai numește și număr atomic.

Privind tabelul clasificării periodice a elementelor, distingem mai multe regiuni sau familii de elemente, care pot fi caracterizate sumar astfel:

- Hidrogenul, elementul cu numărul atomic $Z = 1$, ocupă un loc deosebit față de celelalte elemente, de care se deosebește prin proprietățile chimice caracteristice. Gazul rar heliu poate fi încadrat fie într-o serie aparte, alături de hidrogen, fie ca primul din seria gazelor rare.
- Elementele din grupele principale sunt încadrate în cele 8 coloane verticale numite grupe principale notate Ia, IIa, IIIa,VIIIa (numită adesea și grupa zero).
- Elementele tranzitionale, în număr de 30, apar pe rânduri de câte 10, în perioadele 4, 5 și 6. Există deci 10 subgrupe sau 8 grupe secundare, intercalate în tabelul periodic, între grupa IIa și grupa IIIa; grupa IIIb urmează după grupa IIa, continuându-se cu IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, iar apoi urmează Ib și IIb. Sensul acestei aranjări este justificat de structura învelișului electronic.
- Lantanidele și actinidele formează două familii de câte 14 elemente fiecare, care se intercalează, prima după lantan $Z = 57$, iar a doua după actiniu $Z = 89$. Spre deosebire de elementele grupelor principale și secundare, lantanidele și actinidele nu prezintă nici un fel de periodicitate a proprietăților chimice și fizice, ci acestea sunt asemănătoare cu cele ale lantanului și respectiv actiniului.

Numărul grupei indică valența maximă a elementelor din acea grupă față de oxigen. Valență superioară lui 8 nu se cunoaște.

Valența elementelor față de hidrogen crește în perioade de la grupa I la grupa IV principală, după care scade până la grupa a VII principală.

În partea stângă a sistemului periodic se află elementele cele mai *electropozitive* (metalele), iar în partea dreaptă, elementele cele mai *electronegative* (nemetalele).

În perioade, caracterul *electropozitiv* elementelor crește de la dreapta la stânga, iar în grupe, crește de sus în jos.

Energia de ionizare reprezintă energia necesară unui atom în stare gazoasă, pentru a trece în ion pozitiv. În funcție de elementul chimic, se poate desprinde un electron, și avem o treaptă de ionizare sau 2 electroni, când avem două trepte de ionizare, etc.

Afinitatea de electroni sau caracterul electronegativ exprimă capacitatea elementelor de a accepta electroni, acceptare însoțită de eliberare de energie. Caracterul electronegativ crește în grupă de jos în sus, iar în perioadă de la stânga la dreapta.

Volumul atomic a fost calculat pentru prima dată de Lothar Mayer ca raportul dintre masa atomică și densitate. Volumul atomic este direct proporțional cu raza atomică. Astfel, se observă elemente chimice cu rază atomică mare, și elemente care au rază atomică mică. În perioadă raza atomică crește de la dreapta la stânga, iar în grupă crește de sus în jos, o dată cu creșterea numărului de straturi din învelișul electronic; așa deci elementele din grupa a I-a principală au razele atomice cele mai mari.

Razele ionice este firesc să fie mai mari sau mai mici (dependent de natura fenomenului de acceptare sau cedare de ioni), comparativ cu razele atomice. Astfel că, raza cationilor este mai mică decât raza atomică, pe când raza anionilor este mai mare decât acesta.

Pentru *ionii isoelectronici* (cu același număr de electroni) raza crește de sus în jos, iar în perioadă razele ionice cresc de la stânga la dreapta.

Temperatura de topire scade o dată cu creșterea razei atomice, deoarece cu cât raza atomică este mai mare cu atât nucleul este mai afânat și mai puțin compact. Astfel că, temperatura de topire crește până la grupa IV-a principală , iar apoi scade, iar la elementele tranziționale temperatura de topire crește până la grupa a VI-a secundară, iar apoi scade.

Electronii din straturile exterioare ale atomilor sunt responsabili pentru proprietățile chimice ale atomilor. De aceea, acești electroni se numesc *electroni de valență*.

Capitolul 2

LEGĂTURI CHIMICE

Așa cum s-a observat în capitolul anterior, proprietățile chimice ale atomilor sunt determinate de numărul de electroni de pe ultimul strat. În consecință, toate transformările chimice ale atomilor se datorează modificării configurației lor electronice exterioare. De exemplu, gazele inerte care au pe ultimul strat 8 electroni, excepție face heliul cu numai 2 electroni, au o deosebită stabilitate, care induce o inactivitate chimică.

Noțiunile de valență și legătură chimică au apărut cu mult timp înainte de a se fi cunoscut structura atomilor. În anul 1806, H. Davy a descoperit electroliza, admitând că atomii posedă o afinitate reciprocă datorită sarcinilor opuse. În 1819, J. J. Berzelius, reluând aceste idei creează teoria dualistă care este adecvată pentru explicarea combinațiilor heteropolare, dar nu poate explica formarea unor molecule din atomi de același fel, dar și reacțiile de substituție din chimia organică. J.S.Dumas creează în 1840 teoria unitară, conform căreia moleculele formează o unitate în care atomii își pierd personalitatea, teorie bazată pe experiențele în care s-a înlocuit un element electropozitiv cu unul electronegativ, fără ca proprietățile moleculei să se schimbe prea mult. În anul 1852, E Frankland introduce noțiunea de valență ca o capacitate a atomilor și a radicalilor de a se satura unii pe alții, iar în 1857 F.A.Kekule și .W.H.Kolbe au extins noțiunea la carbon, stabilind că valența acestuia este 4. În 1861, A.M.Butlerov a arătat că fiecare substanță posedă o formulă chimică de structură, proprietățile moleculei fiind determinate de structura ei. Ch.A.Wurtz a făcut pentru prima dată deosebirea între valență și afinitate, valența fiind un număr dat de experiență iar afinitatea un mecanism pe care nu a putut însă să-l explice. Adaptându-se teoria disociației electrolitice a lui S.A. Arrhenius,

formulată în 1887, s-a revenit parțial la teoria lui Berzelius. A.Werner, ocupându-se de teoria compuşilor coordinativi a introdus în 1893 noţiunea de valenţă secundară, dezvoltând stereochemia combinaţiilor complexe. La începutul secolului XX, descoperirile fundamentale din fizică au modificat şi dezvoltat concepţiile despre legătura chimică. Dintre acestea se poate menţiona:

- caracterizarea electronului (J.J.Thomson - 1887, R.Millikan - 1910);
- descoperirea structurii atomului (E.Rutherford - 1911);
- construcţia învelișului de electroni (N.Bohr - 1913).

Studiind configuraţiile electronice ale atomilor în sistemul periodic, se remarcă faptul că singurele configuraţii atomice stabile, care nu tind să se modifice, sunt cele ale gazelor inerte. Toate celelalte configuraţii atomice tind către stări similare, adică tind să dobândească configuraţii având toţi electronii cuplaţi. Neavând la dispoziţie electroni necuplaţi cu spin antiparalel în propria configuraţie, atomii îşi cuplează electronii cu electroni necuplaţi cu spin opus de la parteneri cu care rămân apoi într-o relaţie de interdependenţă numită *legătură chimică*.

Lewis şi Kössel (1916) consideră că atomii elementelor care au pe ultimul strat electronic un număr incomplet de electroni, au o configuraţie chimică instabilă şi deci, manifestă tendinţa de a-şi completa stratul exterior prin *transfer de electroni (cedare-acceptare)* sau prin *punere în comun de electroni*. Din această cauză, atomii elementelor nu pot exista în stare liberă, ci se combină între ei sau cu atomii altor elemente, pentru a-şi forma un strat electronic exterior complet, ajungând la o configuraţie electronică stabilă, asemănătoare cu a unui gaz inert.

Teoria electronică a legăturii ionice - elaborată de W. Kossel în 1916 se referă la legătura realizată prin transfer de electroni de la un atom la altul, în urma căruia atomii

dobândesc sarcini electronice elementare, sau multipli ai acesteia, adică devin ioni care se atrag prin forțe electrostatice.

Teoria electronică a legăturii covalente - elaborată de G.N.Lewis se referă la substanțele în care legătura între atomi se realizează prin puneri în comun de electroni și folosirea în comun a perechii formate. Aceasta a fost numită legătură covalentă și explică în mod satisfăcător formarea substanțelor moleculare și a celor care formează rețele atomice.

În anul 1927 W.Heitler și F.London au explicat posibilitatea formării legăturii covalente pe baza mecanicii cuantice, rezolvând ecuația lui Schrödinger pentru molecula de hidrogen.

Teoria mecanic - cuantică a demonstrat pe cale matematică faptul că legătura chimică este unitară și cele două tipuri de legături aparent diferite sunt de fapt cele două stări limită ale uneia și aceleiași legături interatomice, starea normală fiind cea intermediară numită și covalență polară. Aceasta nu înseamnă că nu există covalență pură, dar este foarte rară, prototipul fiind diamantul. *Legătura ionică pură însă nu există din cauza polarizației electronice dintre ioni.* Existența substanțelor ionice nu este determinată de natura legăturii interatomice, ci de modul cum se organizează atomii (sau ionii) în stare condensată.

Studiul îndelungat al substanțelor a condus la concluzia că există trei moduri principale, prin care atomii elementelor chimice se pot unii între ei, cu alte cuvinte trei tipuri de legături chimice:

- Legătura ionică sau electrovalența
- Legătura covalentă sau covalența
- Legătura metalică

Legătura metalică apare numai la atomii metalelor, în stare solidă sau lichidă, și se caracterizează prin ușurința mare de a circula electronii de la un atom la altul.

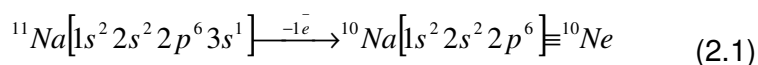
În afară de aceste legături fundamentale chimice, se cunosc și un alt gen de legături, mai slabe, intramoleculare. Cel mai frecvent întâlnite sunt legăturile van der Waals și legătura de hidrogen.

Atomii la temperatură nu prea înaltă, se combină între ei sau cu atomii altor elemente. Prin acest proces se degajă energie. Combinațiile rezultate sunt sisteme mai sărace în energie și deci mai stabile, decât dacă atomii ar rămâne în stare liberă. În continuare vom discuta factorii care determină formarea uneia sau alteia din aceste legături și ce condiții trebuie să îndeplinească un atom pentru a se putea lega de alți atomi, ionic, covalent sau metalic.

2.1 Legătura ionică sau electrovalența

W. Kossel (1916) a explicat legătura electrovalentă astfel: *"electrovalența se formează prin transferul electronilor de valență de pe ultimul strat al elementelor electropozitive pe stratul ultim, de valență, al atomilor elementelor electronegative, fiecare dintre ionii rezultați având configurație stabilă de gaz inert"*.

Bazele științifice ale teoriei legăturii ionice au fost puse de W. Kossel pornind de la structura complexă a atomului. El a scos în evidență faptul că prin combinarea chimică atomii tind să-și modifice stratul exterior, astfel încât să dobândească o configurație cât mai stabilă, corespunzătoare cu cea a unui gaz rar sau cât mai apropiată de aceasta. Instabilitatea configurației electronice a atomilor este cu atât mai mare, cu cât elementele sunt situate, în sistemul periodic, mai aproape de un gaz inert. Atomii elementelor ce urmează, în sistem, după gazele rare (grupele IA și IIA) pierd cu ușurință electronii excedentari față de configurația gazului rar precedent, devenind ioni pozitivi (cationi), de exemplu:



Atomii elementelor dinaintea gazelor rare (grupele VIA și VIIA) își pot completa octetul cu un număr de electroni corespunzător diferenței între 8 și numărul grupei, devenind ioni negativi (anioni) cu configurația electronică a gazului rar ce urmează.

Numărul de electroni cu care se modifică configurația atomului corespunde numărului de sarcini electrice elementare purtate de fiecare ion. Se produce astfel un transfer de electroni de la elementul puternic electropozitiv, cu potențial de ionizare scăzut, la elementul puternic electronegativ, cu afinitate ridicată pentru electroni. Modificările învelișurilor electronice la formarea ionilor, se reflectă prin importante efecte asupra dimensiunilor atomice: ionul pozitiv are un volum micșorat față de atom, iar cel negativ este mai mare decât atomul din care provine. Ionii astfel formați nu rămân izolați ci se atrag electrostatic între ei, până la distanță minimă permisă de repulsiile între învelișurile lor electronice. Nu se poate vorbi în cazul combinațiilor ionice de molecule, ci de rețele ionice.

Valența elementelor este dată de numărul sarcinilor electrice ale ionilor respectivi, ca urmare a numărului de electroni cedați sau primiți de atomi.

Teoria electrovalenței date de W.Kossel explică mulțumitor formarea combinațiilor ionice tipice, deoarece formarea lor este justificată și din punct de vedere energetic. Se cunoaște că o legătură chimică este stabilă dacă se formează cu degajare de energie, stabilitatea combinației fiind proporțională cu cantitatea de energie degajată. Toate combinațiile ionice cunoscute sunt combinații exoterme. Ele nu formează molecule propriu-zise, deoarece câmpul electric al ionilor este uniform distribuit în toate direcțiile, legătura ionică nefiind dirijată în spațiu.

Acest tip de legătură se întâlnește la combinații anorganice dintre care reprezentatii tipici sunt *sărurile*.

În stare solidă, combinațiile ionice formează rețele ionice. În funcție de raportul r_c / r_a există trei tipuri de rețele:

- $\frac{r_c}{r_a} > 0,731$ – tip de rețea CsCl (n.c. = 8)
- $\frac{r_c}{r_a} = 0,731 - 0,41$ – tip de rețea NaF (n.c. = 6)
- $\frac{r_c}{r_a} = 0,41 - 0,22$ – tip de rețea ZnS (n.c. = 4).

Proprietățile compușilor ionici.

Combinațiile formate din ioni pozitivi și ioni negativi se numesc *combinații ionice*. În cazul compușilor ionici, nu se folosește noțiunea de *moleculă*, deoarece în cristale și topiturile combinațiilor ionice nu există molecule, ci ioni.

Legătura ionică fiind de natură electrostatică nu este rigidă, astfel că ionii încărcăți electric diferit, uniți prin această legătură nu au o poziție fixă unii față de alții.

Aranjarea ionilor în rețeaua cristalină se face pe principiul maximei compactități „*energia totală a rețelei ionice este minimă atunci când aranjarea cationilor și anionilor se face cât mai compact*”.

Temperatura de fierbere și de topire crește prin scăderea diferenței de electronegativitate:

$$T_{topire}^{NaF} = 1000^{\circ}C < T_{topire}^{CaF_2} = 1200^{\circ}C < T_{topire}^{AlF_3} = 1225^{\circ}C$$

La dizolvarea combinațiilor ionice în solvenți polari se produce fenomenul disocierii electrolitice; ionii formați se mișcă independent. Combinațiile ionice, atât în soluție, cât și în topitură, sunt bune conducătoare de electricitate.

2.2 Legătura covalentă

- Teoria electronică a covalenței-

Lewis G.N (1916) o definește astfel: „*legătura covalentă se realizează prin punerea în comun de electroni cu participare egală, rezultând una sau mai multe perechi de electroni care aparțin deopotrivă ambilor atomi*”.

Așadar electronii trebuie să aibă spinul electronic de sens opus (spin antiparalel) pentru a se putea închide liniile de forță. Datorită închiderii liniilor de forță, cei doi electroni se atrag formând un cuplu electronic de mare stabilitate, care se numește *dublet electronic* sau *covalență*.

Legătura covalentă se realizează prin punere în comun de electroni neîmperecheați ai atomilor și conduce la formarea de molecule sau rețele atomice. G.N. Lewis, fondatorul teoriei electronice a covalenței, a arătat că prin această punere în comun de electroni, atomii tind să dobândească configurații electronice stabile, în majoritatea cazurilor configurație de gaz rar întâlnită mai ales în combinațiile elementelor perioadei I și a II-a. Elementele perioadelor mari, pot forma un număr mai mare de covalențe (până la opt), depășind astfel configurația de octet. Numărul covalențelor stabilite de un atom este însă limitat de configurația electronică a stratului exterior și de raportul razelor atomilor ce stabilesc între ei covalențe.

Covalența, spre deosebire de legătura ionică, fiind dirijată în spațiu, atomii unei molecule ocupă poziții fixe unii față de alții. Aceste poziții se pot schimba, lungimea legăturii și unghiurile de valență fiind caracteristice moleculelor. În funcție de natura atomilor care participă la formarea legăturii chimice, se deosebesc două tipuri de covalențe:

- covalența nepolară stabilită între atomi de același fel și caracterizată de apartenența perechii de electroni de legătură în mod egal la cei doi atomi legați, de exemplu formarea moleculei de hidrogen sau de clor;

- covalența polară stabilită între două specii diferite de atomi caracterizată prin deplasarea electronilor de legătură către elementul mai electronegativ, aparând astfel sarcini electrice parțiale.

Teoria electronică clasică, deși a reprezentat un pas important în fundamentarea legăturii covalente, nu a reușit să dea explicații satisfăcătoare tuturor tipurilor de covalențe și proprietăților substanțelor cu legătură covalentă. Teoria electronică nu dă posibilitatea efectuării de calcule cantitative pentru distanțele interatomice și energia de legătură, pentru a dovedi că într-adevăr moleculele sunt mai stabile decât atomii liberi.

- Teoria mecanic – cuantică a legăturii covalente –

Mecanica cuantică a dat o interpretare matematică exactă, riguroasă legăturii chimice, oferind relații de calcul care dau posibilitatea determinării din premise teoretice, a principalilor parametri ai legăturii chimice: energia legăturii, distanța internucleară, poziția reciprocă a mai multor legături realizate de un atom. Soluționarea acestor ecuații întâmpină impedimente de ordin matematic, ele fiind cu atât mai complicate cu cât sistemul atomic este mai complex. Astfel, chiar și pentru determinarea parametrilor celei mai simple molecule, molecula H_2 , metodele de calcul sunt foarte complicate și de aceea se recurge de obicei la simplificări, renunțându-se la o serie de interacțiuni care se neglijează și se rezolvă ecuațiile prin metoda aproximărilor.

Două metode de aproximare au căpătat o aplicabilitate mai largă, datorită accesibilității lor și datorită posibilităților pe care le oferă pentru interpretarea calitativă a covalenței, și anume:

- *Metoda legăturii de valență (MLV)* inițiată de W.Heitler și F.London, continuată de Slater și Pauling;

- *Metoda orbitalilor moleculari (MOM)* inițiată de F.Hund și dezvoltată de Mülliken, E. Hückel și alții.

Ambele metode pornesc de la ecuațiile funcțiilor de undă atomică pe care le combină liniar pentru a obține funcția de undă moleculară, care se deosebește de cele atomice prin aceea că este bi sau polinucleară. Contribuția fiecărei funcții de undă atomice la funcția de undă moleculară poate fi egală (în cazul nucleelor identice) sau diferită (în cazul nucleelor diferite) ceea ce exprimă prin coeficienții de distribuție, a căror valoare rezultă din condițiile de normare a funcției de undă moleculare. Cele două metode diferite prin valoarea pe care o atribuie coeficienților de distribuție (condiția de normare a acestora) și prin modul de interpretare al rezultatelor.

Pentru molecula neutră cea mai simplă, molecula de hidrogen H_2 , formată dintr-un atom de hidrogen (a) și un alt atom de hidrogen (b), funcția de undă moleculară se obține prin combinarea liniară a celor două funcții de undă atomice (funcții orbitale monoelectronice de tip hidrogenoid).

Deoarece are sens fizic numai pătratul funcției de undă care indică densitatea de probabilitate a celor doi electroni.

Primul și ultimul termen redau densitatea de probabilitate în jurul atomului (a) și respectiv (b), corespund unei interacții electrostatice și se rezolvă matematic prin integrala de schimb. Termenul din mijloc corespunde interacțiunii covalente a orbitalilor atomici (a) și (b), adică formării legăturii și se rezolvă prin integrala de contopire.

Cele două metode interpretează în mod diferit această integrală, respectiv interacțiunea covalentă.

Metoda legăturii de valență, numită și metoda perechilor de electroni, presupune că legătura se realizează prin împerecherea spinului electronilor necuplați la doi atomi, care-și suprapun orbitalii atomici nedeformați, în spațiul dintre cele două nuclee. Cu cât gradul de suprapunere a orbitalilor este mai mare (valoarea integralei de suprapunere este mai mare) cu atât legătura este mai puternică. Electronii cuplați din orbitalii atomici

periferici nu participă la formarea legăturilor, formând așa numitele perechi de electroni neparticipanți.

Metoda orbitalilor moleculari presupune că în momentul formării legăturii, orbitalii atomici se deformează, funcțiile de undă se modifică și orbitalii se contopesc formând orbitali moleculari care aparțin concomitent tuturor nucleelor (covalența fiind dată deci de mișcarea electronilor simultan în câmpul mai multor nuclee) și în care nu este absolut necesară cuplarea de spin. Orbitalii interiori, complet ocupați cu electroni nu participă la legătură, rămânând orbitalii atomici (OA) sau orbitali moleculari (OM) de nelegătură.

- Hibridizarea -

Determinarea experimentală a geometriei moleculei a pus în evidență o varietate ale unghiurilor de valență, diferite de unghiurile dintre orbitalii atomici implicați. Astfel, în molecula de H_2O unghiul dintre covalențe este de $104,5^\circ$, iar în NH_3 care are configurație piramidală, unghiul de valență fiind de 107° . Pe de altă parte, pornind de la ideea că pentru numărul de legături și orientarea acestora este hotărâtoare configurația electronilor atomilor, respectiv numărul de orbitali monoelectronici pe care îi conțin, multe elemente, de exemplu Be, B, C, ș.a. realizează un număr mai mare de covalențe decât ar fi de așteptat în conformitate cu numărul de electroni necuplați din stratul de valență. Această anomalie a fost explicată de L. Pauling prin *teoria hibridizării orbitalilor atomici*. Hibridizarea reprezintă modificarea funcției de undă orbitale în momentul formării legăturii, prin trecerea atomilor într-o stare excitată numită stare de valență, proces însoțit de modificarea formei, egalarea energetică a orbitalilor și orientarea în spațiu după direcții de maximă simetrie. Funcțiile de undă se numesc hibride, iar orbitalii hibridi (OH), și se obțin prin combinarea liniară a funcțiilor de undă a unor orbitali atomici de energii și simetrii diferite din stratul exterior al aceluiași atom.

Orbitalii hibridi sunt cu atât mai stabili cu cât orbitalii atomici din care provin se întrepătrund pe o porțiune mai întinsă. Această condiție nu este îndeplinită prin configurația chimică a orbitalilor atomici.

Se numește *hibridizare*, procesul de modificare a orbitalilor atomici puri, în urma căruia rezultă orbitali hibridi cu aceeași distribuție spațială și egali în energie.

Proprietățile moleculelor covalente

Legătura covalentă conduce la molecule adevărate, putându-se izola molecule de H_2 , O_2 , HCl , etc. Legătura covalentă este cea mai puternică dintre legăturile cunoscute ($E \gg 400 \text{ kJ/mol}$). Moleculele au orientare în spațiu, pe direcțiile orbitalilor atomici sau a orbitalilor hibridi. În nodurile rețelelor moleculare se găsesc molecule.

În general, legătura covalentă există la combinațiile anorganice care nu au caracter de electrolit, și în special, la combinațiile organice.

Combinațiile cu legături covalente, în general, sunt solubile în dizolvanți organici: hidrocarburi, alcool, eter. Solubilitatea lor în solvenți polari scade o dată cu creșterea tăriei legăturii, astfel încât reacțiile sunt lente.

Debye a urmărit polaritatea legăturii covalente și a împărțit moleculele în polare și nepolare. O moleculă este *nepolară* când rezultă prin unirea a doi atomi identici, prin punere în comun de electroni cu participare egală, iar centrele de greutate electrice se suprapun. Exemple: H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , dar și molecule de CH_4 , CCl_4 formate din atomi diferiți, dar cu structură simetrică.

O moleculă este *polară* când rezultă din unirea a doi atomi diferiți. Astfel, perechea de electroni care formează legătura covalentă, nu mai aparține în egală măsură ambilor atomi, ci este deplasată mai mult spre atomul care are cel mai accentuat caracter electronegativ. În molecula rezultată se formează, astfel, două centre de sarcini electrice opuse sau un *dipol*.

2.3 Legătura coordinativă

Un alt tip de covalență ce se poate forma este covalența coordinativă, în care unul din atomi posedă o pereche de electroni neparticipanți (atom donor) pe care îi pune în comun cu un alt atom deficitar în electroni (atom acceptor).

Între doi atomi, dintre care unul posedă perechi de electroni neparticipanți iar celălalt are orbitali liberi de joasă energie în stratul de valență, se pot forma legături covalente (prin perechi de electroni) care diferă de cea obișnuită numai prin mecanismul de formare și care poartă numele de *legătură covalentă coordinativă*. Legătura coordinativă se formează prin punerea în comun a unei perechi de electroni cuplați de la un atom, care poartă numele de donor și a unui orbital liber de joasă energie din stratul de valență de la un alt atom, care poartă numele de acceptor de electroni. Perechea de electroni și orbitalul aparțin concomitent ambelor nuclee ca și în cazul legăturii covalente obișnuite, de care nu se mai deosebește după ce s-a format.

Exemple de combinații care se formează pe baza legăturii coordinative sunt: ionul hidroniu H_3O^+ , ionul amoniu NH_4^+ , etc, și în principal combinațiile complexe, care sunt compuși ce au un atom metalic central legat coordinativ de molecule sau anioni (CN^- , F^- , SO_4^{2-}) sau molecule neutre (NH_3 , H_2O) numite liganzi.

În toate cazurile se produce deplasarea electronilor de la donor către acceptor, de aceea, legătura coordinativă este polară (atomii se încarcă cu sarcini electrice parțiale).

Acest tip de covalență se întâlnește în combinațiile complexe și în numeroase substanțe sau ioni anorganici.

2.4 Legătura metalică

Metalele - 80 din cele 106 elemente cunoscute până acum - prezintă unele proprietăți comune care se datoresc configurației lor electronice și caracterul deosebit al

legăturii dintre atomii lor. În condiții obișnuite, metalele sunt substanțe solide, cristaline (cu excepția mercurului care este lichid) și proprietățile lor specifice se manifestă în această stare.

Faptul că proprietățile metalelor nu se pot explica prin extinderea teoriei legăturii chimice la rețelele metalice, a condus la necesitatea fundamentării teoretice a legăturii metalice admitând existența unor electroni mobili în rețelele metalice.

Metoda legăturii de valență aplicată structurii metalelor de către L.Pauling (1938) consideră legătura metalică ca fiind o legătură covalentă delocalizată. Astfel, spre deosebire de teoria gazului de electroni, în MLV se consideră că electronii sunt mobili, se deplasează de la un nucleu la altul, dar nu părăsesc nucleele, nu au o stare de independență (se află în stare de rezonanță), independența mișcării electronilor în rețeaua metalică fiind limitată la direcțiile pe care se află nucleele.

Numărul de electroni cu care fiecare atom de metal participă efectiv la realizare legăturilor în rețea a fost denumit de Pauling “valență metalică”. La stabilirea valenței metalice trebuie să se țină seama de existența orbitalului metalic, fără de care nu se pot realiza legături în rețea. Pentru metalele reprezentative (blocul sp), orbitalii disponibili pentru realizarea legăturilor în rețea sunt orbitalii de valență ns și np, deci patru orbitali, iar pentru formarea legăturilor în metalele tranzitionale (blocul d), orbitalii liberi sunt cei cinci orbitali (n-1)d și orbitalii exteriori ns și np, în total nouă orbitali.

Valența metalică nu coincide cu valența metalului în combinațiile sale. Legătura metalică nefiind saturată, numărul partenerilor din imediata vecinătate a unui atom metalic, cu care acesta formează legături directe în rețea, este întotdeauna mai mare decât valența metalică.

Toate proprietățile metalelor, depind de tăria legăturii dintre atomii care compun rețeaua și implicit de valoarea valenței metalice. Astfel, cu cât valența metalică este mai

mare și deci legăturile interatomice mai puternice, cu atât metalul este mai dur, mai dens, mai greu fuzibil, mai puțin volatil.

Metoda orbitalilor moleculari interpretează legătura metalică ca o legătură covalentă realizată prin OM extinși, obținuți prin contopirea tuturor OA din stratul de valență al atomilor metalici ce formează *benzi de energie* largi, aparținând în comun tuturor nucleelor, dar fiind numai parțial ocupate cu electroni. În funcție de numărul OA de valență care participă la formarea benzilor de energie se cunosc două situații. Gradul de ocupare cu electroni explică tăria interacției din rețeaua metalică și implicit, o serie de proprietăți deosebite ale metalelor (raza metalică, punctele de topire și fierbere, densitate, duritate).

Partea din banda de valență neocupată cu electroni numită *bandă de conducție*, este folosită la circulația electronilor supuși unei diferențe de potențial electric sau termic și explică în acest fel conductibilitatea electrică și termică a metalelor.

Procentul de caracter ionic al legăturii covalente. Polaritatea legăturilor și moleculelor

Într-o covalență homonucleară A-A distribuția electronilor este identică la ambele nuclee (covalență nepolară). Astfel de legături apar la substanțele elementare nepolare cu molecule diatomice (H_2 , X_2 , O_2 , N_2), tetraatomice (P_4), octoatomice (S_8) sau poliatomice (diamant, grafit, stări alotropice ale sulfului, fosforului, etc.).

Într-o covalență heteronucleară A-B, distribuția electronilor între nuclee nu mai poate fi identică între cele două nuclee, datorită caracterului electrochimic diferit al atomilor care formează legătura. Nucleul elementului electronegativ atrage mai puternic electronii legăturii, deplasând norul electronic către el, astfel că densitatea electronică crește în jurul acestui nucleu (apare un exces de sarcină negativă notat δ^-), și în același timp densitatea electronică scade în jurul celuilalt nucleu, care rămâne parțial dezecranat (apare un deficit de sarcină negativă care creează un exces de sarcină pozitivă, notată

$\delta+$). Legătura covalentă devine astfel parțial ionică (legătura covalentă polară), polaritatea ei putându-se exprima prin momentul de dipol (exprimat în Debye):

În cazul atomilor izolați, orice transfer de electroni se soldează cu transformarea atomilor în ioni. În cazul atomilor care sunt implicați într-o legătură chimică, asemenea transfer total de electroni de la un atom la altul nu este posibil, deoarece electronii se află sub influența concomitentă a ambelor nuclee, deci trebuie să se admită că, se produce un transfer parțial de sarcină, electronii care realizează legătura aparțin în continuare ambelor nuclee, dar se localizează cu o pondere mai mare la unul din ele. În cadrul metodei legăturii de valență (MLV), Pauling a dat o definiție caracterului electrochimic, mai precis electronegativității unui element aflat într-o combinație.

Astfel, prin *electronegativitatea* unui element aflat într-o combinație se înțelege *puterea cu care acel element atrage către propriul nucleu norul electronic al legăturii pe care o realizează cu un alt element*.

Electronegativitatea, după Pauling, se sustrage însă măsurărilor directe și pentru a putea exprima calitativ această proprietate a elementelor, Pauling a elaborat o metodă de calcul care pornește de la idea că energia (tăria) unei legături covalente dintre doi atomi este cu atât mai mare, cu cât diferența între electronegativități este mai mare. Dacă se consideră două elemente oarecare A și B care realizează o legătură covalentă polară A-B, atunci diferența dintre energia acestei legături, notată E_{A-B} și media aritmetică a energiei legăturii dintre atomii A, E_{A-A} și dintre atomii B.

Dependența dintre valoarea lui ΔE și electronegativitatea elementelor care realizează legătura covalentă, Pauling o exprimă prin relația empirică.

Pentru a calcula valorile absolute ale electronegativităților, Pauling consideră electronegativitatea litiului egală cu unitatea, introducând deci unitatea arbitrară $\chi_{Li} = 1$.

Valoarea maximă pentru coeficientul de electronegativitate o are fluorul ($\chi_F = 4$) care este elementul cel mai electronegativ, iar valoarea minimă o au cesiul și franciul ($\chi_{Cs} = \chi_{Fr} = 0,7$) care sunt elementele cele mai slab electronegative din sistemul periodic, între aceste limite înscriindu-se electronegativitățile celorlalte elemente.

Cu cât coeficientul de electronegativitate are valoarea mai mare, cu atât elementul este mai puternic atrăgător de electroni. Aceasta înseamnă că într-o legătură chimică, densitatea norului electronic este mai mare în jurul nucleului elementului care are χ_E mai mare.

Caracterul electrochimic diferit al atomilor care formează legătura chimică nu este singura cauză a polarității legăturii. Se cunosc și cazuri în care legătura A-B poate fi polară, cu toate că atomii A și B au coeficienți de electronegativitate aproape identici, în aceste cazuri polaritatea legăturii fiind dată de dimensiunile foarte diferite ale atomilor.

Momentul de dipol electric se calculează ca produsul dintre sarcina electrică a atomilor (e) și distanța dintre centrele sarcinilor pozitive și negative (d).

Pauling a elaborat o metodă de calcul, pornind de la faptul că în MLV o legătură covalentă polară se consideră ca fiind o legătură parțial covalentă și parțial ionică, iar momentul electric dipolar al legăturii poate fi calculat din procentul de caracter ionic al legăturii. În acest caz, centrul sarcinilor electrice ale atomilor se consideră că este chiar în nucleu, iar distanța dintre nuclee este chiar lungimea covalenței care poate fi determinată cu mare precizie din date spectrale, iar în unele cazuri poate fi calculată.

Așadar, legătura covalentă este în general polară, dar oricât de mari ar fi diferențele de electronegativitate, procentul de caracter ionic nu atinge 100%. De exemplu, în cazul CsF formată între cel mai electronegativ element, fluorul, și cel mai puțin electronegativ, cesiul, pentru care $\chi_F - \chi_{Cs} = 4 - 0,7 = 3,3$, procentul de caracter ionic este 93%. Aceasta înseamnă că, datorită polarizației mutuale a învelișurilor electronice, în rețelele ionice care

se realizează cu elemente pentru care $(\chi_A - \chi_B) > 1,8$ nu apare niciodată legătură pur ionică.

Polarizația mutuală constă în deformarea norului electronic al anionului în direcția cationului, ceea ce determină o apropiere a celor două nuclee mergând până la o pătrundere a cationului în norul electronic al anionului, suprapunerea orbitalilor atomici determinând o transformare parțială a legăturii ionice în legătură covalentă.

2.5 Legături intermoleculare

Polarizația moleculelor datorată polarității și polarizabilității acestora este cauza apariției unor legături intermoleculare, aceste interacții care apar între molecule sunt cunoscute sub numele de forțe Van der Waals și legături de hidrogen.

2.5.1 Legătura Van der Waals

Moleculele diatomice în stare gazoasă, moleculele mono sau poliatomice saturate din punct de vedere al covalenței din rețelele moleculare se leagă prin forțe slabe de natură electrostatice, numite forțe Van der Waals.

Aceste forțe nu implică punerea în comun sau transferul de electroni, la baza lor stând fenomenul de polarizație dintre particulele componente, interacțiunea realizându-se prin interacțiuni dipol-dipol, care sunt de trei feluri:

1. interacțiuni prin forțe de dispersie - interacțiuni London;
2. interacțiuni prin forțe de orientare - interacțiuni Keesom;
3. interacțiuni prin forțe de inducție - interacțiuni Debye.

Indiferent de natura lor, interacțiile dipol-dipol sunt atractive și repulsive, iar instabilitatea rețelilor moleculare se datorește echilibrului dintre ele. Apropierea dintre molecule s-ar face până la contopirea lor totală, datorită forțelor atractive, dacă

concomitent nu s-ar naște forțele repulsive între electronii învelișurilor exterioare ale moleculelor și între nucleele slab ecranate.

Cele trei tipuri de interacțiuni Van der Waals asigură coeziunea moleculară și se manifestă în stările condensate (solidă și lichidă), dar și la gaze, la presiuni mari și la temperaturi mai apropiate de punctul de lichefiere. Contribuția acestor trei tipuri de interacțiuni la coeziunea moleculară este însă inegală și depinde de polarizabilitatea și de polaritatea moleculelor.

Tăria forțelor Van der Waals determină valorile constantelor fizice ale substanțelor moleculare. Astfel, substanțele nepolare au puncte de topire și de fierbere scăzute, călduri de topire și vaporizare de asemenea mai scăzute decât a substanțelor polare cu mase moleculare comparabile. Asigurând coeziunea moleculară, forțele Van der Waals explică de ce substanțele moleculare cu masă moleculară mai mică sunt gaze (gazele rare, H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 , CH_4 , etc.) în timp ce substanțele moleculare cu masă moleculară mai mare și polarizabilitate ridicată sunt lichide (Br_2 , C_6H_6 , hidrocarburile cu mai mult de cinci atomi de carbon, CCl_4) sau chiar solide cu rețele de simetrie scăzută (S_8 , P_4).

2.5.2 Legătura de hidrogen

Această legătură ia naștere prin intermediul atomilor de hidrogen și se stabilește numai cu atomii elementelor puternic electronegative. Protonul exercită o atracție puternică asupra electronilor neparticipanți ai atomilor puternic electronegativi fluor, oxigen, azot, stabilind cu aceștia o legătură de natură electrostatică. Această atracție se exercită atât asupra atomului electronegativ de care hidrogenul este legat inițial, cât și de atomul electronegativ din molecula învecinată.

Legătura de hidrogen este un tip de legătură intermoleculară relativ răspândită, dat fiind numărul mare de combinații în care hidrogenul apare legat direct de elemente

puternic electronegative cum sunt: fluorul, oxigenul, azotul, clorul, etc., existând clase de combinații în care moleculele sunt unite între ele, pe lângă interacțiuni Van der Waals și prin acest tip de legături suplimentare. Astfel sunt hidrurile (HF, H₂O, NH₃), oxoacizii și sărurile acide ale acestora, acizii organici și sărurile lor acide, alcooli, fenolii, hidroxilamina, aminele, iminele, amiduri, hidrazida, acizii azothidric și cianhidric, aminoacizii.

Legătura de hidrogen se formează datorită particularităților pe care le prezintă protonul:

- este complet lipsit de înveliș electronic;
- are raza cea mai mică, ceea ce permite pătrunderea lui în învelișul electronic al atomilor;
- are sarcina specifică cea mai mare;
- puterea sa polarizantă este maximă.

Legăturile de hidrogen pot apărea:

- atât între molecule, rezultând forțe intermoleculare
- cât și în molecule, forțele exercitate fiind intramoleculare.

Numărul maxim de legături de hidrogen la apă, apar la 4°C ($\rho_{\max}=1 \text{ g/cm}^3$), după care prin creșterea temperaturii începe și ruperea legăturilor de hidrogen, astfel că la cca 40°C rămân doar 50% legături de hidrogen, în timp ce la 80°C acestea dispar. Din asocierea moleculelor de apă se formează așa-zisa „apă polimerizată”.

Capitolul 3

ELEMENTELE CHIMICE ȘI COMBINAȚIILE LOR

Clasificarea în metale și nemetale (cunoscută din sec. al XIX-lea) este folosită în prezent în scop didactic. Având la bază concepția electrochimică conform căreia metalele formează ioni pozitivi, iar nemetalele ioni negativi, această clasificare este convențională și cu valabilitate limitată. Proprietățile structurale și fizico-chimice permit clasificarea elementelor după criterii diferite.

Elementele ce formează Sistemul Periodic sunt grupate în patru clase :

- H + He;
- elementele grupelor principale (A);
- elementele de tip d (metale tranzitionale) – grupele secundare (B);
- elemente de tip f (lantanide și actinide) – grupele secundare (B).

Elementele din grupele principale pot fi împărțite în patru clase în funcție de structurile lor și compușii naturali formați în condiții normale de temperatură și presiune :

- elemente din clasa A - metale formează legături metalice și legături ionice;
- elemente din clasa B - apar sub formă de structuri covalente;
- elemente din clasa C - pot forma molecule biatomice prin legături covalente;
- elemente din clasa D - au orbitalii din stratul de valență completat cu electroni;

aceste elemente nu pot forma legături între ele.

Nemetale. Elementele situate în grupele principale în dreapta diagonalei care poate fi trasată de la bor (grupa a III-a) la astatiniu (grupa a VII-a) sunt nemetale, caracterizate prin următoarele proprietăți generale:

- formează 1/5 din totalul elementelor naturale și se găsesc în toate stările de agregare:
 - gaze (F_2 , O_2 , N_2);
 - lichide (Br_2)
 - solide (I_2 , S_8 , P_4 , C) formând molecule covalente bi, tetra, octoatomice

sau polimere ;

- cu excepția halogenilor, pot exista în mai multe modifiții alotropice. Elementele B, C, Si, P, As, Se, Te și Bi pot forma polimeri ;
- având configurația electronică exterioară: ns^2np^{2-5} , cu excepția borului ($2s^22p^1$), dispun numai de electroni s și p ca electroni de valență, în număr egal cu numărul grupei, din care cauză au caracter electronegativ, care scade în grupe și crește în perioade cu creșterea lui Z. Electronegativitatea nemetalelor variază de la 2,0 la bor, la 3,5 la oxigen și 4,0 la fluor și prezintă o scădere însemnată la trecerea de la perioada a doua la a treia ;
- în soluție apoasă formează numai anioni ;
- cu oxigenul formează oxizi acizi gazoși, lichizi sau solizi anhidri ;
- cu hidrogenul formează hidruri covalente polare sau nepolare (EH_{8-n}), substanțe gazoase, cu excepția apei care este lichidă în condiții normale. Energia legăturii nemetal-hidrogen scade în grupe și crește în perioade cu creșterea lui Z ;
- numărul de oxidare (NO) maxim al nemetalelor este egal cu numărul grupei și este dat de totalitatea electronilor s și p, cu excepția fluorului, care funcționează constant cu NO = -1, oxigenul -2 în oxizi, -1 în peroxizi (Na_2O_2), -1/2 în superoxizi (KO_2) ;

- azotul, oxigenul, sulfurul, seleniul și halogenii formează compuși stabili la NO minime: -3, respectiv -2 și -1, în timp ce B, C și P la NO maxime, egal cu numărul grupei ;
- energia de legătură nemetal-oxigen, nemetal-fluor și nemetal- nemetal scade în perioade și crește în grupe cu creșterea lui Z ;
- B, C, N, O și F, primii termeni din grupe ai nemetalelor, se deosebesc de restul elementelor din grupe. Borul se aseamănă mai mult cu siliciul, element așezat în diagonală în sistemul periodic (asemănare diagonală).

Elementele chimice B, Si, Ge, As, Sb, Se și Te, prin proprietățile și comportarea lor generală ocupă o poziție intermediară între nemetale și metale, de aceea se numesc *semimetale sau metaloizi*. Prezintă luciu metalic și prin aceasta se apropie de metale, după structură fac parte din blocul p și se aseamănă mai mult cu nemetalele. Toate semimetalele sunt substanțe cristaline, cu forme alotropice, iar cele cu electronegativitate apropiată de a carbonului (ex. Si) au tendința accentuată de a forma polimeri (macromolecule).

Cu excepția oxigenului, hidrogenului, azotului, gazelor rare, sulfurului și carbonului, care se găsesc în natură și în stare liberă, nemetalele se găsesc, pe planeta noastră, numai sub formă de combinații, în proporții care scad de la oxigen 49,4% și siliciu 25,75% la radon $4,10^{-17}\%$.

Metale reprezintă 80 din cele 106 elemente cunoscute până în prezent. Au proprietăți generale caracteristice, generate de legătura metalică, dar și proprietăți particulare determinate de structura atomilor lor. După configurația electronică, metalele sunt:

- tipice - componente ale blocului sp, fiind cuprinse în grupele principale ale sistemului periodic ;
- tranziționale - componente ale blocurilor d și f, cuprinse în grupele secundare ale

sistemului periodic.

Toate proprietățile caracteristice metalelor sunt valabile pentru stările de agregare solidă și lichidă, deoarece în aceste condiții între atomii metalelor se manifestă legături metalice. În starea gazoasă metalele nu se deosebesc de nemetale. Cele mai reprezentative proprietăți sunt:

- tendința de a forma rețele cristaline compacte;
- proprietățile optice (opacitate, luciu metalic, culoare);
- densitatea ;
- temperaturile de topire și de fierbere;
- conductibilitatea termică și electrică;
- proprietățile mecanice speciale;
- insolubilitatea în dizolvanți comuni (se dizolvă numai în metale cu formare de aliaje).

Aliaje. Deși numărul metalelor este relativ mare, sunt totuși insuficiente spre a se satisface prin proprietățile lor nevoile tehnicii moderne. Practic s-a constatat că prin adăugarea la metalele pure a anumitor substanțe (oxizi, carburi) sau a altor metale, nemetale sau semimetale, se obțin amestecuri cu proprietăți fizico-chimice superioare.

Aceste amestecuri cu proprietăți metalice, constituite din două sau mai multe elemente, dintre care cel puțin elementul predominant este un metal poartă denumirea de *aliaje*.

Aliajele pot fi formate din două metale (*aliaje binare*), din trei metale (*aliaje ternare*), din patru metale (*aliaje cuaternare*) sau mai multe metale (*aliaje polinare*). Majoritatea aliajelor în stare topită se amestecă în orice proporție, dar unele metale sau semimetale nu se amestecă în stare topită cu alte metale (de exemplu: Al cu Pb, Ag cu Fe, Te cu Pb). Unele metale se dizolvă la topire numai într-o anumită proporție (Zn și Pb topite împreună

dau un amestec omogen, dar lăsate în repaus formează două straturi: stratul inferior, mai dens, este format din plumb ce conține puțin zinc, iar stratul superior este format din zinc care conține o anumită cantitate de plumb).

Aliajele se caracterizează în general prin proprietăți calitativ superioare față de cele corespunzătoare elementelor componente. Duritatea și rezistența aliajelor sunt de obicei mai mari decât ale componentelor. Datorită acestor calități cât și a altora, aliajele reprezintă materiale mult mai solicitate în tehnica modernă decât metalele în stare pură.

Tipurile de combinații. Combinațiile în funcție de numărul de elemente din care sunt constituite, pot fi : binare, ternare și combinații la a căror formă finală participă mai multe specii de atomi.

Vom prezenta cele mai importante și întâlnite combinații ale fiecărui element în parte, la descrierea acestuia. Întânite în mod frecvent sunt numai câteva clase de combinații ale elementelor principale, acest lucru datorându-se fie faptului că sunt instabile, fie că nu există în realitate, etc.

COMBINAȚII BINARE. Hidrurile : aceste combinații ocupă un rol important în cadrul combinațiilor chimice datorită structurii speciale a atomului de hidrogen. Dintre acestea fac parte hidrurile carbonului :

- hidrocarburile (C_xH_y);
- compușii organici foarte importanți deoarece din aceștia se formează derivații funcționali;
- hidrura oxigenului H_2O ; H_2O_2 și hidrurile halogenurilor (hidroacizii).

Singurii compuși ionici ai hidrogenului sunt hidrocarburile alcaline, acestea însă se obțin în laborator și nu pe cale naturală.

Halogenurile au structuri ionice când se asociază cu elemente din clasa A, dar pot forma și legături covalente când se cuplează cu elementele din clasele B și C.

Oxizii : oxigenul este al doilea element puternic electronegativ (după F). Structuri ionice formează oxizii elementelor din clasa A, iar cei din clasa B și C au structuri covalente. Caracterul oxizilor metalici este bazic iar al elementelor din clasa B este acid.

Sulfurile sunt foarte importante datorită frecvenței mari de apariții în natură și reactivității mărite pe care o au și datorită căreia participă cu ușurință la reacții chimice.

COMBINAȚII TERNARE : dintre acestea fac parte hidroxizii și oxiacizii. Hidroxizii elementelor din clasa A (metale), sunt baze, iar cei ai elementelor din clasele B și C sunt oxiacizi (acizi care au în componență oxigenul).

Prin cedare de H^+ unor baze, oxiacizii se transformă în oxianioni $[SiO_4]^{4-}$; $[PO_4]^{3-}$; $[SO_4]^{2-}$; $[ClO_4]^-$. Aceștia în combinație cu alți cationi vor forma săruri. Sărurile formate cu elementele din clasa A și alte metale tranziționale sunt stabile, însă cele formate cu elementele din clasele B și C sunt săruri nestabile ușor hidrolizabile.

Capitolul 4

STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI

Natura înconjurătoare este alcătuită din câmpuri și substanțe. Acestea corespund fie unor elemente, fie unor combinații sau amestecuri ale acestora, din acestea rezultând marea diversitate a naturii înconjurătoare; ele sunt caracterizate prin proprietăți ușor sesizabile: vizibil – invizibil, colorat – incolor, gust, miros, senzație la pipăit, etc.

Stările naturale de agregare sunt: solidă, lichidă și gazoasă. Acestea sunt caracterizate prin valori constante (de echilibru) ale p , V , T . Aceste valori se numesc variabile de stare sau parametri de stare.

Orice stare de agregare a unui sistem este caracterizată prin valori constante bine determinate ale parametrilor de stare.

4.1 Starea solidă

Caracterizată prin corpul solid, are volum și formă proprie, energie mare între particule (care la temperatură normală prezintă mișcări de vibrație sau de rotație, în jurul unor poziții fixe), densitate mare și temperaturi de topire, de asemenea ridicate.

Solidele au duritate (scara lui Mohs 0 - 10) și prezintă stări alotropice (grafit, diamant). Corpurile solide apar cu:

- structură cristalină caracterizată ca medii izotrope (din punct de vedere proprietăților fizice și nu a celor optice), cu temperatură de topire fixă, indice de refracție și spărtură ordonată, are clivaj, opacitate și transparentă;
- structură amorfă caracterizată ca mediu anizotrop, cu interval de topire și spărtură dezordonată.

Structura cristalină este reprezentată prin celula elementară care este caracterizată prin dimensiunile a , b , c (determinate prin difracția de raze cu metoda Bragg) și planele simetrie α , β , γ .

Din punct de vedere chimic, solidele se împart în funcție de natura particulelor constitutive și interacțiunile ce apar între acestea, astfel:

- rețele ionice, unde particulele sunt ionii, legați prin interacțiuni electrostatice;
- rețele atomice, unde particulele sunt atomii, legați covalent, legăturile fiind orientate în spațiu pe direcția orbitalilor atomici sau a orbitalilor hibridi. De exemplu: diamant, rețele stratificate – grafit, argile, zeoliți, mice;
- rețele moleculare, formate din molecule între care apar legături van der Waals (I_2 , CO_2 , C_xH_y , gheața, etc);
- rețele metalice.

4.2 Starea lichidă

Lichidele sunt caracterizate prin culoare, gust, miros, ocuparea unui volum constant, proprietatea de curgere, senzație la pipăit. Lichidele și solidele sunt stări condensate ale materiei.

Lichide se pot clasifica în funcție de comportarea în amestecuri prin formarea suprafețelor de separație, astfel:

- lichide miscibile (complet) – când două sau mai multe lichide se amestecă, în orice concentrație, fără formarea unei suprafețe de separație. Rezultă un amestec ce formează o singură fază lichidă omogenă;
- lichide parțial miscibile – când pe anumite intervale de temperatură și în anumite concentrații, lichidele sunt complet miscibile, iar la schimbarea concentrațiilor sau

temperaturii acestea se separă între ele printr-o suprafață de separație (fenolul-apa);

- lichide nemiscibile – se deosebesc între ele prin natura chimică și anume: polare (apa) și nepolare (hidrocarburile); suprafața de separare este plană dacă lichidele sunt în cantități mari sau în proporții asemănătoare, iar dacă unul dintre lichide este în concentrație mai mică, atunci suprafața de separare este sferică.

4.3 Starea gazoasă

Reprezintă o stare de agregare caracterizată prin: color-incolor, miros, nu prezintă senzație la pipăit, volumul variază foarte mult prin creșterea presiunii, la o temperatură dată, ocupă tot spațiul disponibil în timp scurt, rezultând o presiune constantă cu o concentrație constantă.

□ Legea combinării în volume a gazelor (Gay-Lussac, 1805): „gazele aflate suficient depărtate de punctul critic se combină într-un raport simplu al volumelor lor (la p , $t=\text{constante}$); volumul combinației gazoase rezultate se găsește, de asemenea, într-un raport simplu cu volumul gazelor reactante”.

□ Legea lui Avogadro-Ampere: „în aceleași condiții de temperatură și presiune, gazele aflate suficient de departe de punctul critic, conțin același număr de molecule (particule) în unitatea de volum”.

Pentru combinațiile gazoase, 1 mol de gaz, în condiții normale de T și p , are volumul molar de 22,414 l și conține în acest volum un număr egal cu numărul lui Avogadro (N_A) de $6,023 \times 10^{23}$ molecule.

Capitolul 5

TEORIA ACIZI - BAZE

5.1 Teoria Arhenius

Teoria lui Arhenius aduce cea mai importantă contribuție la elaborarea teoriei acizi-baze, deoarece se bazează pe teoria disocierii electrolitice care afirmă că acizii sunt substanțe care în soluții apoase disociază, dând naștere la H^+ , iar bazele disociază cu formare de HO^- .

Caracterul acid și bazic, conform teoriei lui Arhenius, este legat de disocierea în H_2O a substanțelor respective; altfel spus caracterul acid sau bazic al unei substanțe este determinat de apariția ionilor de H^+ și HO^- .

Substanța amfoteră (amfolit), în funcție de condiții de reacție, se comportă fie ca acid, fie ca bază, la disociere eliberând protoni sau ion oxidril.

5.2 Teoria Lewis

Teoria electronică (Lewis, 1923) pune în acord teoria transferului de electroni cu cea a disociației electrolitice. După Lewis, bazele sunt substanțe care au una sau mai multe perechi de electroni disponibili, iar acizii sunt substanțe care se pot atașa la o pereche de electroni.

Altfel spus, bazele sunt substanțe donore de perechi de electroni, iar acizii sunt substanțe acceptoare de perechi de electroni. Noua definiție dată de Lewis, a lărgit sfera noțiunilor de acizi și baze, încadrând aici reacțiile de ionizare, reacțiile cu formare de complecși, reacțiile de cataliză, comportarea amfoliților, etc

5.3 Teoria Usanovich

Teoria lui Usanovich, elaborată în 1939, definește acidul orice substanță care poate ceda cationi, sau care se poate combina cu anioni, iar bază orice substanță care poate ceda anioni sau se poate combina cu cationi.

Mai târziu Usanovich a definit acizii ca substanțe capabile să cedeze electroni, iar bazele substanțe capabile să cedeze electroni. Usanovich a fost primul care a inclus reacțiile redox ca un caz particular al reacțiilor acizi-baze.

5.4 Teoria protolitică

Teoria protolitică (Brosted și Lowry) dă o definiție mai corespunzătoare pentru acizi și baze. Astfel, se numește acid o substanță capabilă să cedeze protoni, iar bază o substanță capabilă să accepte protoni.

Definițiile de până acum scot în evidență legătura dintre acizi și baze, echilibrul caracteristic al acestei interdependențe poate fi scris sub forma:

Astfel, ca urmare a pierderii unui proton de către un acid, se formează o bază, care este baza conjugată a acidului respectiv. Consecutiv, prin acceptarea unui proton de către o bază, aceasta se transformă în acid, care se numește acidul conjugat al bazei respective.

Astfel, putem clasifica acizii și bazele, după cum urmează:

☐ **Acizii** sunt de trei feluri:

- ☐ moleculari
- ☐ anionici
- ☐ cationici.

☐ **Bazele** sunt de două feluri:

- ☐ moleculare
- ☐ anionice.

Capitolul 6

REAȚII CHIMICE

Reacțiile chimice reprezintă transformările unor substanțe în alte substanțe, care au proprietăți noi, ca urmare a unei schimbări produse în compoziția lor chimică.

Reacțiile chimice se reprezintă prescurtat prin ecuații chimice, în care sunt indicate prin formule, substanțele care intră și care rezultă din reacție, și de asemenea, prin coeficienți, se deduce raportul lor cantitativ. Potrivit legii conservării masei, numărul atomilor care intră în reacție trebuie să fie egal cu numărul atomilor substanțelor care rezultă în urma reacției.

Orice proces, în care una sau mai multe substanțe (reactanți), se transformă sub acțiunea unor factori în alte substanțe (produși de reacție), cu proprietăți fizice și chimice noi, constituie o reacție chimică. Ecuația chimică este reprezentarea prescurtată a unei reacții în care reactanții și produșii sunt desemnați prin formule chimice. O astfel de reprezentare permite doar stabilirea raporturilor cantitative dintre participanții la reacție prin calcule stoechiometrice. Pentru o cunoaștere aprofundată a reacțiilor chimice este necesar ca studiul lor să cuprindă toți factorii implicați:

- starea fizică a substanțelor;
- condițiile de reacție (temperatură, presiune);
- efectele termice, ce însoțesc orice reacție chimică (termodinamica chimică);
- modul de desfășurare: dacă reacția este totală sau în echilibru (echilibru chimic);
- toxicitatea, implicațiile biologice etc.

6.1. Reacții generale

6.1.1 Reacții de descompunere – sunt acele reacții prin care dintr-o substanță compusă se obțin două substanțe simple sau cel puțin alte substanțe compuse, dar cu o formă mai simplă.

Descompunerile chimice (se folosesc în metodele de analiză) se fac cu consum de anumite energii: termică, electrică, luminoasă, și de aceea ele se deosebesc astfel:

- disociație termică
- electroliză
- fotochimică.

6.1.2 Reacții de combinare – sunt acele reacții prin care din unirea a două substanțe simple se obține o substanță compusă. Reacție de combinare este procesul invers al reacției de descompunere, și este folosită ca metodă de sinteză.

6.1.3 Reacții de substituție (sau înlocuire) – în urma acestor reacții, un element dintr-o substanță compusă este substituit (sau înlocuit) cu un alt element. Aceste reacții le întâlnim, în general, la metodele de identificare a cationilor și anionilor. Se poate observa, de asemenea, că aici se includ reacțiile redox, pe care le vom dezbate pe larg la „reacții specifice”.

6.1.4 Reacții de dublu schimb – sunt acele reacții prin care un element dintr-o substanță compusă este substituit de un alt element din cealaltă substanță compusă, cu care acesta reacționează.

6.2. Reacții specifice

6.2.1 Reacții acizi-baze – trebuie înțelese ca reacții la care participă 2 cupluri; pentru ca un acid să poată ceda protoni, trebuie ca în soluție să existe o bază care să-i fixeze, deoarece protonii am observat că nu pot exista liberi în soluție.

Făcând abstracție de prezența apei, în sistemul de echilibru, reacția de mai sus poate reprezenta interacția dintre acidul unui cuplu și baza altui cuplu, fără ca vreunul din cele două cupluri să fie cel al apei.

Aminele, (compuși organici) a căror soluții au caracter bazic, generează în soluții apoase ioni oxidril.

La dizolvarea în apă a unui acid, acesta va genera ioni hidroniu, iar la dizolvarea în apă a unei baze, aceasta va elibera ioni hidroxil. Cologaridmii cu semn schimbat ai concentrațiilor acestor ioni, va indica mediul acid sau bazic al soluției finale.

Se observă că prin cedare de protoni, acidul inițial se transformă în baza sa conjugată, astfel că, cu cât un acid este mai tare cu atât baza sa conjugată va fi mai slabă, și invers. De exemplu, cel mai tare acid în soluție apoasă este ionul hidroniu H_3O^+ ($K_a = 1$) a cărei bază conjugată este apa H_2O . Astfel, dacă vom așeza acizii în ordinea crescătoare a tăriei lor (K_a), va rezulta o ierarhie descrescătoare a tăriei bazelor lor conjugate. Un acid va reacționa cu orice bază care se găsește deasupra lui în această ierarhie.

Consecutiv, în soluții apoase baza cea mai tare este ionul hidroxil HO^- ($K_b = 1$), al cărui acid conjugat este apa. Așadar în soluții apoase nu pot exista acizi mai tari ca H_3O^+ și baze mai tari ca HO^- , și consecutiv acizi mai slabe ca H_2O și baze mai slabe ca H_2O .

În soluțiile apoase apa este componentul predominant (în exces). Din această cauză, acizii tari ionizează total, în soluții apoase ei eliberează ionul hidroniu și baze

conjugate, care sunt foarte slabe, chiar neutre din punct de vedere al bazicității (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- sunt practic neutre). În cazul bazelor tari, acestea în soluții apoase eliberează ionul hidroxil și acizii conjugăți (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), care sunt acizi foarte slabi, chiar neutru din punct de vedere al acidității.

6.2.2 Reacții de autoprotoliză – sunt un caz particular al reacțiilor acizi baze. Este reacția între același compus chimic, care are caracter amfoter sau foarte slab acid/bazic.

Reacțiile de autoprotoliză explică multe probleme practice puse de chimia analitică, la identificarea ionilor. Astfel, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (carbonați greu solubili) nu pot precipita direct în soluție de H_2CO_3 din care cauză precipitarea lor se face în mediu amoniacal, deoarece NH_3 deplasează echilibrul $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_3^{2-}$ în favoarea CO_3^{2-} .

6.2.3 Reacții de hidroliză – este reacția inversă a reacției de neutralizare, interacțiunea are loc între ionii apei și ionii sării. Toate reacțiile chimice la care iau parte molecule de apă, se numesc reacții de hidroliză.

Această ecuație este valabilă numai când, în urma interacțiunii dintre ionii sării și ionii apei se obține un electrolit slab sau greu solubil.

Așadar, când se obține un electrolit puțin disociat, rezultă că sarea a hidrolizat; dacă se obțin numai electroliti tari, reacția de hidroliză nu are loc, ci are loc ionizarea sării.

Există patru tipuri de săruri:

- I. *săruri provenite de la acizi slabi* – baze tari, rezultă o soluție cu caracter bazic
- II. *săruri provenite de la acizi tari* – baze slabe, rezultă o soluție cu caracter acid
- III. *săruri provenite de la acizi slabi* – baze slabe, caracterul soluției poate fi slab acid, bazic (în funcție de tăria acidului)
- IV. *săruri provenite de la acizi tari* – baze tari, nu hidrolizează, în urma ionizării sării, va rezulta o soluție cu caracter neutru.

Unele reacții de hidroliză pot servi la reacția de identificare pentru unii ioni: BiCl_3 , SbCl_3 , SnCl_2 . În analiza chimică calitativă precipitatele de sulfuri, carbonați, fosfați, oxalați, se spală cu soluții de electroliți adecvați, pentru prevenirea reacțiilor de hidroliză, în urma cărora se formează precipitați.

6.2.4 Reacții de oxido-reducere (redox) – sunt acelea în care reactanții suferă transformări ale stărilor de oxidare, prin transfer de electroni.

Donorul este reducător (R_{ed}) și acceptorul este oxidant (O_x). Astfel se definește cuplul reducător-oxidant (redox).

Acceptarea de electroni este un proces de reducere, iar cedarea de electroni este oxidare. Substanța care suferă un proces de oxidare se numește agent reducător, iar cea care suferă un proces de reducere se numește agent oxidant.

Într-o reacție chimică un partener este oxidat când sarcina sa pozitivă crește sau sarcina sa negativă scade. Trecerea metalelor în soluții, sub formă de cationi, este o reacție de oxidare.

Un partener este redus, atunci când sarcina sa pozitivă scade sau sarcina sa negativă crește. Trecerea ionilor metalici de la o stare superioară de oxidare la una inferioară este un proces de reducere.

Din ultimele două reacții se observă că reacțiile redox sunt influențate de prezența ionilor de H^+ , care induce un mediu acid.

Asemănător protonilor, nici electronii nu pot exista liberi, de aceea pentru ca un reducător să poată ceda electroni, trebuie să existe în soluție un oxidant care să-i accepte; în reacțiile redox trebuie să aibă loc simultan ambele fenomene de cedare și acceptare de electroni. Numai descriptiv cele două fenomene se scriu separat.

Dacă în soluția unui oxidant și a unui reducător, se introduce un electrod inert (metal inatacabil Au , Pd , Pt), acesta joacă rol de suport de electroni angajați în reacția

redox și astfel, capătă un potențial de electrod numit *potențial redox*. Convențional, potențialul normal pentru H^+/H_2 se ia ca referință și are valoarea 0. pe baza lui s-au putut calcula potențialele pentru orice cuplu redox.

Cu cât un cuplu are potențialul redox mai mare cu atât oxidantul cuplului este mai puternic și reducătorul mai slab.

Capitolul 7

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

În acest capitol vom lua în discuție parametrii unei reacții chimice, variabile care și influențează respectiva reacție.

Conform Principiului I al termodinamicii - transformarea dintre starea inițială și finală a unui sistem are loc cu schimb de căldură (energie).

Procesele chimice în care sistemul reactant cedează căldură mediului exterior sau în care produșii de reacție au o energie mai mică decât reactanții se numesc *reacții exoterme*. Invers, procesele chimice în care sistemul reactant absoarbe căldura din mediul exterior sau în care produșii de reacție au o energie mai mare decât reactanții se numesc *reacții endoterme*.

Conform Principiului II al termodinamicii -Entropia caracterizează starea de dezordine.

Conform Criteriului termodinamic al posibilității de reacție „pentru ca o reacție să fie spontană energia liberă trebuie să fie negativă: $\Delta G < 0$ ”. Dacă $\Delta G = 0$ atunci reacția este la echilibru.

Parametrii ce pot influența reacțiile chimice se pot manifesta aditiv (prin însumarea factorilor, procesele de alterare se intensifică) sau substractiv (un factor inhibă acțiunea unui alt factor). Din această cauză, ansamblul de fenomene este complex. În continuare vor fi prezentați factorii cei mai importanți.

7.1 Factorii ce influențează reacțiile chimice

7.1.1 Temperatura - Influența temperaturii asupra ratei de solubilizare are caracter exponențial. Cea mai simplă exprimare a efectului temperaturii asupra reacțiilor chimice este dată de legea lui Arrhenius (White, 1995).

Mai mulți autori au propus folosirea termenului de energie de activare aparentă (E_{app}) în locul energiei de activare (E_a), deoarece uzual această energie este calculată pentru toată reacția și nu pentru reacțiile elementare descrise de către teoria clasică a stărilor tranzitorii.

Temperatura este de asemenea un parametru care influențează activitatea microorganismelor. Astfel din punct de vedere termic, bacteriile pot fi împărțite în:

- psichrofile – temperatura optimă de dezvoltare la 10-15°C;
- mesofile – temperatura optimă de dezvoltare la 30°C.

7.1.2 Apa - Cantitatea de apă disponibilă pentru reacțiile chimice este dată de fluxul meteoric.

Pentru a realiza o alterare chimică pronunțată este nevoie de îndepărtarea produșilor de reacție care rezultă în urma reacțiilor chimice. Spălarea produșilor de reacție are loc în perioadele cu precipitații. S-a observat că în timpul topirii zăpezilor se înregistrează cele mai mari concentrații de sulfați ai metalelor dizolvate în efluenții proveniți din halde de steril (Lin și Herbert, 1997).

7.1.3 O₂ și CO₂ - în mediile exogene, fierul apare ca oxizi, oxihidroxizi, oxihidroxisulfați, carbonați, aceștia formându-se ca și compuși secundari, prin alterarea sulfurilor de fier și/sau a silicaților; cel mai evident aspect al acestor transformări este cel de determinare al relațiilor dintre Eh, pH și p_{CO_2} , p_{O_2} .

Alterarea sulfurilor este controlată de rata transportului de **oxigen** (Blowes et al., 1991).

Diminuarea oxidării sulfurilor se poate realiza prin limitarea pătrunderii fazei gazoase în materialul depozitat, în special a O_2 , cu ajutorul unor bariere introduse între atmosferă și materialul depozitat. Metode eficiente de prevenire a oxidării sulfurilor au fost prezentate de Dold B., (2000).

În cazul depozitării materialului steril în lacuri, sulfurile sunt izolate de oxigenul atmosferic printr-o pătură de apă. Cantitatea de oxigen dizolvat este de aproximativ 9mg / l sau 250 μmol / l (8 mg / l) la 25°C și 1 atm. Concentrația oxigenului dizolvat variază cu temperatura și cu presiunea. În intervalul de temperatură cuprins între 0 și 30°C concentrația oxigenului dizolvat scade la jumătate (White, 1998).

Pentru a se vedea **influența CO_2** , considerăm reacția la echilibru :

Pe baza calculelor de la echilibrul de mai sus, Garrels și Christ (1965), au proiectat diagrama Eh-pH, la 25°C și 1 atm, $p_{CO_2} = 10^{-2}$, pentru compuşii fierului.

La prima privire, este necesară calcularea echilibrelor dintre $FeCO_3$ și Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $HFeO_2^-$, $Fe(OH)^+$, Fe^{2+} , dar se observă că numai ionul Fe^{2+} este de luat în considerare datorită câmpului de stabilitate mare ; prin urmare se ia în considerare doar energia ionului Fe^{2+} . La $p_{CO_2} 10^{-3,5}$, valoare existentă în atmosferă, domeniul de stabilitate al $FeCO_3$ este atât de redus, încât abia ajunge aproape de limita de stabilitate a apei.

7.1.4 Alți factori - Fragmentarea materialului mărește foarte mult suprafața specifică și în acest fel rata de reacție crește.

Rezidența în porii materialului depozitat un timp mai îndelungat va determina suprasaturarea apei, compuşii formați putând să precipite. Sărurile pot exercita presiuni

asupra pereților porilor și fisurilor. Cristalizarea compușilor formați în porii materialului poate contribui la dezagregare.

Prezența impurităților schimbă rata de disoluție a mineralelor; mineralele zdrobite au reactivitate ridicată în zonele marginale, acestea dizolvându-se preferențial. Un alt factor care influențează reactivitatea mineralelor este precipitarea compușilor secundari pe suprafața mineralului alterat sau pe suprafața mineralelor din vecinătate.

Fenomenele biochimice au rol deosebit de important. Rolul activității bacteriene în alterarea mineralelor a fost recunoscută de foarte mulți autori (Banks et al., 1997). Dintre bacterii, cea mai comună în apele de mină este *Thiobacillus ferrooxidans* (Nordstrom și Southam, 1982).

Capitolul 8

ECHILIBRE ÎN SISTEME NATURALE. DIAGrame POURBAIX pH - Eh

În acest capitol vom aborda echilibrele sistemelor Me – S – O – C – H, pentru a înțelege procesele fizico-chimice prin care metalele grele, existente sub formă de minerale (sulfuri), ajung să intre în ecosistem, și să producă poluarea acestuia.

Așadar, vom discuta posibilitățile de dizolvare a sulfurilor de Fe, Cu, Pb, Zn în condiții exogene, adică temperaturi de 25°C și 1 atm, și ce este mai important condiții de $Eh > 0$ și pH acid.

Numărul elementelor chimice care formează combinații cu sulfurul este destul de mare, circa 40, dintre care sunt de menționat Fe, Zn, Cu, Pb, Sb, Bi, Hg, Co, Ni, Co, Mo, ș.a. Mai mult de 50% sulf este legat de Fe, pirita și pirotina fiind sulfurile cele mai răspândite în scoarță.

Sulfurile reprezintă minerale cu capacitate mare de alterare și deci cu implicații majore în fenomenele generale de poluare în zonele miniere, respectiv în generarea mediilor acide. Compușii secundari formați prin alterarea acestor minerale vor influența puternic migrarea elementelor metalice și a altor ioni. Dintre sulfurile de fier – pirita, marcasita și pirotina – sunt cele mai importante.

8.1 Sulfurile de fier - FeS_2 și $Fe_{1-x}S$

Oxidarea ionului de fier bivalent la ionul trivalent este o reacție care se produce foarte încet la un pH mai mic de 4, în timp ce reacția de oxidare a Fe^{2+} de către Fe^{3+} are loc mai rapid. Datorită reacției lente de trecere a Fe^{2+} la o presiune parțială a oxigenului de 0,2 atm, raportul Fe^{2+} / Fe^{3+} este foarte ridicat deși mediul este puternic oxidant. Acest raport

este controlat nu numai de oxigenul dizolvat, ci și de cinetica reacțiilor și de activitatea bacteriilor.

Din diagrama Fe-S-O-H, la 25°C și 1 atm, observăm comportarea și domeniile de stabilitate ale celor două sulfuri de Fe: pirita și pirotina. Astfel, pirita se caracterizează printr-un domeniu de stabilitate foarte mare, pe un interval pH foarte larg ; contrar ei se comportă pirotina, al cărei interval de stabilitate este restrâns și la un pH mai mic de 10, caz destul de rar pentru mediile naturale exogene.

Diagrama Pourbaix, pentru sistemul Fe-C-O-H, indică un câmp foarte larg de stabilitate a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ care în prezența sulfurii din sistem este transformat în hematit, (Fe_2O_3) . Prezența sulfurii în sistem va determina înlocuirea câmpului Fe^{2+} în cea mai mare parte, și a FeCO_3 cu pirită.

Fierul trivalent este un oxidant puternic care determină oxidarea piritei într-un ritm de zece ori mai rapid decât oxigenul; solubilitatea ionului feric crește cu descreșterea pH-ului, de aici rezultă că oxidarea sulfurilor de către fierul trivalent devine importantă la pH acid. Studiul a relevat că la un pH mai mic de 6, activitatea ionului feric este controlată de fazele sulfatice.

8.2 Calcopirita – CuFeS_2

Diagrama Eh-pH la temperatura de 25°C indică prezența ionului Cu^{2+} în domeniul acid până la un pH de aproximativ 6,3. Peste această valoare se formează malachit până aproape de pH = 11 (Garrels și Christ, 1965).

Soluțiile rezultate din alterarea calcopiritei conțin concentrații ridicate de sulfat de cupru, care prin evaporare duc la cristalizarea calcantitului ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), formându-se mase compacte pămâtoase sau cristale foarte fine, cu habitus tabular.

Extrem de rar, asociat cu producții de alterare ai calcopiritei, se poate întâlni sulfurul nativ. Acest fenomen apare în cazul în care procesul de alterare nu se desfășoară complet.

Compușii comuni care se găsesc în efluenții proveniți de la haldele și iazurile de decantare – goethit $\text{FeO}(\text{OH})$, jarosit, etc. – pot reduce activitatea ionilor de cupru din soluție prin fenomene de adsorbție; astfel la un pH neutru ionii de cupru sunt adsorbiți 100% pe suprafața acestuia. Cuprul, de asemenea poate coprecipita sau poate fi adsorbit de jarosit și goethit.

8.3 Blenda – ZnS

Alterarea sulfurilor cu apă oxigenată, experiență realizată de Jennings et al. (2000) a arătat că blenda este o sulfură generatoare de aciditate. În acest experiment pH-ul soluției rezultate din alterarea blendei nu a prezentat diferențe semnificative, față de soluțiile rezultate din alterarea mineralelor care nu generează aciditate (baritină, gips, anhidrit, etc); în schimb, măsurat prin titrare, a fost mai mare. Autorii consideră că efectul tampon observat în intervalul de pH cuprins între 4-5 este datorat prezenței ionului de zinc și formării hidroxidului de zinc.

În ambele cazuri Jennings et al.(2000) consideră că hidroliza Zn^{2+} este răspunzătoare pentru producerea ionului H^+ .

Diagrama Pourbaix creată de Brookins, (1998), pentru o soluție cu Zn, O, H, S și C confirmă prezența ionului de zinc în soluție în condiții de pH și Eh variate. Radicalul $\text{Zn}(\text{OH})^+$ se formează la un pH cuprins între 7 și 10. În acest interval, din concentrația totală de zinc, doar aproximativ 13% formează ionul $\text{Zn}(\text{OH})^+$ la pH = 8,5.

8.4 Galena – PbS

Particulele aflate în suspensie în apa râurilor vor avea un rol important pentru transportul plumbului pe o distanță mai mare față de sursa primară. În afară de adsorbția pe suprafața particulelor aflate în suspensie, migrarea plumbului poate fi influențată și de substanțe organice cu rol de liganzi cu care acesta realizează complexi solubili.

Migrarea pe distanță redusă a ionului liber Pb^{2+} este ilustrată și de diagrama Eh-pH, pentru o sistemul Pb-S-C-O-H. Din diagrama prezentată se observă că la un pH mai mic de 0,4 în soluție este prezent ionul de Pb^{2+} , urmat de formarea anglezitului (PbSO_4), care are solubilitate scăzută și conduce la precipitarea acestuia, la un pH cuprins între 0,4 – 5. În intervalul de pH= 5 – 11, se formează carbonatul de plumb PbCO_3 (ceruzit).

În condițiile în care concentrația ionilor CO_3^{2-} și SO_4^{2-} este scăzută, domeniul de stabilitate a Pb^{2+} este mai mare (Brookins, 1998). Calculele termodinamice pentru o soluție apoasă, având o concentrație a Pb^{2+} de 1mg/l, în absența ionilor SO_4^{2-} și CO_3^{2-} , confirmă activitatea ridicată a ionului liber de plumb, până în apropierea pH-ului neutru. În domeniul acid, prin alterarea galenei, se formează anglezit. Acest mineral are produsul de solubilitate (K_{sp}) de valoarea $10^{-7,79}$, ceea ce indică o solubilitate scăzută. Formarea PbSO_4 va împiedica hidroliza ionului Pb^{2+} , în urma căreia s-ar produce mediu acid, (Jennings et al., 2000).

Formarea PbSO_4 va reduce activitatea ionului de plumb astfel încât, în apropierea domeniului bazic (peste valoarea pH-ului de 7,5), va exista o cantitate mică de plumb liber pentru a forma Pb(OH)_2 , și astfel nu se generează ioni de hidrogen, conform reacției de mai sus.

Reacțiile chimice care se desfășoară în decursul alterării sulfurilor sunt mult mai complexe decât rezultă din reacțiile chimice prezentate depind, în mare măsură, de condițiile de mediu, de prezența diferiților ioni în soluție, precum și a diferitelor minerale care pot juca un rol tampon pentru soluțiile acide.

Capitolul 9

INTRODUCEREA ÎN CHIMIA ORGANICĂ

O definiție a chimiei organice, dată de K. Schorlemmer în 1889, este „*chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor*”.

Prin substanță organică se înțelege orice compus al carbonului, exceptând compușii săi anorganici (CO , CO_2 , H_2CO_3 , sărurile sale numite carbonați, HCN și acetilurile sau carburile).

Elementele care intră în alcătuirea compușilor organici se numesc organogene; cele mai însemnate dintre acestea sunt C, H, O, N, F, Cl, Br, I, S și P. Numărul de compuși organici este foarte mare, în jur de 2 400 000, deoarece elementele organogene se pot combina între ele în diverse moduri. De exemplu, atomii de C se pot lega între ei formând catene deschise: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ sau închise: ciclohidrocarburi.

Atomii de carbon, legați între ei prin covalențe, pot fi de mai multe tipuri:

- carbon **primar**, atunci când atomul de carbon este legat de un alt atom de carbon
- carbon **secundar**, atunci când un atom de carbon este legat de alți doi atomi de carbon
- carbon **terțiar**, atomul de carbon este legat de alți 3 atomi de carbon
- carbon **cuaternar**, când atomul de carbon este legat de 4 atomi de C.

Dacă din molecula metanului, se desprinde un atom de H, se formează radicalul metil, $\cdot \text{CH}_3$, adică restul hidrocarburii. Prin generalizare, din molecula de alcan $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ rezultă radicalul alchil $\cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Orice radical este neutru din punct de vedere electrostatic, astfel se deosebește de cationi sau anioni. Având un orbital incomplet ocupat cu electroni, prin urmare, radicalii

sunt foarte reactivi. În general, sunt de două tipuri: foarte reactivi, cu o viață foarte scurtă, și mai puțin reactivi, cu o viață foarte lungă. Din prima categorie fac parte metilul ($\cdot \text{CH}_3$), etilul ($\cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) și fenilul ($\cdot \text{C}_6\text{H}_5$), iar din a doua categorie trifenilmetilul ($\cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Stabilitate radicalilor liberi crește astfel $\text{CH}_3 < R_{\text{prim}} < R_{\text{sec}} < R_{\text{terț}}$. Radicalii liberi apar ca intermediari în reacții de tipul descompunerilor termice, reacțiilor fotochimice, etc.

O funcțiune organică, RX, derivă dintr-o hidrocarbură în care au fost înlocuiți unul sau mai mulți atomi de hidrogen, prin atomi sau grupe de atomi; R reprezintă radicalul hidrocarbunii, iar X este grupa funcțională. Reactivitatea radicalilor este mult mai mică decât cea a grupelor funcționale, de aceea proprietățile chimice ale compușilor organici se datorează mai ales grupelor funcționale.

În orice compus organic între radical și grupa funcțională există o anumită interacțiune. Astfel, dacă comparăm metanolul $\text{CH}_3 - \text{OH}$ și fenolul $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$, observăm că gruparea funcțională hidroxil este legată de radicalul metil și respectiv fenil. Prin urmare, deoarece au radicali diferiți, și proprietățile lor chimice vor diferii. Alcolii, $\text{R} - \text{OH}$ au caracter slab acid, aproape neutru reacționează cu metalele alcaline, cu formare de alcoxizi, în timp ce fenolii au caracter acid, și reacționează cu hidroxizii alcalini, formând fenoxizi.

Grupele funcționale întâlnite cel mai des în chimia organică sunt: hidroxil ($\text{HO} -$), sulfhidril ($\text{HS}-$), amino ($-\text{NH}_2$), cian ($-\text{CN}$), carbonil ($\text{C}=\text{O}$), carboxil ($-\text{COOH}$), etc.

Substanțele care au aceeași formulă chimică moleculară, dar cu formule structurale diferite și deci cu proprietăți diferite, se numesc izomere.

Există două categorii mari de compuși organici: hidrocarburi și funcțiuni organice, adică acei compuși care în afară de C și H, au în compoziția lor și alte elemente organogene.

Funcțiunile organice formează ca și hidrocarburile serii omoloage, ai căror termeni diferă între ei prin una sau mai multe grupări metilenice.

Grupa carbonil , = CO, este cea mai importantă grupă funcțională divalentă; ea se găsește la aldehide, cetone și acizii carboxilici, în care oxigenul înlocuiește 2 atomi de hidrogen, de la același atom de carbon.

Gruparea carboxil (-COOH), este cea mai însemnată grupă funcțională trivalentă, în care oxigenul carboxilic înlocuiește 2 atomi de hidrogen, iar gruparea hidroxil înlocuiește un atom de hidrogen, din molecula unei hidrocarburi.

Funcțiunile organice care derivă de la alcani se numesc compuși aciclici sau alifatici (de la grecescul *aloifi* care înseamnă grăsime). Pe lângă aceștia există însă și compuși ciclici care sunt de două feluri: izociclici, ciclurile sunt formate numai din atomi de carbon, și heterociclici, cu cicluri formate din atomi de carbon și alte elemente organogene.

Compușii izociclici derivă de la cicloalcani și arene, iar compușii heterociclici derivă de la compuși pentaatomici și hexaatomici. Din prima categorie fac parte compuși furanici, tiofenici, pirolici, tiazolici, pirazolici, etc, și în categoria a doua intră compușii piranici, piridinici, piradazinici, piramidinici, etc.

9.1. Petrolul brut și hidrocarburile

Din punct de vedere chimic petrolul sau țițeiul este un compus natural complex, format din hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide.

Din punct de vedere geologic petrolul brut este o rocă sedimentară, caustobiolitică (gr. *haustos*=care arde, *bios*=viață, *lithos*=piatră).

Prin identificare, în petrolul brut, a unor compuși organici numiți fitoporfirine și zooporfirine, care au luat naștere prin degradarea clorofilei și respectiv a hemoglobinei,

s-a ajuns la concluzia că țițeiul are origine mixtă, vegetală și animală. Acești compuși mai sunt denumiți și termometre geologice, deoarece prezența acestora indică adâncimea maximă de formare a zăcămintelor petrolifere.

Porfirinele respective se descompun peste temperatura de 200°C, de aceea se poate concluziona faptul că petrolul brut se găsește în scoarța terestră până la adâncimea maximă de 6600 m.

Hidrocarburile existente în petrolul brut sunt alcani, ciclalcani și aromatice, alături de cantități mici (<1%) de compuși cu oxigen (acizi naftenici), compuși cu sulf (mercaptani, tiofen) și compuși cu azot (compuși heterociclici).

Țițeiul din unele zăcămintele conține în proporție mai mare alcani cu catene liniare (țițeiuri parafinoase), iar în altele predomină izoalcanii, cicloalcanii și hidrocarburile aromatice (țițeiuri asfaltoase sau naftenice). În țiței nu se găsesc hidrocarburi nesaturate (alchene sau acetilene).

9.1.1 Hidrocarburile saturate

Moleculele de hidrocarburi saturate sunt nepolare, astfel că, între acestea se exercită forțe de atracție van der Waals.

Primii termeni din seria **alcanilor** (parafine) C_nH_{2n+2} și **cicloalcanilor** C_nH_{2n} sunt gaze la temperatura normală. Începând cu C_5 , termenii mijlocii sunt lichizi ($C_5 - C_{10}$), iar cei superiori sunt solizi.

Punctele de fierbere ale alcanilor și cicloalcanilor, cresc în seria omologă, pentru fiecare atom de carbon, cu 20-30°C. Punctele de fierbere ale cicloalcanilor sunt mai ridicate decât ale alcanilor corespunzători lor, acestea fiind dependente și de coeziunea dintre moleculele.

Alcanii și cicloalcanii sunt insolubili în apă, și solubili în hidrocarburi sau compuși halogenați.

La temperaturi normale, în prezența radiației luminoase, hidrocarburile saturate reacționează cu halogenii și cu O_2 , prin reacții cu mecanism înlănțuit.

În prezența luminii (UV sau solară), după o scurtă perioadă, începe o reacție energetică, vizibilă prin degajare de hidracid HX.

Reacțiile cu mecanism înlănțuit se caracterizează prin faptul că au trei etape:

a) o reacție de inițiere, când se formează radicalii liberi, în prezența $h\nu$

În inițierea fotochimică, clorul absoarbe o cantitate de lumină din regiunea vizibilă a spectrului; în schimb metanul nu absoarbe în această regiune a spectrului.

b) un șir de reacții de propagare a lanțului format din reacții elementare care se repetă de nenumărate ori

c) reacții de întrerupere, când starea de radical liber dispare printr-o reacție de recombinație de doi radicali liberi sau doi atomi liberi.

Este cunoscut că o cantitate de lumină absorbită dă naștere unei singure reacții elementare, însă în reacțiile cu mecanism înlănțuit, o astfel de cantitate inițiază transformarea unui număr foarte mare de molecule.

Reacțiile hidrocarburilor saturate cu oxigenul molecular se numesc reacție de autooxidare, când rezultă hidroperoxizi, prin mecanism de reacție înlănțuit.

9.1.2 Hidrocarburile nesaturate

Alchenele (olefine, de la latin. *oleum* = făcător de ulei) C_nH_{2n} – sunt hidrocarburi nesaturate care conțin în moleculă legături duble. Se găsesc în produsele obținute prin prelucrarea petrolului brut (ponderea alchenelor inferioare este mare $C_2 - C_4$).

Primii termeni ai seriei alchenelor aciclice și ciclice sunt gaze la temperatura obișnuită, după care termenii intermediari sunt lichide iar cei superiori sunt solide.

Dintre reacțiile pe care le pot da alchenele, de interes pentru chimia mediului, este cea de ozonizare a acestora. Mecanismul acestei reacții este foarte complex. Din reacția

alchenelor cu molecule de ozon, se formează ozonide (sunt substanțe explozive), stabile la temperaturi scăzute.

O altă reacție de interes este cea de autooxidare a alchenelor; alchenele reacționează cu O_2 , mult mai decât alcanii, cu formare de hidroperoxizi, care au caracter oxidant.

Alchinele C_nH_{2n-2} sunt hidrocarburi nesaturate ce conțin în moleculă atomi de carbon uniți prin legătură triplă. Primii termeni din serie sunt gaze; începând cu C_4 ca substanțe lichide, iar termenii superiori sunt solide. Solubilitatea alchinelor în apă este mult mai mare, comparativ cu hidrocarburile saturate sau nesaturate cu același număr de atomi de carbon.

Hidrocarburi aromatice $Ar - H$, unde Ar reprezintă nucleul aromatic.

Hidrocarburile aromatice se împart după numărul de inele benzenice din moleculă, în:

- hidrocarburi aromatice monociclice care conțin un inel benzenic substituit cu una sau mai multe grupe alchil, și se numesc alchilbenzeni sau fenilalcani
- hidrocarburi aromatice policiclice sau polifenili (difenil, naftalină, fenantren, antracen).

Din punct de vedere biologic cele mai importante hidrocarburi sunt:

- ♦ **izoprenul** C_5H_8 (alcadienă);
- ♦ **terpenoide**, cu aceeași formulă brută $(C_5H_8)_n$; în acest grup intră monoterpenoidele și sesquiterpenoidele din uleiuri vegetale, precum și di- și tri-terpenoidele din gume și rășini vegetale nevolatile;
- ♦ **poliene** numite hidrocarburi carotenoidice $C_{40}H_{56}$ (au 8 resturi izoprenice) sunt substanțe sub formă de pigmenți a căror culoare variază de la galben la

portocaliu și de roșu la violet, deoarece absorb raze ultraviolete din spectrul solar;

- ♦ **fenantrenul** $C_{14}H_{10}$ și izomerul lui, **antracenu**, care intră în structura unor substanțe biologice active, ca de exemplu: steroizii, etc.

9.2 Compuși hidroxicilici

În grupul compușilor hidroxicilici intră alcoolii $R - OH$ și fenolii $Ar - OH$.

Alcoolii $R - OH$ (după felul atomului de carbon legat de hidroxicil) sunt: primari, secundari și terțiari; iar după numărul hidroxicililor în moleculă, sunt: monohidroxicilici (metanolul $CH_3 - OH$, etanolul $C_2H_5 - OH$), și polihidroxicilici (etandiolul sau glicolul $HO - CH_2 - CH_2 - OH$, propandiolul sau glicerina $HOCH_2 - CHOH - CH_2OH$). Când catena legată de hidroxicil este saturată, nesaturată sau aromatică, alcoolii se mai numesc saturați, nesaturați sau aromatici (alcoolul benzilic $C_6H_5 - CH_2OH$).

Dintre alcoolii monohidroxicilici importanți din punct de vedere biologic amintim: mentolul, retinolul, neovitamina A, colesterolul, ergosterolul, vitamina D_2 , D_3 , provitaminele D_4 , D_5 , D_6 , precum și carotenoizii cu oxigen (vitamina A).

Dintre alcoolii polihidroxicilici trebuie amintiți: carotenoizii cu oxigen, glicolul, glicerina, eritritolii, hexitolii, etc.

Fenolii $Ar - OH$, sunt substanțe care conțin unul sau mai mulți hidroxicili legați direct de nucleul benzenic. După numărul de hidroxicili din moleculă putem avea:

- fenoli monohidroxicilici, în acest grup intră hormonii estrogeni, fenolii toluenului numiți crezoli, precum și uleiuri vegetale timolul (uleiul de lămâioară) sau carvacrolul (uleiul de chimion).
- fenoli polihidroxicilici, importanți biologic sunt rezorcina, hidrochinona, pirogalolul, etc.

Solubilitatea fenolilor în apă este mai mică, datorită restului benzenic care este hidrofob și organofil.

Eterii $R - O - R$, sunt substanțe ce se formează prin eliminarea unei molecule de apă din două molecule de alcooli, fenoli sau alcool cu fenol. Așa deci, eterii pot fi alifatici, aromatici sau micști. Eterii sunt substanțe plăcut mirositoare, ce se găsesc în uleiurile vegetale: estragolul (uleiul de tarhon, de anason), anetolul (ulei de anason), izoeugenolul (uleiul de ylang-ylang, de camfor), etc. Sunt însă și eteri care intră în structura hormonilor (tiroxina – hormonul tiroidian tireoglobulină).

Tioeterii $R - S - R$, sunt substanțe care se obțin prin interacțiunea chimică a halogenurilor de alchil cu sulfura sodică.

Sulfura de etil diclorurată, numită și iperită sau gaz muștar, este un gaz toxic cu acțiune vezicantă foarte puternică (a fost folosit în scopuri agresive în al doilea război mondial).

9.3 Compuși carbonilici

Aldehydele și cetonele sunt compuși carbonilici ($C = O$) care rezultă prin dehidrogenarea alcoolilor primari și secundari. Aldehydele sunt compuși care au gruparea carbonil legată de un radical și de un atom de hidrogen, iar cetonele au gruparea respectivă legată de doi radicali.

Aldehydele și cetonele inferioare sunt lichide la temperatura obișnuită, excepție face $H - HC = O$ formaldehida, care este gazoasă, iar cele superioare sunt solide.

Din punct de vedere biologic în organismul unor animale se află cetone macrociclice: cibetonă (secretat de pisica de cibel), musconă. Acestea au fost obținute și prin sinteză, sub numele de exaltonă, care se utilizează în parfumerie.

9.4 Compușii carboxilici

Acizii carboxilici conțin gruparea mixtă carboxil, formată dintr-o grupare carbonil și o grupare hidroxil. Acizii după numărul de grupă carboxilice pot fi monocarboxilici și policarboxilici. Se obțin direct prin oxidarea aldehydelor, cetonelor, hidroliza esterilor, etc.

Acizii monocarboxilici saturați aciclici se mai numesc impropriu, acizi grași. Astfel de acizi sunt lichizi până la acidul lauric, care este primul dintre acizii grași în stare solidă. Solubilitatea acizilor în apă scade cu creșterea numărului de atomi de carbon, până la acidul lauric, care este practic insolubil.

Punctele de fierbere ale acizilor carboxilici sunt ridicate datorită legăturilor de hidrogen care se formează intermolecular. În soluție apoasă, acizii carboxilici sunt puțin ionizați, ei fiind cei mai slabi acizi.

Din punct de vedere biologic acizii carboxilici se găsesc în diverse structuri: acidul formic (se găsește în furnici, dar și în acele verzi de pin, brad sau urzică); acidul acetic (obținut prin oxidarea etanolului sub acțiunea unor microorganisme din genul *Bacterium* acidi, în stare anhidră se numește acid acetic glacial); acidul n-butiric (existent în unt); acidul lauric (C₁₂ – în fructele de dafin); acizii palmitic și stearic (se găsesc sub formă de ester simpli în gliceride); acidul i-butiric (în rădăcina de arnică); acidul benzoic se utilizează în dermatologie, iar benzoatul de sodiu, este folosit ca și conservant alimentar, etc.

9.5 Aminele

Aminele R – NH₂, sunt compuși care conțin gruparea amino (–NH₂); după radicalul de care se leagă aceasta aminele pot fi alifactice și aromatice. După numărul de grupări amino putem avea monoamine și diamine (putrescina și cadaverina).

Aminele în soluție apoasă sunt baze foarte slabe, deoarece majoritatea moleculelor există în stare dizolvată, și nu ionizată. În schimb hidroxizii de amoniu cuaternar, au un caracter puternic bazic, analog KOH sau NaOH.

Aminele alifaticе sunt baze mai slabe decăt cele aromatice și de aceea albăstresc turnesolul, asemănător amoniacului. Bazicitatea aminelor crește deci cu numărul radicalilor alifatici, și scade cu cel al radicalilor aromatici din moleculă.

Cele mai importante amine alifaticе sunt : metilamina $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$, gaz care spre deosebire de amoniac, arde și are un caracter mai bazic decăt aceasta. Este folosită în sinteza adrenalinei. Trimetilamina, se extrage din deșeurile de pește, având astfel un miros neplăcut. Dintre diaminele alifaticе menționăm: diaminobutan $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH}_2$ (putrescina) și diaminopentan (cadaverina).

Cele mai importante amine aromatice sunt: anilina, toluidinele, naftilaminele și fenilendiaminele.

Anilina este un lichid incolor, imediat după obținere, după care se colorează în galben brun în contact cu aerul. Vaporii de anilină sunt foarte nocivi pentru plămâni. Aminele aromatice se utilizează la fabricarea coloranților.

9.6 Aminoacizii

Aminoacizii naturali se prezintă ca serii sterice levogire (L), cu excepția celor din tumori maligne care aparțin seriei (D) dextrogire.

Aminoacizii care, neputând fi sintetizați de organismul animal, sunt preluați de-a gata din hrana ingerată, se numesc esențiali, deoarece sunt absolut necesari bunei funcționări a organismului.

Există și alți aminoacizi, numiți neesențiali, care pot lipsi din hrană, fără ca organismul să se resimtă.

Unii derivați ai aminoacizilor au o largă utilizare terapeutică, Astfel, esterul etilic al acidului paraaminobenzoic $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ este liposolubil și se utilizează ca anestezic local sub numele de anestezină. Clorhidratul paraanimobenzoatului de dietil aminoetanol: $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, servește sub numele de

procaină sau novocaină, ca analgezic. Sub denumirea de gerovital H₃ se înțelege o soluție apoasă injectabilă de 2% de clorhidrat de procaină, care se utilizează ca factor eutrofic prin stimularea generală a metabolismelor, vasodilatator coronarian și antifibrilant. Este realizat de acad. Ana Aslan în tratamentul profilactic și curativ al fenomenelor de senescență (îmbătrânire), tulburări trofice, eczeme, neurodermite.

9.7 Proteine

În compoziția chimică a proteinelor intră: C = 50-56%; O = 20-23%; N = 16%; H = 6,8-7,8%; S = 0-2%; iar în unele proteine intră și microelemente ca: Cl, Br, I, P, Cu, Fe, Co, etc.

După solubilitatea lor în apă sau diverși solvenți polari, proteinele se împart în solubile și insolubile. Proteinele insolubile includ: keratinele (din epidermă), colagenul (din tendoane și oase), fibroina (din mătase). Acestea se află în stare solidă, în organism, ceea ce îi imprimă acestuia rezistență.

Proteinele solubile există în celule atât în stare dizolvată, cât și ca geluri hidratate. Din grupul acestora fac parte: histoproteinele (legate de acizii nucleici în nucleul celular), albuminele și globulinele.

În organismele vii, proteinele neutralizează atât acizii, cât și bazele, îndeplinind rolul unor soluții tampon, menținând astfel constant pH-ul lichidelor din organismul viu. Proteinele se dizolvă în soluții bazice sub formă de anioni, iar în soluții acide ca și cationi.

Peptidele se formează prin condensarea a două sau mai multe molecule de aminoacizi, putând rezulta polipeptide. Unele peptide au un rol însemnat în organism: hormonii hipotalamici, hormonii hipofizari, hormonii pancreatici, precum și hormonul glandelor paratiroide.

Proteidele includ holoproteinele (proteinele propriu-zise) și heteroproteinele (proteine conjugate). Prin hidroliză totală în cazul holoproteinelor se eliberează numai aminoacizi, iar heteroproteinele vor elibera pe lângă aminoacizi și componente neproteice. În funcție de compoziția chimică a acestor componenți neproteici, heteroproteidele sunt: cromoproteide, fosfoproteide, glicoproteide, lipoproteide, metaloproteide, nucleoproteide.

9.8 Glucidele

Glucidele, numite și zaharide sau zaharuri, se formează în plantele verzi prin procesul de fotosinteză. După numărul atomilor de carbon din moleculă, glucidele pot fi dioze, trioze, tetroze, pentoze, hexoze, etc. Pentozele și hexozele sunt singurele glucide naturale, restul sunt compuși sintetici. După gruparea carbonil (aldehidă sau cetonă), glucidele pot fi aldoze (glucoza) și cetoze (fructoza).

Glucidele se pot clasifica și după numărul de glucide mai simple, rezultate prin hidroliză, astfel, sunt monozaharide, dizaharide....., polizaharide.

Cele mai importante monozaharide sunt pentozele $C_5H_{10}O_5$ și hexozele $C_6H_{12}O_6$. Dintre aldopentoze fac parte: arabinoza; riboza și dezoxi-riboza (acestea reprezintă componentele glucidice ale ARN-ului și ADN-ului).

Cele mai importante hexoze sunt aldohexozele: glucoza și galactoză și cetphexoza numită fructoză. Ele sunt cele mai răspândite monozaharide în natură, atât ca stare liberă, cât și sub formă de compuși.

Glucoza se află sub stare liberă în fructe și flori, alături de fructoză și zaharoză. Mierea este un amestec echimolecular de glucoză și fructoză. Glucoza combinată cu ea însăși sau cu alte monozaharide, formează dizaharide ca: maltoza, lactoza, zaharoza sau polizaharide ca: amidonul și celuloza. În organismul animal, glucoza există sub formă liberă, în sânge, sub formă de glicogen, depozitat mai ales în ficat. Atât excesul, cât și deficitul de glucoză, produc apariția unor tulburări de ordin metabolic și nervos.

Monozaharidele sunt cristalizate, incolore, dulci, solubile în apă.

Polizaharidele rezultă prin condensarea moleculelor de monozaharide, și pierderea de molecule de apă $(C_6H_{10}O_5)_n$.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Avram M., (1983) – Chimie Organică, Editura Academiei RS România, București.

Brookins D.G., (1998) – Eh-pH diagrams for geochemistry, Springer-Verlag, Berlin.

Luca C., Duca Al., Crișan I., (1983) – Chimia analitică și analiză instrumentală, Editura didactică și pedagogică, București.

Duffus J.H., (2002) – « Heavy Metals » - A meaningless term ?, Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 74, nr.5.

Gheorghiu C., Antonescu L., Zălaru F., (1982) – Chimie, Editura Didactică și Pedagogică, București.

Gill R., (1996) – Chemical Fundamentals of Geology, Second edition, Published by Chapman & Hall, London.

Garrels R.M., Christ Ch.L., (1965) – Solutions, minerals and equilibria. A Harper International Student Reprint, New York, Evenston, Londra.

Nenițescu C.D., (1963) – Chimie Generală, Editura Tehnică, București, ediția a doua.

O'Neill P., (1993) – Environmental Geochemistry, Second Edition, Chapman & Hall, London.

Potts P.J., (1993) – Laboratory Methods of Analysis, Analysis of Geological Materials, Edited by Chris Riddle, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong.

Rabega C., Rabega M., (1975) – Chimie Generală, Editura didactică și pedagogică, București.

Stumm W., Morgan J.J., (1996) – Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, John Wiley and Sons Inc, New York.

Vaughan D.J., Craig J.R., (1978) – Mineral chemistry of metal sulfide, Cambridge University Press.

White W.M., (1998) - Reaction at the Earth's Surface: Weathering, Soils, and Stream Chemistry. On line book at Cornell University,

www.brgm.fr/mineo/Site_Report/IGM_test_site.pdf – Environmental State of the Portuguese Test Site: S. Domingos Mine: Past and Present (2000), Portugal.