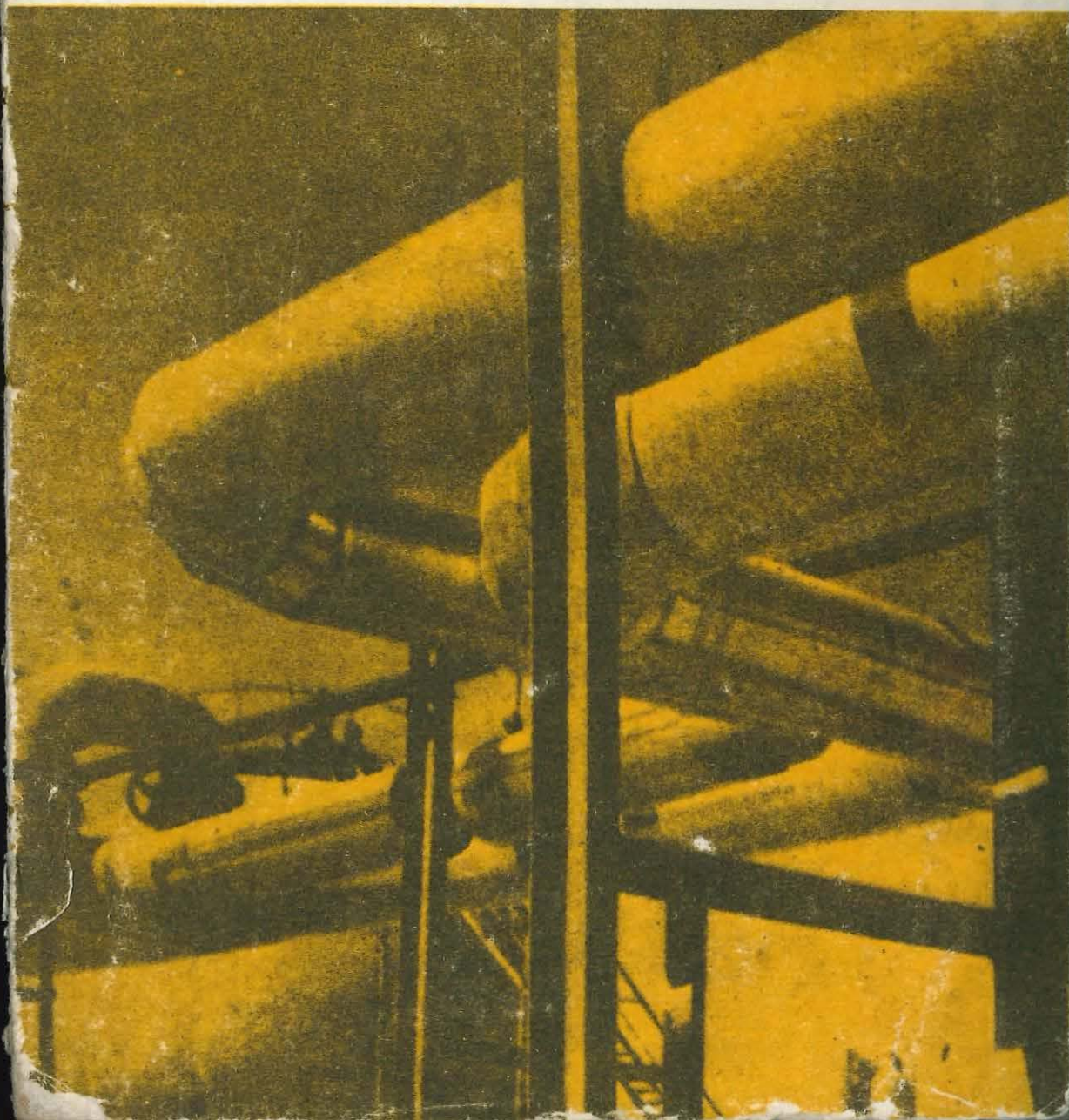


Lei 14,60

ISBN 973-30-0126-0

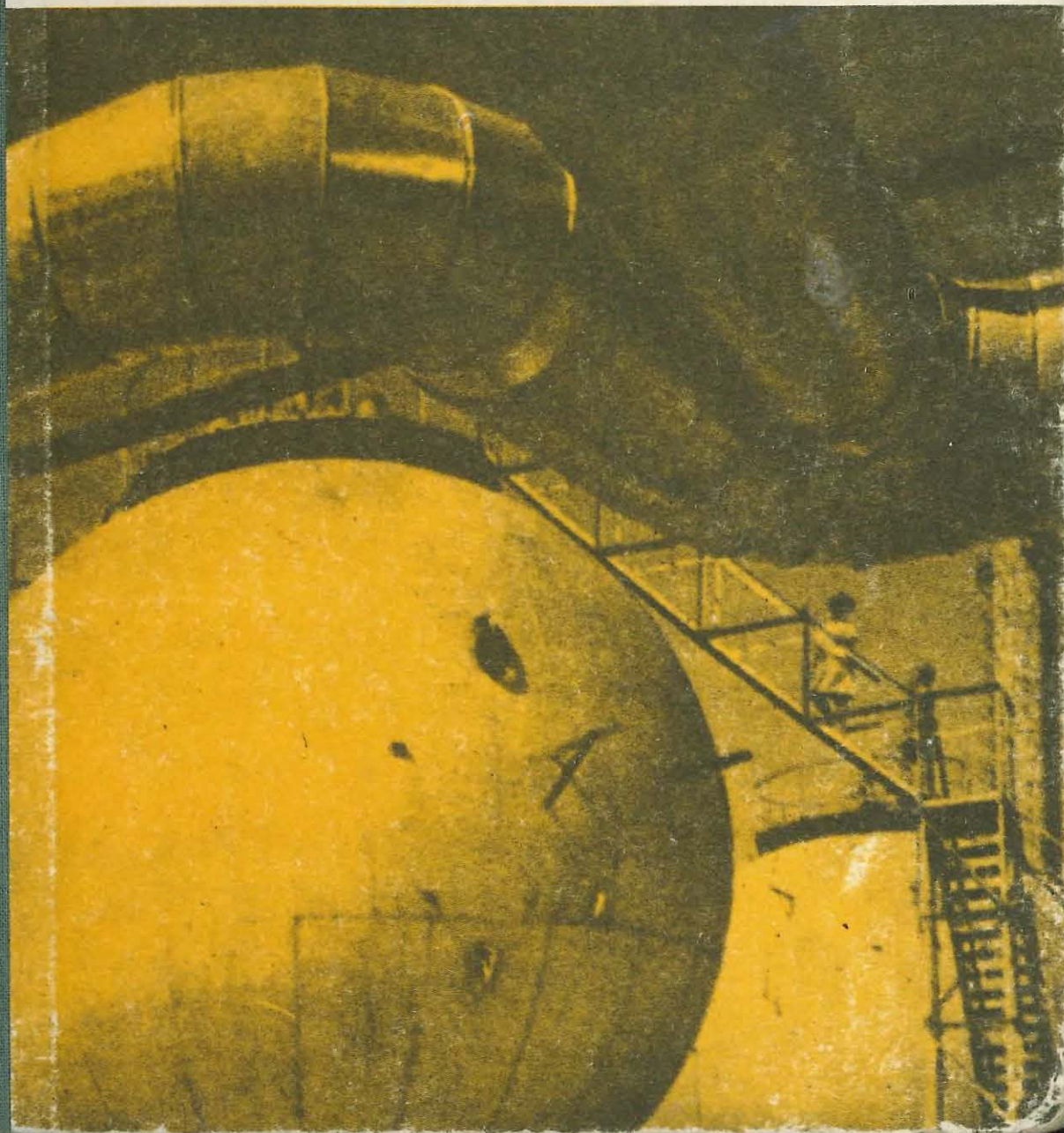
EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ – BUCUREȘTI, 1989



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

CHIMIE

MANUAL PENTRU CLASA A IX-A



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

LUMINIȚA VLĂDESCU
lector univ. dr.

OLGA PETRESCU
prof. gr. I

ILEANA COSMA
prof. gr. I

CHIMIE

MANUAL PENTRU CLASA A IX-A



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ BUCUREȘTI

pentru
curind
ea po-
scă pe
pe toți

ESCU

extrem
chimiei,
lectrice
vitatea

uit din
rotonii,
numesc
e funda-

mentale.
le aceea

tri din

nvelișul

abelul 1.1

on

1

548

u e-

Manualul a fost elaborat în 1978 și revizuit în 1980.
Actuala ediție este în conformitate cu programa aprobată
de Ministerul Educației și Învățământului cu nr. 39732/1987.

Conținutul manualului a fost analizat și avizat de Comisia de chimie a M.E.I.

Capitolele 2.4.3, 5.1, 5.2, 5.3, 7.2, 7.3, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9
au fost elaborate de lector dr. LUMINIȚA VLĂDESCU DINOIU

Capitolele 1, 2.2, 2.3, 2.4.1, 2.4.2, 2.5, 2.6, 2.7, 3, 4.2, 4.3, 6, 7.1, 7.4, 8
au fost elaborate de prof. OLGA PETRESCU

Capitolele 2.1, 4.1, 4.4, 5.4
au fost elaborate de prof. ILEANA COSMA

ISBN 973-30-0126-0

Referenți: prof. dr. doc. MARIA BRĂZEANU
Institutul Național de Chimie — București
prof. emerit CORNELIA GHEORGHIU — București

Redactor de carte: prof. MIHAELA ENCEANU

Tehnoredactor: SANDA DUMITRAȘCU

Coperta: ALEXANDRU BĂLAN

„Adeverul nu taine ale naturii, ale materiei, a acționa pentru
a face ca roadele cunoașterii să se materializeze cât mai curând
în producție, în viața socială, în progresul și bunăstarea po-
porului este un scop nobil care trebuie să-i însușească pe
toți cei ce se consacră cercetării științifice și tehnice, pe toți
oamenii muncii”.

NICOLAE CEAUȘESCU

1.

STRUCTURA INVELIȘULUI ELECTRONIC AL ATOMULUI

1. 1. ATOM. ELEMENT CHIMIC. IZOTOPI

Foarte multă vreme s-a crezut că materia este alcătuită din particule extrem
de mici, indivizibile, numite *atomi*. Descoperirile din domeniul fizicii și chimiei,
făcute la sfârșitul secolului al XIX-lea și în secolul XX, ca: descărcările electrice
prin gaze rarefiate, emisiile de electroni din metale incandescente, radioactivitatea
etc. au dus la concluzia că: *atomul este divizibil, el are o structură complexă*.

Se știe din studiul chimiei din clasele anterioare că atomul este alcătuit din
particule materiale de dimensiuni foarte mici. Dintre acestea menționăm protonii,
neutronii, mezonii, electronii. Toate particulele care alcătuiesc un atom se numesc
particule elementare: *protonul*, *neutronul* și *electronul* sunt considerate *particule funda-
mentale*.

În tabelul 1.1 sînt trecute sarcina, masa și simbolul particulelor fundamentale.
Protonii și neutronii formează partea centrală a atomului, *nucleul*; de aceea
ei se mai numesc *nucleoni*.

Nucleul conține protoni cu sarcină electrică pozitivă și neutroni, neutri din
punct de vedere electric: în ansamblu, nucleul are sarcină pozitivă.

Electronii se rotesc în jurul nucleului cu viteze foarte mari, formînd *invelișul
electronic*.

Tabelul 1.1

Caracteristicile particulelor elementare

Particula	Proton	Neutron	Electron
Sarcina	+1	0	-1
Masa în unitate carbon sau u.m.	1,007545	1,008935	0,000548
Simbolul	1_1p sau p^+	1_0n	${}^0_{-1}e$ sau e^-

În atom numărul electronilor din învelișul electronic este egal cu numărul protonilor din nucleu.

Numărul protonilor (sarcinilor pozitive) din nucleu se notează cu Z și se numește *număr atomic*.

Specia de atomi cu același număr atomic Z formează un element chimic.

Din tabelul 1.1. se observă că masa unui electron este foarte mică, aproape neglijabilă, în comparație cu masa unui proton sau a unui neutron. Cum protonii și neutronii, particule grele, se află în nucleu, înseamnă că masa atomului este concentrată în nucleu.

Suma dintre numărul de protoni și numărul de neutroni din nucleu poartă numele de *număr de masă*; se notează cu A .

Având în vedere că masele electronilor sînt neglijabile și notînd cu N numărul neutronilor din nucleu, numărul de masă al unui atom este dat de relația:

$$A = Z + N$$

Există atomi care deși au același număr atomic (Z) au număr de masă (A) diferit: ei se numesc *izotopi*. (În grecește isos = același: topos = loc.)

Izotopii ocupă același loc în sistemul periodic, deoarece sînt atomi ai aceleiași element.

Izotopii sînt specii de atomi cu același număr atomic (același număr de protoni) și cu un număr de masă diferit (număr diferit de neutroni).

Un izotop se notează prescurtat prin simbolul elementului, în stînga lui fiind scrise: jos — numărul atomic, sus — numărul de masă.

Izotopul elementului carbon, care are în nucleu 6 protoni și 6 neutroni, este notat: $^{12}_6\text{C}$. Uneori se indică numai numărul de masă: ^{12}C .

Hydrogenul are trei izotopi; aceștia sînt:

— hidrogenul ușor (protiu) cu 1 proton în nucleu; are simbolul ^1_1H

— hidrogenul greu (deuteriu) cu $\begin{cases} 1 \text{ proton} \\ 1 \text{ neutron} \end{cases}$ în nucleu; are simbolul ^2_1H (D)

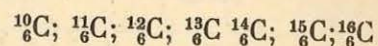
— hidrogenul supragreu (tritiu) cu $\begin{cases} 1 \text{ proton} \\ 2 \text{ neutroni} \end{cases}$ în nucleu; are simbolul ^3_1H (T).

Toți cei trei izotopi: hidrogenul, deuteriul și tritiul constituie același element (hidrogenul), deoarece au aceeași sarcină nucleară (+1) și un singur electron în învelișul electronic.

Primii doi izotopi ai hidrogenului (protiu și deuteriu) sînt stabili.

Multe elemente din natură sînt formate din izotopi: putem spune că majoritatea elementelor chimice sînt amestecuri, în anumite proporții, de izotopi.

De exemplu, în cazul elementului carbon (C) s-au identificat 7 izotopi:



Oxigenul este un amestec de trei izotopi: $^{16}_8\text{O}$; $^{17}_8\text{O}$; $^{18}_8\text{O}$

Izotopii uraniului sînt: $^{234}_{92}\text{U}$; $^{235}_{92}\text{U}$; $^{238}_{92}\text{U}$

Izotopii unui element diferă foarte puțin prin proprietățile fizice și chimice; de aceea, separarea izotopilor unui element se realizează foarte greu, prin metode și cu aparate speciale.

Masa atomică. Se știe că masa atomică relativă a oricărui element se exprimă în raport cu a 12-a parte din masa izotopului $^{12}_6\text{C}$ (numită *unitate carbon* sau *unitate de masă atomică*, prescurtat u.m.).

Masa atomică a unui element este determinată de:

a) masa atomică relativă a izotopilor;

b) procentul în care se găsesc acești izotopi în compoziția elementului.

Clorul are următorii izotopi: $^{35}_{17}\text{Cl}$ și $^{37}_{17}\text{Cl}$.

Cei doi izotopi ai clorului cu numărul de masă 35 și 37 se găsesc în proporție de aproximativ 3 : 1 (75 % și 25 %); calculîndu-se masa atomică relativă a clorului s-a găsit egală cu valoarea de 35,45.

Se observă că, în general, masa atomică a unui element are o valoare fracționară, spre deosebire de numărul de masă care este un număr întreg; masa atomică se notează cu A . Exemple:

Elementul	Cl	Mg	Fe	P	Cu
Masa atomică	35,45	24,31	55,85	30,97	63,55

În calcule stoechiometrice, care nu necesită precizie prea mare, se folosesc, de obicei, masele atomice relative cu valori rotunjite la numere întregi (vezi Anexa 1).

Importanța izotopilor. Cunoașterea și studiul însușirilor izotopilor sînt de mare însemnătate practică, deoarece izotopii diferitelor elemente au multe și variate aplicații în domenii importante ale activității umane: industrie, agricultură, medicină, arheologie, paleontologie etc.

Izotopii multor elemente au *proprietăți radioactive*, adică se descompun transformîndu-se în alte elemente, emițînd în același timp radiații; aceștia se numesc *radioizotopi*.

În timpurile noastre, cînd se caută noi surse de energie, energia nucleară folosită în centrale atomo-electrice este în atenția oamenilor de știință din toate țările lumii.

Radioizotopii sînt folosiți în industria metalurgică, la controlul și dirijarea unor procese tehnologice, la măsurarea grosimii unor foițe laminate, la controlul gradului de uzură și al defectelor pieselor metalice etc.

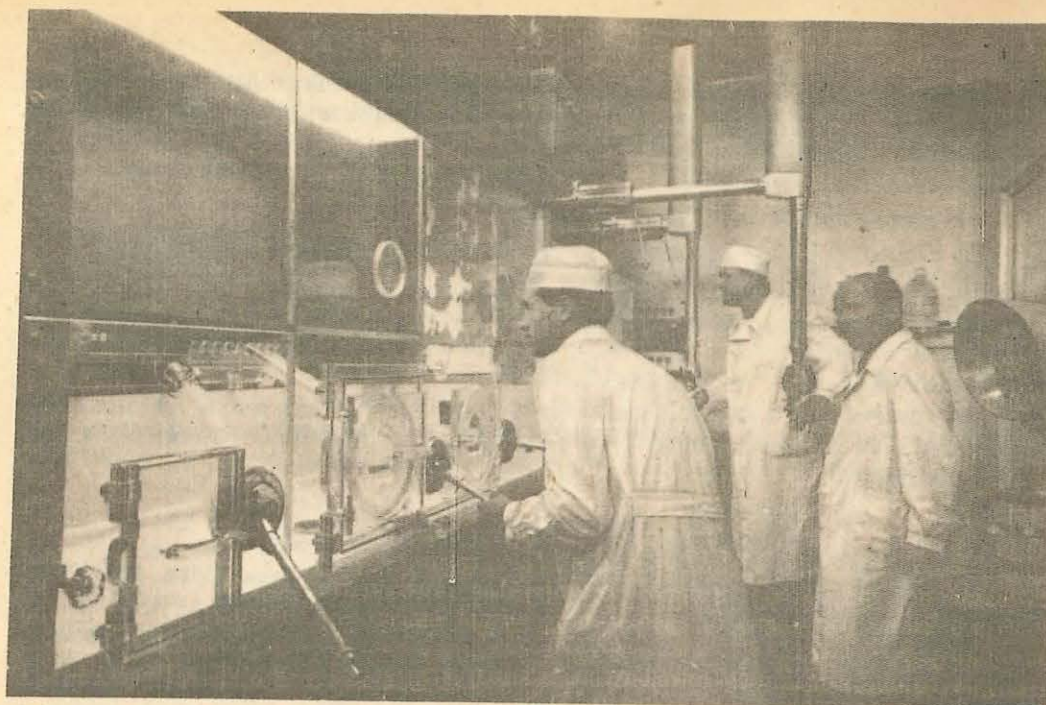
De exemplu, cu ajutorul izotopului 60 al cobaltului ($^{60}_{27}\text{Co}$) se poate urmări nivelul fontei topite în furnal, iar prin adăugarea de radiosulf se determină conținutul de sulf din fontă.

Cu ajutorul unor izotopi ai carbonului, oxigenului, sulfului au fost studiate și lămurite mecanismele unor procese tehnologice chimice, ca: vulcanizarea cauciucului, prelucrarea petrolului, descompunerea grăsimilor etc.

În agricultură, izotopii își găsesc aplicații în determinarea procentului de umiditate a solului, studierea condițiilor optime de dezvoltare a plantelor, de transformare a unor soiuri de legume și fructe etc.

În medicină, metoda care folosește izotopii radioactivi devine din ce în ce mai mult un mijloc de diagnosticare a bolilor. Astfel, cu izotopul radioactiv al iodului se poate studia funcțiunea glandei tiroide; cu calciu radioactiv se poate face examenul stomacului, iar un izotop al fosforului este folosit la determinarea tumorilor cerebrale. Cea mai importantă aplicație a radioizotopilor în medicină o constituie depistarea și tratarea tumorilor canceroase.

Una dintre cele mai interesante aplicații ale radiocarbonului $^{14}_6\text{C}$ constă în stabilirea „vîrstei” diferitelor materiale care conțin carbon (cărbune, lemn, hîrtie); s-a putut determina astfel vechimea fosilelor, vîrsta unor copaci, timpul de carbonizare a unor specii vegetale, durata erelor glaciare etc.



Centrul Național de Fizică. Laboratorul de prelucrare a izotopilor radioactivi.

1. 2. ORBITALI. STRATURI. SUBSTRATURI

Totalitatea electronilor, care gravitează în jurul nucleului unui atom, formează *invelișul electronic* al atomului.

Invelișul de electroni este format din *straturi electronice*, iar un strat poate avea mai multe *substraturi*.

În mișcarea lor rapidă în jurul nucleului, electronii nu urmează niște traiectorii precise. Cu toate acestea, ei se pot găsi, cu mare probabilitate, în anumite regiuni ale spațiului din jurul nucleului, formând nori de electricitate negativă (nori electronici) numiți *orbitali*.

Atomul de hidrogen are un singur electron; în mișcarea sa neîntreruptă, electronul se poate apropia mai mult sau mai puțin de nucleu, menținându-se în interiorul unei regiuni de formă sferică (*orbital de simetrie sferică*, fig. 1.1.).

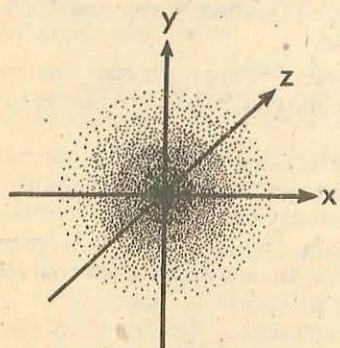


Fig. 1.1. Atomul de hidrogen (orbital de tip s).

Pe lângă mișcarea în jurul nucleului, electronul execută și o mișcare în jurul axei sale, numită *mișcare de spin*. Mișcarea de spin se poate produce în două sensuri: una în sensul mișcării acelor unui ceasornic și alta în sens invers.

Dacă un electron se rotește într-un sens și alt electron în sens opus, se spune că cei doi electroni au *spin opus*.

Într-un orbital nu pot exista decât maximum doi electroni cu spin opus, numiți *electroni cuplați*.

Un orbital ocupat cu doi electroni cuplați se reprezintă convențional:



Un orbital în care se găsește un singur electron (electron necuplat) se indică astfel:



Orbitalii au diferite forme și energii.

Se cunosc patru tipuri de orbitali.

Orbitalii de tip s au forma sferică (fig. 1.1) și conțin maximum doi electroni.

Orbitalii de tip p au doi lobi egali, situați de o parte și de alta a nucleului; într-un substrat sînt trei orbitali p, orientați în spațiu după cele trei axe de coordonate (x, y, z), notîndu-se cu p_x , p_y , p_z (fig. 1.2). Deoarece fiecare orbital conține maximum doi electroni, substratul de tip p se completează pînă la 6 electroni.

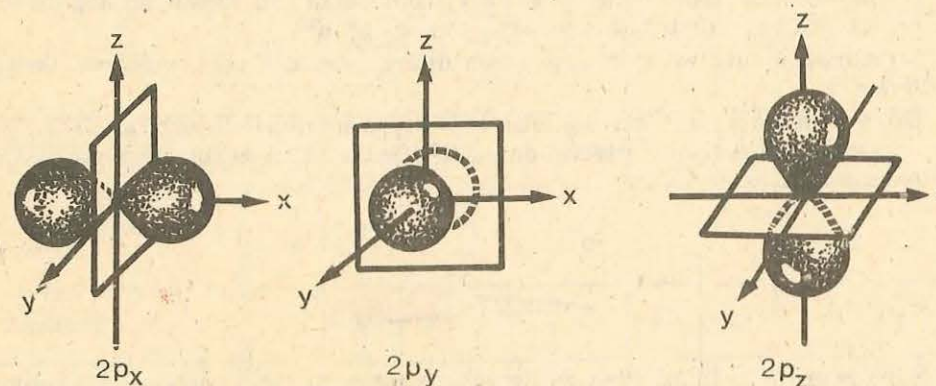


Fig. 1.2. Orbitalii de tip p.

Orbitalii de tip d au formă mai complicată, sînt în număr de cinci și se completează pînă la 10 electroni.

Orbitalii de tip f sînt în număr de șapte și sînt complet ocupați cînd au 14 electroni.

Numărul maxim de electroni pe nivel (substrat) poate fi urmărit în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2

Numărul maxim de electroni pe nivel

Tipul de orbital	s	p	d	f
Nr. maxim de electroni pe nivel	2	6	10	14

Reamintim că electronii care formează invișul unui atom sînt grupați în straturi electronice notate cu numerele 1, 2, 3, ... 7 sau cu literele K, L, M, N, O, P, Q.

Numerotarea straturilor se face dinspre nucleu spre exterior: primul strat, cel mai apropiat de nucleu, se notează cu 1 (sau K), stratul următor cu 2 (sau L) și așa mai departe.

Energia electronilor este cu atît mai mică cu cît aceștia sînt mai apropiați de nucleu; astfel, electronii cu energia cea mai mică se află în stratul 1 (stratul K); cea mai mare energie o au, într-un atom, electronii din ultimul strat, numit și *strat de valență*.

Fiecare strat este format din unul sau mai multe substraturi.

Substratul cuprinde electronii care au aceeași energie: electronii unui strat formează un anumit nivel de energie.

Un strat se notează cu cifra care indică stratul, urmată de litera care arată tipul de orbital.

Primul strat (K) are un singur orbital de tip s , deci un singur substrat (nivel) notat cu $1s$.

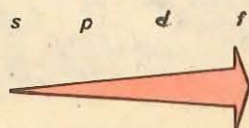
Al doilea strat (L) are un orbital de tip s și trei orbitali de tip p , are deci două substraturi (nivele) notate cu $2s$ și $2p$.

Al treilea strat (M) are trei substraturi (nivele) notate cu $3s$, $3p$, $3d$.

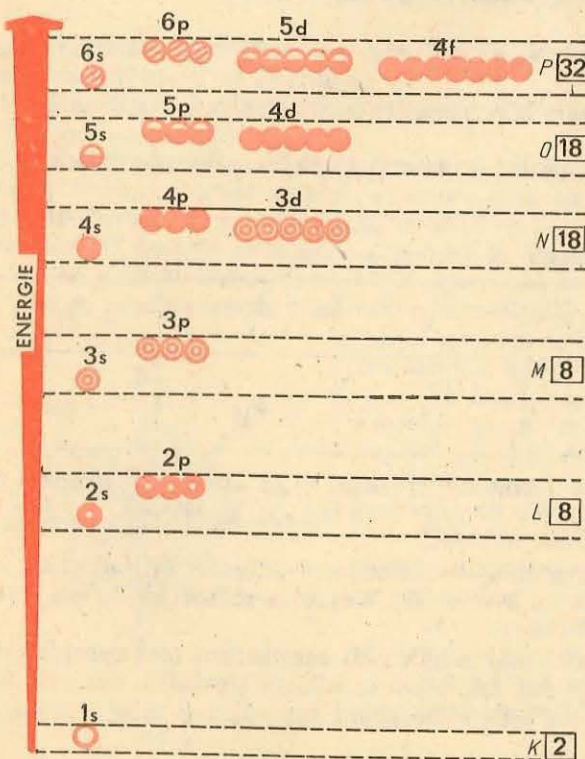
Numărul de electroni dintr-un substrat se notează sub formă de exponent la litera care arată tipul de orbital: de exemplu: s^2 , p^6 , d^{10} .

Straturile și substraturile unui atom diferă între ele prin valoarea energiei electronilor.

După cum s-a arătat mai înainte, există patru tipuri de orbitali: s , p , d , f . Energia cea mai mică o au electronii de pe substratul s și aceasta crește în ordinea următoare pentru același strat:



Substraturile aceluiași strat se deosebesc între ele prin energia electronilor și numărul maxim de electroni pe care îi poate cuprinde.



În figura 1.3 s-au reprezentat schematic nivelurile relative de energie ale straturilor și substraturilor elementelor din perioadele 1–6 ale sistemului periodic.

Cercurile mici reprezintă orbitali, cercurile așezate la același nivel figurează un anumit substrat (nivel).

Orbitalii aceluiași strat electronic sînt schematizați prin cercuri hașurate la fel. Numerele din dreapta indică numărul maxim de electroni de pe un grup de substraturi apropiate ca energie, care corespunde cu numărul elementelor dintr-o perioadă din sistemul periodic.

Fig. 1.3. Niveluri de energie relativă ale orbitalilor atomici.

1. 3. OCUPAREA CU ELECTRONI A STRATURILOR ȘI SUBSTRATURILOR. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ELEMENTELOR

Distribuția electronilor unui atom în straturi și substraturi se numește configurație electronică.

S-a constatat experimental că electronii tind să aibă energie cît mai mică, adică să ocupe în atom locuri cît mai apropiate de nucleu. Această tendință este însă limitată, deoarece un strat nu poate fi ocupat decît de un număr determinat de electroni (tabelul 1.3).

Numărul maxim de electroni dintr-un strat

Tabelul 1.3

Stratul	1(K)	2(L)	3(M)	4(N)
Nr. maxim de e ⁻ de pe strat	2	8	18	32
Substratul	1 s	2 s 2 p	3 s 3 p 3 d	4 s 4 p 4 d 4 f
Nr. maxim de e ⁻ de pe substrat	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14

Notînd numărul stratului cu n , numărul maxim de electroni dintr-un strat este dat de relația:

$$\text{Nr. } e^- = 2n^2.$$

Astfel: stratul 1 (K) conține maximum $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni;
stratul 2 (L) conține maximum $2 \cdot 2^2 = 8$ electroni;
stratul 3 (M) conține maximum $2 \cdot 3^2 = 18$ electroni;
stratul 4 (N) conține maximum $2 \cdot 4^2 = 32$ electroni.

Atomul unui element se deosebește de atomul elementului precedent în sistemul periodic prin faptul că posedă un electron mai mult în unul din orbitalii lui; acesta se numește *electron distinctiv*.

Ordinea ocupării cu electroni a straturilor și substraturilor se stabilește ținînd seama de următoarele reguli:

- electronul distinctiv tinde să ocupe în atom locul vacant (liber) de energie minimă;
- într-un orbital nu pot exista decît maximum doi electroni de spin opus (principiul lui P a u l i);
- un orbital nu poate fi ocupat cu doi electroni, decît după ce toți orbitalii substratului respectiv sînt ocupați cu cîte un electron (regula lui H u n d).

Structura învelișului electronic la elementele primelor perioade, din sistemul periodic, se prezintă în modul descris în continuare.

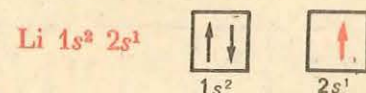
În atomul de hidrogen ($Z = 1$) singurul electron ocupă primul strat (1) sau K , format dintr-un substrat (s); configurația electronică a hidrogenului se reprezintă astfel:



În atomul de heliu ($Z = 2$) al doilea electron, electronul distinctiv, se găsește tot în primul strat; avînd doi electroni în primul strat, cu orbital de tip s , configurația heliului este:



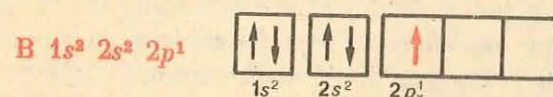
În cazul atomului de litiu ($Z = 3$) al treilea electron nu va mai găsi loc în primul strat (K), deoarece orbitalul s din care acesta este format este complet ocupat cu doi electroni; el va ocupa orbitalul liber, cu energia cea mai joasă (s), din stratul următor (L). Configurația atomului de litiu va fi:



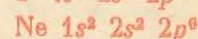
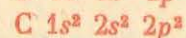
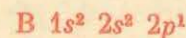
Beriliul are în total patru electroni așezați astfel: 2 electroni în orbitalul s al primului strat (complet) și 2 electroni în orbitalul s al celui de-al doilea strat (L). Configurația beriliului este:



La bor ($Z = 5$), deoarece substraturile $1s$ și $2s$ sînt complet ocupate, al cincilea electron ocupă substratul imediat superior ca energie, și anume substratul $2p$. Distribuția electronilor pe orbitali este următoarea:



Substratul $2p$ (format din 3 orbitali de tip p) se completează conform regulii lui H u n d, cu șase electroni astfel:



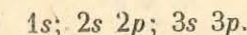
Urmăriți în tabelul 1.4 sinteza celor discutate mai sus privind ocuparea cu electroni a straturilor și substraturilor.

La elementele din perioada a 3-a începe completarea stratului 3 (M). Primul electron în substratul $3s$ apare la sodiu, cu care începe perioada a 3-a: o dată cu creșterea numărului de ordine se completează substratul $3s$ și apoi $3p$, perioada încheindu-se cu argonul, care are configurația electronică a stratului exterior $3s^2 3p^6$.

Ocuparea cu electroni a straturilor și a substraturilor

Simbol	Număr atomic	s t r a t					Configurație electronică
		s u b s t r a t					
		s	s	p			
H	1						$1s^1$
He	2						$1s^2$
Li	3						$1s^2 2s^1$
Be	4						$1s^2 2s^2$
B	5						$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6						$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7						$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8						$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9						$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10						$1s^2 2s^2 2p^6$

După cum reiese din cele de mai sus, la elementele din primele trei perioade (perioade mici) completarea straturilor și substraturilor are loc în ordinea succesiunii normale a nivelelor energetice:



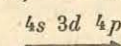
La elementele din perioadele mari (4, 5, 6) sau N, O, P completarea învelișului electronic se complică într-o oarecare măsură.

Astfel, perioada a 4-a începe cu elementul potasiu, care are electronul distinctiv în stratul 4 (N) și ocupă poziția cu energia minimă, în substratul $4s$.

La calciu, apare încă un electron în substratul $4s$, care devine astfel complet ocupat ($4s^2$).

La elementul următor, scandiu ($Z = 21$) electronul distinctiv nu continuă ocuparea stratului 4 (N), ci începe completarea substratului $3d$ rămas neocupat, cu energie mai mică decât a substratului $4p$ (vezi figura 1.3). Completarea substratului $3d$ cu 10 electroni se încheie la zinc ($Z = 30$). Cele 10 elemente, începînd cu scandiul și terminînd cu zincul, la care se completează substratul $3d$, substratul $4s$ fiind ocupat cu 2 electroni, reprezintă prima serie de elemente (metale) tranzitionale din sistemul periodic (vezi tabelul 1.5).

După zinc ($4s^2 3d^{10}$) începe ocuparea cu electroni a substratului $4p$, care este complet ocupat la kripton ($4s^2 3d^{10} 4p^6$). Deci la elementele perioadei a 4-a ocuparea substraturilor se face în ordinea creșterii energiei și anume:



Această perioadă cuprinde 18 elemente și este o perioadă mare.

Tabelul 1.5

Ocuparea cu electroni a straturilor la prima serie de elemente tranziționale

Elementul	Z	Perioada	Substratul							Observații
			1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	
Sc	21	4	2	2	6	2	6	2	1	
Ti	22		2	2	6	2	6	2	2	
V	23		2	2	6	2	6	2	3	
Cr	24		2	2	6	2	6	1	5	Un e ⁻ 4s trece în 3d
Mn	25		2	2	6	2	6	2	5	
Fe	26		2	2	6	2	6	2	6	
Co	27		2	2	6	2	6	2	7	
Ni	28		2	2	6	2	6	2	8	
Cu	29		2	2	6	2	6	1	10	Un e ⁻ 4s trece în 3d
Zn	30		2	2	6	2	6	2	10	

În mod analog are loc ocuparea cu electroni a nivelelor atomilor elementelor perioadei a 5-a, ordinea fiind:

5s 4d 5p

La elementele perioadei a 6-a, ocuparea cu electroni se face începând cu substratul 6s.

Caracteristic acestei perioade este că ea conține un număr de 14 elemente, numite *lantanide*, la care se ocupă succesiv substratul 4f până la 14 electroni. Lantanidele sînt scrise într-un șir separat în partea de jos a sistemului periodic, deoarece ele se caracterizează prin proprietăți foarte asemănătoare.

Perioada a 7-a, este incompletă: ea cuprinde, pe lângă franciu (Fr) și radiu (Ra), care au electronii de valență în nivelul 7s, o serie de 14 elemente numite *actinide* la care este în curs de completare substratul 5f.

În ultimii ani au fost descoperite două elemente, care au electronul distinctiv în nivelul 6d: kurceatoviul și hahniul.

1. 4. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ATOMICĂ A ELEMENTELOR ȘI POZIȚIA LOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

În lecția anterioară s-a studiat ordinea completării cu electroni a straturilor și a substraturilor atomilor elementelor. Există o strînsă interdepen-

dență între structura atomului unui element și locul pe care îl ocupă în sistemul periodic.

Astfel, fiecare element se caracterizează prin *numărul atomic (Z)*, care indică numărul protonilor din nucleu (valoarea sarcinii nucleare); *numărul atomic Z corespunde cu numărul de ordine al elementului din sistemul periodic*. Atomul unui element este neutru, deoarece numărul protonilor din nucleu este egal cu numărul electronilor din învelișul electronic; deci numărul de ordine din sistem indică numărul total de electroni care gravitează în jurul nucleului unui atom.

Să analizăm șirurile orizontale (perioade) ale sistemului periodic.

Prima perioadă este formată din 2 elemente, la care se completează stratul 1 (K), substratul 1s.

H He
1s

În a doua perioadă se găsesc 8 elemente la care se completează stratul 2(L); în acest caz electronul distinctiv ocupă substratul 2s (elementele grupelor I A și a II-a A) și 2p (elementele grupelor a III-a A — a VIII-a A).

Li Be B C N O F Ne
2s 2p

Perioada a 3-a conține tot 8 elemente la care se completează substraturile 3s și 3p, stratul al treilea (M).

Na Mg Al Si P S Cl Ar
3s 3p

Cu perioada a 4-a încep perioadele mari, care conțin 18 elemente (perioadele a 4-a și a 5-a) și 32 de elemente (perioada a 6-a).

Între grupele a II-a A și a III-a A sînt ordonate elementele la care se completează orbitalii de tip d; la potasiu începe completarea stratului al 4-lea și la rubidiu electronul distinctiv se plasează în stratul 5, substratul 5s.

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
4s 3d 4p
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
5s 4d 5p

La elementele perioadei a 6-a începe completarea stratului al 6-lea, iar la elementele perioadei a 7-a este în curs de completare stratul al 7-lea.

Din cele analizate pînă acum se desprind următoarele concluzii:

- numărul straturilor electronice ale unui atom este indicat de numărul perioadei din care acesta face parte;
- elementele la care se completează orbitalii de tip s sau p ai ultimului strat (ns și np) se găsesc în grupele de tip A (grupe principale) ale sistemului periodic;
- elementele la care electronul distinctiv se plasează în orbitalii de tip d ai penultimului strat ($n - 1$)d formează grupele de tip B (grupe secundare);
- fiecare perioadă începe cu un metal alcalin și se încheie cu un gaz rar;
- la elementele care fac parte din grupa lantanidelor și actinidelor este în curs de completare substratul f al antepenultimului strat ($n - 2$)f.

Din examinarea șirurilor verticale (grupe) ale sistemului periodic, se constată că toate elementele care se găsesc în aceeași grupă au pe ultimul strat un număr egal de electroni.

În concluzie: numărul electronilor de valență de pe ultimul strat este indicat de numărul grupei din care face parte elementul.

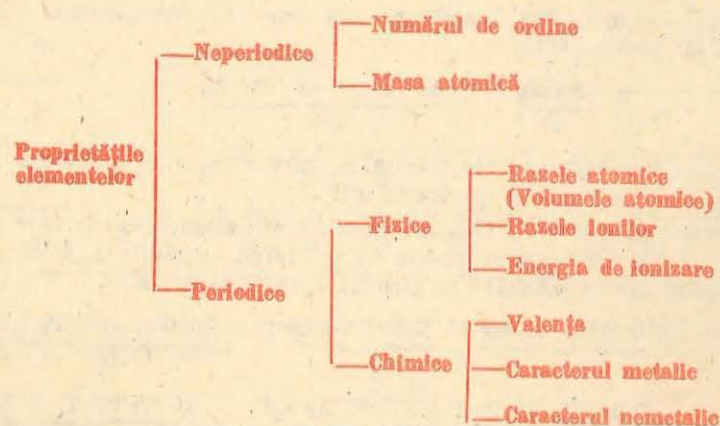
Din comportarea chimică a elementelor, s-a constatat că structurile electronice stabile corespund la configurații cu:

- substraturi complet ocupate (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14});
- substraturi pe jumătate ocupate (d^5 , f^7).

Datorită tendinței unor atomi de a realiza configurații mai stabile, au loc salturi de electroni dintr-un substrat în altul, apropiat; astfel se explică saltul unui electron din $4s$ în $3d$ la atomul de cupru, care prezintă configurația ultimelor nivele: $4s^1 3d^{10}$ (vezi tab. 1.5). Configurații de tipul $ns^1 nd^{10}$ au și argintul și aurul, ceea ce corespunde pozițiilor lor în grupa I B a sistemului periodic.

1. 5. VARIATIA PROPRIETĂȚILOR ELEMENTELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

În funcție de modul cum variază proprietățile elementelor în sistemul periodic, se poate face următoarea clasificare:



1.5.1. PROPRIETĂȚILE NEPERIODICE

Aceste proprietăți variază continuu.

Numărul de ordine (Z) crește de la 1 (la hidrogen) până la 105 (la hahniu).

Masa atomică A crește de la 1,008 (la hidrogen) până la 262 (la hahniu).

1.5.2. PROPRIETĂȚI PERIODICE. PROPRIETĂȚI FIZICE

Razele atomice cresc în grupă de sus în jos, o dată cu creșterea numărului de straturi (fig. 1.4). În perioade, raza atomică scade de la elementul din grupa I la cel din grupa a VII-a (la elementele din grupele A).

Volumele atomice variază similar cu razele atomice.

Razele ionilor pozitivi și negativi cresc în grupă de sus în jos în același sens cu razele atomice (fig. 1.4).

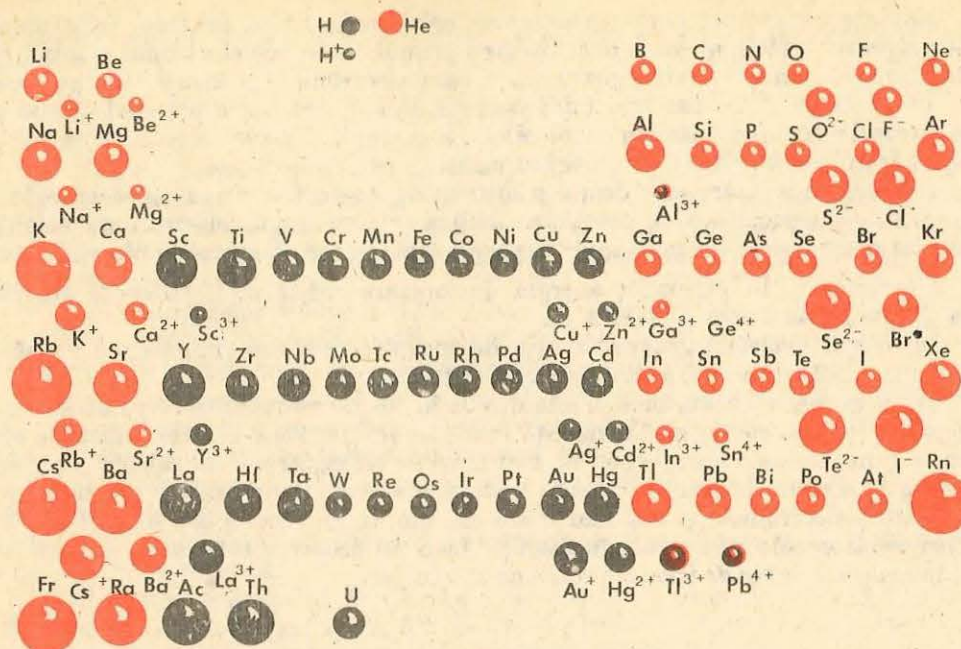


Fig. 1.4. Dimensiunile atomilor și ionilor.

Razele ionilor pozitivi scad în perioadă de la grupa I A la grupa a III-a A ionii metalelor din grupa I au cele mai mari raze dintre ionii pozitivi ai metalelor din perioada respectivă (fig. 1.4).

Din examinarea ionilor de Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ,

Na^+ are 11 protoni și 10 electroni,

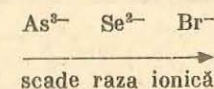
Mg^{2+} are 12 protoni și 10 electroni,

Al^{3+} are 13 protoni și 10 electroni;

se observă că același număr de electroni, anume 10, este atras de un număr din ce în ce mai mare de protoni. La ionul Mg^{2+} are loc o contracție a straturilor electronice, atrase mai puternic de nucleu decât la ionul Na^+ , micșorându-se deci raza ionică față de Na^+ . La ionul Al^{3+} , această contracție este mai mare și în consecință raza ionului Al^{3+} este mai mică decât a ionilor Mg^{2+} și Na^+ .

Razele ionilor negativi scad în perioadă de la stînga la dreapta.

● Explicați scăderea razelor ionice în cazul:



Energia de ionizare este energia consumată în procesul de formare a ionilor pozitivi, din atomi, în stare gazoasă. Energia de ionizare este o caracteristică a fiecărui element și valoarea ei depinde de structura electronică a atomului respectiv.

Dacă se compară energiile de ionizare ale elementelor perioadei a 3-a se constată că cea mai mică energie de ionizare o are sodiul (cu un electron de valență); energia de ionizare crește la magneziu (cu doi electroni pe ultimul strat) și este și mai mare la aluminiu (cu trei electroni de valență).

Energia consumată pentru eliminarea celui de-al doilea electron, de exemplu de la magneziu, este mai mare decât pentru primul, deoarece electronul trebuie eliminat dintr-un ion cu sarcină pozitivă, în care electronii sunt atrași mai puternic.

În perioada a 4-a cea mai mică energie de ionizare o are potasiul (metal alcalin); aceasta este mai mare în cazul calciului și crește în perioadă, o dată cu creșterea numărului de electroni din ultimul strat.

Energia de ionizare este deci o *proprietate periodică*; cea mai mică energie de ionizare într-o perioadă o au metalele alcaline (cu un singur electron de valență) și cea mai mare energie de ionizare o au gazele rare (cu opt electroni în ultimul strat).

Concluzii: 1) În perioadă, energia de ionizare crește de la stînga la dreapta, de la grupa IA la grupa a VIII-a A.

În cadrul aceleiași grupe, energia de ionizare este determinată de numărul straturilor electronice, respectiv de raza atomică.

2) În grupă, raza atomică crește de sus în jos, în consecință forța de atracție a nucleului față de electronii de valență scade în același sens. Pentru ionizarea atomilor va fi nevoie de o energie cu atât mai mică cu cît electronii de valență sînt mai depărtați de nucleu. În grupa I A, cea mai mică energie de ionizare o are cesiul (cu șase straturi electronice) și cea mai mare energie de ionizare o are litiul (cu două straturi electronice); nu s-a luat în discuție franciul deoarece este metal radioactiv. Deci, în grupă, *energia de ionizare scade de sus în jos*.

1.5.3. PROPRIETĂȚI PERIODICE. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1.5.3.1. VALENȚA

În interacția chimică atomii elementelor tind să realizeze pe ultimul strat o configurație stabilă de dublet ($1s^2$) sau de octet ($ns^2 np^2$) adică o configurație de gaz rar (tab. 1.6.).

Tabelul 1.6

Proprietățile elementelor din perioada a treia

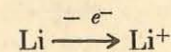
Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elementul	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Configurația ultimului strat	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
Numărul e^- de valență	1	2	3	4	5	6	7	

Atomii pot realiza astfel de configurații fie prin *transfer de electroni (legături ionice)* fie prin *punere în comun de electroni (legături covalente)*.

În tendința lor de a ajunge la configurația celui mai apropiat gaz rar din sistemul periodic, metalele cedează electronii de valență, devenind ioni pozitivi.

Astfel, litiul (grupa I A), cu un singur electron de valență în stratul 1 (L) (tab. 1. 6) poate ceda acest electron și devine ion pozitiv cu configurația

rația gazului rar precedent (He); deoarece litiul cedează un singur electron, este *monovalent*:



Natriul, din aceeași grupă, tot cu un electron de valență în ultimul strat 2(M) (tab. 1.6) prin cedarea acestui electron formează configurația de octet (configurația neonului): este tot monovalent ca și litiul. Celelalte metale din grupa I A: K, Rb, Cs, Fr, care au pe ultimul strat un electron de valență, sînt tot monovalente. Ele formează ioni cu sarcina $+1$.

Atomii elementelor grupei a II-a A au doi electroni de valență în ultimul strat (ns^2): ele pot realiza configurații stabile de octet (dublet) prin cedarea acestor doi electroni, sînt deci *divalente*. Astfel beriliul, elementul ce urmează după litiu în sistem, este divalent: valența doi se repetă apoi la magneziu, calciu, stronțiu, bariu, care se găsesc în aceeași grupă. Deci valența este o proprietate chimică periodică. Elementele aceleiași grupe au aceeași valență.

Metalele din grupa a III-a A participă la legături cu cei trei electroni de valență ($ns^2 np^1$); ele sînt *trivalente*.

În cazul metalelor tranzitionale, numărul grupei nu poate da indicații precise cu privire la valență.

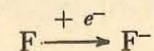
Astfel, metalele grupei I B (Cu, Ag, Au) pot fi și *monovalente*, cînd cedează un electron din ultimul strat (ns^1), dar pot fi și *divalente* (Cu) sau *trivalente* (Au), cînd participă la valență și electroni din penultimul strat: $(n-1) d$.

Fierul divalent cedează doi electroni din substratul 4s iar fierul trivalent cedează trei electroni: doi electroni din substratul 4s și un electron din substratul 3d.

Valența variabilă a metalelor tranzitionale se explică deci prin faptul că la formarea legăturilor chimice participă atît electroni din substratul de tip *s* al ultimului strat, cît și electroni din substratul de tip *d* al penultimului strat.

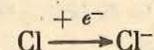
Analizînd repartizarea electronilor la elementele grupei a VII-a A (halogenii) observăm că toate au șapte electroni pe ultimul strat (tab. 1.6).

Fluorul, care are șapte electroni în ultimul strat ($2s^2 2p^5$) își formează configurație de octet (configurația neonului) prin acceptarea unui electron: este deci *monovalent*.



Ionul format are sarcina -1 .

Clorul, tot cu 7 electroni pe ultimul strat ($3s^2 3p^5$) în reacție cu metalele, acceptă un electron: este ca și fluorul, *monovalent*.



Monovalenți sînt și ceilalți halogeni din grupa a VII-a: bromul și iodul.

Atomul de oxigen, din grupa a VI-a A, cu 6 electroni pe ultimul strat ($2s^2 2p^4$) formează configurație stabilă de octet acceptînd 2 electroni: este deci *divalent*. Sulfur, elementul următor din grupa a VI-a poate accepta, de asemenea, doi electroni: este deci tot *divalent* ca și oxigenul. Observăm că și în grupele cu elemente nemetalice, valența se repetă periodic.

Elementele grupei a V-a, A, cu 5 electroni de valență pe ultimul strat ($ns^2 np^3$) pot accepta 3 electroni manifestînd valența trei.

Deducem că nemetalele grupelor VII—V A, cînd formează legături ionice, acceptă 1, 2 sau 3 electroni și sînt *monovalente* (grupa a VII-a), *divalente* (grupa a

VI-a), *trivalente* (grupa a V-a): valența lor este dată de $8-n$ (n reprezintă numărul grupei din care face parte elementul).

● Scrieți formulele compuşilor elementelor din perioada a 3-a cu hidrogenul și trageți concluzii asupra variației valenței față de hidrogen, în perioadă.

● Scrieți formulele oxizilor superiori ai elementelor din perioada a 3-a și trageți concluzii asupra variației valenței față de oxigen, în perioadă.

1.5.3.2. CARACTERUL ELECTROCHIMIC AL ELEMENTELOR

În lecția precedentă s-a arătat că atomii elementelor care au un număr mic de electroni în straturile exterioare (1,2,3 electroni), în tendința lor de a forma configurații stabile de gaz rar, cedează acești electroni, atomii lor rămân cu un exces de sarcină pozitivă și devin *ioni pozitivi*. Aceste elemente care în procesele chimice cedează electroni transformându-se în ioni pozitivi, au *caracter electropozitiv* și sînt *metale*.

Atomii elementelor care au în stratul de valență mai mulți electroni (4,5 electroni) formează configurații stabile de octet, acceptînd 1,2,3 electroni; atomii respectivi dobîndînd un surplus de sarcină negativă devin *ioni negativi*. Elementele care au afinitate pentru electroni și formează ioni negativi au *caracter electronegativ* și sînt *nemetale*.

Caracterul electrochimic (electropozitiv sau electronegativ) al unui element este determinat de *structura* lui atomică.

a) VARIAȚIA CARACTERULUI ELECTROCHIMIC ÎN PERIOADĂ

Cîteva din proprietățile elementelor din perioada a 3-a, (trecute în tabelul 1.6) pot fi puse în evidență prin experiențele următoare.

Demonstrații experimentale

1. Se scoate cu penseta o bucată de sodiu metalic din flaconul în care se păstrează (sub petrol). Se pune pe hîrtie de filtru și se tăie cu un cuțit. Se observă că suprafața metalică strălucitoare a tăieturii proaspete își pierde rapid luciul. Care este explicația?

2. Se aruncă într-un cristalizor cu apă o bucată de sodiu de mărimea unui bob de mazăre; se acoperă cristalizorul cu o pîlnie. Se observă o reacție energică a sodiului cu apa. La soluția obținută în cristalizor se adaugă cîteva picături de turnesol. Ce mediu vă indică culoarea indicatorului?

În ce condiții a reacționat sodiul cu oxigenul din aer și cu apa?

Sodiul reacționează cu oxigenul și cu apa chiar la temperatură obișnuită; aceasta demonstrează că atomul de sodiu, cu un singur electron de valență pe ultimul strat ($3s^1$), se ionizează foarte ușor, avînd o energie de ionizare mică.

Sodiul este deci un element *puternic electropozitiv*, cu *caracter metalic accentuat*.

Activități independente.

1. Aprindeți o panglică de magneziu, ținînd-o cu un clește de ars în flacăra unui bec de gaz. Ce observați?

Dizolvați în apă pulberea albă rezultată la arderea magneziului în aer și puneți în evidență cu ajutorul turnesolului caracterul bazic al soluției. Observați culoarea comparativ cu cea din experiența demonstrativă 2.

2. Introduceți pulbere de magneziu într-o eprubetă cu apă. Observați vreun fenomen? Încălziți eprubeta pînă la fierberea apei. Ce observați? Scrieți ecuația care reprezintă reacția ce are loc. Cum a reacționat magneziul cu apa, comparativ cu sodiul? Explicați!

Magneziul a reacționat cu oxigenul și cu apa, la cald: el se ionizează (cedează electronii de valență) mai greu decît sodiul. Aceasta se explică prin faptul că pentru a smulge cei doi electroni de valență, ai magneziului, din ultimul strat ($3s^2$) se consumă o energie de ionizare mai mare decît în cazul sodiului: magneziul este deci un element cu *caracter electropozitiv (metalic) mai slab decît sodiul*.

Activitate independentă. Cu o spatulă luați pulbere de aluminiu și aruncați-o în flacăra unui bec. Scînteile produse se datoresc oxidării aluminiului. Cum s-a comportat aluminiul față de oxigen în comparație cu magneziul și cu sodiul?

Pentru a se oxida, aluminiul trebuie să aibă o suprafață de contact mai mare cu reactantul (pulbere) și să existe temperaturi ridicate. Aluminiul reacționează mai greu decît magneziul și sodiul, este *mai puțin electropozitiv*, decît acestea, deoarece pentru a se ioniza pozitiv, trebuie să cedeze toți trei electronii de valență ($3s^2 3p^1$).

În perioadă, ușurința cu care atomii formează ioni pozitivi scade de la stînga la dreapta: deci *caracterul electropozitiv (metalic) scade în perioadă de la stînga la dreapta*. Caracterul hidroxizilor variază în același sens.

Activități independente.

1. Observați culoarea soluției obținută prin reacția sodiului cu apa, după ce s-a adăugat fenolftaleină.

2. În eprubeta în care a avut loc reacția magneziului cu apa la cald, adăugați fenolftaleină. Ce culoare observați?

Culoarea roșie mai deschisă pentru reacția Mg cu apa se explică prin caracterul bazic mai slab al hidroxidului de magneziu, comparativ cu hidroxidul de sodiu.

3. Preparați hidroxid de aluminiu dintr-o sare de aluminiu ($AlCl_3$) și o bază solubilă ($NaOH$); o parte din precipitat tratați-l cu acid clorhidric, iar altă parte cu hidroxid de sodiu.

Din experiențele efectuate se desprind următoarele concluzii:

— precipitatul de $Al(OH)_3$ reacționează și cu acidul și cu baza;

— hidroxizii de felul hidroxidului de aluminiu care reacționează și cu acizii și cu bazele tari se numesc *hidroxizi amfoteri (amfolifi)*;

— hidroxidul de magneziu este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu; hidroxidul de aluminiu este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu și hidroxidul de magneziu. Tăria bazelor scade în perioadă de la stînga la dreapta, în același sens cu scăderea caracterului metalic.

Observațiile și concluziile experimentelor sînt trecute în tabelul 1.7.

Elementele care urmează după aluminiu au tendința de a-și completa octetul prin acceptare de electroni.

Siliciul, din grupa a IV-a A, are patru electroni de valență ($3s^2 3p^2$) și se ionizează greu: el formează de preferință configurații de gaz rar, prin *punere în comun de electroni*.

Fosforul, din grupa a V-a A, avînd cinci electroni de valență ($3s^2 3p^3$) acceptă în reacțiile cu metalele active trei electroni realizînd astfel configurația de octet pe ultimul strat; are caracter *electronegativ*, de nemetal.

Tabelul 1.7

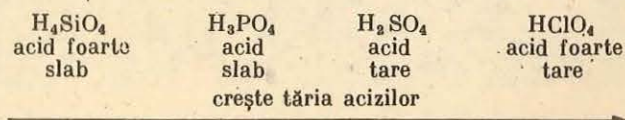
Variația tăriei bazelor și caracterul metalic

Grupa principală	I	II	III
Elementul	Na	Mg	Al
Ușurința cu care cedează electroni și reacționează cu oxigenul și cu apa	scade $\rightarrow$		
Hidroxizii	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃
Caracterul hidroxizilor	bază tare	bază mai slabă	amfolit
Tăria bazelor	scade $\rightarrow$		
Caracterul metalic	scade $\rightarrow$		

Sulfur, din grupa a VI-a A, care are șase electroni de valență ($3s^2 3p^4$) acceptă doi electroni (mai ușor decât fosforul): sulfurul este deci mai electronegativ decât fosforul și siliciul.

Clorul, din grupa a VII-a A, are șapte electroni pe ultimul strat ($3s^2 3p^5$): el acceptă cu mare ușurință un electron pentru a forma octet. Deoarece clorul are afinitate mare pentru electroni, este elementul cel mai electronegativ din perioada a 3-a, are cel mai accentuat caracter nemetalic.

În perioadă caracterul electronegativ (nemetalic) al elementelor crește de la stînga la dreapta; în același sens crește tăria acizilor oxigenați superiori:



Examinarea caracterului chimic al elementelor din perioada a 4-a, arată că potasiul (grupa I A) se ionizează foarte ușor pozitiv (metal tipic), iar bromul (grupa a VII-a A) se ionizează ușor negativ (nemetal tipic). Deci caracterul metalic și nemetalic variază periodic.

Fiecare perioadă începe cu un metal puternic electropozitiv; caracterul electropozitiv (metalic) scade de la elementele grupei I A la elementele grupei a VII-a A și crește în același sens caracterul electronegativ (nemetalic).

Între elementele cu caracter metalic și elementele cu caracter nemetalic există o serie de elemente cu proprietăți intermediare numite *semimetale*, ca de exemplu: arseniul, stibiul, seleniul, telurul.

b) VARIAȚIA CARACTERULUI ELECTROCHIMIC ÎN GRUPĂ

Demonstrație experimentală

Într-un cristalizor cu apă se introduce o bucată de sodiu și în altul o bucată de potasiu. Se acoperă fiecare cristalizor cu o pîlnie de sticlă. În ambele cazuri se degajă hidrogen. În primul cristalizor, cu sodiu, hidrogenul poate fi aprins; în cristalizorul

cu potasiu, hidrogenul degajat se aprinde de la sine. Deci potasiul reacționează cu apa mai energic decât sodiul.

Sodiul și potasiul, ambele metale din grupa I A au câte un electron de valență pe care îl cedează pentru a forma configurații de octet; potasiul, care are patru straturi electronice, are raza atomică mai mare decât sodiul, cu trei straturi electronice.

Potasiul, cu electronul de valență mai depărtat de nucleu, îl cedează mai ușor, are energie de ionizare mai mică decât sodiul.

Concluzie: potasiul este mai electropozitiv decât sodiul.

Elementele vor ceda electronii de valență și vor forma ioni pozitivi cu atît mai ușor cu cît au raza atomică mai mare, deci cu cît energia lor de ionizare este mai mică.

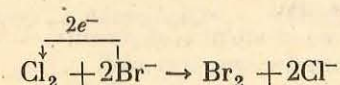
Deoarece în grupele raza atomică crește de sus în jos, iar energia de ionizare scade în același sens, se desprind următoarele concluzii referitoare la variația caracterului electropozitiv (metalic) în grupă.

În grupele principale (A) caracterul metalic crește de sus în jos.

În grupele secundare (B) ușurința metalelor de a forma ioni pozitivi variază invers decât în grupele principale; astfel, de exemplu, cuprul formează mai ușor ioni pozitivi (are deci un caracter metalic mai pronunțat) decât argintul și aurul.

Activitate independentă. La 2 ml soluție de bromură de potasiu adăugați un volum egal de apă de clor. Care este culoarea soluției? Adăugați 1 ml de cloroform și agitați. Observați apariția bromului elementar prin culoarea brun-roșcată a soluției de brom în cloroform.

Explicație. Clorul a înlocuit ionul de brom din bromura de potasiu, conform ecuației:



Se constată că atomii de clor formează ioni negativi mai ușor decât cei de brom. Aceasta se explică prin faptul că atomul de clor avînd raza mai mică decât atomul de brom acceptă mai ușor un electron pentru formarea octetului; clorul are caracter nemetalic mai accentuat decât bromul.

Iodul, cu raza atomică mai mare decât raza atomică a clorului și a bromului, acceptă mai greu un electron; iodul are caracter nemetalic mai slab decât bromul și clorul.

Concluzie. În grupă, caracterul electronegativ (nemetalic) scade de sus în jos. În consecință, elementele cu caracterul nemetalic cel mai pronunțat sînt așezate în sistem în dreapta, sus, iar cele cu caracterul metalic cel mai pronunțat, în partea stîngă, jos.

SUMAR

Totalitatea electronilor din jurul nucleului unui atom formează învelișul electronic al atomului. Electronii unui atom sînt dispuși în straturi și substraturi. Ocuparea cu electroni a straturilor și substraturilor se face în ordinea creșterii nivelelor de energie.

Sucesiunea ocupării substraturilor unui strat este:

Electronii ultimului strat electronic (pentru elementele grupelor principale, A) determină valența, de aceea se numesc *electroni de valență*. Elementele tranziționale prezintă stări de valență diferite, deoarece participă la legătură atât electronii ultimului strat, cât și electronii din straturile interioare.

Elementele ai căror atomi acceptă electroni pentru formarea configurației de octet au caracter nemetalic.

Elementele ai căror atomi își formează configurație stabilă de octet prin cedare de electroni au caracter metalic.

În sistemul periodic caracterul metalic scade în perioadă de la grupa I A la grupa a VII-a A și în grupă crește de sus în jos; caracterul nemetalic crește în perioadă de la grupa I la grupa a VII-a A și scade în grupă de sus în jos.

INTREBĂRI DE AUTOCONTROL

- 1) Care este elementul care are 7 electroni în stratul IV?
- 2) Câți electroni de valență are elementul cu configurația:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
- 3) Se dau următorii ioni: Li^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} ; care are raza ionică cea mai mare și de ce?
- 4) Care din configurațiile de mai jos corespund unor elemente din grupa a IV-a A?
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
 $1s^2 2s^2 2p^2$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$
- 5) Sînt identice configurațiile electronice ale clorului și potasiului în clorura de potasiu?
- 6) Alegeți răspunsurile corecte:
 A) Proprietăți periodice sînt:
 a) raza atomică, b) masa atomică, c) valența, d) numărul atomic.
 B) Cel mai accentuat caracter metalic îl are:
 a) aluminiul, b) litiul, c) bariul, d) beriliul.
 C) Cel mai accentuat caracter nemetalic îl are:
 a) siliciul, b) sulfur, c) azotul, d) oxigenul.

EXERCITII

1. Scrieți simbolurile izotopilor uraniului cu $Z = 92$ și numerele de masă 234; 235; 238.
2. În elementul natural magneziu izotopii cu numărul de masă: 24, 25, 26 sînt în procent de 78%, 10,1%, 11,3%. Care este masa atomică a magneziului?
3. Se dă elementul cu $Z = 33$. Se cere:
 a) să se noteze configurația electronică,
 b) locul lui în sistem (grupa și perioada),
 c) numărul de straturi și substraturi.
4. Un element are următoarea configurație electronică:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
 a) Care este numărul lui atomic?
 b) Câți electroni are în învelișul electronic?
 c) Ce valență are?
5. Care este numărul de electroni ai atomilor care au:
 a) 4 electroni în substratul 3d;

- b) 2 electroni în substratul 4p;
- c) 6 electroni în substratul 5p.

6. Care este elementul căruia îi lipsesc 3 electroni pentru a avea al treilea strat complet?
7. Ce fel de ioni formează atomii care au numerele de ordine:
 $Z = 20$; $Z = 17$; $Z = 31$; $Z = 35$; $Z = 55$.
8. Care din ionii de mai jos au configurație de gaz inert:
 Fe^{3+} , K^+ , Ba^{2+} , Ge^{4+} , Cr^{3+} , Cl^- , Zn^{2+}
9. Stabiliți numărul atomic al elementelor care pot forma ioni cu următoarea configurație electronică:

$$1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 p^6 d^{10}.$$

10. Aranjați în ordinea creșterii caracterului nemetalic următoarele elemente:
 I, P, C, O, Br, S, F .
11. Cum variază caracterul metalic la următoarele elemente? Aranjați-le în ordinea creșterii acestui caracter!
 Mg, K, Al, Ca, Li, Cs .
12. Comparați caracterul chimic al bariului și sulfurului, în funcție de structura lor atomică.
13. Explicați de ce azotul este nemetal și bismutul metal, deși amîndouă se află în aceeași grupă a sistemului periodic?
14. Ce caracter chimic are siliciul, comparativ cu plumbul?

LEGĂTURI CHIMICE

2. 1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

Studiul chimiei a arătat că substanțele diferă între ele prin proprietățile lor.

Proprietățile substanțelor sunt determinate de natura particulelor ce le compun (atomi, ioni, molecule), de modul cum sunt aranjate aceste particule, precum și de natura legăturilor ce se stabilesc între ele.

Substanțele pot exista în patru stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă și plasmă, în funcție de condițiile de temperatură și presiune.

De exemplu, un bloc de gheață, dacă este atins cu o bară de metal încălzită (fig. 2.1), se transformă mai întâi în apă lichidă și apoi în vapori de apă. Gheața, apa și vaporii de apă sunt cele trei stări de agregare ale aceleiași substanțe, apa (H_2O).

Transformarea gheții în apă și apoi în vapori s-a făcut sub acțiunea căldurii. Răcirea vaporilor de apă va determina condensarea acestora în lichid, iar apoi solidificarea lor.

La fel ca apa, și celelalte substanțe chimice se pot găsi, în funcție de condiții (temperatură, presiune), în oricare din cele trei stări de agregare. Astfel, un metal solid, fierul, poate trece, în funcție de temperatura la care îl încălzim, în stare lichidă sau în vapori. Dioxidul de carbon, care la temperatura obișnuită este gaz, prin comprimare și răcire poate fi transformat în dioxid de carbon solid (zăpadă carbonică).

Există și substanțe care nu pot trece prin toate stările de agregare. Astfel, carbonatul de calciu nu poate fi practic obținut în stare lichidă sau gazoasă, deoarece prin încălzire se descompune în oxid de calciu și dioxid de carbon, înainte de a atinge punctul de topire sau de evaporare.

Starea de agregare a unei substanțe este determinată de doi factori opuși: tendința de aglomerare a particulelor și tendința de mișcare a acestora.

Tendința de aglomerare depinde de tăria forțelor de atracție existente între particule, iar acestea, la rândul lor, depind de natura particulelor și de distanțele dintre ele.



Fig. 2.1. Apa în cele trei stări de agregare.

Tendința de mișcare se datorează energiei de mișcare pe care o posedă particulele. Cu cât energia cinetică este mai mică, cu atât particulele sunt mai strins unite între ele, predomină atracția dintre ele; cu cât energia cinetică este mai mare, particulele vor fi mai slab legate, se vor putea mișca, deci vor fi mobile.

Starea solidă. În stare solidă, particulele din care sunt constituite substanțele (atomii, ionii sau moleculele) sunt strins unite între ele, prin forțe de atracție puternice, fiind imobilizate în

poziții fixe unele față de altele, într-un aranjament compact. Distanțele între particule sunt mici, acestea nu se pot deplasa liber, pot însă să oscileze în jurul unor poziții fixe.

Solidele au formă proprie și volum determinat.

Starea lichidă. Când o substanță trece din stare solidă în stare lichidă, particulele își modifică mișcările de vibrație în mișcări de translație. Forțele de atracție între particule sunt mai slabe, distanțele mai mari. Energia cinetică a particulelor unui lichid este mai mare ca a particulelor unui solid, de aceea particulele lichidului sunt mobile.

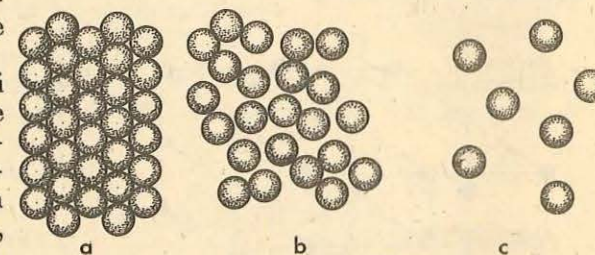
Lichidele n-au formă proprie, dar au volum propriu.

Starea gazoasă. În starea gazoasă energia cinetică a particulelor este mare, distanțele între particule sunt mari, iar forțele de atracție dintre acestea sunt slabe.

Particulele gazelor se mișcă liber, ocupând tot spațiul ce le stă la dispoziție. Gazele nu au nici formă și nici volum propriu.

În figura 2.2 este redată aranjarea particulelor în cele trei stări de agregare a materiei.

De cele mai multe ori cele trei stări nu se află izolate unele de altele, ci coexistă. De exemplu, deasupra unui lichid se găsesc întotdeauna vapori; chiar și deasupra unui solid pot exista vapori (iod, naftalină, gheață).



La punctul de topire coexistă starea solidă și starea lichidă. De exemplu, o bucată de gheață și apa în care este pusă coexistă în echilibrul termic. În situația aceasta s-a stabilit *echilibrul de stare*.

Plasma. Este cea de a patra stare de agregare a materiei. Plasma este un gaz ionizat, în a cărui unitate de volum numărul ionilor pozitivi este egal sau aproape egal cu cel al ionilor negativi. Plasma reprezintă cea mai răspândită formă de existență a materiei, alcătuind 99% din întregul Univers. Stelele, nebuloasele, ionosfera, fulgerele și flăcările sunt formate din plasmă.

În tehnica actuală există o serie de aplicații ale plasmei, ca de exemplu *plasmatronul*, utilizat în sudura autogenă a metalelor, *generatorul de curent magnetohidrodinamic* etc.

2.2. SUBSTANȚE CRISTALINE.
CRISTALE. REȚELE CRISTALINE

Particulele care intră în structura corpurilor solide (ioni, atomi, molecule) sunt aranjate, în marea majoritate a cazurilor, într-o anumită ordine. Substanțele care prezintă această aranjare ordonată a particulelor se numesc *cristaline*.

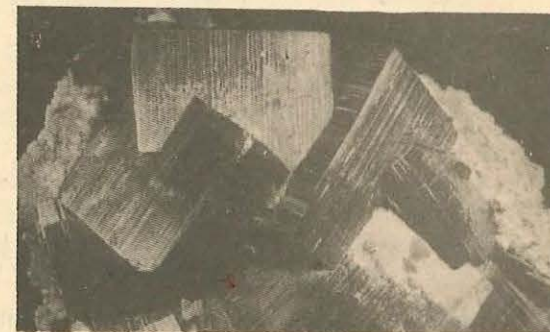


Fig. 2.3. Cristale de pirită.

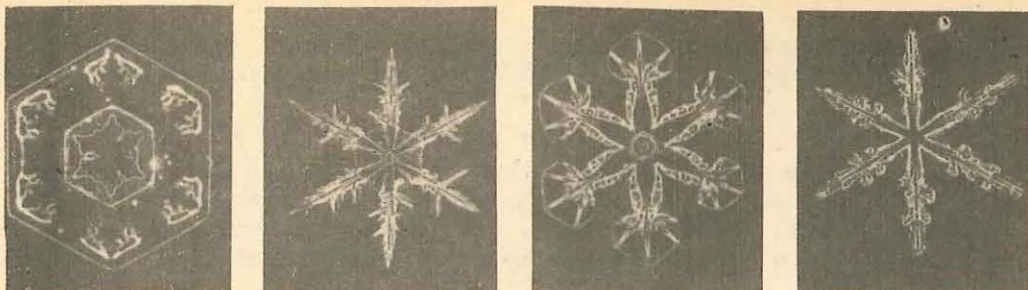


Fig. 2.4. Cristale de gheață.

Substanțele cristaline sînt formate din cristale de diferite mărimi care se pot vedea cu ochiul liber (fig. 2.3) sau la microscop (fig. 2.4).

Știința care se ocupă cu studiul cristalelor se numește *cristalografie*.

Cristalele sînt limitate de fețe plane, muchii și colțuri, care determină o formă geometrică spațială.

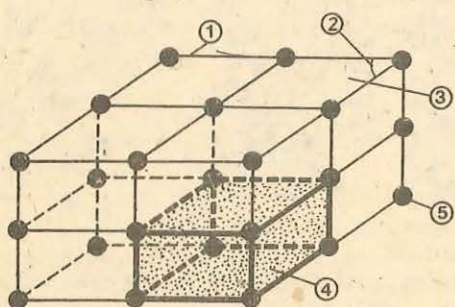


Fig. 2.5. Structura unui cristal: 1 — muchie; 2 — colț; 3 — plan; 4 — celulă elementară; 5 — particulă.

Aranjamentul ordonat al particulelor într-o rețea geometrică regulată formează o *rețea cristalină*. Cea mai mică unitate structurală care, prin repetare, duce la construirea unei rețele cristaline, se numește *celulă elementară*.

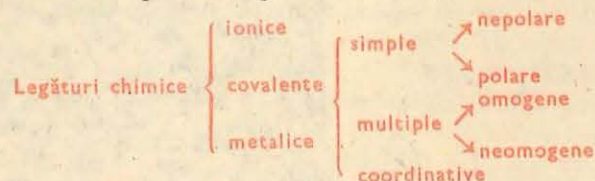
De exemplu, cristalul de clorură de sodiu are ca celulă elementară un cub (fig. 2.5).

După natura particulelor ce alcătuiesc rețeaua cristalină și după tipul de legături dintre particule, se disting patru tipuri de rețele: *ionice*, *atomice*, *metalice* și *moleculare*.

Stabilitatea acestor rețele depinde de natura interacțiunilor dintre particule. Particulele care alcătuiesc *rețelele ionice*, *atomice* și *metalice* se unesc prin legături chimice puternice; în *rețelele moleculare* interacțiunile de natură fizică dintre particule (molecule sau gaze rare) sînt mai slabe.

Legăturile chimice sînt interacții care se exercită între atomii elementelor care se unesc prin intermediul electronilor de valență și care conduc la formarea de substanțe chimice.

Se cunosc mai multe tipuri de legături chimice, redate în schema ce urmează:



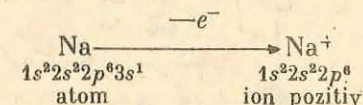
2.3. LEGĂTURA IONICĂ. REȚELE IONICE

Chimistul german W. Kossel a explicat legătura ionică pe baza *transferului de electroni* de la atomii elementelor cu caracter electropozitiv la atomii elementelor cu caracter electronegativ.

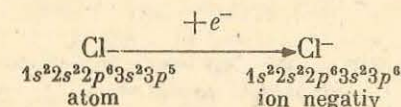
Acest tip de legătură se întâlnește deci la compușii formați din elemente cu caracter chimic opus: un metal (capabil să cedeze electroni) și un nemetal (capabil să accepte electroni).

În reacția sodiului cu clorul fiecare atom tinde să-și formeze configurația stabilă a gazului rar cel mai apropiat:

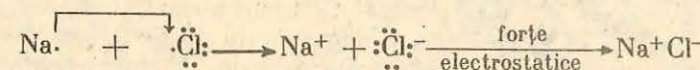
— atomul de sodiu cedă electronul de pe ultimul strat și devine ion pozitiv de sodiu:



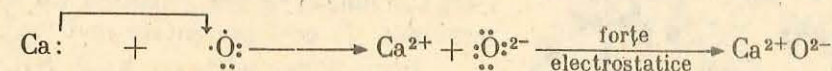
— atomul de clor acceptă un electron și devine ion negativ de clor.



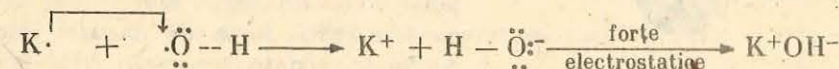
Cei doi ioni de semn contrar Na^+ și Cl^- se atrag datorită forțelor electrostatice și formează compusul ionic clorură de sodiu. În acest caz are loc un transfer de electroni de la sodiu la clor:



Într-un oxid de metal cu legătură ionică, atomii metalului cedează electronii de valență atomilor de oxigen:



La hidroxizi, forțele electrostatice determină atracția dintre ionii metalului și ionii de hidroxil (OH^-):



Prin legături ionice se formează sărurile, unii oxizi bazici și cei mai mulți hidroxizi.

Majoritatea substanțelor formate din ioni se prezintă sub formă de cristale ionice. Unul din cele mai cunoscute cristale ionice este cristalul de clorură de sodiu. Clorura de sodiu, NaCl (sarea de bucătărie) (fig. 2.6), cristalizează într-o rețea cubică, în nodurile căreia se găsesc ioni de Na^+ care alternează cu ioni de Cl^- (fig. 2.7). (În realitate ionii sînt mult mai apropiați, determinînd o structură compactă, ca în figura 2.8).

Fiecare ion de Na^+ este înconjurat de 6 ioni de Cl^- și fiecare ion de Cl^- de alți 6 ioni de Na^+ ; raportul dintre numărul ionilor cu sarcini de semn contrar este 1 : 1, astfel că în ansamblu cristalul este neutru din punct de vedere electric.

Rețele de același tip cu NaCl au următorii compuși: NaF , KBr , NaI , MgO , AgCl , CaS etc.

Substanțele ionice de forma clorurii de calciu (CaCl_2), cu cei doi ioni cu sarcini neegale, au o structură cristalină mai complicată, dar perfect ordonată. În ansam-

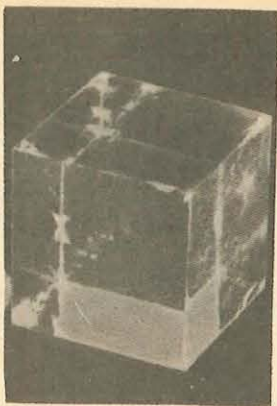


Fig. 2.6. Cristal de clorură de sodiu.

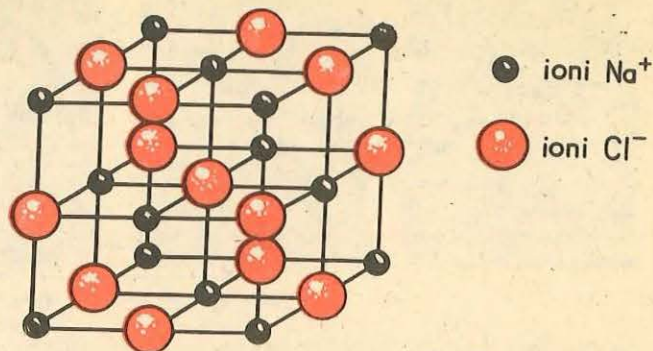


Fig. 2.7. Structura cristalului de NaCl.

blu, cristalul ionic are un număr de ioni pozitivi a căror sarcină este neutralizată de sarcina ionilor negativi. *Substanțele ionice nu sînt constituite deci din molecule*; formula compușilor ionici indică raportul dintre ionii de semn contrar din rețea și nu reprezintă o moleculă, ca în cazul compușilor covalenți. De exemplu, formula CaCl_2 indică faptul că în cristal cele două sarcini pozitive ale ionului Ca^{2+} sînt neutralizate de două sarcini negative, ale celor doi ioni de Cl^- , încît cristalul apare neutru din punct de vedere electric.

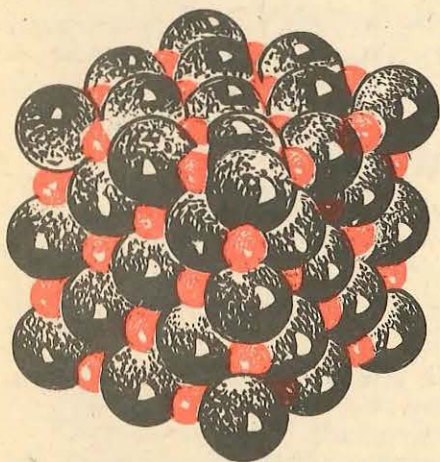


Fig. 2.8. Structura compactă a cristalului de NaCl.

Există rețele formate și din ioni poliatomici sau ioni complecși. Acestea nu diferă, în principiu, de cele prezentate mai înainte.

Ionii poliatomici de tipul NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , HO^- sînt formați din mai mulți atomi uniți prin covalențe; în rețeaua cristalină, ionii poliatomici sînt legați și ei de alți ioni, de semn contrar, prin forțe de natură electrostatică. Astfel de cristale formează: NH_4^+Cl^- , Ag^+NO_3^- , $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, Na^+OH^- .

PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR IONICE

Starea de agregare. La temperatură obișnuită substanțele ionice sînt solide.

Punctul de topire. Legătura ionică este o legătură relativ puternică; pentru a rupe o legătură ce se stabilește între ioni de semn contrar, este necesară o cantitate mare de energie. Din această cauză compușii ionici au puncte de topire și de fierbere ridicate. Cu cît forța de atracție dintre ioni este mai puternică, cu atît punctul de topire al substanței este mai ridicat.

Tăria legăturii ionice, deci și valoarea punctului de topire, crește cu diferența dintre caracterul electrochimic al elementelor. De ex:

Substanța	NaF	NaCl	NaBr
Punct de topire	992°C	801°C	740°C
	← crește		

Punctul de topire (stabilitatea cristalului) depinde și de sarcina ionilor; astfel punctul de topire crește cu valența ionului pozitiv, ca în cazul următorilor compuși:

Substanța	NaF	MgF ₂	AlF ₃
Punct de topire	992°C	1266°C	1990°C
	→ crește		

Comportarea la lovire. Sub acțiunea unei forțe exterioare, prin lovire, un cristal ionic se sfărîmă în cristale mai mici; este *casant*. Aceasta se explică prin faptul că sub acțiunea unei forțe exterioare, planele de ioni se deplasează astfel încît la un moment dat ionii de același semn din plane vecine se apropie mult unii de alții, iau naștere forțe de respingere, care duc la spargerea cristalului în fragmente mai mici (fig. 2.9).

Solubilitatea. Substanțele ionice sînt solubile în solvenți polari, cum este apa.

Conductibilitatea electrică. În stare solidă ionii ocupă poziții fixe în cristal. Aceste poziții sînt determinate de legătura electrovalentă, care este o legătură puternică. Din acest motiv, sub acțiunea cîmpului electric ionii nu se deplasează, curentul nu trece prin cristale. În topitură sau în soluție, ionii părăsesc pozițiile fixe din cristal, devin mobili, se mișcă liber și se pot deplasa spre electrozi; astfel devine posibilă trecerea curentului electric.

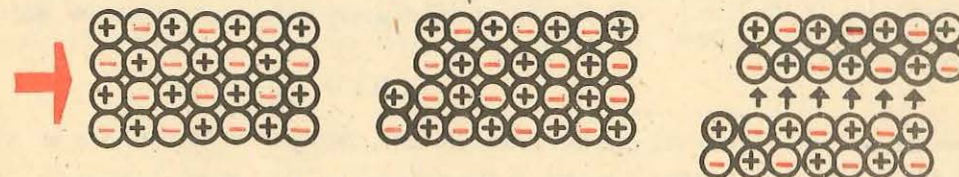


Fig. 2.9. Sfărîmarea unui cristal ionic, prin lovire.

2.4. LEGĂTURA COVALENTĂ

2.4.1. LEGĂTURA COVALENTĂ NEPOLARĂ ȘI POLARĂ

Chimistul G. N. Lewis a elaborat fundamentele teoriei electronice a legăturii covalente.

La formarea moleculelor, atomii pun în comun electronii necuplați din stratul de valență, realizînd legături covalente, rigide și orientate în spațiu.

Legătura covalentă nepolară. În cazul moleculelor diatomice de gaze cu atomi identici: H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 se realizează legături covalente nepolare.

Molecula diatomică de hidrogen, al cărei model spațial este reprezentat în figura 2.10 se formează prin legătură covalentă nepolară.

Atomul de hidrogen are în orbitalul 1s un singur electron necuplat; doi atomi de hidrogen care au electroni de spin opus, pun în comun fiecare cîte un electron realizîndu-se o covalență printr-un dublet comun de electroni:

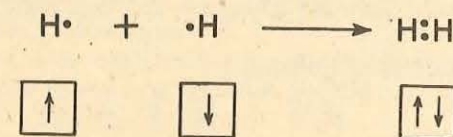


Fig. 2.10. Modelul spațial al moleculei de hidrogen.

Formarea moleculelor de hidrogen se datorește întrepătrunderii orbitalilor s ai celor doi atomi, reprezentată schematic în figura 2.11. În procesul de unire al celor doi atomi de hidrogen, cei doi orbitali atomici ($1s$) se întrepătrund și se



Fig. 2.11. Formarea unei legături covalente din doi orbitali s .

contopesc într-un *orbital molecular de legătură*, care învâluie ambele nuclee și care conține cei doi electroni comuni (fig. 2.12).

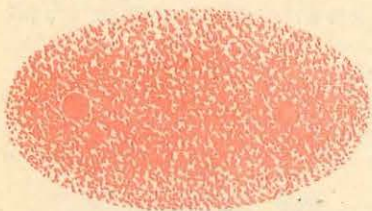
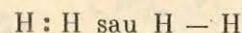


Fig. 2.12. Orbitalul molecular al hidrogenului.

Un orbital molecular conține totdeauna doi electroni de spin opus puși în comun de către doi atomi identici sau diferiți.

Cu cât întrepătrunderea orbitalilor atomici este mai mare, cu atât legătura e mai puternică.

Cei doi electroni puși în comun (dubletul comun) se reprezintă grafic printr-o linie ce unește cei doi atomi legați; în cazul moleculei de hidrogen:

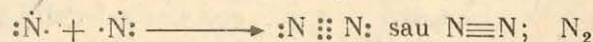


Molecula de clor se formează din doi atomi de clor, care pun în comun cite un electron din orbitalii de tip p ;



Fiecare atom de clor se leagă cu o singură covalență de celălalt atom; clorul, ca și hidrogenul, este monocovalent.

Atomii se pot uni și prin mai multe covalențe (legături multiple); de exemplu, în molecula de azot cei doi atomi de azot pun în comun cite trei electroni (electronii necuplați din stratul de valență); atomii de azot se unesc deci prin trei dublete comune, trei covalențe:



Deoarece în cazul moleculelor diatomice (H_2 , Cl_2 , N_2), atomii care participă la legătură sînt identici, dubletul comun de electroni aparține în egală măsură celor doi atomi. Aceasta înseamnă că densitatea norului electronic este distribuită simetric între cele două nuclee. Se realizează o *legătură covalentă nepolară* și moleculele rezultate sînt nepolare. Tot molecule nepolare formează și unele substanțe care prezintă o simetrie geometrică a moleculei (de exemplu; CH_4 , CCl_4 , CO_2).

Legătura covalentă polară. Cînd legătura se formează între atomi diferiți (HF , HCl , H_2O , NH_3) atomul mai electronegativ atrage mai puternic electronii puși în comun și îi menține mai aproape de nucleul său; densitatea norului electronic al orbitalului molecular este mai mare în apropierea acestui atom. Ia naștere o *legătură covalentă polară*; molecula este alungită, are doi poli și se numește *moleculă polară (dipol)*.

În cazul moleculei de acid fluorhidric:



cei doi atomi cu cite un electron necuplat pun în comun cite un electron, unindu-se printr-o covalență. Fluorul, care este mai electronegativ decît hidrogenul, atrage spre el electronii comuni, astfel că orbitalul molecular de legătură are densitatea mai mare spre atomul de fluor (fig. 2.13, a).

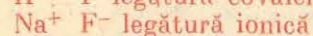
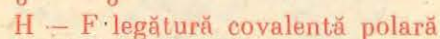
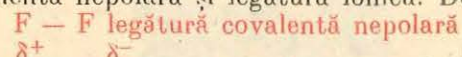
Fig. 2.13.
a — Orbitalul de legătură la formarea acidului fluorhidric; b — Notarea unui dipol.



Deoarece atomul de fluor este parțial încărcat negativ, se poate considera că la el se află un pol negativ ($-$). La celălalt atom (H), care atrage mai slab electronii, rămîne un deficit de electroni: la el se află deci polul pozitiv ($+$). Molecula rezultată este deci un dipol (fig. 2.13, b).

Întrucît electronii puși în comun nu sînt complet deplasați la atomul cu caracter electronegativ (ceea ce ar corespunde unei ionizări), sarcinile care apar în dipol nu au valoare întreagă, ci fracționară; pentru a se nota astfel de sarcini se folosește notația $\delta +$ și $\delta -$ (δ — litera grecească delta).

Datorită deplasării electronilor, legătura covalentă polară are un caracter parțial ionic. Se poate spune că legătura polară este intermediară între legătura covalentă nepolară și legătura ionică. De exemplu:

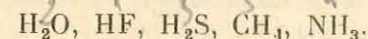


Molecula este cu atît mai polară cu cît diferența dintre caracterul nemetalic și metalic al elementelor, care se leagă, este mai mare. Dintrî hidracizii halogenilor, molecula cea mai polară o are HF , deoarece fluorul are caracterul cel mai electronegativ din grupă



crește polaritatea moleculei

● Aranjați următoarele hidruri în ordinea creșterii polarității moleculei



Molecula apei este un dipol care poate fi reprezentat ca în figura 2.14. Datorită polarității moleculei, apa are proprietatea de a fi un bun solvent al substanțelor ionice și al compușilor polari. În schimb, apa nu poate dizolva compuși cu molecule nepolare.

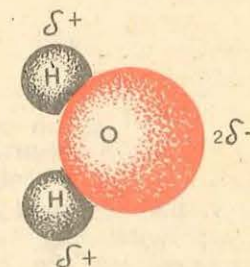


Fig. 2.14. Modelul spațial al dipolului apei.

2.4.2. REȚELE COVALENTE (ATOMICE)

Substanțele solide care formează rețele atomice au în nodurile rețelelor atomi uniți între ei prin legături covalente.

Legăturile covalente se realizează prin punere în comun de electroni, astfel încît fiecare atom își formează configurație stabilă de octet (excepție atomul de hidrogen, care formează dublet).

Astfel, în cazul cristalului de *diamant*, format din atomi de carbon, atomii din rețea se unesc prin legături covalente; fiecare atom de carbon pune în comun cei patru electroni de valență cu alți patru atomi vecini. Celula elementară a diamantului este un cub (fig. 2.15, a); cele patru covalențe ale atomului de carbon sînt orientate în spațiu formînd unghiuri de $109^{\circ}28'$, realizîndu-se astfel o înconjurare tetraedrică (fig. 2.16).

Legăturile covalente sînt orientate deci în spațiu, sînt rigide și mai puternice decît legăturile ionice; aceste caracteristici explică proprietățile substanțelor constituite din rețele atomice: duritate mare, puncte de topire ridicate, insolubilitate în apă și în alți solvenți, rău conducătoare de căldură și electricitate etc.

Pentru exemplificare, se dau cîteva *proprietăți ale diamantului*:

- punct de topire ridicat (peste 3500°C);
- duritate foarte mare (10 în scara *Mohs*);
- densitate mare ($3,5\text{ g/cm}^3$);
- nu conduce căldura și nici curentul electric;
- insolubil în apă, alcool, sulfură de carbon etc.;
- reactivitate chimică mică.

O altă formă cristalină sub care se prezintă carbonul, este *grafitul*.

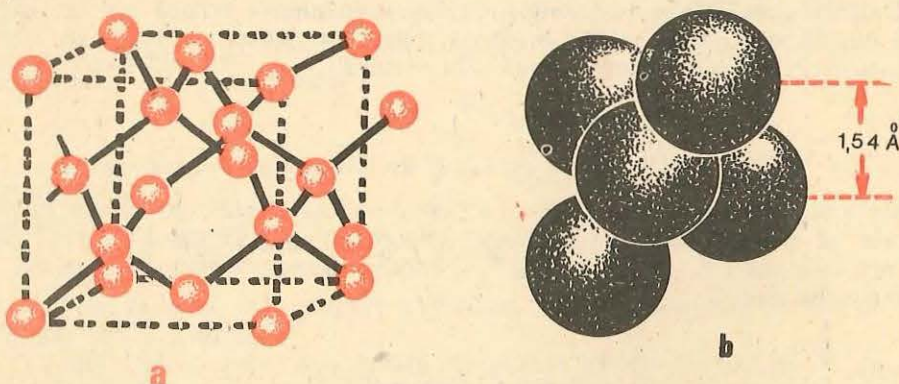


Fig. 2.15.

a — Rețeaua atomică a diamantului; b — Modul de legare a atomilor de carbon în diamant.

Grafitul are un tip special de rețea atomică, numită *rețea stratificată*. Rețeaua stratificată a grafitelui este o rețea atomică hexagonală formată din plane paralele de atomi de carbon (fig. 2.16).

S-a determinat că atomii de carbon dintr-un plan ocupă colțurile unor hexagoane regulate (fig. 2.16, a) și, fiecare atom se leagă covalent de alți trei atomi de carbon, unul dintre electronii de valență rămînînd liber și mobil. Între atomii de carbon din același plan se manifestă legături covalente puternice, în timp ce între atomii de carbon situați în plane paralele suprapuse, legăturile sînt mult mai slabe.

Proprietățile grafitelui sînt determinate de această structură cristalină:

- duritate mică (1 în scara lui *Mohs*) din cauza distanțelor mari și forțelor de legătură slabe dintre straturi;
- densitate mai mică decît a diamantului ($2,2\text{ g/cm}^3$);
- lasă urme pe hîrtie și clivează deoarece între planele paralele forțele de legătură sînt slabe și este posibilă alunecarea planelor;
- conduce curentul electric datorită electronilor liberi mobili existenți în planurile cu cicluri hexagonale;
- reactivitate mai mare decît diamantul.

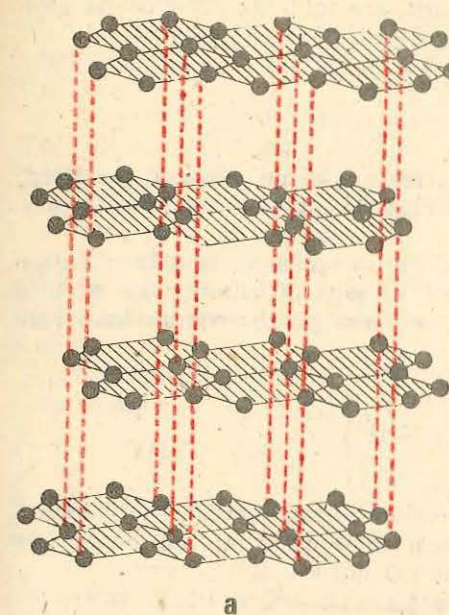


Fig. 2.16. a — Structura cristalului de grafit; b — Legarea atomilor de carbon în grafit.

Diamantul și grafitul sînt substanțe formate din aceeași specie de atomi (de carbon), dispuși însă în mod diferit în rețeaua cristalină. Acest aranjament diferit al atomilor în cristal conferă proprietăți diferite substanțelor respective.

Caracteristica unor elemente de a exista în două sau mai multe forme (modificații), cu proprietăți diferite, se numește *alotropie*; cele două modificații se numesc *forme alotropice*.

În cazul de față (diamant-grafit), alotropia se datorește formei diferite de cristalizare.

La alte substanțe alotropia este determinată de numărul diferit de atomi în moleculă. De exemplu: oxigenul cu moleculă diatomică (O_2) și ozonul cu moleculă triatomică (O_3) sînt forme alotropice ale elementului oxigen.

Siliciul formează rețea cristalină atomică asemănătoare diamantului.

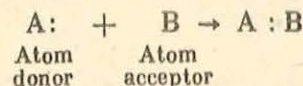
În rețeaua cubică, fiecare atom de siliciu pune în comun cei patru electroni de valență cu patru atomi de siliciu dispuși tetraedric în jurul lui. Deoarece cristallul de siliciu nu are electroni liberi în rețea, nu conduce curentul electric. Prin încălzire sau prin bombardare cu particule elementare (protoni, neutroni) siliciul devine conductor electric; el face parte dintre *semiconductori*. Siliciul poate să devină conductor electric și prin introducerea în rețeaua sa cristalină a unor mici adaosuri (urme) de atomi ai unor elemente pentavalente (P, As, Bi) sau trivalente (B, Al, Ga). Aceeași proprietate o are și cristallul de germaniu care se numără printre semiconductori.

Semiconductorii se folosesc în electronică pentru confecționarea de tranzistori care reduc dimensiunile aparatelor electronice (radio, televizoare, mașini de calcul).

2.4.3. LEGĂTURA COVALENTĂ COORDINATIVĂ. COMPLEXȘI

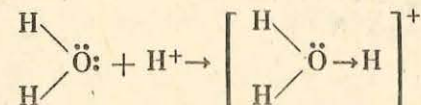
Legătura covalentă coordinativă este un caz particular al legăturii covalente. Punerea în comun de electroni se face de către un singur atom, care posedă dublete neparticipante și care funcționează ca un atom *donor* de electroni; celălalt atom,

care nu participă cu electroni la formarea legăturii, are rolul de *acceptor* de electroni:



Legătura coordinativă este întâlnită la formarea ionilor poliatomici, ca: NH_4^+ , H_3O^+ etc. și la formarea unei clase de combinații chimice importante, numită *combinații complexe*.

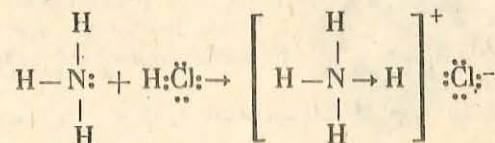
În cazul formării ionului hidroniu (H_3O^+) dintre o moleculă de apă și un ion H^+ (proton), ionul pozitiv de hidrogen (acceptor) se leagă coordinativ de atomul de oxigen din molecula apei printr-un dublet de electroni pus în comun numai de atomul de oxigen (donor):



În scrierea formulelor chimice, legătura covalentă coordinativă se reprezintă printr-o săgeată care indică sensul deplasării electronilor de la atomul donor spre atomul acceptor, pentru a fi puși în comun între cei doi atomi.

Ionul complex se scrie între paranteze drepte.

Ionul amoniu NH_4^+ se formează prin legarea coordinativă a unui ion H^+ , cedat de un acid, la atomul de azot din NH_3 ; la stabilirea legăturii chimice ia parte numai dubletul de electroni neparticipanți ai azotului:



Sarcina pozitivă a protonului se distribuie în interiorul ionului poliatomic. Deci, în ionul amoniu NH_4^+ există 3 legături covalente simple, $\text{N}-\text{H}$, și o legătură covalentă coordinativă, $\text{N} \rightarrow \text{H}$.

COMBINAȚII COMPLEXE

Activități independente

1. Într-o eprubetă cu 1—2 cm^3 de soluție de CuSO_4 0,1 M turnați câteva picături de soluție de NaOH 1M. Se formează un precipitat albastru, gelatinos de hidroxid de cupru. Se adaugă în picături, soluție de NH_3 1M, agitând eprubeta. Se observă dispariția precipitatului și colorarea soluției în albastru intens, datorită formării combinației complexe hidroxidul de tetraaminocupru (II).

2. Într-o eprubetă cu 1—2 cm^3 de soluție de clorură de fier (III) FeCl_3 0,1M turnați câteva picături de HCl concentrat. Observați modificarea culorii soluției. În urma reacției s-a format combinația complexă, acidul tetracloroferic.

O combinație complexă este formată dintr-un ion metalic (*ion central*) de care sînt legați prin legături covalente coordinative *molecule*, sau *ioni* (*liganți*).

Numărul liganzilor legați coordinativ de ionul central se numește *număr de coordinație*.

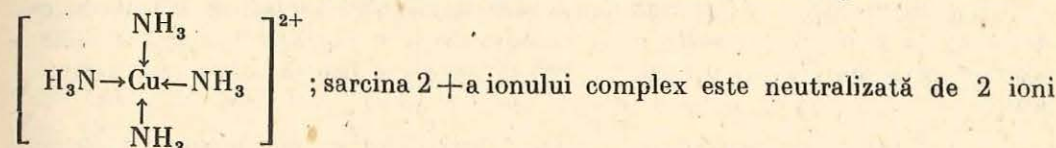
Liganzii pot fi:

— *molecule*, de exemplu: H_2O , NH_3 , CO etc. În acest caz sarcina electrică a ionului complex va fi dată de sarcina pozitivă a ionului metalic; de exemplu: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

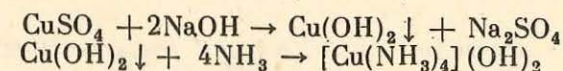
— *ioni negativi*, de exemplu: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} etc. În acest caz sarcina ionului complex se calculează făcînd suma algebrică între sarcina pozitivă a ionului metalic și produsul dintre numărul de liganzi și sarcina negativă a ligandului, de exemplu: $[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^+$, $[\text{FeCl}_4]^-$.

Pentru ca un ion metalic să formeze combinații complexe, trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să aibă un volum ionic mic și să posede orbitali liberi în care să poată accepta electronii neparticipanți ai ligandului, stabilindu-se astfel legături covalente coordinative între ionul central și atomul de nemetal din ligand.

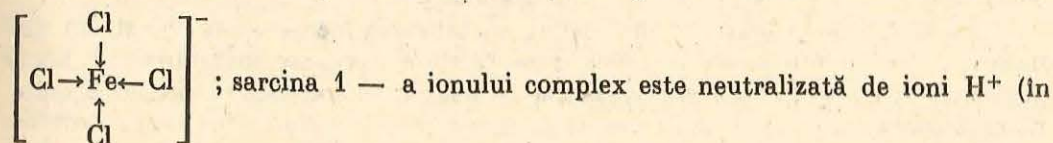
În prima experiență, ionul Cu^{2+} a coordonat 4 molecule de NH_3 formîndu-se ionul complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, care se poate scrie, evidențiind legăturile chimice:



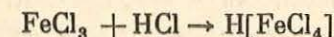
HO^- existenți în mediul de reacție. Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



În a doua experiență, ionul Fe^{3+} a coordonat 4 ioni Cl^- , formîndu-se ionul complex $[\text{FeCl}_4]^-$, care se poate scrie, evidențiind legăturile chimice:



realitate, protoni hidratați H_3O^+) existenți în soluție datorită ionizării acidului clorhidric. Ecuația reacției care a avut loc este:



La stabilirea denumirii unei combinații complexe se iau în considerare:

— clasa de compuși din care face parte combinația complexă: acid, hidroxid, sare;

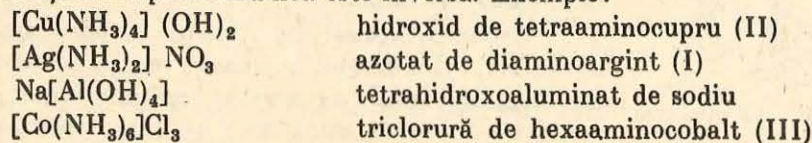
— numărul de coordinare;

— numele ligandului;

— numele ionului central;

— numele ionului care neutralizează sarcina ionului central și numărul acestor ioni.

Totdeauna se denumește mai întîi ionul cu sarcina negativă și apoi cel cu sarcina pozitivă, legați prin prepoziția „de”, deși în scrierea formulei chimice a combinației complexe ordinea este inversă. Exemple:



2.5. LEGĂTURA METALICĂ. REȚELE METALICE

Prin metode fizice moderne s-a constatat că metalele au structură cristalină. Majoritatea metalelor cristalizează astfel, încît fiecare atom să fie înconjurat de numărul maxim de atomi pe care îi permite geometria cristalului, iar întreg ansamblul său să ocupe cel mai mic volum posibil. Astfel, în cristalele compacte ale multor metale, fiecare atom este înconjurat, în imediată vecinătate, de alți 12 atomi; în cristalele unui număr redus de metale, fiecare atom este înconjurat de 8 atomi vecini.

Majoritatea metalelor formează trei tipuri de rețete cristaline.

a) *Rețete cubice centrate intern*; în rețea, atomii metalului ocupă virfurile și centrul spațial al unui cub, încît fiecare atom este înconjurat de alți opt atomi. Astfel de rețete au: litiul, sodiul, bariul, cromul etc.

b) *Rețete cubice cu fețe centrate*, în care atomii sînt dispuși în virfurile și centrele fețelor unui cub; această rețea corespunde la o structură compactă, fiecare atom fiind înconjurat de 12 atomi. Rețete de acest tip au: aluminiul, argintul, aurul etc.

c) *Rețete hexagonale*, în care atomii ocupă virfurile unor prisme hexagonale, un atom metalic este învecinat cu alți 12 atomi. Astfel cristalizează magneziul, zincul etc.

Unele metale se găsesc în mai multe forme cristaline (forme alotropice) prezentînd fenomenul de *polimorfism*. De exemplu fierul, pînă la temperatura de 906°C , are o rețea cubică centrată intern (fier alfa) și între $906-1401^{\circ}\text{C}$ are o structură compactă, cubică cu fețe centrate (fier gamma).

La solidificarea topiturii unui metal, cristalizarea începe concomitent din mai multe puncte, numite *centre de cristalizare*. Cristalele cresc în toate direcțiile libere pînă întîlnesc alte cristale vecine; astfel rezultă microcristale cu forme neregulate, numite *cristalite*.

Metalele uzuale sînt, în general, conglomerate de asemenea cristalite, orientate în direcții diferite; deci metalele au o structură *policristalină*.

Această structură se poate pune în evidență tratînd suprafața unui metal cu un acid; cristalitele fiind dizolvate cu viteze inegale, suprafața observată la microscop metalografic apare ca un mozaic (fig. 2.17).



Fig. 2.17. Cristalite cu orientări deosebite.

Prin tratamente termice și mecanice se pot imprima metalelor proprietățile potrivite scopului urmărit. Operațiile folosite în industria metalurgică (laminare, presare, călire, forjare) determină modificarea controlată a structurii policristaline a metalelor; cristalitele își modifică forma, orientarea și dimensiunile.

Aceste schimbări structurale arată că la temperaturi înalte atomii difuzează, suferind rearanjări în rețeaua cristalină.

Deoarece atomii unui metal anumit sînt de același fel, între aceștia nu poate avea loc un transfer de electroni, deci nu există legătură ionică. S-a constatat totodată, după cum s-a mai arătat, că în

cristalele metalice fiecare atom este înconjurat de alți 12 sau 8 atomi vecini; numărul lor este mult prea mare ca să se admită existența unor legături covalente.

Deci, în cristalele metalice, legătură dintre atomii metalelor este o legătură de un tip special, numită *legătură metalică*.

Într-un cristal metalic distribuția electronilor este diferită de aceea din atomii liberi.

Se știe că într-un atom liber electronii sînt repartizați pe anumite nivele de energie, în anumiți orbitali. În cazul metalului compact, numai electronii mai apropiați de nucleu se găsesc în orbitali atomici individuali.

Orbitalii care conțin electronii învelișului exterior se contopesc dînd naștere unor orbitali care se extind pe toți atomii din cristal.

În felul acesta, nivelele superioare de energie se contopesc formînd așa-numitele *benzi de energie*. Electronii din aceste benzi de energie, mai puțin atrași de nucleu, sînt mai mobili și aparțin în oarecare măsură tuturor atomilor; sînt *electroni comuni întregului cristal*.

Această structură explică proprietățile caracteristice ale metalelor: luciu metalic, opacitate, duritate, maleabilitate, ductilitate, conductibilitate termică și electrică etc.

Proprietățile fizice comune tuturor metalelor, vor fi studiate în capitolul 7.3.

2.6. INTERACȚII ÎNTRE MOLECULE. REȚELE MOLECULARE

Interacțiunile dintre ionii de semn contrar (legătura ionică), dintre atomii metalelor (legătura metalică) și dintre atomii ce formează molecule (legătura covalentă) sînt legături chimice puternice.

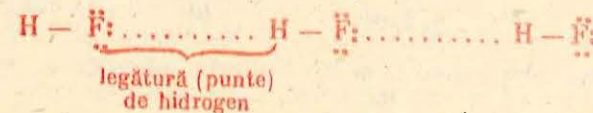
Se stabilesc însă forțe de atracție (de legătură) și între molecule; astfel iau naștere legături intermoleculare, care sînt mult mai slabe decît legăturile chimice.

Interacțiunile între molecule determină următoarele tipuri de legături:

- legătura de hidrogen;
- legătura dipol-dipol;
- forțe van der Waals.

Legătura de hidrogen este o legătură de natură electrostatică, caracteristică substanțelor care conțin în moleculă atomi de hidrogen legați de atomi cu afinitate mare pentru electroni și cu volum atomic mic (F, O, N).

În cazul acidului fluorhidric (HF), legătura de hidrogen se datorește unei atracții pe care atomul de fluor, parțial ionizat negativ, o exercită asupra atomului de hidrogen, parțial ionizat pozitiv, din molecula vecină.



Astfel de legături formează și moleculele de apă; legăturile (punțile) de hidrogen se stabilesc între atomul de hidrogen al unei molecule și atomul de oxigen al moleculei vecine.

O consecință a legăturilor de hidrogen este formarea asociațiilor moleculare de tipul $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Legătura dipol-dipol. Se întâlnește între moleculele polare (HCl , HBr , H_2O). Polii de semn contrar ai moleculelor polare se atrag prin forțe de natură electrostatică (vezi fig. 2.18).

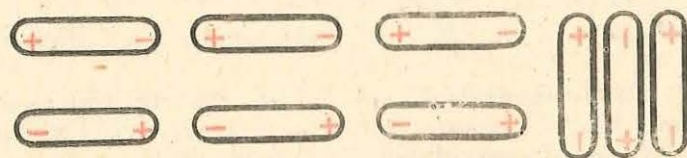


Fig. 2.18. Legătura dipol-dipol.

Cu cât polaritatea moleculei este mai mare, cu atât legătura va fi mai puternică. Este o legătură mai slabă decât legătura de hidrogen.

Forțe de legătură van der Waals. Între molecule nepolare (Cl_2 , O_2 , F_2 , CH_4) sau foarte slab polare (SO_2 , SCl_2) se exercită forțe de atracție foarte slabe, numite forțe van der Waals.

Forțe van der Waals se întâlnesc și în cazul gazelor rare în stare lichidă și solidă. Fiind forțe intermoleculare slabe, determină puncte de topire și fierbere scăzute. Cristalele în care se exercită aceste forțe au duritate mică.

Cele trei tipuri de legături ce se stabilesc între molecule sunt mult mai slabe decât legăturile chimice. Astfel, legătura de hidrogen, cea mai puternică dintre legăturile intermoleculare, este de 10 ori mai slabă decât legătura covalentă.

Tăria legăturilor dintre molecule variază astfel:

legătura de hidrogen > legătura dipol-dipol > forțe van der Waals
scade tăria legăturii

Multe substanțe constituite din molecule sunt gaze sau lichide la temperatura obișnuită; ele formează cristale numai la temperaturi scăzute.

În rețelele moleculare, nodurile rețelei cristaline sunt ocupate de molecule sau atomi de gaze rare. Rețelele moleculare au o stabilitate mai redusă în comparație cu cele ionice sau atomice, deoarece forțele care asigură coeziunea particulelor (moleculelor) în rețea sunt mai slabe decât în legăturile ionice, covalente sau metalice.

Cele mai simple rețele moleculare sunt rețelele gazelor rare; în nodurile rețelei sunt atomi de Ne, Ar, Xe, între care se exercită forțe slabe (van der Waals). Aceste cristale au o stabilitate mică, dovedite și de punctele de topire foarte scăzute:

Substanță	Ne	Ar	Kr
Punct de topire	-248,6°C	-189°C	-156°C

Stabilitatea cristalelor moleculare, respectiv punctele de topire, depind de următorii factori:

- tăria legăturii dintre molecule;
- mărimea moleculelor;
- masa moleculelor;
- forma (simetria) moleculelor.

Dacă legătura dintre molecule este puternică, este necesară o energie mai mare pentru ruperea ei, deci punctul de topire al cristalului substanței este mai ridicat. De exemplu:

Substanță	H_2O	HBr
Legătura	de hidrogen	dipol-dipol
Punct de topire	0°C	-87°C

Influența mărimii moleculelor se poate vedea din exemplele următoare:

Substanță	H_2	O_2
Punct de topire	-257,3°C	-218,9°C

Substanțele cu masă moleculară mai mare au puncte de topire mai ridicate decât substanțele cu masa moleculară mai mică. De exemplu:

Substanță	HBr	HCl
Masa moleculară	81	36,5
Punctul de topire	-87°C	-115°C

Un caz interesant de rețea moleculară este cel al apei în stare solidă (gheață). În gheață se găsește un număr aproape dublu de legături de hidrogen decât în apa lichidă.

Acest lucru este explicat de faptul că cei doi atomi de hidrogen legați covalent de oxigen formează două legături de hidrogen cu moleculele vecine. Deoarece cele două covalențe din apă au o anumită orientare (un unghi de 105°), moleculele de apă sunt orientate în cristalul de gheață după o schemă tetraedrică (fig. 2.19). Din cauza acestei așezări a moleculelor, cristalul de gheață are o structură afinită (cu goluri). Structura internă a gheții explică unele anomalii ale apei: densitatea gheții mai mică decât a apei lichide, creșterea volumului prin solidificarea (înghețarea) apei.

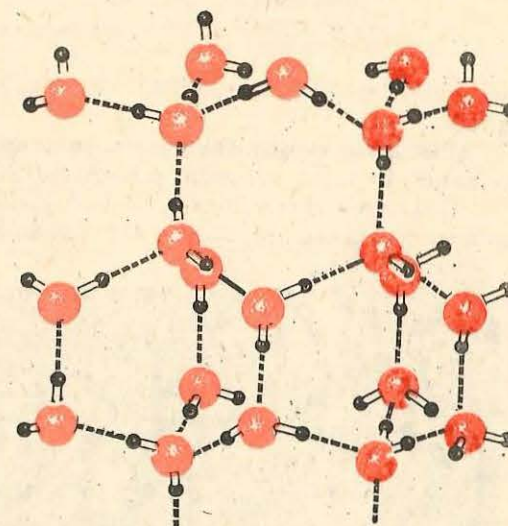


Fig. 2.19. Structura cristalului de gheață.

2.7. SUBSTANȚE AMORFE

Un număr redus de substanțe solide se găsesc sub formă amorfă. Substanțele amorse, spre deosebire de substanțele solide cristalizate, au particulele componente (macromolecule sau macroioni) în stare de dezordine aproape completă. Din cauza mărimii și formei particulelor, acestea nu se pot aranja în rețele ordonate, ca în cazul cristalelor.

Exemple de substanțe amorse sunt: ceara, sticlele anorganice pe bază de silicați, smoala, unele cauciucuri și mase plastice.

O caracteristică a acestor substanțe amorse este faptul că nu au punct de topire fix; trecerea de la solid la lichid se face într-un întreg interval de temperatură, dependent de structura și mărimea moleculelor.

Unele substanțe amorphe sînt *plastice*; plasticitatea este proprietatea compuşilor de a suferi deformări durabile.

La temperatură scăzută substanțele plastice se prezintă ca materiale rigide, rezistente la deformări; prin ridicarea temperaturii energia cinetică a macromoleculelor este suficient de mare pentru a învinge forțele de atracție (van der Waals), determinînd alunecarea uneia de-a lungul alteia (stare plastică).

Unele substanțe amorphe (cauciucurile) au proprietăți *elastice*. Cauciucurile sînt alcătuite din molecule lungi, încolăcite neregulat (fig. 2.20, a), care sub acțiunea unor forțe exterioare se orientează paralel (se alungesc, fig. 2.20, g); după ce for-

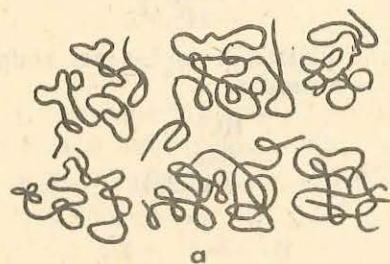
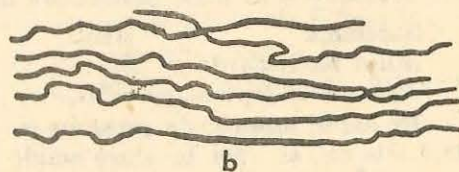


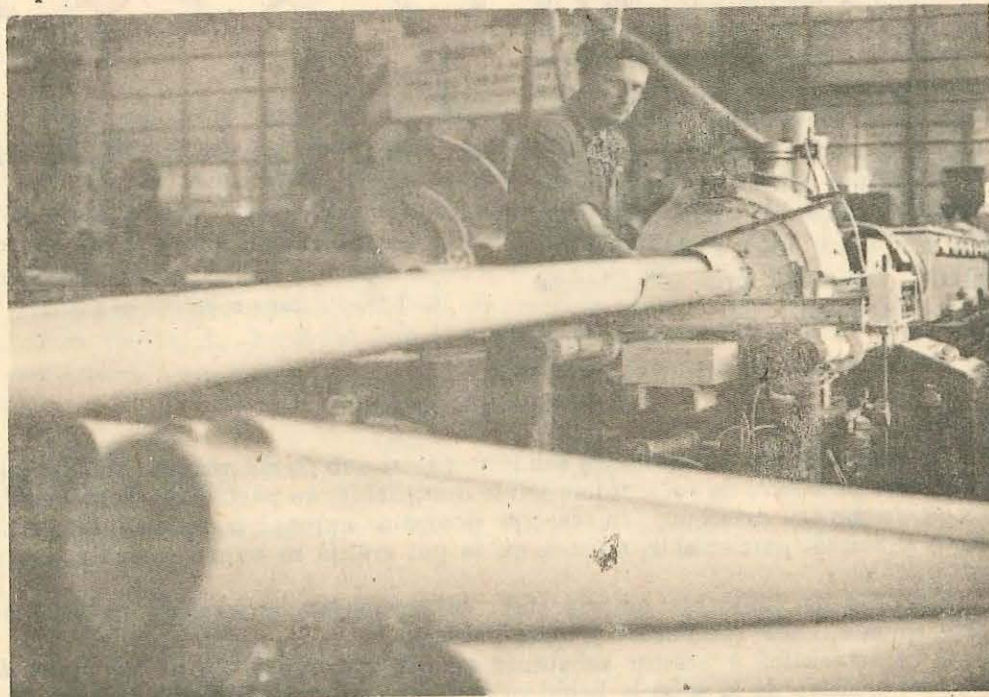
Fig. 2.20.
Structura substanțelor amorphe elastice.



țele dispar, moleculele revin la forma inițială, ceea ce explică elasticitatea materialului.

Plasticitatea și elasticitatea substanțelor amorphe sînt proprietăți care le fac utilizabile în multe domenii de activitate.

Obținerea obiectelor din materiale plastice se face prin unul din procedeele: presare, prelucrare mecanică sau expandare, injectare sub presiune în matrițe sau prin orificii.



— Fabrica de Mase Plastice Iași. Instalația de extrudare țevilor din P.V.C.

Starea solidă

Materia în stare solidă se poate prezenta sub două forme:

- cristalizată și
- amorfă.

Marea majoritate a solidelor se găsesc sub formă de cristale. În esență, un cristal este o aranjare repetată, regulată a particulelor din care este alcătuit. După natura particulelor și a legăturilor dintre ele, sînt mai multe tipuri de rețele:

Rețele	— Ionice	{ particule—ioni legătură—ionică ex.: NaCl, CaO, KOH
	— Covalente	{ particule—atomi legătură—covalentă ex.: diamant, siliciu
	— Metalice	{ particule—atomi de metale legătură—metalică ex.: sodiu, calciu, aluminiu
	— Moleculare	{ particule—molecule sau atomi de gaze rare legături între molecule { — leg. de hidrogen — leg. dipol-dipol — forțe van der Waals ex.: gheață, iod, sulf, kripton, argon

În figura 2.21 urmăriți tipul de cristal pe care îl formează elementele din sistemul periodic.

H₂He																	
Li	Be											B	C	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
Na	Mg											Al	Si	P ₄	S ₈	Cl ₂	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br ₂	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I ₂	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At ₂	Rn
Fr	Ra	Ac															

REȚELE MOLECULARE

REȚELE ATOMICE

REȚELE METALICE

Fig. 2.21. Tipurile de rețele pe care le formează elementele din sistemul periodic.

ÎNTREBĂRI DE AUTOCONTROL

1) Alegeți răspunsul corect:

- a) Fosforul are o rețea: — covalentă
— moleculară +
— ionică

- b) Legătură chimică din H_2S este: — electrovalentă
— covalentă nepolară
— covalentă polară X
- c) Molecule nepolare au: — iodul
— acidul bromhidric
— azotul
— etanul
— amoniacul
- d) Tetraclorura de carbon (CCl_4) are legături: — ionice
— covalente nepolare
— covalente polare
- e) Cel mai scăzut punct de topire îl are: — grafitul
— apa
— azotul
— acidul fluorhidric
- f) Polaritatea cea mai mare o are: — molecula de amoniac
— molecula de acid fluorhidric
— molecula de acid iodhidric
— molecula de metan
- g) Cel mai ridicat punct de topire îl are: — magneziul
— clorura de potasiu
— oxidul de calciu
— diamantul

EXERCITII

- Să se discute natura legăturilor chimice în următoarele hidruri și să se spună ce tipuri de rețele cristaline formează:
 CsH , SiH_4 , CaH_2 , H_2S , HI
- Explicați de ce azotul are 3 covalențe în combinațiile sale cu hidrogenul, clorul și fluorul.
- Comparați polaritatea legăturii covalente din moleculele de NH_3 și PH_3 .
- Aranjați în ordinea creșterii polarității următorii compuși ai hidrogenului:
 H_2O , PH_3 , CH_4 , HF , HI , TeH_2
- Comparați și discutați duritatea cristalelor de NaI și I_2 .
- Identificați tipul de legătură în cristalele următoarelor substanțe: argon, apă, clorură de calciu, siliciu, oxid de carbon, aluminiu, iodură de zinc
- Două elemente $E_1(Z=12)$ și $E_2(Z=17)$ reacționează între ele. Se cere:
a) valența celor două elemente;
b) stabilirea formulei chimice corespunzătoare compusului $E_{1x}E_{2y}$,
c) tipul de rețea ce corespunde combinației dintre cele două elemente.
- Se dau două elemente: $E_1(Z=1)$ și $E_2(Z=35)$ care reacționează, dând un compus binar. Se cere:
a) valența celor două elemente;
b) stabilirea caracterului legăturii din compusul format de E_1 cu E_2 ,
c) ce tip de cristal are compusul E_1E_2 în stare solidă.

SOLUȚII

3.1. GENERALITĂȚI PRIVIND SOLUȚIILE. DIZOLVAREA

În viața de toate zilele, se întâlnesc foarte rar substanțe pure; de cele mai multe ori substanțele se găsesc sau se folosesc în *amestecuri*.

Amestecurile, după compoziție, sînt de două feluri: *omogene* și *neomogene*. Un amestec este *omogen* cînd are aceeași compoziție chimică și prezintă aceleași proprietăți în toată masa sa.

Soluția este un amestec omogen de două sau mai multe substanțe.

După starea de agregare, soluțiile se clasifică în:

- soluții gazoase (aer);
- soluții lichide (sare în apă);
- soluții solide (unele aliaje omogene).

Soluțiile propriu-zise sînt soluțiile lichide; ele sînt formate dintr-o substanță lichidă numită *dizolvant* (*solvent*) și dintr-o substanță *dizolvată* (*solvat*).

O soluție lichidă rezultă din amestecarea unui lichid cu un gaz, cu un lichid sau cu un solid.

● Dați cite două exemple de:

- soluții de gaze în lichide;
- soluții de lichide în lichide;
- soluții de solide în lichide.

Procesul de amestecare omogenă a două sau mai multe substanțe, urmat de formarea unei soluții se numește *dizolvare*.

La dizolvarea substanțelor au loc concomitent două fenomene:

- un *fenomen fizic*, în cursul căruia particulele solvatului difuzează printre moleculele solventului, fenomen însoțit de absorbție de căldură (*endoterm*);
- un *fenomen chimic*, care constă în interacții cu formare de legături între particulele de solvat și solvent, fenomen numit *solvatare*, care are loc cu degajare de căldură (*exoterm*).

Dacă solventul este apă, fenomenul se numește *hidratare*.

Cînd la dizolvarea unei substanțe cantitatea de căldură absorbită depășește cantitatea de căldură degajată, temperatura soluției este mai mică decît temperatura inițială a dizolvantului (*dizolvare endotermă*).

Proprietatea unor substanțe de a absorbi căldură la dizolvare este folosită practic pentru obținerea de amestecuri răcitoare.

De exemplu, amestecul de 100 g zăpadă și 22 g NH_4Cl produce o răcire pînă la $-16^\circ C$; cel de 100 g zăpadă cu 21 g $NaCl$ determină o răcire pînă la $-21^\circ C$.

Dacă la dizolvarea unei substanțe cantitatea de căldură degajată este mai mare decît cea absorbită, soluția se încălzește (*dizolvare exotermă*).

De exemplu, la dizolvarea H_2SO_4 în apă, soluția se încălzește; de aceea, în laborator, dizolvarea și diluarea H_2SO_4 se fac turnînd treptat acid în apă și sub-răcirea continuă a soluției, și nu invers, deoarece se pot produce accidente.

Activitate Independentă. În două pahare Berzelius (a și b) (fig. 3.1) se introduc câte 50 cm³ de apă. Se notează temperatura apei. În primul pahar (a) se introduc 5 g azotat de amoniu (NH₄NO₃); se agită amestecul cu o baghetă și se măsoară temperatura. În al doilea pahar (b) se preling pe o baghetă 3–4 cm³ acid sulfuric concentrat. Se agită cu grijă amestecul și se măsoară temperatura. Ce observați? Ce concluzie trageți?

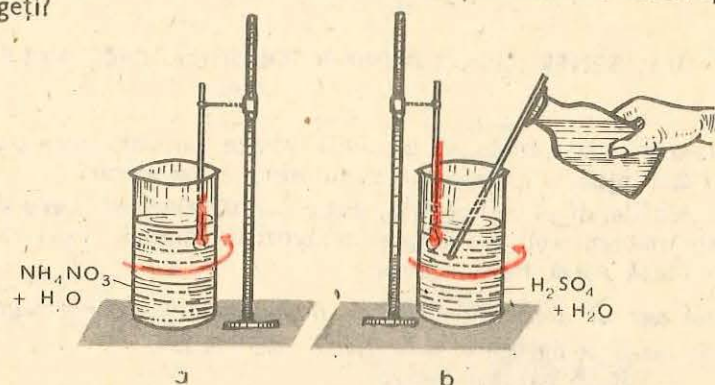


Fig. 3.1. Dizolvarea substanțelor este însoțită de absorbție sau degajare de căldură.

La dizolvarea compușilor ionici în apă, interacțiunile dintre solvat-solvent constau în formarea de legături ion-dipol între ionii substanței dizolvate și moleculele polare de apă. Rezultă ioni înconjurați de dipolii apei, *ioni hidratați*; acești ioni mobili explică conductibilitatea electrică a soluțiilor de compuși ionici (săruri, baze) (fig. 3.2).

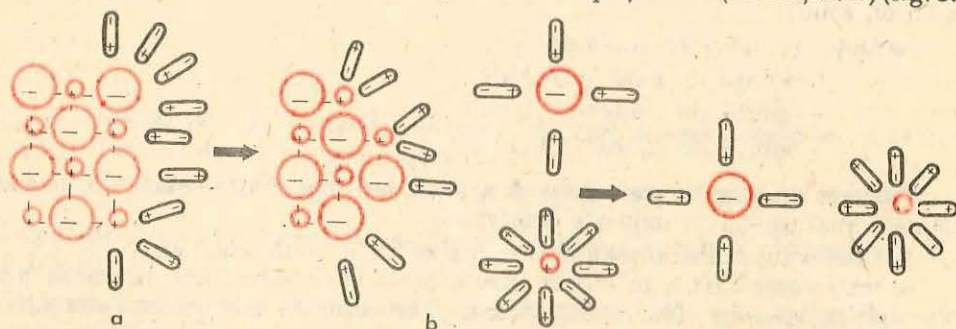


Fig. 3.2. Dizolvarea unui cristal ionic în apă.

Cind se dizolvă în apă substanțe cu moleculă polară, se formează legături dipol-dipol între moleculele polare de solvat și moleculele polare de apă; consecința fenomenului este ionizarea solvatului (desfacerea dipolului în ioni) (fig. 3.3). Ionii rezultați se hidratează cu molecule de apă.

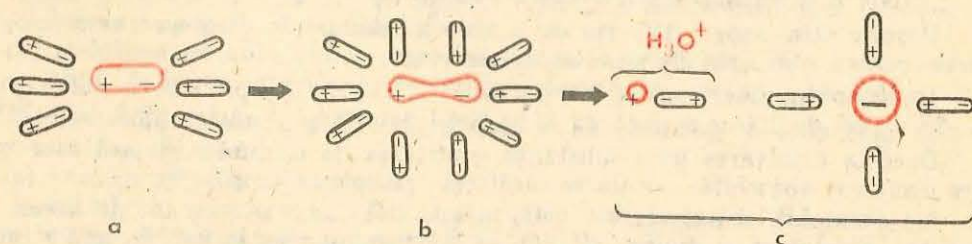
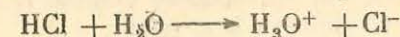


Fig. 3.3. Dizolvarea unei substanțe cu moleculă polară în apă.

Astfel, la dizolvarea acidului clorhidric în apă are loc reacția de ionizare:



Ionii proveniți din ionizarea acizilor în soluție apoasă sînt particulele materiale care conduc curentul electric.

Acizii, bazele și sărurile care în soluție și topituri conduc curentul electric prin intermediul ionilor mobili, se numesc *conductori de ordinul II (electroliți)*.

Prin evaporarea soluțiilor apoase, multe substanțe dizolvate se separă sub formă de *cristale*, în care particulele sînt hidratate. Cristalele de acest fel, care înglobează în ele apă, se numesc *cristalohidrați*; apa conținută de cristalohidrați se numește *apă de cristalizare*.

Dintre cristalohidrați, amintim:

Na₂CO₃ · 10H₂O — sodă cristalizată; CaSO₄ · 2H₂O — gips; CuSO₄ · 5H₂O — piatră vinată.

Unii cristalohidrați lăsați în aer, pierd o parte din apa lor de cristalizare; se produce *eflorescență*. Exemplu: Na₂CO₃ · 10H₂O este eflorescent.

Unele substanțe au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă; sînt substanțe *higroscopice* (CaCl₂, AlCl₃).

3.2. SOLUBILITATEA. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ SOLUBILITATEA

Dacă o substanță se dizolvă într-un anumit solvent formînd o soluție, se spune că este *solubilă* în acel solvent; substanța care nu se dizolvă, este *insolubilă*.

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva se numește *solubilitate*; solubilitatea se exprimă prin cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva, la o temperatură dată, într-o anumită cantitate de solvent (*coeficient de solubilitate*).

S-a constatat experimental că la temperatura de 20°C:

100 g apă dizolvă: 200 g zahăr; 36 g NaCl; 7,3 g KClO₃; 0,000014 g AgCl.

După *solubilitate*, substanțele se pot clasifica în:

- ușor solubile (zahăr, NaCl);
- puțin solubile (gips);
- greu solubile (clorură de argint).

Soluția care conține dizolvată o cantitate de substanță egală cu solubilitatea ei maximă, nu mai poate dizolva o cantitate suplimentară de solvat; ea se numește *soluție saturată*.

O soluție în care se mai pot dizolva noi cantități de substanță (solvat) se numește *soluție nesaturată*.

Activitate Independentă. Determinarea solubilității clorurii de sodiu.

Într-un pahar Berzelius ce conține 100 cm³ apă rece se adaugă la început 20 g cristale de NaCl. După dizolvare se mai introduc 20 g NaCl și se agită cu o baghetă. Ce observați? Explicați fenomenul!

Solubilitatea este influențată de mai mulți factori.

a) **Natura solvatului și a solventului.** Experiențele dovedesc faptul că substanțele se dizolvă în solvenți cu structură asemănătoare.

Dizolvantul cel mai folosit în practică este apa, care are molecule cu polaritate mare; apa dizolvă multe substanțe cu structură ionică și polară.

Substanțe cu molecule nepolare, ca sulfura de carbon (CS₂), tetraclorura de carbon (CCl₄), benzenul (C₆H₆) sînt *solvenți* pentru substanțele cu structuri nepo-

lare. De exemplu, uleiul nu se dizolvă în apă, dar se dizolvă în sulfură de carbon. Două lichide care se dizolvă unul în altul se numesc *miscibile*; lichidele care nu formează soluții între ele se numesc *nemiscibile*.

Activitate independentă. Așezați într-un stativ cinci eprubete; în primele trei eprubete puneți câte 3—4 cm³ apă; în celelalte două eprubete puneți câte 2 cm³ tetraclorură de carbon.

Adăugați în prima eprubetă câteva cristale de piatră vîntă; în a doua 2—3 cm³ alcool etilic, în a treia 2—3 picături de ulei. În a 4-a eprubetă adăugați un cristal de iod și în a 5-a câteva picături de ulei. Agitați conținutul eprubetelor. Ce observați? Explicați!

b) Temperatura. Solubilitatea pentru multe substanțe variază apreciabil cu temperatura.

În cele mai multe cazuri, *solubilitatea substanțelor solide și lichide crește cu temperatura*.

Datorită creșterii temperaturii, crește energia particulelor din soluție și se mărește viteza de difuziune a solutului în solvent.

Activitate independentă. Variația solubilității azotatului de potasiu cu temperatura. Luați trei pahare Berzelius cu câte 100 cm³ apă. Primul pahar lăsați-l la temperatura camerei (20°C). Încălziți apa din al doilea pahar la 40°C și din al treilea pahar la 60°C. Introduceți în cele trei pahare cristale de azotat de potasiu (KNO₃) pînă se obțin soluții saturate. Ce observați? Răciți soluția obținută la 60°C. Explicați de ce au apărut la rece cristale de KNO₃!

Cristalizarea prin răcirea soluțiilor saturate la cald, se folosește pentru izolarea substanțelor din amestecuri.

Solubilitatea gazelor scade atunci cînd crește temperatura. Variația solubilității gazelor cu temperatura o puteți verifica încălzind puțină apă minerală; la cald dispare gustul înepător al apei carbogazoase, deoarece CO₂ dizolvat la rece iese din soluție la cald.

c) Presiunea. Presiunea influențează în special solubilitatea gazelor; *solubilitatea gazelor crește cînd se mărește presiunea*.

Variația direct proporțională a solubilității gazelor cu presiunea explică de ce sifonul se obține prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă la o presiune de câteva atmosfere.

3.3. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR

O substanță se poate dizolva într-un solvent în diferite proporții; rezultă soluții de diferite concentrații.

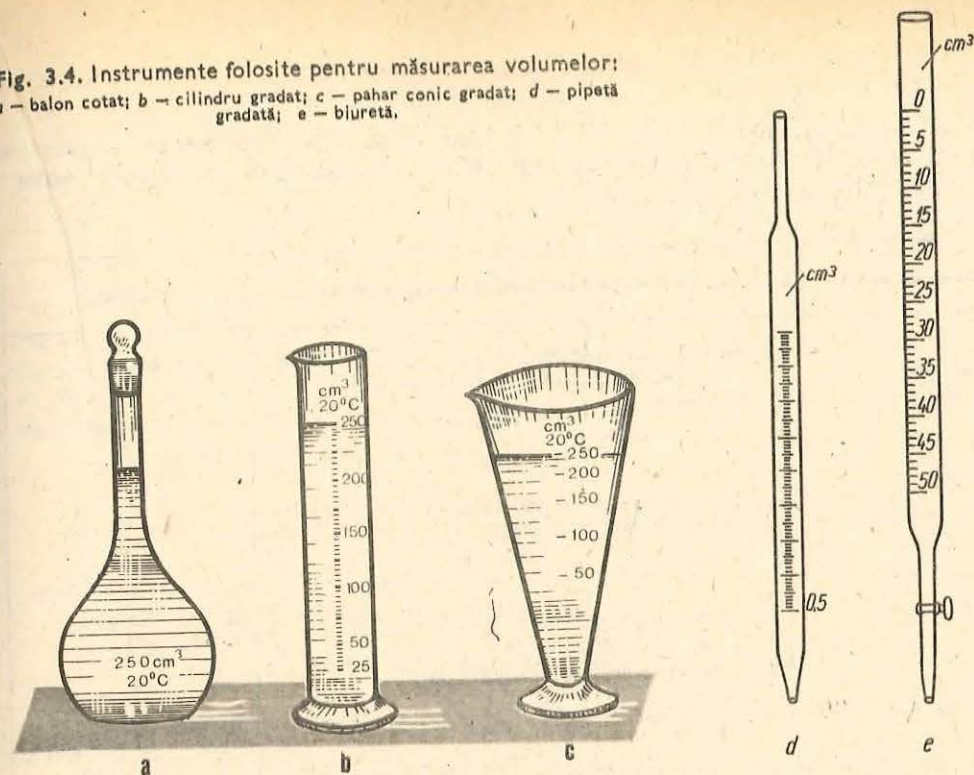
Cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate (volum) de soluție sau dizolvant reprezintă *concentrația* soluției respective.

După concentrație, se deosebesc *soluții diluate* (conțin cantitate mică de solvat și *soluții concentrate* (au cantitate mare de solvat).

Cele mai concentrate soluții sînt *soluțiile saturate* (conțin o cantitate de solvat egală cu coeficientul de solubilitate).

Pentru măsurarea volumelor de lichide se folosesc instrumentele prezentate în figura 3.4.

Fig. 3.4. Instrumente folosite pentru măsurarea volumelor:
a — balon cotat; b — cilindru gradat; c — pahar conic gradat; d — pipetă gradată; e — biuretă.



Concentrația unei soluții se poate exprima în următoarele moduri:

3.3.1. CONCENTRAȚIA PROCENTUALĂ

Concentrația procentuală (procente de masă) arată cantitatea (în grame) de substanță dizolvată în 100 g de soluție.

De exemplu, o soluție de concentrație 20% NaCl conține 20 g sare (NaCl) dizolvată în 100 g soluție; soluția a rezultat prin dizolvarea celor 20 g sare în 80 g apă.

Concentrația procentuală ($C\%$) se exprimă prin masa de substanță anhidră (fără apă) raportată la 100 g de soluție.

Concentrația procentuală ($C\%$) se poate calcula folosind relația:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100,$$

în care: m_d este masa de dizolvat (în grame);
 m_s — masa de soluție (în grame).

Concentrația procentuală (procente volumetrice) se folosește frecvent în cazul amestecurilor de gaze (soluții gazoase); concentrația în procente volumetrice este dată de relația:

$$C\% = \frac{V_g}{V_a} \cdot 100,$$

în care: V_g este volumul gazului din amestec (în dm³);
 V_a — volumul amestecului de gaze (în dm³).

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

1. Cîte grame de sulfat de cupru cristalizat sînt necesare pentru a prepara 200 g soluție 10% de CuSO_4 ? Ce volum de apă trebuie adăugat pentru a se obține o soluție de 10%? ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$).

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
$C\% = 10\%$ $m_s = 200 \text{ g}$ $m_d = ?$ $V_{\text{H}_2\text{O}}?$	1. Se află masa de sulfat de cupru anhidru ce se află dizolvat în 200 g soluție, aplicînd relația (1) $m_{\text{CuSO}_4} = \frac{10 \cdot 200}{100} = 20 \text{ g}$ 2. Se află masa de sare cristalizată în care se află cele 20 g sare anhidră: $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 250; \quad M_{\text{CuSO}_4} = 160$ $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{250 \cdot 20}{160} = 31,25 \text{ g}$ 3. Cantitatea de apă adăugată va fi: $200 - 31,25 = 168,75 \text{ g H}_2\text{O}$ $V = \frac{m}{\rho} = \frac{168,75}{1} = 168,75 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$	$R_1 = 31,25 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $R_2 = 168,75 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

3.3.2. CONCENTRAȚIA MOLARĂ (C_M)

Concentrația molară (C_M) indică numărul de moli (molecule gram) de substanță dizolvată într-un litru (dm^3) de soluție.

După numărul de moli de solvat la litru (mol/l), soluțiile pot fi:

- soluții molare (M) conțin 1 mol/l;
- soluții dublu molare ($2M$) conțin 2 moli/l;
- soluții semimolare ($0,5M$) conțin 0,5 moli/l;
- soluții decimolare ($0,1M$) conțin 0,1 moli/l. etc.

De exemplu, în cazul unor soluții de H_2SO_4 ($M = 98 \text{ g}$), o soluție molară conține 98 g H_2SO_4 dizolvate într-un litru (1000 cm^3) soluție; o soluție semimolară conține 49 g H_2SO_4 la un litru soluție.

Reamintim că volumul unei soluții este dat de raportul dintre masa soluției și densitatea ei:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho}$$

Concentrația molară (C_M) poate fi calculată prin relația:

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s}$$

în care: m_d este masa (în grame) de dizolvat;
 M — masa moleculară a dizolvatului;
 V_s — volumul soluției (exprimat în dm^3 (litri)).

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Să se calculeze cîte grame soluție HCl de concentrație 36% sînt necesare pentru prepararea a 7,5 l soluție HCl de concentrație dublu molară ($2M$).

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultat
$C\% \text{ sol. inițială} = 36\%$ $C_M \text{ sol. finală} = 2M$ $V_s \text{ (final)} = 7,5 \text{ l}$ $m_s \text{ (inițial)} = ?$	1. Se află m_d din soluția finală $m_d = C_M \cdot M \cdot V_s$ $m_d = 2 \cdot 36,5 \cdot 7,5 = 547,5 \text{ g HCl}$ 2. Se află masa soluției inițiale $m_s = \frac{m_d \cdot 100}{C\%}$ $m_s = \frac{547,5 \cdot 100}{36} = 1520,83 \text{ g}$	$R = 1520,83 \text{ g}$

3.3.3. CONCENTRAȚIA NORMALĂ (C_N)

Pentru exprimarea acestei concentrații este necesar să se cunoască noțiunea de echivalent-gram (val).

Echivalentul gram (E_g) este cantitatea în grame dintr-o substanță care se combină sau înlocuiește 1 g de hidrogen sau 8 g de oxigen.

Între echivalent-gram, atom-gram și valență există relația:

$$E_{g \text{ atom}} = \frac{\text{Atom-gram}}{\text{Valență}}$$

De exemplu:

$$E_{g \text{ Al}} = \frac{27 \text{ g}}{3} = 9 \text{ g};$$

rezultă că 9 g aluminiu se combină cu 8 g oxigen sau înlocuiesc 1 g de hidrogen.

Două substanțe se combină (se unesc) în raport cu echivalenții lor.

Echivalenții-gram ai substanțelor compuse se calculează după anumite reguli.

$$E_{g \text{ acid}} = \frac{\text{Masă molară acid}}{\text{Nr. ioni de H}^+ \text{ (bazicitate)}}$$

$$\text{Exemplu: } E_{g \text{ H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98 \text{ g}}{2} = 49 \text{ g}$$

$$E_{g \text{ bază}} = \frac{\text{Masă molară bază}}{\text{Nr. grupări HO}^- \text{ (aciditate)}}$$

$$\text{Exemplu: } E_{g \text{ Ba(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ba(OH)}_2}}{2} = \frac{171 \text{ g}}{2} = 85,5 \text{ g}$$

$$E_{g \text{ sare}} = \frac{\text{Masă molară sare}}{\text{Valență metal} \times \text{Număr de ioni metal}}$$

$$\text{Exemplu: } E_{g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{3 \times 2} = \frac{342 \text{ g}}{6} = 57 \text{ g}$$

Echivalentul substanțelor care participă la reacții de oxidare și reducere (redox) se stabilește după criterii menționate în subcapitolul 5.3.2.

Concentrația normală (C_N) indică numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată într-un dm^3 (litru) de soluție.

O soluție normală (1N) conține un echivalent-gram de solvat la un litru soluție; o soluție dublu normală (2N) are dizolvați doi echivalenți-gram la un litru de soluție; soluția seminormală (0,5N) conține într-un litru de soluție 0,5 echivalenți-gram de substanță dizolvată.

De exemplu, soluția normală de:

H_2SO_4 are 49 g H_2SO_4 la un litru de soluție;

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ are 85,5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ la un litru de soluție;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ are 57 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ la un litru de soluție.

Concentrația normală se calculează folosind relația:

$$C_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}$$

în care: m_d este masa de dizolvat (în grame);

E_g — echivalentul gram;

V_s — volumul soluției (în dm^3 (litri)).

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Ce cantitate de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se găsește în 800 cm^3 soluție de concentrație dublu normală (2N)?

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultat
$V_s = 800 \text{ ml}$ $C_N = 2N$ $m_d = ?$	1) Aflarea echivalentului-gram $E_{g\text{Mg}(\text{OH})_2} = \frac{\text{Mol}}{2} = \frac{58}{2} = 29 \text{ g}$ 2) Aflarea masei de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $m_d = C_N \cdot E_g \cdot V_s$ $m_d = 2 \cdot 29 \cdot 0,8 = 46,4 \text{ g}$	R = 46,4 g

SUMAR

Soluțiile sînt amestecuri omogene de două sau mai multe substanțe.

Componentele unei soluții sînt: dizolvantul (solventul) și dizolvatul (solvatul).

Soluțiile iau naștere în urma procesului de dizolvare; dizolvarea este o consecință a mișcării (difuziunii) particulelor de solvat și solvent.

Dizolvarea este însoțită de:

— degajare de căldură (dizolvare exotermă);

— absorbție de căldură (dizolvare endotermă).

Solventul cel mai folosit în practică este apa.

La dizolvarea unei substanțe în apă, pe lângă fenomenul de difuziune au loc interacții între particulele solvatului și moleculele polare de apă, fenomen numit hidratare; în urma procesului de hidratare, ionii unui cristal ionic devin mobili și moleculele unui compus covalent polar ionizează (se desfac în ioni hidratați). Fenomenul de hidratare explică conductibilitatea electrică a soluțiilor de acizi, baze, săruri.

Soluțiile se clasifică în:

— soluții gazoase (solventul este gaz);

— soluții lichide (solventul este lichid);

— soluții solide (solventul este solid).

O substanță se dizolvă în acei solvenți care au o structură asemănătoare cu ea.

Cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva, în anumite condiții date, într-o anumită cantitate sau volum de solvent se numește solubilitate. Solubilitatea substanțelor depinde de natura solvatului și solventului, de temperatură și de presiune.

Cantitatea de solvat, dintr-o cantitate sau volum de soluție este indicată de concentrația soluției. Cantitatea maximă de solvat conținută de 100 g solvent se numește solubilitate.

Concentrația se exprimă astfel:

a) concentrația procentuală arată masa în grame de dizolvat din 100 g soluție; este dată de relația:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100;$$

b) concentrația molară indică numărul de moli (molecule gram) dintr-un litru de soluție; este dată de relația:

$$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s};$$

c) concentrația normală arată numărul de echivalenți-gram dintr-un litru de soluție; este dată de relația:

$$C_N = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}.$$

PROBLEME

1. Dacă 2 kg soluție de sare de concentrație 20% pierde prin evaporare 500 g de apă, care este concentrația soluției rămase după evaporare?
2. Două grame piatră acră $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ se dizolvă în 100 g de apă. Ce concentrație procentuală are soluția obținută?
3. Se amestecă 400 g soluție 10% NaOH cu 400 g soluție 50% NaOH și cu 200 g apă. Să se afle concentrația procentuală a soluției obținute.
4. În ce raport trebuie amestecate două soluții: o soluție (I) de concentrație 10% NaCl cu altă soluție (II) de concentrație 30% NaCl, pentru a obține o soluție (III) de concentrație 25%? Ce cantități de soluție I și soluție II sînt necesare pentru a obține 800 g soluție finală (III)?
5. Ce cantitate de soluție 10% NaOH este necesară pentru neutralizarea completă a 200 g soluție H_2SO_4 de concentrație 9,8%?
6. Ce molaritate are soluția care conține 49 g de H_2SO_4 dizolvat în 500 cm^3 soluție?
7. Cîtă substanță dizolvată conțin 0,1 dm^3 soluție 0,1M de HCl?
8. O soluție de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ conține 4,1 g solvat în 250 cm^3 de soluție. Care este molaritatea soluției?
9. Soluția de H_2SO_4 de concentrație 98% are densitatea $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$. Care este molaritatea acestei soluții?
10. Ce volum de soluție 0,25 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este necesar pentru a neutraliza 100 cm^3 soluție 3M de HCl?
11. O soluție conține 8,9 g AlCl_3 în 200 cm^3 soluție. Care este normalitatea soluției?

12. Să se calculeze normalitatea unei soluții obținute prin amestecarea a 200 cm³ soluție H₂SO₄ de concentrație 0,2 N cu 400 cm³ soluție H₂SO₄ de concentrație 0,04 M.
13. Se tratează 200 g soluție NH₃ 3,4% cu 500 cm³ soluție 1 N de HNO₃. Reacția este totală? Care din soluții a fost introdusă în exces și cu cât?
14. Care este relația dintre molaritatea și normalitatea soluțiilor de H₃PO₄?
15. Se amestecă: 100 cm³ soluție 20% H₂SO₄ cu $\rho = 1,14$ g/cm³ cu 500 cm³ soluție 1 M de H₂SO₄ și 400 cm³ soluție 1 N de H₂SO₄. Se cere concentrația molară și normală a soluției obținute prin amestecarea celor trei soluții.

4.

LEGILE GAZELOR

4.1. STAREA GAZOASĂ

Substanțele care sînt constituite din molecule relativ ușoare se găsesc la temperatură obișnuită în stare gazoasă. Astfel, substanțele cu molecule diatomice: H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, ca și elementele grupei a VIII-a cu molecule monoatomice: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn sînt gaze. Hidrurile covalente ale unor nemetale: HF, HCl, NH₃, CH₄, H₂S se află tot în stare gazoasă în condiții normale.

O substanță lichidă trece în stare gazoasă prin vaporizare; această trecere este însoțită de mărirea considerabilă a volumului.

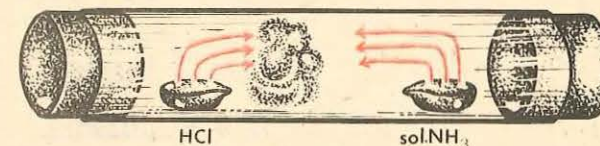
De exemplu, un litru (dm³) de apă lichidă formează prin fierbere 1 600 litri(dm³) vapori. În gaze, la presiune normală (1 atm), materia este mult mai rarefiată, particulele componente sînt mult mai depărtate, spațiile dintre ele mult mai mari decît la lichide sau solide; de aceea, gazele au densitate mică. Astfel, 1 dm³ de apă lichidă are la 4°C densitatea egală cu 1 g/cm³, iar un dm³ vapori de apă la 100°C are densitatea de 0,0006 g/cm³.

Particulele care alcătuiesc gazele au *mobilitate* mare, ceea ce explică multe din caracteristicile gazelor:

- difuzează cu viteze mari;
- se amestecă în orice proporție;
- ocupă tot spațiul ce le stă la dispoziție, luînd forma vasului în care se află (nu au nici formă, nici volum propriu);
- se pot comprima ușor;
- străbat orificii foarte fine ale unui material poros (*efuziune*);
- exercită o presiune asupra pereților vasului în care se găsesc.

Demonstrație experimentală. În extremitățile unui tub larg de sticlă se introduc două capsule, una cu soluție de acid clorhidric concentrat și alta cu soluție concentrată de amoniac, ca în figura 4.1. Tubul se închide cu dopuri la ambele capete. Ce constatați? De ce s-a format fumul alb în apropierea vasului cu HCl? La ce concluzie ați ajuns?

Fig. 4.1. Viteza de difuziune depinde de masa moleculară a gazelor.



Concluzie. Particulele gazelor cu masă moleculară mai mică au o viteză de difuziune mai mare.

În mișcările lor, moleculele de gaz se ciocnesc atât între ele, cît și de perețele vasului în care se găsesc. Ciocnirile particulelor de pereții vasului determină presiunea gazului. Cu cît particulele sînt mai numeroase și volumul vasului mai mic, cu atît ciocnirile sînt mai numeroase pe unitatea de suprafață și deci presiunea mai mare.

Rezultă că presiunea depinde de raportul $\frac{n}{V}$, în care n este numărul particulelor care alcătuiesc gazul, iar V este volumul ocupat de gaz.

S-a constatat experimental că energia particulelor gazelor, numărul ciocnirilor și presiunea cresc cu temperatura.

4.2. PARAMETRII CE CARACTERIZEAZĂ STAREA GAZOASĂ ȘI RELAȚIILE DINTRE EI

Cele trei mărimi: *presiunea* (p), *volumul* (V) și *temperatura* (T), determină starea la care se află un gaz la un moment dat.

Relația matematică care stabilește variația acestor trei mărimi (p , V , T) este dată de expresia:

$$\frac{pV}{T} = \text{constant}, \quad (1)$$

în care: p reprezintă presiunea gazului;
 V — volumul gazului la temperatura T ;
 T — temperatura absolută a gazului.

Scara de temperaturi absolute, care se măsoară în grade Kelvin, începe cu zero absolut notat cu 0 K, care corespunde temperaturii de -273°C (în scara termometrică Celsius). Rezultă că temperatura de 0°C este egală cu 273 K.

Dacă se notează cu t o temperatură în grade Celsius, temperatura absolută corespunzătoare, T , va fi:

$$T = 273 + t.$$

Pentru o masă de gaz care are inițial volumul V_1 , se află la presiunea p_1 și temperatura T_1 , prin modificarea presiunii la p_2 și a temperaturii la T_2 , volumul devine V_2 ; se poate scrie relația:

$$\frac{V_1 p_1}{T_1} = \frac{V_2 p_2}{T_2}. \quad (2)$$

La temperatură constantă, $T_1 = T_2$ și relația (2) devine:

$$V_1 p_1 = V_2 p_2, \quad (3)$$

sau:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad (4)$$

Relația (4) este expresia matematică a legii Boyle-Mariotte.

La temperatură constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază invers proporțional cu presiunea la care se află gazul.

La presiune constantă, $p_1 = p_2$ și relația (2) are forma:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad (5)$$

sau:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6)$$

Relația (6) exprimă matematic legea Gay-Lussac.

La presiune constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

La volum constant, $V_1 = V_2$; relația (2) se exprimă astfel:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad (7)$$

sau:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (8)$$

Aceasta este expresia legii lui Charles.

La volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

Relația (2) reunește toate cele trei legi ale gazelor.

Dacă gazul se află în condiții normale, 0°C , 1 atm, notațiile volumului, presiunii și temperaturii din relația (2) se înlocuiesc cu V_0 , p_0 , T_0 , respectiv V , p , T . Relația (2), în acest caz, devine:

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V p}{T}. \quad (9)$$

Prin condiții normale se înțelege:

— temperatura de 0°C (273 K);

— presiunea de 1 atm = 760 mm Hg = $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 1,033 \text{ at}$
 (at = atmosferă tehnică).

Dacă în relația (9) se notează:

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = R,$$

rezultă egalitatea:

$$pV = RT \quad (\text{pentru 1 mol}), \text{ și} \quad (10)$$

$$pV = \nu RT \quad (\text{pentru } \nu \text{ moli de gaz}). \quad (11)$$

Această relație (11) este ecuația de stare a gazelor perfecte.

R se numește *constanta generală* a gazelor perfecte și are aceeași valoare pentru toate gazele. Valoarea lui R depinde de unitățile alese pentru parametrii de stare.

Dintre acestea cel mai frecvent folosite sînt:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}}{273 \text{ K}} = 0,082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol},$$

$$R = \frac{760 \text{ mm Hg} \cdot 22400 \text{ cm}^3}{273 \text{ K}} = 62\,400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm Hg/K} \cdot \text{mol},$$

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{273 \text{ K}} = 8,31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}.$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Câți moli de oxigen se află în 50 dm³ oxigen, măsurați la 150 atm și 18°C?

Datele problemei	Relația ce se aplică	Înlocuirea datelor problemei în relație	Rezultatul
$p = 150 \text{ atm}$ $V = 50 \text{ dm}^3$ $T = 273 + 18 = 291 \text{ K}$ $R = 0,082$	$pV = \nu RT$	$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{150 \cdot 50}{0,082 \cdot 291}$	$R = 314,3 \text{ moli}$

În practică se întâlnesc frecvent situații când se află împreună mai multe gaze, care nu reacționează între ele; acestea formează un *amestec de gaze*. La presiune și temperatură constantă, volumul amestecului rezultat este egal cu suma volumelor gazelor dinainte de amestecare. Fiecare gaz din amestec, dacă ar ocupa singur tot volumul disponibil, ar avea o anumită presiune, numită *presiune parțială* (evident mai mică decât cea a amestecului). Suma presiunilor parțiale p_1, p_2, p_3 este egală cu presiunea totală P a amestecului de gaze:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (12)$$

Relația (12) exprimă *legea presiunilor parțiale* (legea lui John Dalton). **Presiunea unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.**

Presiunea parțială (p_1) a unui gaz din amestec este proporțională cu presiunea totală și fracția molară a componentului. Fracția molară (x_1) este raportul dintre numărul de moli al unui gaz în amestec (ν_1) și numărul total de moli al amestecului (ν)

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu}$$

Rezultă că presiunea parțială a unui gaz se poate exprima:

$$p_1 = x_1 P$$

În acest caz, relația (12) devine:

$$P = x_1 P + x_2 P + x_3 P + \dots + x_n P \quad (13)$$

Dacă se cunoaște compoziția în procente de volume (a) se pot înlocui fracțiile molare cu procentele volumetrice ale gazelor componente ale amestecului:

$$P = \frac{a_1}{100} P + \frac{a_2}{100} P + \frac{a_3}{100} P + \dots + \frac{a_n}{100} P \quad (14)$$

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

În coloana de sinteză a amoniacului compoziția în % volume a gazelor este: 14% NH₃, 65% H₂ și 21% N₂. Presiunea în coloană este de 300 atm. Să se precizeze la ce presiune se află amoniacul în coloană?

Datele problemei	Relația ce se aplică	Înlocuirea datelor problemei în relație	Rezultatul
$\nu_1 = 14 \text{ moli NH}_3$ $\nu = 100 \text{ moli amestec}$ $P = 300 \text{ atm}$	$p_1 = \frac{\nu_1}{\nu} \cdot P$	$p_1 = \frac{14}{100} \cdot 300$	$R = 42 \text{ atm}$

4.3. LEGEA LUI AVOGADRO ȘI APLICAȚIILE EI

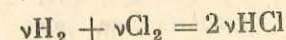
În 1811, Amedeo Avogadro a formulat o ipoteză care, verificată și confirmată, a devenit *legea lui Avogadro*.

Voluma egale de gaze diferite, aflate în condiții identice de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule.

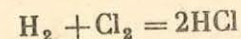
Dacă admitem că un dm³ de hidrogen conține un număr mare de molecule, ν , un dm³ de clor, în aceleași condiții, conține deci un număr egal de molecule, ν ; prin reacția celor două gaze ar trebui teoretic să rezulte tot ν molecule de acid clorhidric.

În realitate, s-a constatat că se obține un număr dublu, 2ν , de molecule de acid clorhidric; aceasta nu se poate explica decât dacă admitem că moleculele de hidrogen și clor sint diatomice.

Putem scrie ecuația:



Simplificând cu ν , ecuația rămâne:



Concluzie: moleculele de hidrogen și clor sint diatomice (formate din doi atomi). Un raționament analog și date experimentale arată că și alte gaze au moleculele diatomice: O₂, N₂, F₂.

Prin diferite metode fizice s-a găsit că 2 grame de hidrogen (H₂), 32 grame de oxigen (O₂), 17 grame de amoniac (NH₃), 44 grame de dioxid de carbon (CO₂) conțin fiecare un număr de molecule egal cu $6,023 \cdot 10^{23}$. Acest număr este *numărul lui Avogadro*.

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Numărul lui Avogadro, notat prescurtat cu N , este o constantă universală de cea mai mare însemnătate și reprezintă numărul de particule (atomi, molecule, ioni pozitivi, ioni negativi) ce se găsesc într-un mol.

Numim *mol*, acea cantitate dintr-o substanță care conține un număr de particule egal cu numărul lui Avogadro; masa unui mol de substanță, exprimată în grame, este numeric egală cu masa relativă a particulei (atom, moleculă, ion). De exemplu:

1 mol de hidrogen atomic (H)	= 1 gram H conține $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi;
1 mol de hidrogen molecular (H_2)	= 2 grame H_2 conțin $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule;
1 mol de ioni de hidrogen (H^+)	= 1 gram H^+ conține $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni;
1 mol de apă (H_2O)	= 18 grame H_2O conțin $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule;
1 mol de clorură de sodiu (NaCl)	= 58,5 grame NaCl conțin $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni Na^+ ; $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni Cl^- .

În practica industrială, este utilizat kilomolul:

$$1 \text{ kmol} = 1000 \text{ mol}$$

O altă mărime introdusă de legea lui Avogadro este *volumul molar*.

Știind că un mol din orice gaz, indiferent de natura lui chimică, conține același număr N de particule, înseamnă că 1 mol din orice gaz, în aceleași condiții de temperatură și presiune, ocupă același volum. Acest volum este numit *volum molar* (V_m).

$$\text{La } 0^\circ\text{C și } 1 \text{ atm, volumul molar al oricărui gaz este de } 22,4 \text{ dm}^3(1).$$

1 kmol de gaz, desigur, are volumul de $22,4 \text{ m}^3$.

Cunoașterea volumului molar este foarte utilă în calcule, atunci cînd vrem să aflăm volumul ocupat de o masă de gaz, sau, invers, masa unui volum oarecare de gaz.

4.4. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE ȘI A DENSITĂȚII GAZELOR

S-a precizat mai înainte că masa moleculară este numeric egală cu masa unui mol, adică cu masa a $22,4 \text{ dm}^3$ de gaz, la 0°C și 1 atm . Dacă s-ar cîntări un volum de $22,4 \text{ dm}^3$ dintr-un gaz necunoscut, s-ar putea afla valoarea masei lui moleculare. Cum acest lucru este incomod, pentru determinarea masei moleculare a gazelor se folosește o altă cale, utilizînd o relație bine cunoscută de la fizică:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

unde ρ = densitatea gazului, m masa lui și V volumul masei respective de gaz.

Se știe că densitatea gazelor se exprimă în g/dm^3 .

Dacă presupunem că masa este egală cu masa unui mol (M)*, iar volumul egal cu volumul molar (V_v), densitatea este:

$$\rho = \frac{M}{V_v}$$

de unde:

$$M = \rho V_v \quad (11)$$

Înlocuind în relația (11) V_v cu $22,4 \text{ dm}^3$ și densitatea cu densitatea în condiții normale (ρ_0), relația devine:

$$M = \rho_0 \cdot 22,4. \quad (12)$$

* Pentru masa moleculară M se mai folosește și notația μ (miu).

Masa moleculară a unui gaz se poate determina și în funcție de *densitatea relativă* (d) a unui gaz față de cel de-al doilea gaz, atunci cînd cele două gaze diferite au volume egale, conținînd deci un număr egal de molecule.

Utilizînd notațiile: ρ_1 și ρ_2 pentru densitățile celor două gaze, respectiv M_1 și M_2 pentru masele lor moleculare, legea lui Avogadro stabilește că:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = d.$$

de unde:

$$M_1 = d \cdot M_2.$$

Cel mai des se utilizează în practică densitățile relative ale gazelor față de aer.

S-a constatat experimental că masa moleculară medie a aerului este de 28,9; cunoscînd densitatea relativă față de aer a unui gaz (d) se poate calcula masa moleculară a gazului, după relația

$$M = 28,9 \cdot d.$$

Folosirea densității relative în calcularea maselor moleculare a gazelor prezintă avantaje, deoarece valoarea densității relative nu se schimbă cu temperatura sau cu presiunea.

Masa moleculară medie $\bar{M}$ a unui amestec de gaze se poate calcula dacă se cunosc fracțiile molare (x) sau procente volumetrice (a) și masele moleculare (M) ale gazelor componente.

Se aplică relațiile:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots$$

$$\bar{M} = \frac{a_1}{100} M_1 + \frac{a_2}{100} M_2 + \frac{a_3}{100} M_3 + \dots$$

Relația se poate aplica și pentru determinarea masei atomice a elementului în funcție de mai mulți izotopi.

PROBLEMĂ REZOLVATĂ

Într-un recipient se găsesc 20 dm^3 (litri) amestec de gaze. Amestecul conține în procente volumetrice: 10% H_2 , 10% CO , 40% O_2 și 40% N_2 .

Să se afle: a) masa moleculară a amestecului de gaze;

b) densitatea absolută și densitatea relativă față de aer a amestecului.

Datele problemei	Relația care se aplică	Înlocuirea datelor	Rezultat
$\%H_2 = 10$ $\%CO = 10$ $\%O_2 = 40$ $\%N_2 = 40$	a) $\bar{M} = \frac{a_1}{100} M_1 + \frac{a_2}{100} M_2 + \frac{a_3}{100} M_3 + \frac{a_4}{100} M_4$ b) $\rho = \frac{\bar{M}}{22,4}$; $d = \frac{\bar{M}}{28,9}$	$\bar{M} = \frac{10}{100} \cdot 2 + \frac{10}{100} \cdot 28 + \frac{40}{100} \cdot 32 + \frac{40}{100} \cdot 28$ $\rho = \frac{27}{22,4}$; $d = \frac{27}{28,9}$	$\bar{M} = 27$ $\rho = 1,205 \text{ g/dm}^3$ $d = 0,934$

SUMAR

Gazele sînt alcătuite din particule foarte mici, atomi sau molecule, invizibile cu ochiul, și care se află în continuă mișcare.

Gazele nu au formă proprie, ca solidele, și nici volum propriu, ca lichidele; ele ocupă tot spațiul ce le stă la dispoziție, adoptînd atît forma cît și volumul vasului în care sînt puse.

Fenomenul de difuziune întîlnit la lichide este mult mai pronunțat la gaze.

Ciocnirile particulelor de gaz cu pereții vasului imprimă acestuia o presiune.

Starea la care se află un gaz la un moment dat este determinată de trei mărimi: p , V , t . Relațiile matematice ce stabilesc variația acestora sînt cunoscute sub numele de legile gazelor. Relația volum-presiune, la $t = \text{const.}$, este stabilită de legea Boyle - Mariotte. Relația volum-temperatură, la $p = \text{const.}$, este stabilită de legea Gay - Lussac, iar relația presiune-temperatură, la $V = \text{const.}$, este stabilită de legea lui Charles. Interdependența între cele trei mărimi este oglindită în legea generală a gazelor.

Legea lui Avogadro arată că: volume egale de gaze diferite în aceleași condiții de temperatură și presiune conțin același număr de molecule. Numărul lui Avogadro (N) reprezintă numărul de particule ce se găsesc într-un mol. Un mol din orice substanță gazoasă, în condiții normale, ocupă un volum de $22,4 \text{ dm}^3$.

Legea amestecurilor de gaze a lui Dalton stabilește că într-un amestec de gaze, presiunea totală a amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale a gazelor componente.

EXERCITII ȘI PROBLEME

1. Metanul și oxigenul sînt puse să reacționeze într-un vas închis ermetic. În condițiile date, produsele sînt H_2 și CO_2 . Utilizînd ecuația reacției, precizați dacă presiunea din vas se schimbă și dacă da, cum?
2. La ce presiune se află oxigenul gazos într-un cilindru de oțel de 40 dm^3 , știind că la $t = 0^\circ\text{C}$ s-au introdus în cilindru 6000 dm^3 oxigen?
3. Ce volum va ocupa la 200°C o cantitate de hidrogen, știind că la 10°C aceeași cantitate ocupă un volum de 12 dm^3 la $p = \text{constant}$?
4. Cunoscuindu-se că la 20°C presiunea unei cantități de azot dintr-un recipient este de 2 atm , să se afle la ce temperatură azotul din recipient va avea presiunea de 6 atm ?
5. Densitatea hidrogenului la 0°C și 1 atm este egală cu $0,0899 \text{ g/dm}^3$. Să se afle densitatea hidrogenului la 0°C și 4 atm . (Înlocuiți în relația (4) $V = \frac{m}{\rho}$.)
6. Într-un cilindru de oțel de 20 dm^3 se află oxigen la 120 atm . Se consumă o parte din oxigen pentru sudură și presiunea în cilindru scade la 50 atm . Ce volum de oxigen, în condiții normale, a mai rămas în cilindru?
7. Densitatea oxigenului la 0°C și 1 atm este egală cu $1,4289 \text{ g/dm}^3$. Ce densitate va avea oxigenul la 27°C , dacă presiunea rămîne constantă? (În relația (5) se înlocuiește $V = \frac{m}{\rho}$.)
8. Un recipient de 20 dm^3 conține azot la temperatura de 20°C și $p = 2 \text{ atm}$. Care va fi presiunea azotului din recipient, dacă temperatura scade la 0°C ?
9. La temperatura de 54°C și presiunea de 10 atm un gaz ocupă un volum de 15 dm^3 . De cîte ori se mărește volumul gazului, dacă acesta este adus în condiții normale?
10. Ce volum ocupă $14,2 \text{ kg Cl}_2$ la temperatura de 273°C și $p = 6 \text{ atm}$?
11. Să se determine masa a $300 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2$, în condiții normale.

12. $11,2 \text{ dm}^3$ dintr-un gaz necunoscut, la 0°C și 1 atm , are aceeași masă ca și $22,4 \text{ dm}^3$ oxigen, în aceleași condiții. Stabiliți: a) Care este raportul între masa moleculelor din gazul necunoscut și masa moleculelor de oxigen? b) Cîți moli de gaz necunoscut sînt prezenți?
13. Cîți moli de CO_2 se găsesc într-un dm^3 de CO_2 , în condiții normale? Cît va cîntări 1 dm^3 de CO_2 în aceste condiții?
14. Să se calculeze numărul de molecule din:
 - a) 1 mol azot, 1 mol oxigen, 1 mol amoniac
 - b) 1 dm^3 azot, 1 dm^3 oxigen, 1 dm^3 amoniac
 - c) 1 g azot, 1 g oxigen, 1 g amoniac la 0°C și 760 torri .
15. Un gaz oarecare este reprezentat printr-un simbol X_n , n indicînd numărul atomilor dintr-o moleculă a elementului X . Se știe că $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi din elementul X au masa de $35,5 \text{ g}$. Dacă $11,2 \text{ dm}^3$ de X_n la 0°C și 1 atm au de asemenea masa de $35,5 \text{ g}$, care este valoarea lui n în X_n ?
16. Cîte grame reprezintă: a) 1 mol HCl , b) $0,1 \text{ moli NH}_3$, c) $0,01 \text{ moli NaCl}$, d) $0,001 \text{ moli NH}_4\text{Cl}$, e) 2 kmoli SO_2 , f) 10 kmoli FeS_2 .
17. Într-o cameră de 48 m^3 se arde sulf. Să se calculeze cantitatea de sulf necesară pentru a obține o concentrație de 2% în volume SO_2 în cameră.
18. Să se determine ce cantitate (masă) este conținută în $200 \text{ m}^3 \text{ NH}_3$ la 227°C și presiunea de 5 at ? ($1 \text{ atm} = 1,033 \text{ at}$; înlocuiți $n = \frac{m}{M}$ în relația (11)).
19. La ce presiune se află 2 moli oxigen, închiși într-o butelie de 2 dm^3 , știind că presiunea din butelie a fost măsurată la temperatura de 20°C ?
20. Se dă un amestec de gaze: $0,5 \text{ moli CO}_2$; $33,6 \text{ dm}^3 \text{ CO}$; 8 g H_2 ; $0,001 \text{ kmoli N}_2$. Să se determine:
 - a) compoziția în $\%$ moli a amestecului,
 - b) masa moleculară medie, densitatea medie și densitatea în raport cu aerul a amestecului,
 - c) volumul de aer (cu $20\% \text{ O}_2$ în volume) necesar pentru arderea amestecului.
21. Într-un rezervor de 8 dm^3 se află, la temperatura de 35°C , un amestec de hidrogen și azot. Știind că în rezervor se află 2 moli de azot și că presiunea parțială a hidrogenului este de $0,8 \text{ atm}$, să se determine presiunea totală a amestecului de gaze.
22. 24 g cărbune incandescent reacționează cu vaporii de apă și rezultă $71,68 \text{ dm}^3$ gaz de apă (considerat amestec echimolecular). Să se determine:
 - a) masa moleculară medie, densitatea medie și densitatea în raport cu aerul a gazului de apă,
 - b) conținutul în carbon al probei.

5.

REAȚII CHIMICE

Procesele prin care unele substanțe se transformă în alte substanțe, se numesc *reații chimice*.

5.1. REAȚII REVERSIBILE. REAȚII IREVERSIBILE

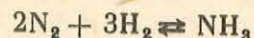
Amoniacul se sintetizează industrial prin combinarea elementelor azot și hidrogen, în anumite condiții de lucru.

Analiza gazelor care părăsesc instalația arată că ele nu conțin numai amoniac (produsul de reacție), ci și o parte din materiile prime N_2 și H_2 . În cazul în care sinteza se face la $500^\circ C$ și 600 atm amestecul final conține 42% NH_3 și 58% ($N_2 + H_2$).

S-a constatat experimental că, dacă un volum oarecare de amoniac se închide într-un vas și se aduce la temperatura de $500^\circ C$ și presiunea de 600 atm, după un timp, în vas se găsește un amestec de NH_3 , N_2 și H_2 . Deci o parte din amoniac s-a descompus în elementele componente. Analiza amestecului de gaze a arătat că el conține 42% NH_3 și 58% ($N_2 + H_2$).

Din compararea celor două procese descrise se desprinde concluzia că sinteza amoniacului din elemente și descompunerea lui au loc în aceleași condiții de lucru. Cele două reacții se produc deci în același timp: imediat ce s-a format NH_3 , o parte din el se descompune în elemente și așa mai departe.

Cînd se scrie ecuația reacției de sinteză a amoniacului, trebuie să se arate faptul că în același timp are loc și reacția de descompunere a lui. În acest scop între substanțele implicate în reacție se trasează două săgeți ($\rightleftharpoons$), care indică cele două sensuri opuse de desfășurare a reacției:



— săgeata $\rightarrow$ indică reacția de sinteză a amoniacului;

— săgeata $\leftarrow$ indică reacția de descompunere a amoniacului.

Reacțiile chimice care, în anumite condiții de lucru, pot decurge în ambele sensuri se numesc *reații reversibile*.

În cazul unei reacții reversibile se vor găsi totdeauna în prezență toate speciile chimice care participă la reacție.

Reacția reversibilă se desfășoară în cele două sensuri opuse pînă cînd concentrațiile compuşilor ajung la anumite valori, care caracterizează *starea de echilibru*. Dacă nu se modifică condițiile de lucru aceste valori nu se schimbă. Într-adevăr, oricît timp s-ar păstra amestecul de gaze obținut în urma sintezei, ca și cel obținut în urma descompunerii amoniacului, în condițiile de temperatură și presiune amintite, compoziția lor rămîne neschimbată. Ea caracterizează *starea de echilibru*. Este însă suficient ca cel puțin una din condiții să se schimbe, pentru ca reacția reversibilă să reînceapă, continuînd pînă la atingerea din nou a stării de echilibru.

Factorii care influențează echilibrul chimic sînt: *concentrația speciilor chimice* care participă la echilibru, *temperatura* și *presiunea* (pentru gaze).

Toate reacțiile chimice sînt *proces de echilibru*. Unele dintre ele pot fi deplasate practic total într-unul din sensuri, deoarece reacția în sensul opus, nu se mai poate produce, în anumite condiții de lucru.

Reacțiile care decurg practic într-un singur sens se numesc *reații ireversibile*.

Existența reacțiilor ireversibile se datorește deplasării echilibrului chimic practic total în direcția desfășurării reacției respective. Aceasta se întîmplă cînd cel puțin unul din produșii de reacție nu mai poate participa la reacția în sens invers. În acest fel, concentrația sa scade treptat, provocînd deplasarea echilibrului în direcția formării unei noi cantități din acel compus pînă la consumarea completă a reactanților.

Activități independente

1. Într-o eprubetă se pun 2 cm³ HCl 1M. Se introduce puțină pilitură de fier. Se observă degajarea unui gaz și consumarea completă a fierului, pînă la dispariția sa din eprubetă.

2. Într-o altă eprubetă se pun 2 cm³ de soluție de sulfat de cupru 1M. Se adaugă soluție de NaOH 1M, pînă cînd soluția albastră se decolorează complet. Se observă apariția unui precipitat albastru de hidroxid de cupru.

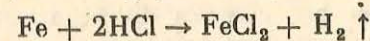
3. Peste hidroxidul de cupru din eprubetă se adaugă soluție de amoniac 1M. Se constată dispariția precipitatului și colorarea soluției în albastru intens.

Ce concluzie se poate trage în urma efectuării celor trei experiențe?

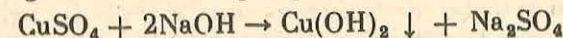
În toate cele trei cazuri, reacțiile s-au desfășurat pînă la consumarea completă a unuia dintre reactanți, deci au avut loc *reații ireversibile*.

Echilibrul chimic se deplasează total în direcția în care din reacție rezultă:

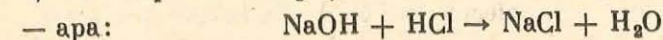
1) un compus volatil, care degajîndu-se părăsește soluția:



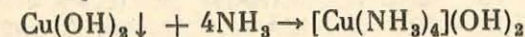
2) un compus greu solubil în apă (precipitat):



3) un compus foarte puțin disociat, de exemplu:



— o combinație complexă foarte stabilă:



Orice reacție chimică, indiferent dacă este reversibilă sau ireversibilă, se desfășoară cu o anumită *viteză*.

Clasificarea reacțiilor chimice după viteza cu care se produc

Reacțiile se clasifică, după viteza cu care se produc, în reacții *lente* și reacții *rapide*.

Factorii principali care influențează viteza de desfășurare a reacțiilor chimice sînt: *natura* și *concentrația* reactanților, *temperatura* și *absența sau prezența* catalizatorilor.

Activitate independentă. Într-o eprubetă turnați 2—3 cm³ de apă oxigenată H_2O_2 și încălziți-o. Se observă o degajare slabă de gaz. Se ține la gura eprubetei o așchie de lemn cu puncte incandescente, care se va aprinde; deci gazul este oxigen. Repetați experiența cu o altă eprubetă cu 2—3 cm³ H_2O_2 la care adăugați puțină pulbere de dioxid de mangan MnO_2 . La încălzire se observă că degajarea oxigenului are loc cu viteză mult mai mare, deși MnO_2 nu se consumă.

În experiența prezentată dioxidul de mangan nu a intrat în reacție, dar a provocat mărirea vitezei de descompunere a apei oxigenate. Dioxidul de mangan a avut rol de *catalizator*.

Catalizatorii sînt substanțe chimice, care adăugate în cantități mici în mediul de reacție determină creșterea vitezei cu care aceasta se produce. Ei se regăsesc neschimbați calitativ și cantitativ la sfîrșitul reacției. Procesul poartă numele de *cataliză*.

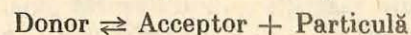
Catalizatorii sînt indispensabili pentru industria chimică, deoarece asigură realizarea unor reacții care, în absența lor, ar fi mult prea lente pentru a putea fi folosite în procese industriale, sau de laborator.

Substanțele folosite drept catalizatori aparțin unor clase foarte diferite: metale fin divizate (nichel, platină, paladiu etc.), oxizi metalici (oxid de fier, dioxid de mangan, pentaoxid de vanadiu etc.), săruri (clorură de aluminiu, sulfat de mercur etc.), acizi (H_2SO_4).

Multe din reacțiile care au loc în organismele vii, avînd rol esențial pentru viață, sînt catalizate de substanțe organice numite *enzime*.

Clasificarea reacțiilor chimice după natura particulei transferate în cadrul reacției

S-a constatat că, în general, reacțiile pot fi considerate ca echilibre de tip donor $\rightleftharpoons$ acceptor, în care o specie chimică cu rol de *donor* poate să cedeze o particulă, pe care o va primi o altă specie chimică cu rol de *acceptor*, prezentă în mediul de reacție. Echilibrele chimice se pot scrie în general:



Particula transferată de la donor la acceptor poate fi: proton, electron, ion sau moleculă.

Reacțiile chimice se pot clasifica după natura particulei transferate între donor și acceptor, în trei categorii principale:

- reacții cu transfer de protoni, sau reacții acido-bazice;
- reacții cu transfer de electroni, sau reacții de oxido-reducere (redox);
- reacții cu transfer de ioni sau molecule, numite și reacții de complexare.

În subcapitolele 5.2 și 5.3 vor fi prezentate primele două tipuri de reacții. Reacțiile cu transfer de ioni sau molecule se vor studia în anii următori.

5.2. REACȚII CU TRANSFER DE PROTONI. (TEORIA PROTOLITICĂ A ACIZILOR ȘI BAZELOR)

Reacțiile cu transfer de protoni sînt procese chimice în care participă specii chimice care pot să cedeze protoni și specii chimice care pot să accepte protonii cedați.

În lecțiile de chimie din clasele a VII-a și a VIII-a ați învățat despre substanțe compuse numite *acizi*, de exemplu: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Toate aceste substanțe au în compoziția lor elementul hidrogen și prezintă, în soluție apoasă, proprietăți comune: au gust acru, înroșesc turnesolul, conduc curentul electric, în reacția lor cu unele metale (active) se degajă H_2 .

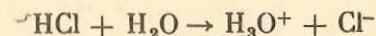
De asemenea, ați învățat că o altă categorie de substanțe compuse o constituie *bazele* (exemple: $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$). Toate aceste substanțe, în soluție apoasă, prezintă proprietăți comune: sînt leșioase, albăstresc turnesolul, conduc curentul electric. Acizii reacționează cu bazele formîndu-se săruri.

Din exemplele de baze date se observă că ele conțin în moleculă gruparea HO^- . S-a constatat însă că sînt și alte substanțe care prezintă toate proprietățile bazelor, dar în formula lor nu apare gruparea HO^- , de exemplu amoniacul, NH_3 .

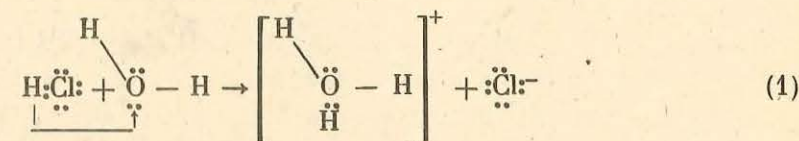
5.2.1. DEFINIREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

În capitolul *Soluții*, s-a arătat că la dizolvarea acidului clorhidric în apă are loc procesul de ionizare, în urma căruia rezultă ioni de Cl^- și ioni de H^+ . Se știe că ionul pozitiv de hidrogen este de fapt un proton, care avînd volumul foarte mic, se leagă imediat coordinativ de oxigenul moleculei de apă, formînd ionul de hidroniu H_3O^+ .

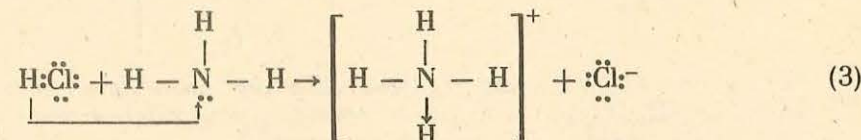
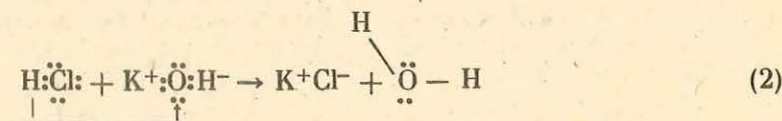
Din reacția care are loc la dizolvarea acidului clorhidric gazos în apă:



care se poate scrie evidențiind legăturile chimice:



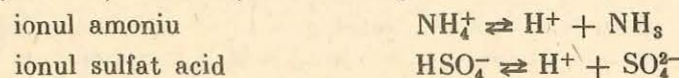
se observă că acidul clorhidric a cedat un ion de hidrogen (proton) apei, rezultînd ionul hidroniu H_3O^+ și ionul Cl^- . Acidul clorhidric cedează proton nu numai apei, ci și altor substanțe cu care reacționează:



Proprietatea de a ceda protoni o manifestă toți acizii. Pe baza ei chimiștii Brønsted și Lowry au dat definiția protolitică a acizilor:

Acizii sînt substanțe capabile de a ceda unul sau mai mulți protoni.

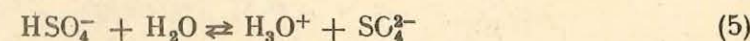
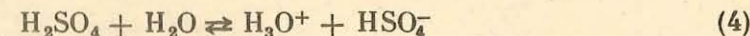
Astfel se lărgeste conținutul noțiunii de acid. În această concepție, sînt considerați acizi și substanțele de mai jos:



După numărul protonilor cedați de o moleculă, acizii se clasifică în:

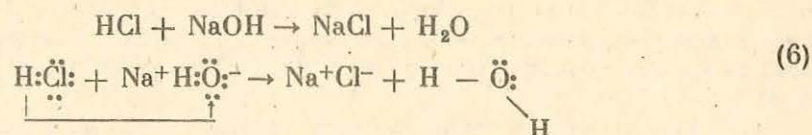
- monobazici: HCl , HI , HNO_3 ;
- polibazici $\left\{ \begin{array}{l} \text{dibazici: } H_2S, H_2CO_3, H_2SO_4; \\ \text{tribazici: } H_3PO_4, H_3AsO_3. \end{array} \right.$

Acizii polibazici cedează protonii (ionizează) în trepte. De exemplu, H_2SO_4 ionizează în apă în două trepte:

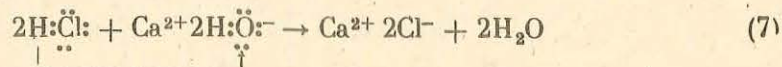


În toate reacțiile (1) — (5) protonul cedat de acid este acceptat de către o altă specie chimică, deoarece el nu poate exista liber în soluție.

De asemenea, în reacția de neutralizare:



se observă că protonul cedat de acidul clorhidric este acceptat de hidroxilul de sodiu, care este o bază. Aceeași tendință de a accepta protoni o au și alte baze, de exemplu: KOH (vezi reacția (2)), $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

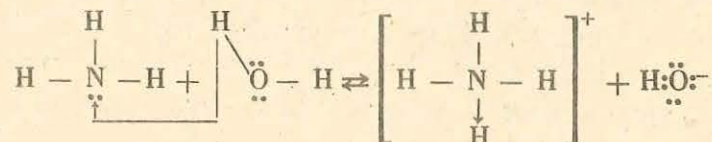


Pe baza proprietății de a accepta protoni, s-a dat definiția protolitică a bazelor

Bazele sînt substanțele capabile de a accepta unul sau mai mulți protoni.

Conform acestei definiții, noțiunea de bază se lărgeste, cuprinzînd alături de hidroxizi și substanțe care nu conțin gruparea HO^- .

Astfel, amoniacul este o bază, deoarece acceptă un proton de la acizi (vezi reacția (3)), sau de la apă, pe care îl fixează la un dublet neparticipant al azotului:



De asemenea, sînt baze, conform definiției protolitice, ionii radical acid (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HSO_4^- etc.), deoarece ei pot accepta protoni trecînd în acizii corespunzători (HCl , HSO_4^- , HCO_3^- , H_2SO_4 etc.).

După numărul protonilor acceptați de o moleculă, bazele se clasifică în:

— monoacide: KOH, NaOH, CsOH

— poliacide $\left\{ \begin{array}{l} \text{diacide: } \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{OH})_2 \\ \text{triacide: } \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3 \end{array} \right.$

Din examinarea reacțiilor (1) — (8) se constată următoarele:

— Orice acid, prin cedare de protoni se transformă într-o specie chimică cu caracter de bază (*baza conjugată acidului*). Deci unui acid îi corespunde o bază conjugată.

Exemple:

Cl^-	este baza conjugată a acidului	HCl ;
NH_3	" " " "	NH_4^+ ;
HSO_4^-	" " " "	H_2SO_4 ;

— Orice bază, prin acceptare de H^+ se transformă într-o specie chimică cu caracter acid (*acidul conjugat bazei*). Deci unei baze îi corespunde un acid conjugat.

Exemple:

HCl	este acidul conjugat al bazei	Cl^- ;
Na^+	" " " "	NaOH ;
NH_4^+	" " " "	NH_3 ;
HSO_4^-	" " " "	SO_4^{2-} ;

5.2.2. AMFOLIȚI ACIDO-BAZICI. IONIZAREA APEI

Din examinarea reacțiilor în care acizii și bazele își manifestă caracterul specific, în prezența apei, se observă următoarele:

— în reacțiile (1), (4) și (5) apa acceptă un proton transformîndu-se în ion hidroniu: apa se comportă ca o bază;

— în reacția (8) apa cedează un proton, trecînd în ion hidroxil: apa se comportă ca un acid.

Deci apa poate atît să cedeze, cit și să accepte protoni, în funcție de mediul în care se găsește.

Aceeași observație se poate face în cazul anionului sulfat acid HSO_4^- : el poate accepta un proton trecînd în H_2SO_4 , deci se comportă ca bază (reacția (4)), dar poate și să cedeze un proton H^+ , trecînd în SO_4^{2-} deci se comportă ca acid (reacția (5)).

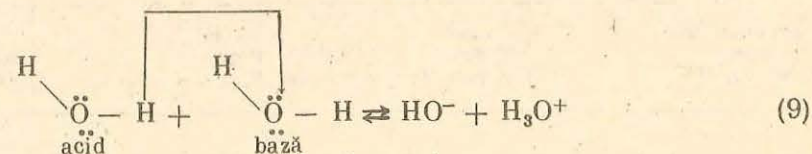
De asemenea, din experiența efectuată la subcapitolul 1.5.3.2 (pag. 19) s-a tras concluzia că $\text{Al}(\text{OH})_3$ poate reacționa atît cu acizi (are caracter bazic), cit și cu baze (are caracter acid).

Există deci substanțe care, în funcție de mediul în care se află, se pot comporta fie ca acizi, fie ca baze.

Substanțele care, în funcție de mediu, pot atît să cedeze, cit și să accepte protoni, au caracter amfoter și se numesc amfoliți acido-bazici.

Apă este deci un amfolit acido-bazic: ea cedează protoni în mediu bazic și acceptă protoni în mediu acid.

Schimbul de ioni H^+ poate avea loc și între moleculele de apă, dar în proporție foarte mică, în cadrul procesului de ionizare a apei:



Se observă că în reacția de ionizare a apei (9) unui ion H_3O^+ îi corespunde un ion HO^- ; în apa pură concentrația celor doi ioni este egală.

Pentru simplificare, în locul ionilor H_3O^+ se pot scrie ionii H^+ , deși aceștia nu pot exista liberi în soluție; reacția de ionizare a apei poate fi scrisă simplificat astfel:



Concentrația molară a ionilor de hidrogen și hidroxil la echilibru se notează: $[\text{H}^+]$ și $[\text{HO}^-]$.

În cazul apei pure la echilibru:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-],$$

relație care indică un mediu neutru din punct de vedere acido-bazic.

Produsul concentrațiilor ionilor apei, numit și *produsul ionic al apei*, este constant la o temperatură dată. Astfel, la temperatura de 25°C acest produs are valoarea:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

și deci:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right).$$

Orice soluție în care: $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$ este o *soluție neutră* din punct de vedere acido-bazic.

În *soluțiile acide* concentrația ionilor de H^+ este mai mare decât concentrația ionilor de HO^- :

$$[H^+] > [HO^-], \text{ deci } [H^+] > 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right).$$

În *soluțiile bazice* concentrația protonilor este mai mică decât concentrația ionilor hidroxil:

$$[H^+] < [HO^-], \text{ deci } [H^+] < 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right).$$

Caracterul acid, bazic sau neutru al unei soluții se poate pune în evidență prin colorarea caracteristică a unui indicator acido-bazic introdus în soluție.

Un *indicator acido-bazic* este o substanță care își schimbă structura și culoarea în funcție de concentrația ionilor H_3O^+ sau HO^- din soluția în care este introdus. În tabelul 5.1. sînt date cîteva exemple de indicatori acido-bazici.

Tabelul 5.1

Cîteva indicatori acido-bazici și culorile lor caracteristice în medii neutru, acid și bazic

Indicator	Culoarea în mediu		
	neutru	acid	bazic
Fenolftaleină	Încolor	Încolor	Roșu carmin
Turnesol	Violet	Roșu	Albastru
Metiloranj	Portocaliu	Roșu	Galben

5.2.3. REACȚIA DE NEUTRALIZARE

Din compararea ecuațiilor reacțiilor chimice (2), (3), (6) și (7) scrise la subcapitolul 5.2.1. (pag. 65, 66) se observă că în urma reacțiilor dintre un acid și o bază se formează totdeauna o sare și apă.

Reacția dintre un acid și o bază în urma căreia se formează o sare și apă se numește reacție de neutralizare.

Valoarea coeficienților care precedă formulele acizilor și bazelor în ecuațiile reacțiilor de neutralizare indică numărul de moli de acid necesari pentru a neutraliza o anumită bază și invers. De exemplu:

— din reacția (2) se vede că pentru a neutraliza un mol de HCl este nevoie de 1 mol de KOH . Dar, după cum s-a arătat la subcapitolul 3.3.3, $1M_{HCl} = 1E_{HCl}$ și $1M_{KOH} = 1E_{KOH}$;

— din reacția (7) se observă că pentru a neutraliza un mol de $Ca(OH)_2$ sînt necesari 2 moli de HCl ; dar $1M_{Ca(OH)_2} = 2E_{Ca(OH)_2}$ și $2M_{HCl} = 2E_{HCl}$, deci și în acest caz $1E_{Ca(OH)_2}$ a reacționat cu $1E_{HCl}$.

În reacțiile de neutralizare, totdeauna un echivalent gram de acid reacționează cu un echivalent gram de bază.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre H_2SO_4 și $NaOH$ și dintre $Al(OH)_3$ și H_2SO_4 și demonstrați valabilitatea regulii enunțate anterior.

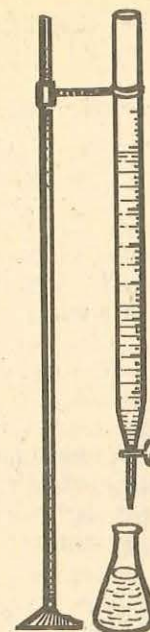
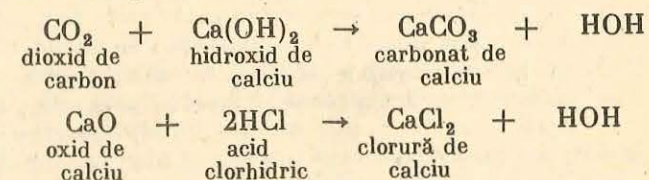


Fig. 5.1. Biureta.

Reacția de neutralizare are numeroase aplicații practice, atât în industrie, pentru prepararea de săruri, cât și în laborator, pentru determinarea cantității de acid sau de bază dintr-o soluție. În ultimul caz se utilizează o instalație de tipul celei din figura 5.1.

La reacția de neutralizare pot participa și substanțe care nu sînt acizi, sau baze, în conformitate cu definiția protolitică; astfel de substanțe, cum sînt oxizii, prezintă caracter acid sau bazic, de exemplu:



Oxizii nemetaliici au caracter acid, deoarece ei pot reacționa cu bazele formînd săruri și apă. Oxizii nemetaliici, care în reacție cu apa formează acizi, poartă numele de *anhidride acide* (de exemplu CO_2 , SO_2 , SO_3).

Oxizii metaliici au caracter bazic, dacă ei pot reacționa cu acizii formînd săruri și apă. Unii oxizi metaliici reacționează cu apa formînd hidroxizii corespunzători (de exemplu CaO , MgO).

Se cunosc și oxizi care pot reacționa atât cu acizi, cât și cu baze: ei au caracter amfoter.

5.2.4. ACIZI TARI, ACIZI SLABI. BAZE TARI, BAZE SLABE

Demonstrație experimentală. În fiecare din baloanele care intră în alcătuirea instalației din figura 5.2. se introduce cîte 1 g de zinc. Se toarnă în primul balon 50 cm³ soluție de HCl 1M, iar în al 2-lea 50 cm³ soluție de acid acetic 1M. După cîteva minute se observă că nivelul apei în biureta aflată în legătură cu balonul în care se află HCl și Zn a coborît mai mult decât în biureta legată de balonul cu CH_3COOH și Zn . Fenomenul s-a datorat dezlocuirii apei din biurete de către H_2 degajat din reacțiile ce au avut loc între Zn și protonii apăruiți în fiecare soluție în urma ionizării acizilor):

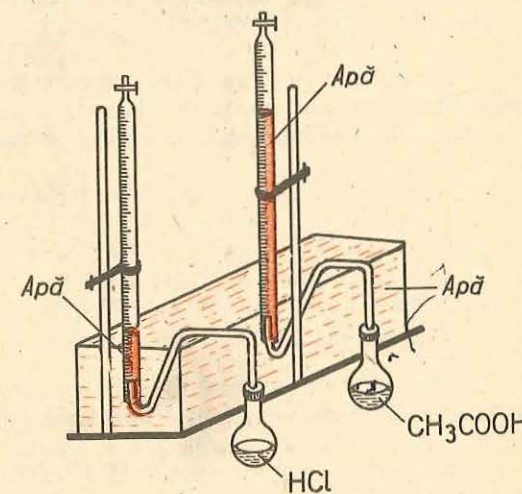
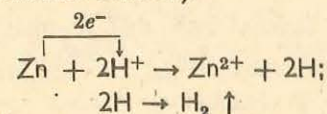
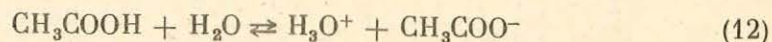


Fig. 5.2. Instalație pentru compararea tăriei acizilor pe baza cantității de H_2 degajate în reacția dintre acid și zinc.

Volumul mai mare de hidrogen degajat din reacția acidului clorhidric cu zinc dovedește că în soluția de HCl sînt mai mulți protoni decît în soluția de CH₃COOH de aceeași concentrație și volum.

Reacțiile care au loc la dizolvarea în apă a acizilor clorhidric și acetic sînt:

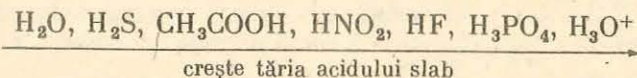


S-a determinat experimental că în soluții 0,001M, procentul de molecule ionizate este de 99% în cazul HCl și de 12% pentru CH₃COOH. Echilibrul (11) poate fi considerat total deplasat spre dreapta și se va nota numai săgeata care indică acest sens (→), ca în reacția (1) de la pag. 65.

Acizii care în soluție apoasă pot fi considerați practic total ionizați în ioni H₃O⁺ și în baza conjugată, se numesc *acizi tari*.

Exemple de acizi tari: HCl, HNO₃, H₂SO₄, HBr, HClO₄.

Acizii care în soluție apoasă nu sînt ionizați complet se numesc *acizi slabi*. Cantitățile de protoni puși în libertate în volume egale de soluții echinormale ale diferiților acizi slabi, variază în funcție de natura acidului. Deci în cadrul categoriei de acizi slabi, unii acizi sînt mai tari decît alții. De exemplu, în funcție de tăria lor, următorii acizi slabi, se aranjează în ordinea:

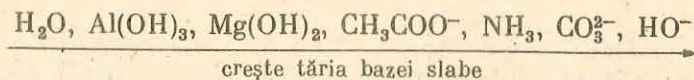


Analog acizilor, există *baze tari* și *baze slabe*.

Bazele care ionizează total în soluție apoasă se numesc *baze tari*. De exemplu: KOH, NaOH, Ba(OH)₂.

Bazele care nu ionizează total în soluție apoasă se numesc *baze slabe*. De exemplu: NH₃, Zn(OH)₂.

Bazele slabe se pot ordona în funcție de tăria lor, unele fiind mai slabe decît altele. De exemplu:



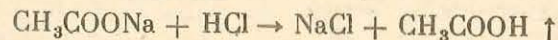
În soluțiile de acizi slabi, precum și în cele de baze slabe, se găsesc totdeauna împreună ionii proveniți din ionizarea acidului cu molecule de acid neionizate și respectiv, ionii proveniți din ionizarea bazei și molecule de bază neionizate.

Activitate independentă. Introduceți într-o eprubetă un vîrf de spatulă de acetat de sodiu solid, peste care turnați 2—3 cm³ soluție de acid clorhidric 1M.

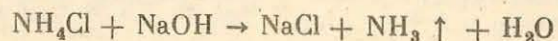
Într-o altă eprubetă introduceți un vîrf de spatulă de clorură de amoniu și picurați soluție de hidroxid de sodiu 4M.

Deasupra gurii fiecărei eprubete țineți cîte o hîrtie de filtru pe care ați picurat soluție de turnesol. Explicați culoarea.

Colorarea turnesolului în roșu și mirosul caracteristic de oțet, pun în evidență degajarea din prima eprubetă a acidului acetic, rezultat din reacția:



Colorarea turnesolului în albastru și mirosul caracteristic de amoniac, pun în evidență degajarea din a 2-a eprubetă a amoniacului, rezultat din reacția:



Rezultatele celor două experiențe ne conduc la concluzia că:

Acizii tari deplasează (pun în libertate) acizii slabi din sărurile lor; bazele tari scot bazele slabe din sărurile lor.

Același fenomen se întîmplă și atunci cînd un acid slab acționează asupra sării provenite de la un acid și mai slab decît el, precum și atunci cînd o bază slabă se pune în contact cu o sare provenită de la o bază mai slabă decît ea.

Deci, regula de mai sus se poate formula într-un mod mai general:

Orice acid poate deplasa (pune în libertate) acizii mai slabi decît el din sărurile lor și orice bază poate scoate bazele mai slabe decît ea din sărurile lor.

O aplicație a acestei proprietăți este obținerea unor acizi și a unor baze din sărurile lor, prin metoda dezlocuirii.

Între tăria unui acid și tăria bazei sale conjugate, precum și între tăria unei baze și tăria acidului ei conjugat, există o strînsă interdependență: cu cît un acid este mai tare, cu atît baza conjugată care îi corespunde este mai slabă și invers. Această regulă are următoarele consecințe:

— bazele conjugate ale acizilor tari (de exemplu: Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻) sînt atît de slabe încît sînt inactive din punct de vedere acido-bazic;

— acizii conjugați ai bazelor tari (de exemplu: K⁺, Na⁺) sînt atît de slabi, încît sînt inactivi din punct de vedere acido-bazic;

— acizii conjugați ai bazelor slabe (de exemplu: NH₄⁺, CH₃COOH) sînt mai tari decît este apa ca bază și pot reacționa cu ea cedîndu-i protoni (vezi reacția (12));

— bazele conjugate ale acizilor slabi (de exemplu: NH₃, CH₃COO⁻, HCO₃⁻) sînt mai tari decît este apa ca acid și pot reacționa cu ea acceptînd protoni (vezi reacția (8)).

O consecință a acestor proprietăți o constituie *hidroliza sărurilor*.

5.2.5. HIDROLIZA SĂRURILOR

Activitate independentă. În 4 eprubete introduceți cîte 2—3 cm³ din una din soluțiile apoase 1M ale următoarelor săruri, conform tabelului 5.2, iar în a 5-a eprubetă turnați apă distilată. În fiecare eprubetă se adaugă 2—3 picături de soluție de turnesol. Observați schimbarea culorii din fiecare eprubetă și notați-o în tabel. Ce concluzii trageți privind caracterul acido-bazic al soluțiilor de săruri?

Tabelul 5.2

Rezultatele experiențelor efectuate la activitatea independentă

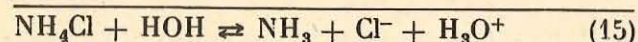
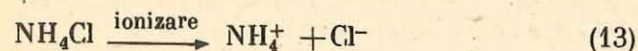
Nr. eprubetă	1	2	3	4	5
Sare dizolvată	NaCl	NH ₄ Cl	Na ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	—
— Culoarea turnesolului în soluție					

Din experiențele efectuate se pot trage următoarele concluzii:

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la acizi tari și baze tari (de exemplu NaCl) există în soluție apoasă, datorită ionizării sării, numai specii chimice inactive din punct de vedere acido-bazic, care nu pot reacționa cu apa. În astfel de soluții [H₃O⁺] = [HO⁻], deoarece acești ioni provin numai din ionizarea apei.

Soluțiile apoase de săruri provenite de la acizi tari și baze tari sînt neutre din punct de vedere acido-bazic.

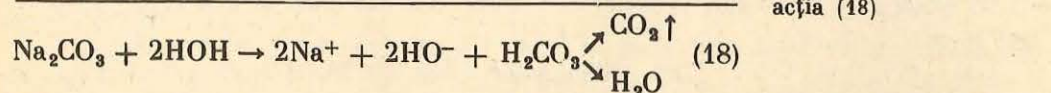
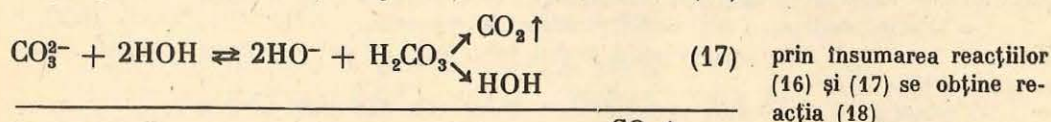
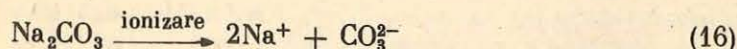
— În urma dizolvării sărurilor provenite de la un acid tare și o bază slabă (de exemplu NH_4Cl) există, în soluție apoasă, datorită ionizării sării, baze inactive din punct de vedere acido-bazic (de exemplu Cl^-) și acizi slabi mai tari decât apa (de exemplu NH_4^+) care vor reacționa imediat cu apa. În cazul exemplului dat au loc reacțiile:



deci $[\text{H}_3\text{O}^+]$ va fi mai mare decât $[\text{HO}^-]$ proveniți numai din ionizarea apei și soluția de sare va avea caracter acid.

Soluțiile de săruri provenite de la acizi tari și baze slabe au caracter acid.

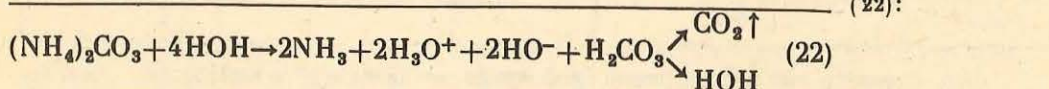
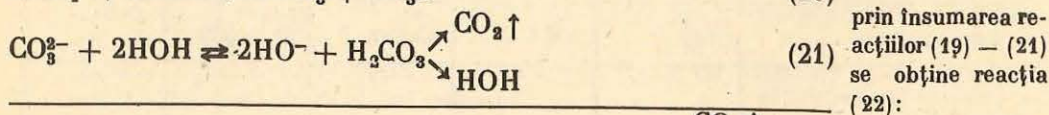
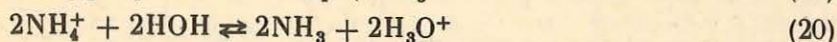
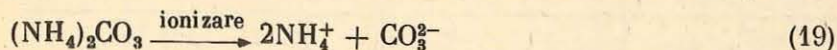
— În urma dizolvării sărurilor provenite de la o bază tare și un acid slab (de exemplu Na_2CO_3) există în soluție apoasă, datorită ionizării sării, acizi inactivi din punct de vedere acido-bazic (de exemplu Na^+) și baze slabe mai tari decât apa (de exemplu CO_3^{2-}) care vor reacționa imediat cu apa. În cazul exemplului dat au loc reacțiile:



deci $[\text{HO}^-]$ va fi mai mare decât $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proveniți numai din ionizarea apei și soluția va avea caracter bazic.

Soluțiile de săruri provenite de la baze tari și acizi slabi au caracter bazic.

— În urma dizolvării sărurilor provenite de la acizi slabi și baze slabe (de exemplu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) există în soluție apoasă, datorită ionizării sării, acizi slabi (de exemplu NH_4^+) și baze slabe (de exemplu CO_3^{2-}) mai tari decât apa, care vor reacționa imediat cu aceasta. În cazul exemplului dat au loc reacțiile:



deci în soluție apar concentrații suplimentare de ioni H_3O^+ și HO^- față de cei proveniți din ionizarea apei. Deoarece, tăria acidului H_2CO_3 este mai mică decât tăria bazei NH_3 , $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$ și deci soluția de carbonat de amoniu are caracter bazic.

Soluțiile sărurilor care provin de la acizi slabi și baze slabe au, fie caracter acid, fie caracter bazic, în funcție de tăria mai mare a acidului sau a bazei. Dacă tăria acidu-

lui este egală cu tăria bazei, soluția are caracter neutru (de exemplu soluția de acetat de amoniu).

Sărurile provenite: de la acizi tari și baze slabe, de la baze tari și acizi slabi, precum și de la acizi slabi și baze slabe, pun în libertate în soluție, prin ionizare, ioni care sînt acizi sau baze mai tari ca apa și reacționează imediat cu ea. În urma acestor reacții apar în soluție cantități suplimentare de ioni H_3O^+ sau (și) HO^- față de cei formați numai prin ionizarea apei: se imprimă astfel soluției un caracter acid sau bazic.

Procesul care are loc la dizolvarea unor săruri în apă, prin care ioni proveniți prin ionizarea sării reacționează cu molecule de apă, poartă numele de hidroliza sărurilor.

5.3. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE (REACȚII REDOX)

5.3.1. DEFINIREA REACȚIILOR DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

În studiul chimiei din clasele a VII-a și a VIII-a s-au întâlnit o serie de reacții chimice de oxidare (arderii în oxigen, reacția acidului sulfuric concentrat și acidului azotic concentrat cu carbonul etc.), precum și de reducere (reacția oxidului de fier cu hidrogenul, a oxidului de cupru cu carbonul etc.).

În toate aceste cazuri prin *oxidare* s-a înțeles procesul chimic în urma căruia se fixează oxigenul la o substanță simplă sau compusă, iar prin *reducere* procesul chimic în urma căruia se îndepărtează oxigenul dintr-un compus oxigenat.

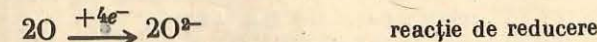
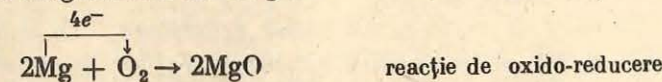
Pe baza cunoașterii structurii electronice a elementelor se poate da acestor fenomene o interpretare electronică.

Procesul în care se cedează electroni poartă numele de oxidare, iar cel în care se acceptă electroni se numește reducere.

Deoarece *electronii nu pot exista liberi*, pentru ca o specie chimică să cedeze electroni (oxidându-se) trebuie ca ea să se găsească în prezența altei specii chimice capabile să accepte acești electroni (să se reducă). Din acest motiv nu pot exista independent numai reacții de oxidare și nici numai reacții de reducere, ci au loc totdeauna reacții care cuprind ambele procese, adică *reacții de oxido-reducere*, sau *reacții redox*.

De exemplu:

— arderea magneziului în oxigen



— formarea sulfurii de calciu



Deci reacțiile de oxido-reducere sînt reacții cu transfer de electroni.

Reacția chimică în care are loc un transfer de electroni de la o specie chimică (donor), care poate ceda electroni, la o alta (acceptor), care poate primi electroni, se numește reacție de oxido-reducere sau reacție redox.

Donorul de electroni se oxidează; el este un *agent reducător*. Acceptorul de electroni se reduce; el este un *agent oxidant*.

Agentele oxidante pot să aparțină unor clase diferite de substanțe: simple, cum sînt nemetalele (F_2 , O_2 , Cl_2 , S), sau compuse: apa oxigenată, unii oxiacizi (H_2SO_4 concentrat, HNO_3), unele săruri ($KClO_3$, $KMnO_4$ etc.).

Agentele reductoare pot fi: metale (K , Na , Al etc.), H_2 , C , CO etc.

5.3.2. STABILIREA COEFICIENȚILOR STOECHIOMETRICI ÎN ECUAȚIILE REACȚIILOR CU TRANSFER DE ELECTRONI

Pentru a putea determina elementul care se oxidează și cel care se reduce, s-a convenit să se atribuie tuturor elementelor (libere sau din combinații) o anumită stare de oxidare, număr de oxidare, notat N.O.

În compușii ionici numerele de oxidare ale ionilor corespund sarcinilor lor reale; în majoritatea cazurilor însă numărul de oxidare corespunde unei sarcini convenționale.

Numerele de oxidare se stabilesc după următoarele reguli.

1. Elementele în stare liberă (atomică sau moleculară) au numărul de oxidare

zero. Exemple: Cu , H_2 , O_2 .

2. În compușii ionici elementele au numărul de oxidare egal cu numărul de electroni cedați sau primiți în procesul de formare a ionilor. Exemple: MgO , CaS .

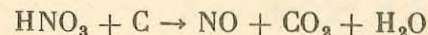
3. În compușii covalenți atomului de hidrogen i se atribuie N.O. = +1, și atomului de oxigen N.O. = -2; numărul de oxidare al celorlalte elemente se stabilește ținînd seama de regula următoare: suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor componente este egală cu zero. Exemple: NH_3 , SO_2 , H_2SO_4 , Na_3PO_4 .

4. Într-un ion poliatomic atomului de hidrogen și celui de oxigen li se atribuie totdeauna aceleași valori (+1, respectiv -2), dar în acest caz suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor componente este egală cu sarcina electrică a ionului poliatomic. Exemple: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

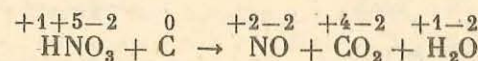
Noțiunea de *stare de oxidare*, sau *număr de oxidare* N.O., a fost introdusă în mod convențional și este folosită pentru a stabili dacă o reacție este, sau nu, de tip redox și în caz afirmativ pentru a se calcula coeficienții stoechiometrici.

Pentru aflarea coeficienților reactanților și produșilor de reacție în ecuația unei reacții redox, se parcurg cîteva etape. De exemplu, în cazul reacției dintre acidul azotic concentrat și carbon, aceste etape sînt:

— se scriu formulele chimice ale reactanților și ale produșilor de reacție:

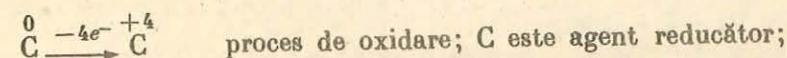
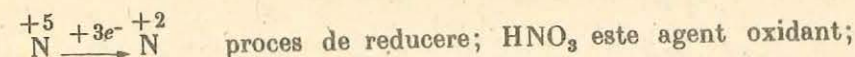


— se stabilește numărul de oxidare al fiecărui element înainte și după reacție:

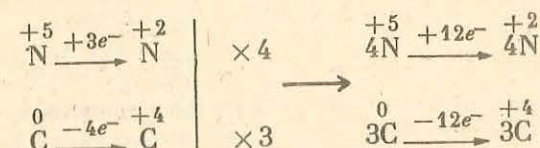


și se constată care dintre elemente și-au modificat N.O.; în exemplul dat: azotul s-a redus și carbonul s-a oxidat;

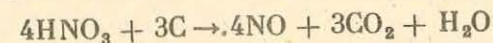
— se scriu procesele parțiale de oxidare și de reducere care au loc:



— se egalează numărul de electroni cedați cu numărul de electroni acceptați în cele două reacții, înmulțind termenii din fiecare reacție cu cifra obținută prin împărțirea celui mai mic multiplu comun (în exemplu: 12) al numerelor de electroni transferați (în exemplu: +3 și -4), la numărul de electroni care intervine în fiecare reacție parțială:



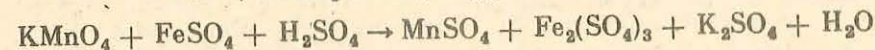
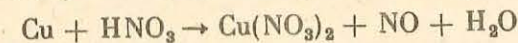
— se scriu coeficienții astfel determinați pentru elementele care se oxidează și care se reduc, drept coeficienți ai substanțelor participante la reacția redox, care conțin aceste elemente:



— se calculează coeficienții celorlalte substanțe care intervin în reacție, fără să participe la transferul de electroni (în exemplu: H_2O), în modul cunoscut, pe baza legii conservării masei:



● Aplicați această metodă la stabilirea coeficienților în cazul reacțiilor:



Echivalentul gram al unei substanțe care participă la o reacție redox, se calculează împărțind masa ei molară la numărul de electroni pe care îi primește, sau îi cedează în reacția respectivă:

$$E_g = \frac{\text{Masa molară a substanței}}{\text{Numărul de electroni cedați, sau acceptați de o moleculă}}$$

De exemplu, echivalentul gram al acidului azotic în reacția cu carbonul este:

$$E_{gHNO_3} = \frac{M_{HNO_3}}{3} = \frac{63}{3} = 21 \text{ g}$$

O soluție de HNO_3 10 N preparată pentru a fi folosită în reacția cu carbonul, conține zece echivalenți gram de HNO_3 , adică 210 g de HNO_3 , într-un dm^3 (litru) de soluție.

● Calculați echivalentul gram al permanganatului de potasiu $KMnO_4$ în reacția cu $FeSO_4$ în mediu de acid sulfuric.

În orice reacție redox, un echivalent gram de oxidant reacționează cu un echivalent gram de reducător.

O constatare analoagă s-a făcut și în cazul reacțiilor dintre acizi și baze (pag. 68). Se trage concluzia că **toate reacțiile chimice se produc echivalent la echivalent**.

5.3.3. APLICAȚII ALE REACȚIILOR CU TRANSFER DE ELECTRONI. ELECTROLIZA

Transferul de electroni de la donor la acceptor poate fi pus practic în evidență în procesul de *electroliză*. Pentru înțelegerea acestui proces electrochimic este necesară precizarea câtorva noțiuni.

Substanțele care permit trecerea curentului electric se numesc substanțe *conductoare*, sau *conductori*.

Cei mai buni conductori sînt *metalele*, care din acest motiv sînt folosite la confecționarea firelor electrice. Conductibilitatea lor electrică, precum și a grafitului, se datorește structurii cristaline particulare (vezi 2.5 și 2.4).

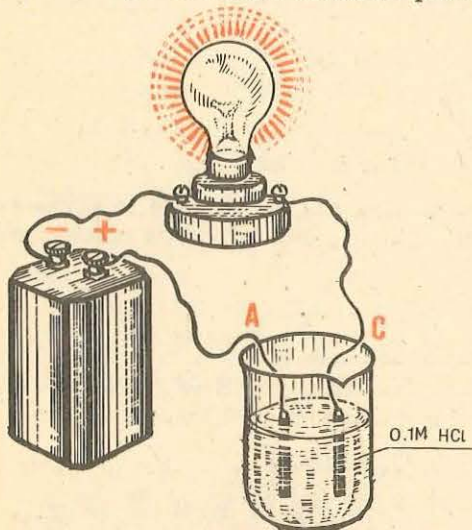


Fig. 5.3. Curentul electric trece prin soluțiile de electroliți.

Astfel de substanțe poartă numele de *electroliți* (de exemplu: acizii, bazele, sărurile).

Conductibilitatea lor electrică se datorește prezenței ionilor apăruiți în urma ionizării electroliților.

Substanțele care nu pot conduce curentul electric în nici o stare, sînt *neelectroliți*. De exemplu: sulful, ebonita, masele plastice, care se folosesc ca *izolatori*.

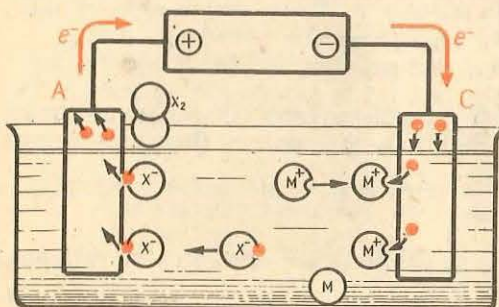


Fig. 5.4. Dirijarea ionilor de către câmpul electric.

Demonstrație experimentală. Într-un vas cu apă distilată se introduc două bastonașe de cărbune care constituie electrozii. Electrozii se leagă la poli unei surse de curent electric (de ex. un acumulator). Electrocul legat la polul pozitiv (+) al sursei se numește *anod* (A), iar cel legat la polul negativ (-), poartă numele de *catod* (C) (vezi fig. 5.3).

În circuit se intercalează un bec. Cînd se închide circuitul, se constată că becul nu se aprinde. Înseamnă că prin apa pură nu trece curentul electric. Se înlocuiește apa cu o soluție diluată de acid clorhidric (de ex. 0,1 M); se observă că becul se aprinde. Ce concluzie trageți?

Există și substanțe care permit trecerea curentului electric, numai dacă se găsesc în stare topită, sau în soluție.

de *electroliți* (de exemplu: acizii, bazele, sărurile).

Electroliza este procesul care se produce la trecerea curentului electric prin soluția unui electrolit, sau printr-un electrolit topit.

În general, în orice proces de electroliză se disting următoarele etape (care pot fi urmărite schematic în figura 5.4):

— în soluția de electrolit (de exemplu MX), sau în topitură, se găsesc ioni pozitivi (în exemplu M^+) și ioni negativi (în exemplu X^-) care se mișcă dezordonat;

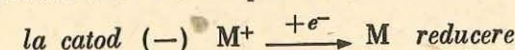
— la trecerea curentului electric prin soluție, sau topitură, ionii capătă o mișcare ordonată, fiind atrași de electrozii de semn opus sarcinii purtate de ei;

— ionii pozitivi se îndreaptă spre catod (de unde denumirea acestora de *cationi*);

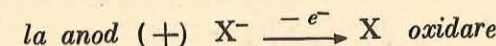
— ionii negativi se deplasează spre anod (și poartă numele de *anioni*);

— la electrozii au loc reacții cu schimb de electroni, numite *reacții primare*:

— la catod, unde se găsește un surplus de electroni, ionii pozitivi primesc electronii necesari pentru a se reduce pînă la atomi:



— la anod, unde este un deficit de electroni, ionii negativi cedează surplusul lor de electroni oxidîndu-se pînă la atomi:



— atomii, sau grupurile de atomi formați la electrozii, în funcție de stabilitatea lor, pot, sau nu, să reacționeze între ei, cu molecule de solvent, sau chiar cu materialul electrodului, dînd naștere unor *reacții secundare*.

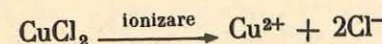
Deoarece în urma reacțiilor cu schimb de electroni de la electrozii, ionii care poartă sarcini (+) sau (-) se transformă în atomi, neutri din punct de vedere electric, se spune că ionii *se descarcă* la electrozii.

5.3.3.1. ELECTROLIZA UNEI SOLUȚII DE CLORURĂ DE CUPRU

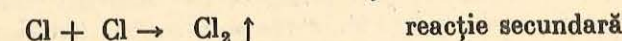
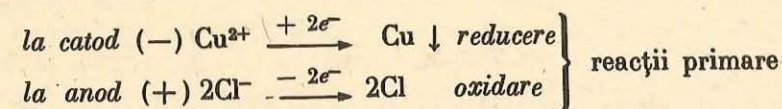
Demonstrație experimentală. În vasul cu electrozii al unei instalații de tipul celei prezentate în figura 5.3 se introduce soluție de clorură de cupru, $CuCl_2$. Se leagă electrozii la poli sursei de curent electric: după un timp se observă depunerea unui strat de cupru (de culoare roșcată) la catod și degajarea unui gaz galben-verzui, care este clorul, la anod. Deoarece clorul este un gaz toxic, experiența se execută sub nișă.

Migrarea ionilor și descărcarea lor la electrozii este redată în figura 5.5.

La dizolvarea clorurii de cupru în apă, ea ionizează total în ioni Cu^{2+} și Cl^- :



La trecerea curentului electric prin această soluție, ionii sînt orientați spre electrozii de semn opus, unde au loc următoarele reacții:



Prin însumarea tuturor reacțiilor care se produc în vasul de electroliză se obține reacția totală:

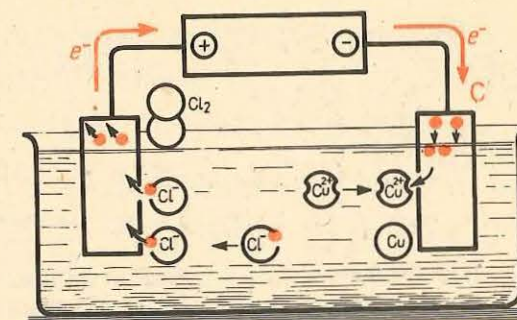
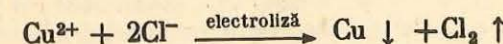
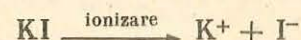


Fig. 5.5. Electroliza soluției de clorură de cupru.

5.3.3.2. ELECTROLIZA UNEI SOLUȚII DE IODURĂ DE POTASIU

Demonstrație experimentală. În vasul cu electrozi al unei instalații de tipul celei prezentate în figura 5.3 se introduce soluție de iodură de potasiu. Se leagă electrozii la poli sursei de curent electric. După un timp se observă degajarea unui gaz, care este H_2 , la catod, și depunerea unor cristale de iod, de culoare violet, la anod.

În soluția apoasă de iodură de potasiu KI se găsesc ionii K^+ și I^- formați prin ionizarea sării dizolvate:



precum și ionii H^+ și HO^- proveniți din ionizarea apei



(În realitate în soluție se găsesc ioni H_3O^+ și nu H^+ , după cum s-a arătat la subcapitolul 5.2.2.).

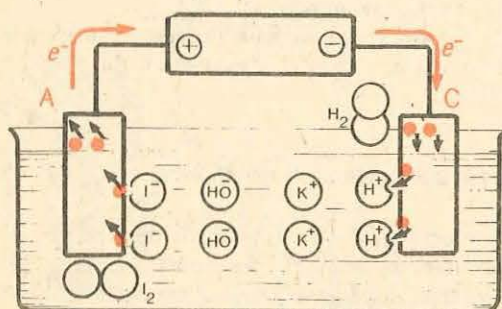
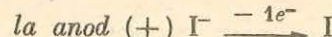
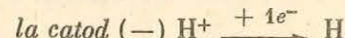


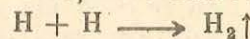
Fig. 5.6. Electroliza soluției de iodură de potasiu.

La trecerea curentului electric prin această soluție, ionii se deplasează spre electrozii de semn opus (vezi fig. 5.6) unde au loc următoarele reacții:

reacții primare:



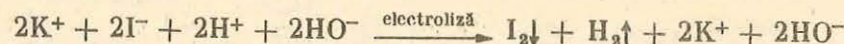
reacții secundare:



Deoarece, după cum se constată, în cursul procesului de reducere catodică se consumă ioni H^+ , în urma electrolizei $[HO^-]$ devine mai mare decât $[H^+]$ și soluția capătă un caracter bazic.

● Puneți în evidență modificarea caracterul acido-bazic al soluției din vasul de electroliză.

Reacția totală care are loc la electroliza soluției de KI se scrie:



Din procesul de electroliză a soluției de KI se observă că:

— deși în soluție sînt prezenți cationi de două tipuri: H^+ și K^+ , se reduc la catod numai ionii H^+ ;

— dintre cei doi anioni HO^- și I^- existenți în soluție, se oxidează la anod numai I^- .

ORDINEA DE DESCĂRCARE A IONILOR LA ELECTROZI

La efectuarea electrolizei soluțiilor de electroliți trebuie să se țină totdeauna seama de ionii proveniți din ionizarea solventului. Astfel, în soluțiile apoase există în afară de ionii electrolitului și ioni de hidroniu și ioni hidroxil. Acești ioni se deplasează în câmpul electric o dată cu ionii electrolitului și pot participa, sau nu, la reacții cu schimb de electroni cu electrozii; care dintre ioni vor reacționa la electrozi, depinde de reactivitatea lor și de tensiunea curentului electric.

În general, cu cît un metal cedează mai ușor electronii lui de valență, deci cu cît este mai electropozitiv, cu atît formează ioni care se vor reduce mai greu la catod.

Deci, în condiții identice de lucru se vor reduce mai ușor ionii metalelor mai puțin active (de exemplu: Cu, Ag, Au), în timp ce ionii metalelor active (din grupele I A și a II-a A) se vor reduce mai greu. Ionii de hidrogen au o comportare intermediară.

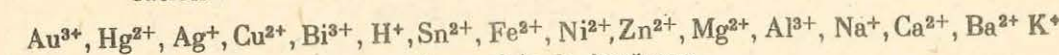
Într-adevăr, la electroliza soluției de $CuCl_2$, la catod se depune cupru metalic deoarece ionii Cu^{2+} se reduc mai ușor decît ionii de hidrogen. În schimb, la electroliza soluției de KI, la catod se degajă H_2 deoarece ionii K^+ sînt mult mai stabili decît ionii de hidrogen.

Prin aranjarea metalelor în ordinea în care are loc reducerea ionilor lor la catod, s-a obținut *seria activității electrochimice*, despre care se va discuta în capitolul 7.5.

Procese analoge se pot observa și la anod. De exemplu, în unele cazuri ionii HO^- , existenți în soluțiile apoase de electroliți, se oxidează mai ușor decît unii ioni negativi ca: SO_4^{2-} , NO_3^- etc.

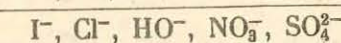
Ordinea de descărcare la electrozi a cîtorva ioni este următoarea:

cationi:



crește ușurința de descărcare

anioni:



Pentru transformarea diferiților ioni în atomi, prin electroliză, sînt necesare tensiuni de curent diferite, ale căror valori depind de activitatea chimică a elementului respectiv.

5.4. PROBLEME DE CALCUL STOECHIOMETRIC. RANDAMENT

În practica de laborator și industrială este necesar să se cunoască raporturile cantitative dintre substanțele care se consumă în reacții sau care rezultă din acestea.

Pe baza ecuațiilor chimice, a legilor combinațiilor chimice și ale gazelor, pot fi calculate atît masele cît și volumele acestor substanțe, adică se pot efectua așa-numitele *calcule stoechiometrice*. În realitate, în foarte multe cazuri transformările chimice nu sînt cantitative. Întrucît multe reacții sînt de echilibru, pot rămîne reactanți netransformați. În alte cazuri, alături de reacția dorită se pot produce și reacții nedorite (reacții secundare.) Pentru a aprecia măsura în care materiile prime se transformă în produșii doriți se folosește noțiunea de *randament* (notat cu η).

Randamentul unui proces chimic este dat de raportul dintre cantitatea de produs obținut practic (C_p) și cantitatea de produs care s-ar putea obține teoretic (C_t) din materiile prime. Cantitățile de substanțe se pot exprima fie în unități de masă, fie în moli.

În mod obișnuit randamentul se exprimă procentual, calculîndu-se după relația:

$$\eta \% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100$$

În cele ce urmează se dau cîteva exemple de calcule stoechiometrice.

Exemplul 1

În sinteza acidului clorhidric din elemente, din 142 kg clor introdus în fabricație se obțin 116,8 kg acid clorhidric. Cu ce randament s-a lucrat?

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
142 kg Cl ₂ 116,8 kg HCl η = ?	1. Se scrie ecuația reacției și se calculează masele moleculare ale reactanților și produsilor de reacție $\begin{array}{rcl} \text{H}_2 + \text{Cl}_2 & \rightarrow & 2 \text{HCl} \\ 2 & 71 & 2 \cdot 36,5 \end{array}$ 2. Sub formule se notează cantitatea de substanță dată în problemă, iar cu x necunoscuta $\begin{array}{rcl} \text{H}_2 + \text{Cl}_2 & \rightarrow & 2 \text{HCl} \\ 2 & 71 \text{ kg} & 2 \cdot 36,5 \text{ kg} \\ & 142 \text{ kg} & x \end{array}$ 3. Se calculează necunoscuta, adică cantitatea de HCl ce ar trebui să se obțină teoretic, din proporția: $\frac{71}{142} = \frac{2 \cdot 36,5}{x}; x = 146 \text{ kg}$ 4. Se calculează randamentul, după relația: $\eta\% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 = \frac{116,8}{146} \cdot 100 = 80\%$	η = 80%

Exemplul 2

Ce cantitate de acid sulfuric se obține din o tonă pirită de puritate 80%, dacă randamentul reacției este de 90%?

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
1	2	3
1 t FeS ₂ de 80% η = 90% H ₂ SO ₄ = ?	1. Se scriu ecuațiile reacțiilor chimice: $\begin{array}{l} (1) 4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \\ (2) 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 \\ (3) \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$ 2. Pentru a nu fi nevoie să se calculeze cantitățile de intermediari, se amplifică coeficienții ecuației (2) cu 4 și ai ecuației (3) cu 8, folosindu-se pentru calcul o ecuație globală, apoi se calculează masele moleculare ale pirităi și acidului sulfuric. $\begin{array}{l} (1) 4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \\ 120 \\ (2) 8\text{SO}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow 8\text{SO}_3 \\ (3) 8\text{SO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}_2\text{SO}_4 \\ 98 \end{array}$ 3. Se calculează cantitatea de pirită pură: $\begin{array}{l} 100 \text{ t pirită} \dots\dots\dots 80 \text{ t pirită pură} \\ 1 \text{ t} \dots\dots\dots x \\ x = \frac{1 \cdot 80}{100} = 0,8 \text{ t} \end{array}$	

1	2	3
	4. Se calculează cantitatea de H₂SO₄ rezultat, după proporția: $\frac{4 \cdot 120}{0,8} = \frac{8 \cdot 98}{x}; x = 1,3 \text{ t H}_2\text{SO}_4$ 5. Se calculează cantitatea de acid sulfuric obținută practic pentru randamentul de 90% $\eta\% = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100; C_p = \frac{90 \cdot 1,3}{100} = 1,17 \text{ t H}_2\text{SO}_4$	R = 1,17 t H ₂ SO ₄

Exemplul 3

La sinteza amoniacului din elemente s-au introdus în reactor 1000 kg gaze de reacție (N₂ + 3H₂).
Ce cantitate de amoniac se obține, știind că gazele ieșite din reactor au următoarea compoziție în % de masă: 42% NH₃ și 58% gaze nereacționate și că la separare se pierde 5% din amoniac.

Datele problemei	Etapile rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
1 000 kg (N ₂ + 3H ₂), kg NH ₃	1. Se scrie ecuația reacției. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 2. Sub formule se notează masele moleculare ale reactanților și produsului de reacție. $\begin{array}{rcl} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 & \rightarrow & 2\text{NH}_3 \\ 28 & 6 & 2 \cdot 17 \end{array}$ 3. Se calculează cantitățile de azot și hidrogen necesare pentru obținerea celor 42 kg NH₃. $\begin{array}{l} 2 \cdot 17 \text{ kg NH}_3 \dots\dots\dots 34 \text{ kg (N}_2 + 3\text{H}_2) \\ 42 \text{ kg NH}_3 \dots\dots\dots x \\ x = 42 \text{ kg (N}_2 + 3\text{H}_2) \end{array}$ 4. Se calculează cantitatea de amoniac în 1 000 kg gaze de reacție. $\begin{array}{l} 100 \text{ kg gaze} \dots\dots\dots 42 \text{ kg NH}_3 \\ 1 000 \text{ kg} \dots\dots\dots y \\ y = 420 \text{ kg NH}_3 \end{array}$ 5. Se află cantitatea de NH₃ ce se pierde. $\begin{array}{l} 100 \text{ kg NH}_3 \dots\dots\dots \text{se pierde } 5 \text{ kg} \\ 420 \text{ kg} \dots\dots\dots z \\ z = 21 \text{ kg NH}_3 \end{array}$ 6. Se calculează cantitatea de NH₃ rămasă. $420 - 21 = 399 \text{ kg NH}_3$	R = 399 kg NH ₃

SUMAR

Procesele în care substanțele chimice se transformă în alte substanțe se numesc reacții chimice. În cursul acestor procese au loc desfacerea unor legături chimice și rearanjarea atomilor într-un alt mod, formându-se alte specii chimice.

Reacțiile chimice care pot decurge în ambele sensuri se numesc reacții reversibile, iar cele ce decurg într-un singur sens se numesc ireversibile.

Factorii care influențează echilibrul chimic sînt: concentrația, temperatura și presiunea.

În funcție de viteză, reacțiile chimice pot fi lente și rapide. Factorii care influențează viteza reacțiilor chimice sînt: natura reactanților, concentrația reactanților, temperatura și catalizatorii. Catalizatorii sînt substanțe care măresc viteza de reacție, participînd la reacție, dar regăsindu-se la sfîrșitul ei neschimbată.

Pe baza transferului de protoni, acizii au fost definiți ca substanțe care cedează protoni, iar bazele, substanțe care acceptă protoni.

Acizii se clasifică: după tărie în: acizi tari și acizi slabi, iar după bazicitate în: acizi monobazici și acizi polibazici.

La fel se clasifică și bazele.

În apa pură, concentrația ionilor H_3O^+ este egală cu concentrația ionilor HO^- [mediu neutru].

Prin dizolvarea unor săruri în apă se obțin soluții acide sau bazice. Este o consecință a reacției de hidroliză. Hidroliza este reacția care are loc între ionii sării și apă.

Sărurile provenite de la acizi tari și baze slabe dau prin hidroliză soluții cu caracter acid iar sărurile care provin de la acizi slabi și baze tari prin hidroliză dau soluții cu caracter bazic.

Mediile acid, bazic și neutru pot fi puse în evidență cu indicatorii acido-bazici: turnesol, metil-oranj, fenolftaleină etc.

Reacțiile care au loc cu transfer de electroni se numesc reacții de oxid-reducere; oxidarea este procesul de cedare de electroni, iar reducerea este procesul de acceptare de electroni.

Electrolizii sînt substanțele prin care (în topitură și în soluție) trece curentul electric. Din clasa electrolizilor fac parte: acizii, bazele, sărurile.

Substanțele prin care (în topitură sau soluție) nu trece curentul electric se numesc neelectrolizi, de exemplu, zahărul.

Conductibilitatea electrică a electrolizilor se datorește ionilor mobili; sub influența cîmpului electric ionii se orientează spre electrozi, unde se neutralizează. Reacțiile prin care ionii se neutralizează, prin cedare sau acceptare de electroni la electrozi, se numesc reacții primare.

Electroliza are numeroase aplicații industriale: obținerea și rafinarea metalelor, acoperirea cu straturi protectoare etc.

PROBLEME

1. Scrieți ionizarea în trepte a acizilor: H_2S , H_2SO_3 , H_3PO_3 ; stabiliți formulele și denumirile sărurilor de sodiu pe care le formează.
2. Se dau următoarele concentrații în ioni H^+ și ioni HO^- ; indicați în ce cazuri soluția este acidă și în ce cazuri bazică:

a) $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-9}$ moli/l	c) $[H_3O^+] = 7 \cdot 10^{-4}$ moli/l
b) $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-6}$ moli/l	d) $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-13}$ moli/l
3. Care din următoarele reacții sînt posibile și care nu? Completați pe cele posibile.

$NaBr + H_2CO_3 =$	
$FeS + HCl =$	$ZnCl_2 + KOH =$
$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 =$	$CaCl_2 + NH_3 + H_2O =$

4. Scrieți reacțiile de hidroliză care au loc la dizolvarea următoarelor săruri în apă: K_2S , CH_3COONa , $AlCl_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $NaHSO_3$.
5. Ce volum de acid clorhidric 0,1 N trebuie să se adauge la 40 ml soluție de hidroxid de potasiu 0,5 N pentru ca soluția rezultată să fie neutră?
6. Ce volum de soluție de HCl concentrat (37%, $\rho = 1,18$ g/cm³) este necesar pentru a neutraliza hidroxidul de sodiu din 300 cm³ de soluție 4N?
7. Ce volum de HNO_3 2N este necesar pentru a „dizolva” 6,35 g de cupru?
8. Se supun electrolizei 500 g soluție de sulfat de cupru, de concentrație 20%. Ce cantitate de metal se depune la catod? Ce gaz și ce volum din acest gaz (în condiții normale) se degajă la anod?
9. În două vase se face electroliza soluției de clorură de fier (III). În prima se găsesc 2 litri soluție de concentrație 2 M și în a doua se găsesc 5 l soluție 1 M. În care vas se degajă mai mult gaz și cu cît?
10. La electroliza unei soluții de azotat de argint s-a degajat la anod un volum de 44,82 dm³ gaz (în condiții normale). Ce concentrație molară a avut soluția inițială, dacă s-a folosit un volum de 2 litri și electroliza a fost totală?
11. Ce produse se obțin la electroliza a 4 moli de bromură de cesiu și în ce cantitate?
12. Producția zilnică de hidroxid de sodiu a unei secții de electroliză a clorurii de sodiu este de 2 tone. Ce cantitate de clorură de sodiu, de puritate 92%, se consumă zilnic pentru electroliză, la această secție?
13. Care este randamentul reacției de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf în soba de contact, dacă din 10 m³ SO_2 se obțin 9 m³ SO_3 ?
14. Se fabrică azotat de amoniu din amoniac și acid azotic. Cu ce randament s-a lucrat dacă din 10 kmoli NH_3 s-au obținut 8 kmoli NH_4NO_3 ?
15. Cît m³ de amoniac se obțin din 1 200 m³ azot, dacă randamentul reacției este de 80%? Ce volum de hidrogen este necesar? (Volumele gazelor sînt măsurate în condiții normale.)
16. Ce cantitate de acid clorhidric în kg, m³ și kmoli se obține în reacția a 22,4 m³ clor la 0°C și 2 atm cu hidrogenul?
17. Prin procedeul de contact se obțin 2 t H_2SO_4 de concentrație 98%, cu un randament de 90%. De la ce cantitate de pirită de puritate 80% s-a plecat în procesul de fabricație?
18. Să se calculeze cantitatea de hidrogen în moli, grame și dm³, ce rezultă din reacția a 13 g zinc cu acidul clorhidric.
19. Se încălzesc 28 g pilitură de fier cu 20 g sulf.
 - a) Care element nu reacționează în întregime? Ce cantitate rămîne necombinată?
 - b) Ce cantitate de sulfură de fier (FeS) rezultă?
20. Se încălzesc într-o eprubetă 2,45 g clorat de potasiu.
 - a) Să se scrie ecuația reacției de descompunere, evidențiindu-se transferul de electroni.
 - b) Să se calculeze volumul de oxigen, măsurat la 20°C și presiunea de 1 atm, ce se degajă din reacție.
21. Din 100 kg piatră de var se obțin 50,4 kg var nestins. Ce puritate are piatră de var? Ce volum de dioxid de carbon se obține în condiții normale?

6.

NEMETALE

6.1. STARE NATURALĂ

Pe baza a numeroase analize și calcule, s-a constatat că hidrogenul este cel mai răspândit element din univers iar oxigenul este elementul cel mai frecvent întâlnit în învelișul globului pământesc (atmosfera, hidrosferă, litosferă).

În tabelul 6.1 sînt date procentele în care se găsesc cele mai răspândite nemetale din scoarța terestră.

Tabelul 6.1

Răspîndirea elementelor în scoarța terestră

Element	% în scoarța pămîntului	Surse de obținere
O	49,0	Aer, apă, minerale (oxizi, silicați), substanțe organice (grăsimi, zaharuri, proteine)
Si	26	Dioxid de siliciu, silicați
H	0,9	Apă, compuși organici (metan, petrol, grăsimi)
C	0,3	Diamant, grafit, cărbuni, carbonați, petrol, gaze naturale
Cl	0,2	Cloruri
P	0,12	Fosfați
S	0,052	Nativ, sulfuri
N	0,03	Aer, azotați

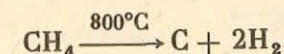
6.2. OBȚINEREA NEMETALELOR

a) **Extragerea din zăcămintele native.** Sînt nemetale (carbon, sulf) care se obțin prin extracție din zăcămintele în care se găsesc în stare liberă (nativ).

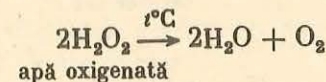
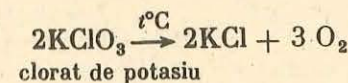
Sulful se extrage din minereurile de sulf nativ prin *topire* în cuptoare speciale, în care se separă de impurități; dacă se găsește la adîncimi mari, se aplică *procedeele sondelor*, în care extracția se face cu vapori de apă. Ambele procedee se bazează pe punctul de topire mai scăzut al sulfurii, față de alte elemente.

b) **Distilarea fracționată a aerului lichid** se aplică pentru obținerea industrială a oxigenului și a gazelor rare. Metoda se bazează pe punctele de fierbere diferite ale gazelor componente ale aerului (N_2 : $-195,8^\circ C$, O_2 : $-182,96^\circ C$).

c) **Descompunerea termică a unor compuși.** Multe combinații ale nemetalelor se descompun la temperaturi ridicate. Astfel, hidrurile carbonului numite *hidrocarburi* dau, prin descompunere la temperaturi înalte, hidrogen; cea mai simplă hidrocarbură (metanul) se descompune la $700-800^\circ C$ în hidrogen și carbon (negru de fum):



În laborator, oxigenul se obține prin descompunerea unor compuși oxigenați:



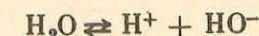
d) **Electroliza.** Prin trecerea curentului electric prin topiturile sau soluțiile unor acizi, baze, săruri, se obțin diferite elemente nemetalice, în funcție de materia primă folosită.

Astfel, fluorul se obține prin electroliza fluorurii de calciu (topitură), clorul, din clorură de sodiu (topitură sau soluție), iodul, din iodură de potasiu (vezi Cap. 5).

Prin electroliza apei acidulate sau alcalinizate se obțin hidrogenul și oxigenul. După cum s-a precizat în capitolul 5, apa ionizează foarte puțin, după reacția:



simplificat:

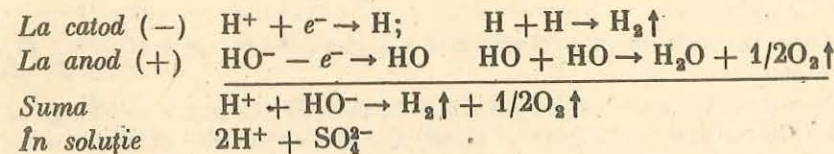
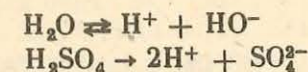


Deoarece la o moleculă de apă ionizată se găsesc milioane de molecule neionizate, practic se poate considera că prin apă nu trece curentul electric; pentru a-i mări conductibilitatea, apa se acidulează sau se alcalinizează.

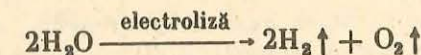
Vă reamintiți, desigur, că în laborator electroliza apei se realizează cu aparatul numit *voltametrul Hofmann*.

Vom urmări în continuare reacțiile care au loc la electroliza apei acidulate cu acid sulfuric.

În soluție sînt prezenți ionii proveniți din ionizarea apei și din ionizarea acidului sulfuric:



Reacția totală la electroliza apei este:



Anionul SO_4^{2-} , deși este purtător de sarcină, nu se descarcă la anod; la electrozi se oxidează și se reduc numai ionii apei. Cantitatea de acid sulfuric rămîne constantă.

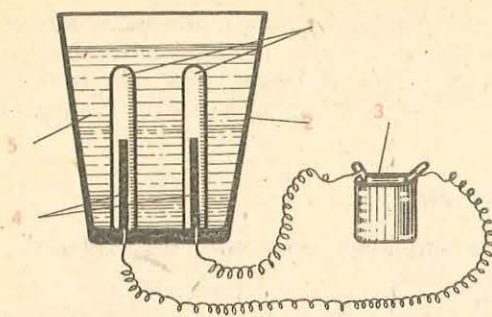


Fig. 6.1. Voltmetru simplu pentru electroliza apei:

1 — eprubete gradate; 2 — pahar de masă plastică; 3 — baterie; 4 — electrozi de cărbune; 5 — apă acidulată cu acid sulfuric.

e) **Reacții de dezlocuire.** Hidrogenul din apă sau acizi poate fi redus de unele metale. Metalele din grupa IA reacționează cu apa la temperatură obișnuită (vezi cap. 1); alte metale mai puțin electropozitive reacționează la cald sau în stare de incandescență (veți studia în Cap. 7).

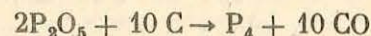
Hidrogenul se mai prepară și prin reacția metalelor active (magneziu, zinc, fier) cu acizii.

La temperaturi ridicate, hidrogenul este redus din apă, de cărbunele înroșit; rezultă un amestec de hidrogen și oxid de carbon.

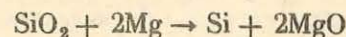
Halogenii se obțin, în special în laborator, prin reacții de dezlocuire: astfel, clorul scoate din halogenuri bromul, iodul, care sînt elemente mai puțin electronegative (vezi Cap 1).

Prin acțiunea de reducător a carbonului față de pentaoxid de fosfor se obține fosforul.

Reacția care are loc este:



Prin reducerea cu magneziu a dioxidului de siliciu, se obține siliciu, sub forma unei pulberi brune; reacția este puternic exotermă:



6.3. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE NEMETALELOR

Nemetalele au moleculele *monoatomice* (gazele rare), *diatomice* (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2) sau *poliatomice* (P_4 , S_8).

Unele nemetale în stare solidă prezintă fenomenul de *alotropie*, datorită formei diferite de cristalizare (vezi formele alotropice ale carbonului studiate în Cap.2). Oxigenul are două forme alotropice, cauzate de numărul de atomi din moleculă: oxigenul (O_2) și ozonul (O_3).

Nemetalele se găsesc în stare gazoasă (hidrogenul, oxigenul, azotul, clorul etc.) sau în stare solidă (carbonul, siliciul, sulfură); singurul nemetal lichid este bromul.

Nemetalele în stare solidă sînt sfărîmicioase (casante), nu conduc căldura și nici curentul electric (sînt *izolatori*).

Din reacția totală se observă că la catod se obține un volum dublu de hidrogen, față de volumul oxigenului de la anod.

Raportul $\frac{2 \text{ volum } H_2}{1 \text{ volum } O_2}$ este un raport constant, ce caracterizează reacția de combinare a hidrogenului cu oxigenul pentru formarea apei.

Prin electroliza apei se obțin industrial hidrogenul și oxigenul. În acest scop se folosesc celule de electroliză de mare capacitate.

● Încercați să construiți singuri un aparat pentru electroliza apei, folosind schema din figura 6.1.

Nemetalele care formează cristale moleculare (iodul, sulfură, fosforul) se dizolvă în solvenți nepolari (sulfură de carbon, tetraclorură de carbon), iar nemetalele sub formă de cristale atomice (carbonul, siliciul) nu se dizolvă în nici un solvent. Nemetale ca oxigenul, clorul sînt parțial solubile în apă. Solubilitatea oxigenului în apă explică existența viețuitoarelor acvatice.

6.4. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE NEMETALELOR

6.4.1. REACȚIILE NEMETALELOR CU SUBSTANȚELE SIMPLE

a) **Caracterul electronegativ al nemetalelor. Reacția cu metalele.** Nemetalele își formează configurații stabile de octet în compuși ionici prin acceptare de electroni; sînt deci *electronegative*.

În capitolul 1 s-a studiat modul în care variază electronegativitatea nemetalelor în funcție de structura lor și locul în sistemul periodic. Cele mai electronegative nemetale sînt fluorul și oxigenul.

În reacțiile cu metalele, nemetalele formează în majoritatea cazurilor compuși ionici.

Hidrogenul reacționează cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase dînd naștere la *hidruri metalice* de tip ionic, în care se găsește ionul de hidrură (H^-).

Oxigenul se combină direct cu toate metalele, în afară de argint, aur și platină (metale inoxidabile). Se obțin *oxizi bazeici* care conțin ionul O^{2-} .

Halogenii în reacție cu metalele formează în general *halogenuri ionice* (fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri); acestea conțin ioni F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Sulfur se combină cu metalele și dă naștere la *sulfuri* în compoziția cărora intră ionul de sulfură S^{2-} .

Azotul și **fosforul** dau cu unele metale compuși ionici, azoturi și fosfuri, ce conțin ionii azotură N^{3-} și fosfură P^{3-} .

Borul, **carbonul** și **siliciul** dau rar compuși ionici cu metalele; ele formează de preferință compuși covalenți.

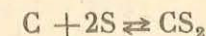
b) **Reacția cu hidrogenul.** Nemetalele formează în reacție cu hidrogenul hidruri covalente moleculare. Condițiile de reacție dintre hidrogen și nemetal sînt determinate de activitatea chimică (electronegativitatea) nemetalului respectiv. Astfel, fluorul, clorul reacționează cu hidrogenul, în condiții normale; bromul, iodul, sulfură reacționează cu hidrogenul prin încălzire. Azotul se combină cu hidrogenul la temperaturi ridicate și în prezență de catalizatori (vezi Cap. 5).

c) **Reacția cu oxigenul.** Toate nemetalele, exceptînd halogenii, reacționează direct cu oxigenul și formează oxizi de tip covalent. În majoritatea cazurilor, reacțiile au loc prin arderea nemetalului în aer sau oxigen, după cum se va vedea în lecțiile următoare.

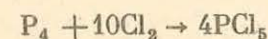
d) **Reacția cu alte nemetale.** În afară de compuși pe care îi formează cu hidrogenul și oxigenul, nemetalele reacționează între ele formînd și alți compuși chimici binari, covalenți.

De exemplu:

— carbonul reacționează cu sulfură și formează sulfură de carbon:



— fosforul arde în curent de clor formînd pentaclorura de fosfor:

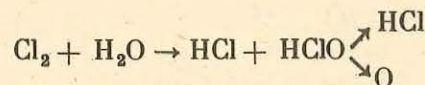


O reactivitate redusă în prezența altor nemetale prezintă azotul molecular; aceasta se explică prin stabilitatea mare a moleculei de azot, în care cei doi atomi sint uniți prin trei covalențe.

6.4.2 REACȚIA NEMETALELOR CU SUBSTANȚELE COMPUSE

a) *Reacția cu apa.* Toți halogenii descompun apa; în cazul fluorului reacția este cea mai energică.

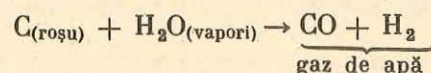
Clorul reacționează cu apa la lumină și formează acid clorhidric și acid hipocloros; acidul hipocloros se descompune și dă oxigen atomic:



Această reacție explică de ce apa de clor (soluția de clor în apă) are caracter oxidant.

Sulfur, azotul și fosforul nu reacționează direct cu apa.

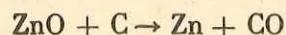
Carbonul descompune apa la temperaturi ridicate formind un amestec echi-molecular de oxid de carbon și hidrogen, numit *gaz de apă*:



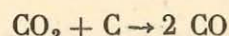
Gazul de apă este folosit în industrie la sinteze de noi substanțe: alcool metilic, benzine sintetice, amoniac etc.

b) *Reacția cu oxizii.* Unele nemetale, la temperaturi ridicate, reacționează cu oxizii, avind acțiune reducătoare.

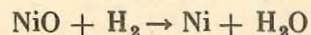
Astfel, carbonul sub formă de cocs se combină cu oxigenul din oxizii metalici formind oxidul sau dioxidul de carbon, metalul rămânind liber, în stare topită. O aplicație industrială a acțiunii de reducător a carbonului este obținerea metalelor din oxizii lor.



Carbonul reduce și dioxidul de carbon, conform reacției:



Hidrogenul reduce, de asemenea, metalele din oxizi; astfel, prin reacția hidrogenului cu oxid de nichel, se obține nichel fin divizat, folosit drept catalizator. Ecuația reacției este:



c) *Reacția cu acizii oxidanți.* Acizii care au acțiune oxidantă (H_2SO_4 , HNO_3) reacționează cu nemetalele transformându-le în oxizi acizi sau acizi oxigenați. Au loc reacții cu transfer de electroni (redox).

În subcapitolul 5.3.2 ați studiat reacția de oxidare a carbonului de către acidul azotic concentrat.

● Scrieți ecuația reacției dintre sulf și acid azotic, știind că sulfur este oxidat pînă la dioxid de sulf.

Activitate independentă. Într-o eprubetă ce conține o bucată de sulfur (cît un bob de mazăre) se toarnă 2—3 cm³ de acid sulfuric concentrat. Se încălzește eprubeta pînă la fierberea conținutului. Se degajă un gaz care este dioxidul de sulfur și se identifică după miros.

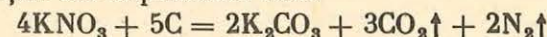
● Stabiliți coeficienții în ecuația reacției din experimentul precedent:



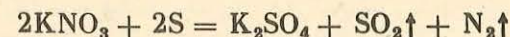
d) *Reacția cu sărurile care au caracter oxidant.* Sărurile cu acțiune oxidantă (KClO_3 , KNO_3) oxidează unele nemetale.

Experiență demonstrativă. Într-o eprubetă cu pereții mai groși și cu dop se topesc 2—3 g azotat de potasiu. Cînd începe degajarea oxigenului, se aruncă în eprubetă o bucată de cărbune, în prealabil încălzit aproape pînă la incandescență; cărbunele arde violent cu degajare voluminoasă de gaze.

Ecuația reacției din experiment este:



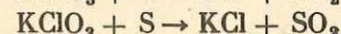
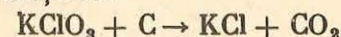
Dacă în loc de cărbune introducem în eprubetă o bucată de sulfur, reacția care are loc este:



Reacțiile azotatului de potasiu cu sulfur și carbonul explică întrebuințarea acestor nemetale la fabricarea prafului de pușcă.

Amestecul de clorat de potasiu, cărbune și sulfur se folosește la fabricarea chibriturilor și artificilor.

● Egalați ecuațiile reacțiilor:



e) *Reacția cu substanțele organice.* Unele nemetale ca halogenii, hidrogenul, oxigenul reacționează cu substanțele organice, în special cu hidrocarburile (compuși carbonului cu hidrogenul).

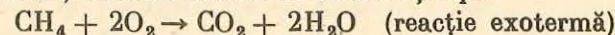
Astfel, clorul reacționează cu metanul și dă o serie de produși clorurați, printre care tetraclorura de carbon (CCl_4) folosită ca solvent.



Mulți produși organici clorurați se folosesc ca medicamente, mase plastice, insecticide, coloranți etc.

Prin reacția uleiurilor vegetale cu hidrogenul se obțin *grăsimi solide* (margarina).

Cu oxigenul, substanțele organice dau compuși oxigenați variați: prin oxidare completă (ardere) rezultă dioxid de carbon și apă:



Reacțiile de ardere în oxigen sau în aer ale hidrocarburilor explică folosirea acestor substanțe organice drept carburanți.

În schemele din figurile 6.2—6.5 se prezintă importanța și utilizările unor nemetale.

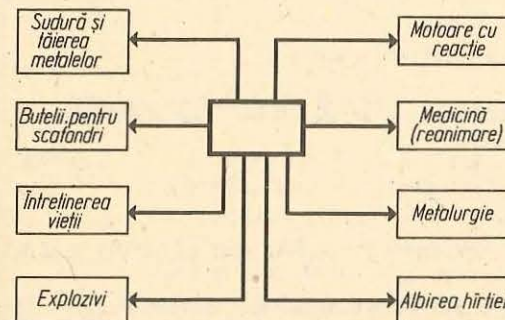


Fig. 6.2. Importanța și utilizările oxigenului.

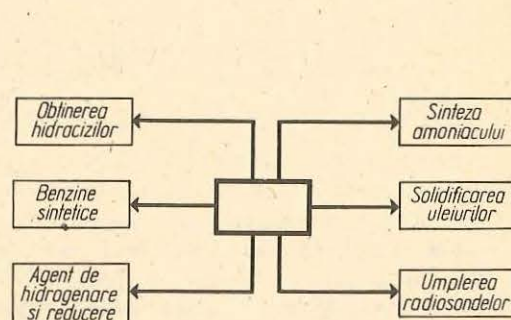


Fig. 6.3. Importanța și utilizările hidrogenului.

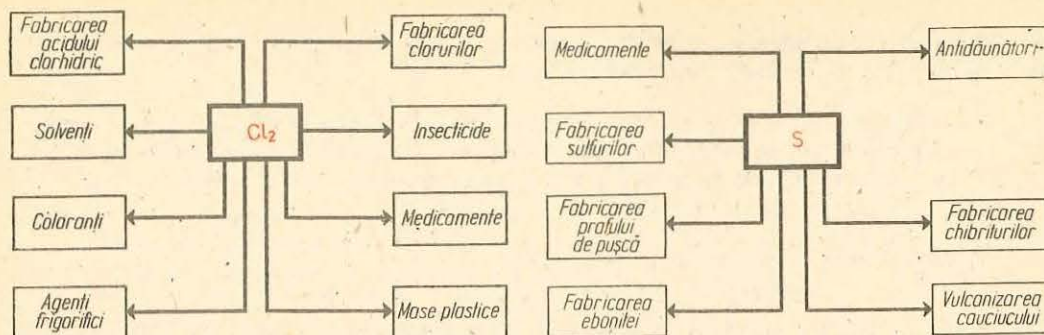


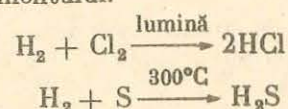
Fig. 6.4. Importanța și utilizările clorului.

Fig. 6.5. Importanța și utilizările sulfului.

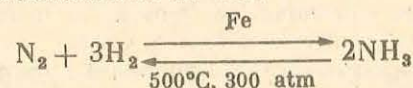
6.5. COMPUȘII NEMETALELOR CU HIDROGENUL (HIDRURI)

6.5.1. METODE DE OBTINERE

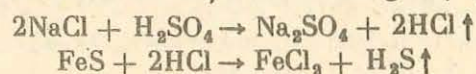
a) *Reacția de combinare* a nemetalelor cu hidrogenul este reacția generală de obținere a hidrurilor nemetalelor. Condițiile de lucru depind de natura și caracterul electrochimic al elementului.



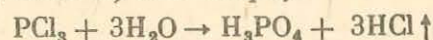
Importanță industrială are reacția de sinteză a amoniacului din azot și hidrogen; reacția este reversibilă (vezi Cap. 5) și decurge cu randament optim, la 500°C , 300 atm și în prezența catalizatorilor de fier.



b) *Reacția de dublu schimb* dintre o sare și un acid mai tare decât acidul sării și mai puțin volatil. Astfel se obțin acizii halogenați și hidrogenul sulfurat.



c) *Reacția cu apa (hidroliza) unor compuși.*



6.5.2. FORMULĂ GENERALĂ ȘI POLARITATE

Hidrurile nemetalelor din grupele a IV-a A — a VII-a A au formula generală

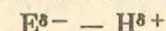


în care E este nemetalul și n numărul grupei.

● Scrieți formulele moleculare ale hidrurilor nemetalelor din perioada a 3-a a sistemului periodic și denumiți-le!

În toate hidrurile nemetalelor, legătura dintre nemetal și hidrogen (E—H) este mai mult sau mai puțin polară, în funcție de caracterul electronegativ al nemetalului.

De cele mai multe ori, dipolul are orientarea



Polaritatea hidrurilor covalente scade în grupă de sus în jos și crește în perioadă de la stînga la dreapta. Cu cît hidrura este mai polară, cu atît se descompune mai greu în elementele componente (este mai stabilă la temperaturi ridicate).

6.5.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Majoritatea hidrurilor nemetalelor sînt gaze incolore cu miros caracteristic (acidul clorhidric, hidrogenul sulfurat, amoniacul); puține din aceste hidruri sînt lichide (apa, silanul, de formulă SiH_4).

Stabilitatea termică a acestor compuși crește cu creșterea polarității.

Punctele de fierbere cresc în general cu creșterea maselor moleculare ale hidrurilor. Anomalii prezintă hidrurile care formează legături de hidrogen intermoleculare, ca HF și H_2O (vezi cap. 2).

Hidrurile nemetalelor din grupele a VII-a A — a V-a A sînt solubile în apă deoarece au molecule polare; conduc curentul electric în soluție apoasă (sînt electroliti) deoarece ionizează (vezi Cap. 3).

6.5.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

a) *Proprietăți acido-bazice.* Din punct de vedere al proprietăților acido-bazice, majoritatea hidrurilor covalente au caracter acid (HF, HCl, H_2S etc.); puține au caracter bazic (NH_3 , PH_3). Apa este un amfolit (vezi Cap. 5).

Să comparăm caracterul acido-bazic al unor hidruri reprezentate în tabelul 6.2. și să desprindem cîteva concluzii.

Tabelul 6.2

Caracterul acido-bazic al unor hidruri

			HF acid slab
SiH_4 neutru	PH_3 bază slabă	H_2S acid slab	HCl acid tare
			HBr acid mai tare ca HCl
			HI acid mai tare decît HBr

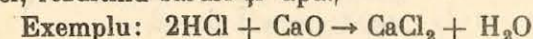
Crește caracterul acid al hidrurii ↓

Crește caracterul acid al hidrurii →

Concluzii: — în perioadă caracterul acid al hidrurilor crește o dată cu creșterea caracterului electronegativ al nemetalului (crește de la stînga la dreapta, cu numărul atomic Z);

— în grupă caracterul acid al hidrurilor crește cu numărul atomic (Z) al nemetalului (crește de sus în jos).

b) *Reacția cu oxizii.* Hidrurile care au caracter acid reacționează cu oxizii bazici, rezultînd săruri și apă.

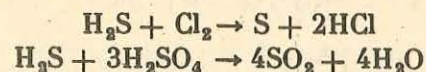


Importanță industrială prezintă reacția acidului fluorhidric cu dioxidul de siliciu, aplicată la gravarea pe sticlă (sticla conține dioxid de siliciu).



c) *Acțiunea reducătoare.* Unele hidruri nemetalice au acțiuni reducătoare deoarece nemetalul se oxidează trecând în element liber sau în oxidul lui.

● Explicați de ce hidrogenul sulfurat este un agent reducător în reacțiile următoare:



d) *Reacții de dublu schimb.* Prin reacții de dublu schimb, unele hidruri ale nemetalelor formează precipitate diferite colorate și de aceea se folosesc ca reactivi în laborator, în chimia analitică.

Activitate independentă. Puneți în trei eprubete câte 2 cm³ de soluție de HCl, H₂S și NH₃. În prima eprubetă adăugați AgNO₃, în a doua CuSO₄ și în ultima NaOH (soluții). În prima, rezultă un precipitat alb (AgCl) în a doua apare precipitat negru (CuS) și din a treia se degajă un gaz (NH₃).

● Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

e) *Reacția de oxidare.* Prin oxidare cu oxigen sau alți agenți oxidanți, hidrurile nemetalelor se transformă în nemetale libere, sau în oxizi ai nemetalelor.

Demonstrație experimentală. Se lucrează sub nișă! Într-o eprubetă se pune un vîrf de spatulă de dioxid de mangan; se adaugă 2—3 cm³ de acid clorhidric concentrat. Se observă degajarea unui gaz, care are miros înțepător; este clorul.

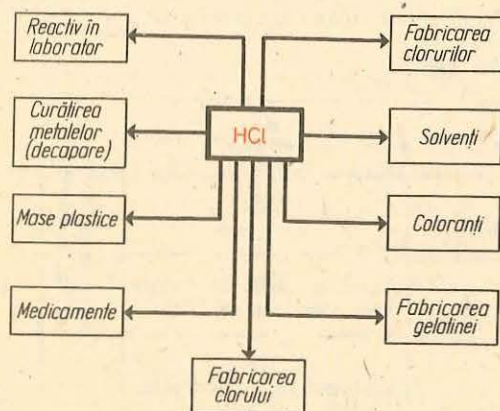


Fig. 6.6. Utilizările acidului clorhidric.

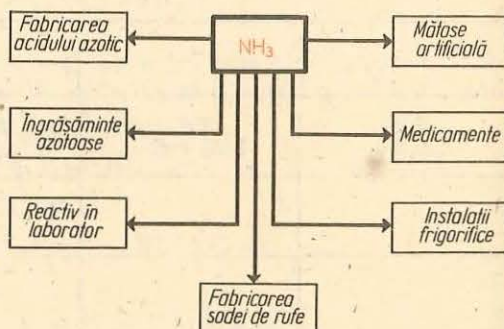


Fig. 6.7. Utilizările amoniacului.



Fig. 6.8. Utilizările acidului sulfhidric.

Reacția care a avut loc este:

$$4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$$

● Scrieți transferul de electroni din această ecuație.

Utilizările hidrurilor unor nemetale sînt prezentate în schemele din figurile 6.6 — 6.8.

6.6. COMPUȘII NEMETALELOR CU OXIGENUL (OXIZI)

6.6.1. OBTINEREA OXIZILOR

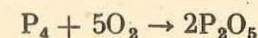
a) *Reacția de combinare.* Reacția de combinare cu oxigenul, cu formare de oxizi, se aplică pentru toate nemetalele, exceptînd halogenii.

● Scrieți reacțiile de ardere ale carbonului și sulfului.

Fosforul alb (o formă alotropică a fosforului) se oxidează ușor.

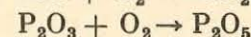
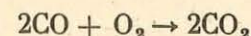
Demonstrație experimentală. Într-o eprubetă se dizolvă o bucată de fosfor alb în sulfură de carbon. Cu un clește se ia o bucată de hîrtie de filtru, se înmoaie în soluție și se agită în aer. Hîrtia se aprinde instantaneu, deoarece fosforul fin divizat de pe hîrtie se oxidează (se aprinde) la temperatură obișnuită. (De aceea fosforul alb se păstrează sub apă.)

Reacția care a avut loc este:

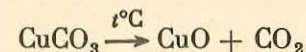
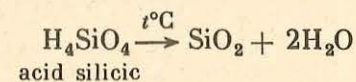


b) *Reacția de oxidare a oxizilor inferiori.* Oxizii inferiori ai nemetalelor trec prin oxidare în oxizi superiori.

De exemplu:



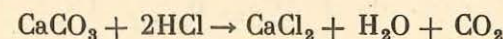
c) *Reacția de descompunere.* Prin descompunerea termică a unor compuși (acizi, săruri), rezultă oxizi ai nemetalelor.



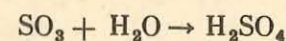
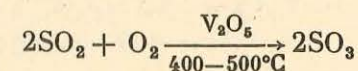
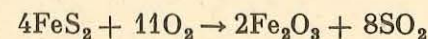
d) *Reacția unor săruri cu acizi minerali*

Activitate independentă. Într-o eprubetă puneți o bucată de marmură (sau cretă). Adăugați 2 cm³ de soluție de acid clorhidric. Gazul care se degajă nu întreține arderea.

Reacția folosește la recunoașterea carbonaților, deoarece se produce efervescență, datorită degajării de dioxid de carbon:



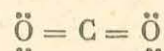
e) *Reacția de oxidare a sulfurilor.* Se aplică industrial pentru obținerea dioxidului de sulf; astfel, prin prăjirea (oxidarea la temperaturi mari) a piritei (FeS₂) se obține dioxidul de sulf, folosit mai departe la fabricarea acidului sulfuric, conform reacțiilor:



Acidul sulfuric se fabrică la noi în țară la Combinatele Chimice de la Năvodari, Valea Călugărească, Copșa Mică, Victoria, Turnu Măgurele, Baia Mare.

6.6.2. STRUCTURĂ

În oxizii nemetalici se stabilesc legături covalente polare. Dacă structura oxidului este simetrică, molecula este nepolară; de exemplu, molecula dioxidului de carbon:



În majoritatea cazurilor însă, moleculele acestor oxizi sînt polare.

În unii oxizi nemetalici se întîlnesc și legături covalente coordinative (vezi Cap. 2).

6.6.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

În condiții normale, cei mai mulți oxizi ai nemetalelor se găsesc în stare gazoasă (CO , CO_2 , NO_2 , SO_2); un număr restrîns sînt în stare lichidă (SO_3 , Cl_2O_7) și foarte puțini, în stare solidă (SiO_2 , P_2O_5). Toți acești oxizi (exceptînd SiO_2) sînt solubili în apă.

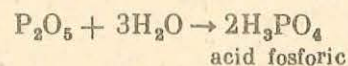
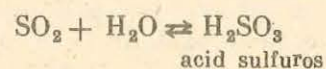
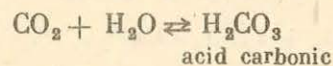
În general, oxizii nemetalelor sînt incolori. Unii dintre ei sînt substanțe care absorb apa, cum sînt de exemplu SO_3 și P_2O_5 , folosiți în reacțiile de deshidratare (eliminarea apei).

Unii dintre oxizi au acțiune toxică asupra organismului, ca de exemplu: CO , P_2O_5 , SO_2 .

6.6.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

a) *Caracterul acid.* Majoritatea oxizilor nemetalelor sînt *oxizi acizi* (excepție fac unii oxizi inferiori ca NO , CO , N_2O).

Toți oxizii acizi (în afară de dioxidul de siliciu care este insolubil) formează cu apa *acizi*; ei se mai numesc *anhidride acide*.



Pentaoxidul de fosfor are afinitate mare pentru apă (este *higroscopic*) și de aceea se folosește în laborator și în industrie ca deshidratant.

Caracterul acid al oxizilor elementelor nemetalice variază în același sens cu caracterul covalent al legăturii $\text{E} - \text{O}$ și cu caracterul electronegativ al ne-

metalului; oxizilor cu caracter acid pronunțat le corespund acizi tari (vezi tabelul 6.3.).

Tabelul 6.3

Variația caracterului acid al oxizilor elementelor nemetalice

Elementul	Si	P	S	Cl
Formula oxidului	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Formula acidului	H_4SiO_4 acid silicic	H_3PO_4 acid fosforic	H_2SO_4 acid sulfuric	HClO_4 acid percloric
Tăria acidului	foarte slab	slab	tare	foarte tare

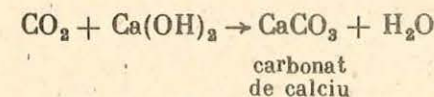
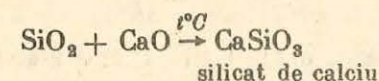
Crește caracterul covalent al legăturii

Crește caracterul acid al oxizilor

Crește tăria acizilor

Deci caracterul acid al oxizilor crește în perioadă de la stînga la dreapta, de la elementele grupei a III-a la elementele grupei a VII-a.

Acest caracter se concretizează atît prin reacția oxizilor acizi cu apa, cît și cu oxizii bazici și bazele; cu oxizii bazici dau *săruri*, iar cu bazele dau *săruri și apă*.

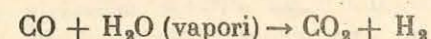


Activitate Independentă Într-o eprubetă preparați dioxid de carbon din bucăți de marmură și acid clorhidric; cu ajutorul unui tub în formă de U barbotăți gazul rezultat (CO_2) într-un vas care conține apă de var (Ca(OH)_2). Ce observați?

Este reacția de recunoaștere a dioxidului de carbon.

b) *Caracterul reducător.* Caracterul reducător al unor oxizi inferiori ai nemetalelor se manifestă în reacțiile în care aceștia scot oxigenul din compuși, ei trecînd în oxizi superiori. De exemplu, oxidul de cupru se reduce la cupru metalic în prezența oxidului de carbon $\text{CuO} + \text{CO} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Cu} + \text{CO}_2$.

Același caracter reducător îl are oxidul de carbon, în reacția cu vaporii de apă:



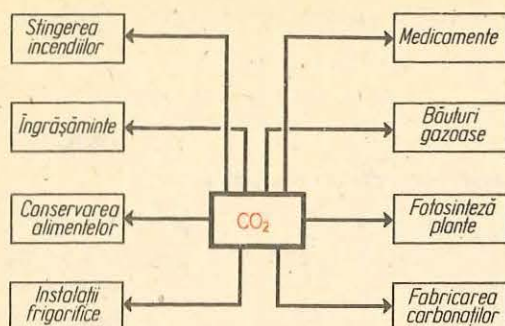


Fig. 6.9. Importanța și utilizările dioxidului de carbon.

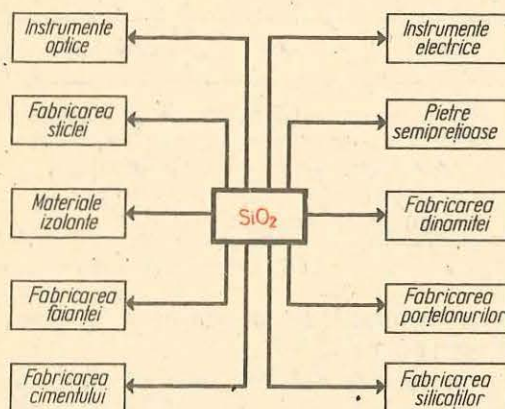


Fig. 6.11. Importanța și utilizările dioxidului de siliciu.

Importanța și utilizările unor oxizi ai nemetalelor sînt prezentate în schemele din figurile 6.9—6.11.

SUMAR

Elementele cu caracter nemetalic sînt în număr mic. În sistemul periodic, dacă se duce o diagonală de la litiu (grupa I A) la astatiniu (grupa a VII-a A), nemetalele se găsesc în triunghiul din dreapta, sus.

Cel mai răspîndit nemetal din univers este hidrogenul; cele mai răspîndite nemetale din scoara terestră sînt siliciul și oxigenul (ca oxizi, săruri).

Metodele de obținere a nemetalelor nu sînt generale; ele se aplică la un grup de nemetale sau la cîte un nemetal.

Nemetalele se găsesc în stare de agregare solidă (carbonul, siliciul, fosforul, iodul) sau gazoasă (hidrogenul, oxigenul, azotul, clorul, fluorul); singurul nemetal lichid este bromul.

Nemetalele nu sînt maleabile și nici ductile; nu conduc curentul electric (excepție o face carbonul sub formă de grafit).

Solubilitatea nemetalelor în apă este redusă; majoritatea nemetalelor se dizolvă în solvenți nepolari.

Nemetalele au caracter electronegativ: majoritatea acceptă electroni și formează ioni negativi. În reacție cu metalele dau, în general, compuși ionici. Nemetalele formează între ele compuși covalenți; în majoritatea cazurilor, acești compuși au molecule polare.

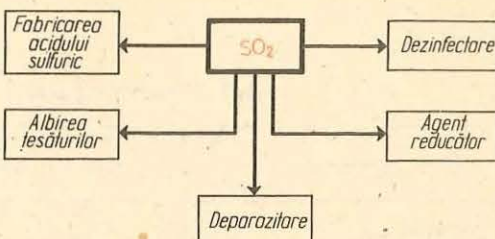
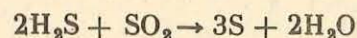


Fig. 6.10. Importanța și utilizările dioxidului de sulf.

Activitate independentă. Într-o eprubetă umedă se culege dioxid de sulf (obținut din Na_2SO_3 și HCl). Cu ajutorul unui tub în formă de U se introduce hidrogen sulfurat gazos (preparat din FeS și HCl). Pe pereții eprubetei se depune sulf (galben).

Reacția care a avut loc este:



● Precizați care este reducătorul și care oxidantul în reacția de mai sus.

Compușii nemetalelor cu hidrogenul sînt *hidruri covalente*; cele mai multe din aceste hidruri au molecule polare. Unele hidruri (HCl , H_2S) au caracter acid, altele au caracter bazic (NH_3 , PH_3); caracterul acid al hidrurilor nemetalelor crește în perioadă, de la stînga la dreapta și în grupă, de sus în jos.

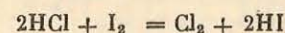
Nemetalele formează cu oxigenul oxizi de tip covalent; majoritatea acestora sînt *oxizi acizi* (anhidride acide). Tăria acizilor pe care îi formează crește în perioadă, de la stînga la dreapta.

Nemetalele au importanță ca elemente componente ale substanțelor vitale (proteine, grăsimi, zaharuri) cît și ca elemente ce intră în compoziția atmosferei, hidrosferei, litosferei.

Ele formează compuși chimici importanți în toate ramurile industriale.

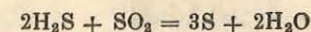
INTREBĂRI DE AUTOCONTROL

1. Scrieți reacțiile care au loc la electrozi în cazul electrolizei CaF_2 (topitură) și NaBr (soluție).
2. Se dau reacțiile: $2\text{HCl} + \text{Br}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{HBr}$

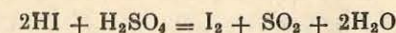


Care dintre ele are loc cu viteză mai mare și de ce?

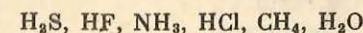
3. Care reactant se oxidează și care se reduce în ecuația:



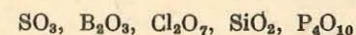
4. Care este rolul acidului iodhidric în reacția lui cu acidul sulfuric:



5. Aranjați următoarele hidruri în ordinea creșterii polarității:



6. Scrieți trei reacții care să demonstreze caracterul acid al hidrogenului sulfurat.
7. Oxigenul și sulfurul se găsesc în aceeași grupă; de ce hidrura oxigenului (H_2O) este lichidă și hidrura sulfurului (H_2S) este gazoasă la temperatură obișnuită?
8. Scrieți patru reacții de obținere a dioxidului de sulf.
9. Indicați trei reacții din care să rezulte caracterul acid al SO_3 .
10. Care din oxizii următori sînt anhidride acide: SiO_2 , CO , P_4O_{10} , NO ?
11. Aranjați în ordinea creșterii caracterului acid următorii oxizi:



12. Indicați care este acidul cel mai tare dintre: H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2CO_3 .
13. Care este reacția pentaoxidului de fosfor cu hidroxidul de sodiu?
14. Știind că sticla este un amestec de silicați de sodiu și calciu, scrieți reacția care are loc la gravarea pe sticlă cu acid fluorhidric.

PROBLEME

1. O tonă pirită cu 20 % impurități se prăjește. Se cere:
 - volumul de dioxid de sulf rezultat;
 - volumul de aer necesar prăjirii (20 % O_2).
2. 4 m³ metan de puritate 99 % se supun descompunerii termice; știind că numai 60 % se descompune în elementele componente, se cere volumul de hidrogen și cantitatea de negru de fum care se obține.

3. 4 kmoli de Fe_3O_4 se reduc cu hidrogen; ce volum de hidrogen s-a folosit? Ce cantitate de fier a rezultat?
4. 8 dm³ de hidrogen reacționează cu 10 dm³ de clor; se cere:
 - volumul de acid clorhidric rezultat;
 - compoziția procentuală în volume a amestecului după reacție;
 - volumul de soluție 2N obținută din HCl rezultat.
5. 600 g huilă (cărbune cu 80% carbon) reacționează cu vapori de apă; ce volum de gaze rezultă în condiții normale?
6. O probă de 20 g CuO și Fe_2O_3 se tratează cu hidrogen; știind că s-au folosit 8,96 dm³ hidrogen se cere:
 - compoziția în procente de masă a amestecului;
 - compoziția în procente molare a amestecului.
7. Un amestec de 116 g CO și CO_2 formează, în reacție cu lapte de var, 200 g precipitat. Care este compoziția molară a amestecului? Ce volum de aer se folosește pentru transformarea CO în CO_2 ?
8. Se calcinează un kilogram calcar cu un conținut de 80% CaCO_3 ; ce volum de CO_2 se obține? Cu ce volum de soluție NaOH de concentrație 2M reacționează CO_2 rezultat?
9. Ce volum de SO_2 (c.n.) este necesar pentru a transforma 200 g soluție 20% NaOH în sulfat de sodiu? Din ce cantitate de sulf se poate obține SO_2 din problemă?
10. O masă de 300 g soluție de acid sulfuric de concentrație 40% reacționează cu fluorină (CaF_2). Se cere:
 - cantitatea de HF care rezultă;
 - cantitatea de CaF_2 reacționată;
 - cantitatea de SiO_2 atacată de HF rezultat.

7.

METALE

7.1. STARE NATURALĂ

Dintre cele 105 elemente cunoscute, 81 sînt metale; ultimele metale descoperite sînt kurceatoviu (Ku) cu $Z = 104$ și hahniu (Hn) cu $Z = 105$.

Metalele se găsesc rar în natură sub formă nativă, adică libere, necombinate, de exemplu metalele prețioase, ca argintul, aurul, platina.

Cele mai multe metale sînt răspindite în scoarța terestră sub formă de *minerale*.

Mineralul este un corp chimic natural mai mult sau mai puțin omogen; component al rocilor și al minereurilor, format în urma proceselor geologice, frecvent reprezentat printr-o combinație chimică și mai rar prin elemente native.

Minereul este o acumulare de unul sau mai multe minerale, din care se pot extrage pe scară industrială, în mod rentabil, unul sau mai multe componente utile (cel mai frecvent metale).

Minereul din care se extrage metalul este însoțit adeseori de minerale nemetalifere, care formează *ganga* sau *sterilul*.

Metalele cele mai frecvent întâlnite în natură sînt aluminiul, fierul, calciul, sodiul și potasiul; cele mai rare sînt manganul, zincul, cuprul, plumbul, argintul, aurul.

În tabelul 7.1 se prezintă răspindirea unor metale uzuale în litosferă și mineralele ce le conțin.

Tabelul 7.1.

Răspindirea în litosferă a unor metale și mineralele care le conțin

Element	% în scoarța pămîntului	Minerale
Al	7,5	Aluminosilicați, feldspați, oxizi
Fe	4,7	Oxizi, sulfuri, carbonați
Ca	3,4	Carbonați, sulfati, fluoruri
Na	2,6	Cloruri, silicați, azotați
K	2,4	Cloruri, silicați
Mg	1,9	Carbonați, cloruri, silicați
Cu	0,1	Sulfuri, carbonați
Zn	0,02	Sulfuri, oxizi
Pb	0,002	Sulfuri, sulfati, carbonați

Se observă că metalele din grupa I A (Na, K) se găsesc în natură sub formă de *halogenuri* (cloruri), *silicați* și *azotați*; metalele din grupa a II-a A (Mg, Ca) sînt conținute în *carbonați* și *sulfati*.

Aluminiul, metalul cel mai răspîndit, formează minerale de bază ale scoarței terestre, *aluminosilicați* și *feldspați*; el nu se extrage însă din aceste minerale, deoarece au conținut mare de steril și nu este rentabilă prelucrarea lor. Minereul

folosit la obținerea industrială a aluminiului este oxidul de aluminiu hidratat, numit *bauxită*. Metalele tranzitionale se găsesc răspândite în natură în special sub formă de *sulfuri* și *oxizi*.

7.2. METODE GENERALE DE OBȚINERE A METALELOR

Ramura industriei care se ocupă cu obținerea metalelor din minereuri, prepararea aliajelor și prelucrarea lor termică și mecanică până la obiecte uzuale, poartă numele de *metalurgie*.

Orice procedeu de obținere a unui metal cuprinde două etape:

- prelucrarea mecanică a minereului și
- prelucrarea chimică pentru extragerea propriu-zisă a metalului din minereu.

a. PRELUCRAREA MECANICĂ A MINEREULUI

Prelucrarea mecanică cuprinde un ansamblu de operații, care constau în sfărâmare (concasare), măcinare și concentrare, la care este supus minereul. Scopul urmărit este aducerea materialului la o granulație optimă, îndepărtarea sterilului și îmbogățirea minereului în produs util.

Una din cele mai folosite metode de concentrare este *flotația*. Aceasta constă în trecerea unui curent de aer printr-o suspensie în apă, de minereu fin măcinat amestecat cu substanțe spumante (de exemplu cu uleiuri, mai ușoare decât apa). Particulele de minereu util aderă la bulele de aer și se adună în spuma care se ridică la suprafața lichidului, în timp ce particulele de steril se udă cu apă și cad la fundul vasului.

Spuma de la suprafața lichidului se colectează și minereul util concentrat se supune unui proces chimic prin care se obține metalul.

b. PRELUCRAREA CHIMICĂ A MINEREULUI

Prelucrarea chimică se face prin metode diferite, care depind de natura minereului și a metalului care trebuie extras.

Uneori, este necesară trecerea metalului din compuși în care se află în minereu, în alți compuși care pot fi mai ușor prelucrați chimic. De exemplu, carbonații se trec în oxizi prin calcinare, iar sulfurile se transformă în oxizi prin ardere în aer (prăjire).

Procedeele cele mai frecvent utilizate pentru obținerea metalelor pot fi clasificate în trei categorii:

- procedee electrometalurgice;
- procedee pirometalurgice;
- procedee hidrometalurgice.

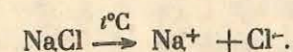
1) *Procedeele electrometalurgice* constau în electroliza unor compuși ai metalelor, în stare de topitură sau în soluție apoasă.

Metalele puternic electropozitive (din grupele I A și a II-a A) se obțin prin electroliza combinațiilor lor naturale în stare topită; de exemplu, sodiul din clorura de sodiu, potasiul din clorura de potasiu, calciul din fluorura de calciu și magneziul din clorura de magneziu.

Obținerea sodiului prin electroliza clorurii de sodiu NaCl în stare topită se realizează industrial într-o celulă de electroliză a cărei secțiune este reprezentată în figura 7.1.

Dirijarea ionilor spre cei doi electrozi și reacțiile care au loc acolo sunt ilustrate pe schema din figura 7.2.

Topitura de NaCl este formată din ioni mobili de Na^+ și Cl^- .



Ionii negativi de clor se orientează (migreză) spre anod, cedează anodului câte un electron, devenind atomi liberi, care fiind instabili, se unesc doi câte doi, degajându-se sub formă de clor molecular:

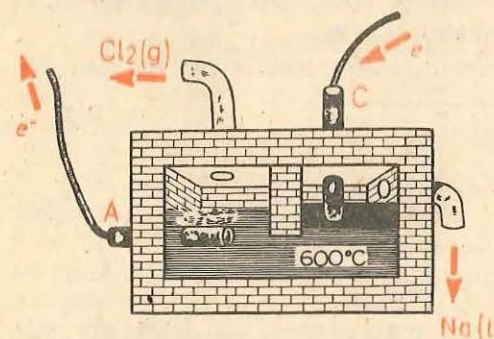
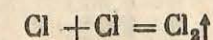
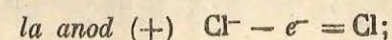


Fig. 7.1. Celula de electroliză a topiturii de clorură de sodiu.

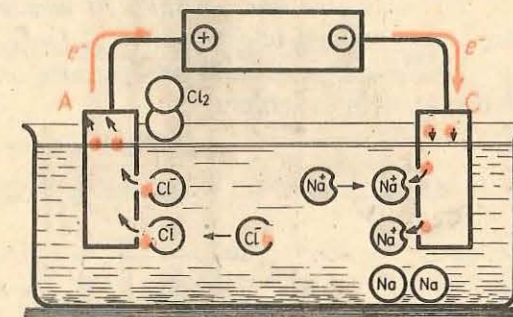
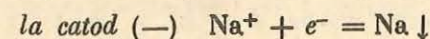
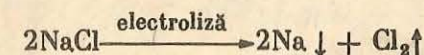


Fig. 7.2. Dirijarea ionilor de către câmpul electric.

Ionii pozitivi de sodiu sunt atrași de catod, acceptă de la acesta câte un electron și devin atomi, care se depun:



Reacția totală poate fi scrisă astfel:



Aluminiul se obține prin electroliza oxidului de aluminiu Al_2O_3 dizolvat în criolit ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) topit, folosind electrozi de cărbune.

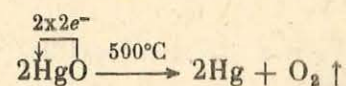
Metalele mai puțin active (de exemplu Ni, Cu) se obțin prin electroliza unor compuși ai lor în soluție.

2) *Procedeele pirometalurgice* au loc la temperaturi ridicate și se pot împărți în două categorii: *metode de descompunere termică* și *metode de reducere*.

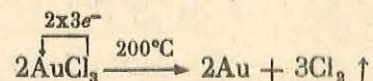
a) *Descompunerea termică a unor săruri sau oxizi*.

Demonstrație experimentală. Se încălzește sub nișă, la flacăra unui bec de gaz, o eprubetă care conține oxid roșu de mercur (HgO). Se observă apariția unor picături de mercur pe pereții eprubetei și degajarea unui gaz. Dacă la gura eprubetei se ține un băț de chibrit incandescent, acesta se aprinde, deci gazul degajat este O_2 .

În experiența descrisă a avut loc reacția de descompunere termică a HgO conform reacției cu transfer de electroni:



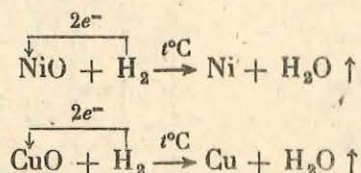
Metalele foarte puțin active (Au, Pt, Ag) se pot obține prin descompunerea termică a unor săruri, de exemplu:



Metoda nu prezintă interes practic pentru metalele uzuale deoarece, în general, oxizii acestora se descompun la temperaturi foarte ridicate și ar necesita consum prea mare de energie.

b) *Reducerea unor compuși ai metalelor* se face cu diferiți agenți reducători, dintre care cei mai folosiți sînt: H₂, C, CO, metale active.

— *Reducerea cu hidrogen* permite obținerea multor metale ca: Ni, Cu, Fe, W din oxizi, de exemplu:

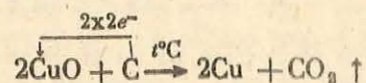


Unele metale obținute prin această metodă în stare pură, sub formă de pulbere, se utilizează drept catalizatori.

— *Reducerea cu carbon*, folosește ca agent reducător cărbunele (cocs sau mangal). Carbonul se combină cu oxigenul din oxizi, punînd în libertate metalul.

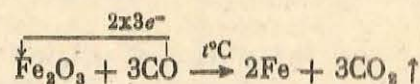
Demonstrație experimentală. Într-o eprubetă se introduce un amestec format din o parte oxid de cupru și patru părți cărbune fin divizat. Se încălzește eprubeta la flacăra unui bec de gaz. Se observă depunerea cuprului pe pereții eprubetei.

Reacția care are loc în experiență este:



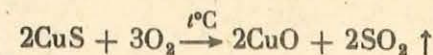
— *Reducerea cu oxid de carbon CO* are numeroase aplicații industriale, în special în metalurgia fierului. De obicei se pornește tot de la cărbune, care prin ardere în atmosferă săracă în oxigen formează CO.

Reacția care are loc în cazul reducerii fierului din oxidul de fier Fe₂O₃ în furnal, este:



Metodele de reducere cu C și cu CO se pot aplica și la minereuri care conțin sulfuri. În acest caz, este necesară o etapă preliminară de prăjire a sulfurilor

pentru transformarea lor în oxizi. De exemplu, la obținerea cuprului din sulfura de cupru CuS are loc mai întâi reacția:



și apoi se face reducerea oxidului de cupru.

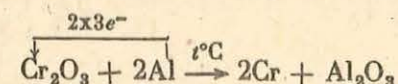
De cele mai multe ori, SO₂ care se degajă la prăjirea sulfurilor este folosit la fabricarea acidului sulfuric (vezi fig. 6.10).

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice pentru obținerea zincului din sulfura de zinc (ZnS) prin reducere cu CO.

— *Reducerea cu un metal* se aplică în general în cazul compușilor acelor metale care nu se pot reduce cu cărbune.

În acest scop, o largă utilizare industrială o are aluminiul. Procedul poartă numele de *aluminotermie* și se folosește pentru obținerea în stare pură a metalelor care se topesc la temperaturi înalte, cum sînt: W, Cr, Mn, V și pentru prepararea de oțeluri speciale.

De exemplu, în cazul obținerii cromului pe această cale, are loc reacția:

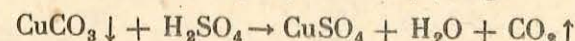
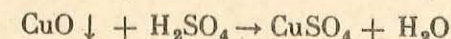


De asemenea, fierul este folosit, pentru reducerea la metal a unor sulfuri, ca sulfura de mercur (HgS).

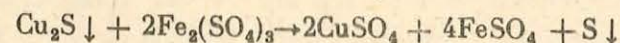
3) *Procedeele hidrometalurgice* se realizează prin acțiunea unor soluții apoase de reactivi asupra minereului fin divizat. În urma reacțiilor care au loc se obțin compuși solubili în apă ai metalului din minereu.

De exemplu:

— oxizii și carbonații de cupru se „dizolvă” cu soluție de acid sulfuric diluat:



— sulfurile de cupru se tratează cu soluție de sulfat de fier (III)



Într-o etapă următoare se obține metalul prin reducere cu H₂, SO₂, un metal mai activ, sau pe cale electrolitică.

7.3. PROPRIETĂȚI FIZICE GENERALE ALE METALELOR

Metalele prezintă o serie de proprietăți fizice caracteristice, care se datoresc structurii rețelei metalice (vezi subcapitolul 2.5).

Starea de agregare. În condiții normale, metalele sînt solide, cu excepția mercurului care este lichid.

Luciul metalic. Metalele în stare compactă prezintă luciul, datorită proprietății de a reflecta razele de lumină care cad pe suprafața lor. Cînd se găsesc în stare de particule cu dimensiuni mici, majoritatea metalelor, cu excepția magneziului și aluminiului, își pierd luciul.

Opacitatea. Deoarece lumina care vine în contact cu metalul întîlnește electronii mobili din structura acestuia, ea este fie reflectată, fie absorbită, dar nu

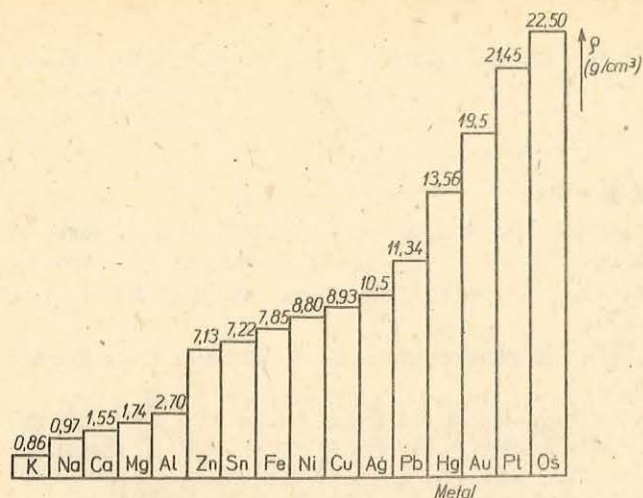


Fig. 7.3. Diagrama densității metalelor.

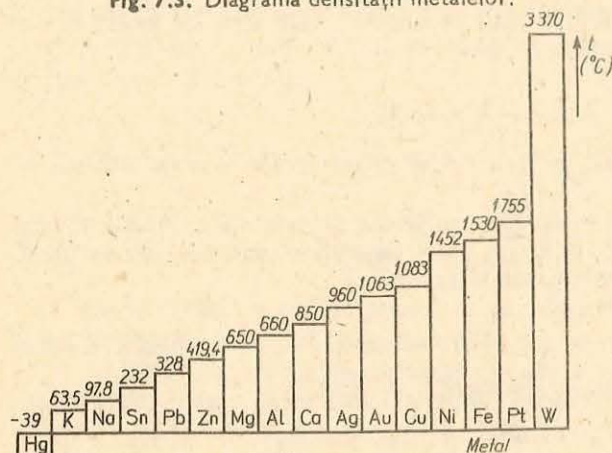


Fig. 7.4. Diagrama temperaturii de topire a metalelor.

tura metalelor, acestea au proprietatea de a conduce curentul electric. Dacă se aplică o diferență de potențial oricât de mică la extremitățile unei bucăți de metal (fir sau placă), electronii mobili din rețeaua metalică își ordonează mișcările, deplasându-se în direcția egalizării potențialului.

Metalele cu cea mai bună conductibilitate electrică sînt: Ag, Cu, Au, Al.

Conductibilitatea electrică a metalelor este micșorată de neregularitățile care există în structura rețelei metalice, precum și de prezența unor atomi străini conținuți ca impurități în metal.

Conductibilitatea termică este proprietatea metalelor de a fi bune conductoare de căldură. Această proprietate se explică tot prin existența electronilor mobili în rețeaua metalică.

Metalele cu conductibilitatea termică cea mai mare sînt: Ag, Cu, Al.

Duritatea este o proprietate mecanică a metalelor, care indică rezistența lor la acțiunea unor forțe exterioare (zgîriere, lovire). Pentru aprecierea durității se folosește scara M o h s care are 10 unități: 1 corespunde durității talcului, iar 10 durității diamantului.

poate trece prin metale (nu poate fi transmisă). Din acest motiv, metalele nu sînt transparente nici cînd se află sub formă de foițe; metalele sînt opace.

Culoarea. Majoritatea metalelor sînt colorate în alb-argintiu (de exemplu: Na, K, Ca, Mg, Al, Cr, Hg), sau în cenușiu (de exemplu: Pb, Fe). Cuprul și aurul au culoare galben-roșcată.

Densitatea metalelor variază în limite foarte largi, de la valori subunitare, pînă la valori de ordinul zecilor de grame/cm³, după cum se vede din figura 7.3. După densitate, metalele se pot împărți în două categorii: metale ușoare (cu densitate mai mică de 5 g/cm³) și metale grele.

Temperatura de topire. Temperatura la care metalele trec din stare solidă în stare lichidă, numită temperatură de topire, variază între limite foarte largi (fig. 7.4).

Conductibilitatea electrică. Datorită existenței electronilor mobili din struc-

După cum se vede din figura 7.5, există metale cu duritate foarte mică, subunitară (K, Na), altele au duritate mică sau medie (de exemplu: Pb, Ca, Mg, Sn, Ag, Au), iar unele sînt foarte dure (de exemplu: Cr, W).

Plasticitatea. Maleabilitatea și ductilitatea. Plasticitatea este o proprietate mecanică a metalelor, care le permite să sufere deformări permanente, sub acțiunea unor forțe exterioare, fără să se rupă rețeaua metalică (fig. 7.6).

Pe baza plasticității, unele metale pot fi trase în fire (proprietate numită *ductilitate*), sau în foi (*maleabilitate*).

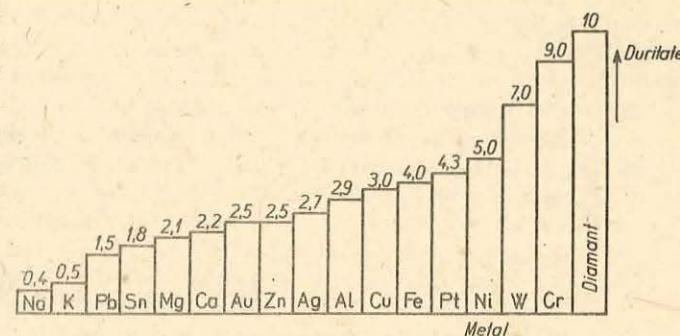


Fig. 7.5. Diagrama durității metalelor (exprimată în comparație cu diamantul).

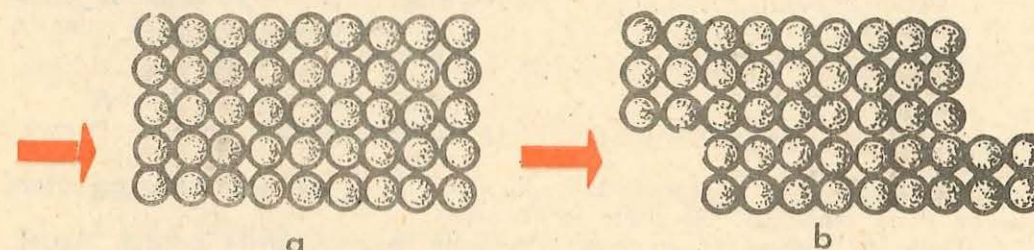


Fig. 7.6. Deformarea unui metal sub acțiunea unei forțe.

Operația prin care metalele (de exemplu: Ag, Cu, Al) se trag în fire poartă numele de *filare* (de exemplu, dintr-un gram de Ag se poate trage un fir atît de subțire, încît lungimea lui i-ar permite să înconjoare globul pămîntesc la ecuator). Operația de tragere în foi a unor metale (de exemplu: Au, Cu, Zn) se numește *laminare*. Deoarece plasticitatea crește cu temperatura, metalele se încălzesc pentru a fi prelucrate mecanic.

Insolubilitatea în dizolvanți comuni. Metalele se dizolvă numai în alte metale, cu formare de aliaje.

7.4. ALIAJE

De cele mai multe ori, metalele sînt folosite în industrie sub formă de aliaje, care au calități superioare metalelor pure componente.

Aliajele sînt materiale metalice obținute prin difuzia în stare topită a două sau mai multe metale; uneori aliajele rezultă din metale cu adaosuri de nemetale.

Aliajele pot fi *omogene* sau *eterogene* (neomogene); aliajele omogene se mai numesc *soluții solide*.

Ca *aliaje omogene* se cunosc: aurul cu argintul (aurul dentar), aurul cu argint și cupru (aurul pentru bijuterii), fierul cu nichelul, fierul cu cobaltul etc.

Metalele care se află departe unul de altul în sistemul periodic formează aliaje care conțin două metale cu o compoziție chimică definită (*compuși intermetalici*);

În acești compuși raportul de combinare al metalelor nu corespunde valențelor lor. De exemplu, aurul cu zincul dau aliaje omogene, formate din următorii compuși intermetalici: AuZn , Au_2Zn_3 , AuZn_3 . Tot astfel de aliaje formează cuprul cu zincul, alumiul cu magneziul, sodiul cu plumbul.

Exemple de aliaje eterogene sînt: aliajul de lipit (plumb cu staniu), aliajul tipografic (plumb cu staniu și stibiu), aliajul staniului cu zincul etc.

Alte aliaje reprezintă compuși între metale și nemetale. Un exemplu îl constituie *fonta*, un aliaj eterogen, care conține compusul chimic Fe_3C , numit *cementită*.

7.4.1. OBTINEREA ALIAJELOR

Sînt mai multe procedee industriale de obținere a aliajelor.

a) *Obținerea aliajelor prin topire*. Metalele sînt fie topite separat și apoi amestecate, fie se topește întâi un metal și în topitura lui se dizolvă celelalte componente (de ex. feroaliajele).

b) *Obținerea aliajelor din minereuri*. Minereurile complexe care conțin mai multe metale se prelucrează direct și se transformă în aliaje ale metalelor componente (de ex. aliajele de cupru și nichel).

c) *Obținerea aliajelor prin reducere concomitentă*. Se supune reducerii un amestec de oxizi metalici care se transformă în metalele respective și se aliază chiar în cuptorul de reducere. Astfel se obține aliajul plumbului cu stibiul.

7.4.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE ALIAJELOR

Densitatea (greutatea specifică) a aliajelor este de cele mai multe ori intermediară între densitățile metalelor constituente.

Duritatea aliajelor este mai mare decît a metalelor pure care le compun. Astfel, oțelurile (aliaje ale fierului cu carbonul) au duritatea mult mai mare decît a fierului pur.

Un adaos de carbon și wolfram dublează duritatea fierului.

Mărirea durității prin aliere este unul din motivele pentru care se elaborează aliajele.

Temperatura de topire este mai mică în cazul aliajelor, decît temperaturile de topire ale metalelor respective; proprietatea se folosește în procesele de prelucrare la cald.

Conductibilitatea electrică a aliajului este mai mică decît conductibilitatea componentelor; pe această proprietate se bazează obținerea unor aliaje (constantan, nichelină) cu rezistență electrică mare, folosite în electrotehnică.

Rezistența mecanică a metalelor crește prin aliere; de exemplu, alama, aliaj de cupru și zinc, este de aproape două ori mai rezistentă decît cuprul pur și de patru ori mai rezistentă decît zincul.

Rezistența la coroziune se mărește dacă metalele se aliază; aliajele sînt rezistente la acțiunea agenților fizici și chimici din atmosferă.

7.4.3. ALIAJE CU IMPORTANȚĂ INDUSTRIALĂ

Fonta este un aliaj al fierului cu carbonul în procent de 1,7–5% C.

Există trei categorii de fonte.

— *Fonta de turnătorie*, în care carbonul este conținut sub formă de grafit, are în compoziție siliciu, mangan și procente mici de fosfor și sulf. Este folosită pentru confecționarea de radiatoare, calorifere, plite, ceaune etc.

— *Fonta de afinare*, care conține carbonul sub formă de cementită (Fe_3C), are duritatea mai mare și constituie materia primă pentru prepararea oțelurilor.

— *Feroaliajele* conțin procente mai mari de mangan (feromangan), de crom (ferocrom), de molibden (feromolibden), de vanadiu (ferovanadiu).

Ele servesc la fabricarea oțelurilor speciale, cu calități superioare.

Oțelurile conțin fier și procent mai mic de carbon decît fontele (0,3–2% C); de asemenea, elementele siliciu, mangan, sulf și fosfor sînt în procente foarte reduse (urme).

Oțelurile-carbon, aliaje ale fierului cu carbonul, care mai pot conține mangan, siliciu, sulf și fosfor, sînt întrebuintate în construcții mecanice și pentru unele piese metalice.

Oțelurile speciale conțin și alte metale care le îmbunătățesc calitățile: nichel, crom, vanadiu, cobalt, wolfram etc.

— *Oțelurile cu nichel* sînt rezistente la solicitări mecanice și de aceea se utilizează în construcții de mașini.

— *Oțelurile cu crom* au duritate mare și se folosesc la fabricarea de unelte, bile și roți dințate, piese inoxidabile etc.

— *Oțelurile rapide*, care conțin pe lângă fier și carbon elemente ca: wolfram, crom, vanadiu, cobalt, mangan, siliciu sînt folosite la fabricarea cuțitelor pentru mașini așchietoare și a burghiilor rezistente la viteze mari de tăiere.

Alamele sînt aliaje ale cuprului cu zincul; ele se prelucrează la strung, dar nu pot fi turnate. Se folosesc la confecționarea de ventile, piulițe, inele, bușe etc.

Bronzurile sînt constituite din cupru și staniu; se pot turna foarte bine, sînt dure și rezistente. Din ele se confecționează lagăre, armături speciale, table, sirme, statui etc.

Aliajele de lipit sînt aliaje ale plumbului cu staniu.

Aliajele tipografice conțin plumb, stibiu și staniu.

Duralumiul este un aliaj al alumiului cu procente mici de cupru, mangan și magneziu; are o mare duritate și se folosește în industria aeronautică și a automobilelor.

Amalgamele sînt aliajele mercurului cu diferite metale; se folosesc în tehnica dentară și în procese electrolitice.

7.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE GENERALE ALE METALELOR

Metalele reacționează cu o mare varietate de substanțe simple și substanțe compuse, de natură anorganică, sau organică, conducînd la compuși diferiți, cu largi aplicații în toate domeniile de activitate.

Elementele chimice pot fi comparate în raport cu caracterul lor electrochimic. *Metalele* le este propriu *caracterul electropozitiv*, deoarece ele au tendința de a ceda electroni pentru a-și realiza configurația stabilă de gaz rar.

Prin cedare de electroni, atomii de metale se oxidează, trecînd în ioni pozitivi (cationi):



Din studierea subcapitolului 1.5 ați învățat că atomul unui metal se oxidează cu atît mai ușor, cu cît are mai puțini electroni pe ultimul strat și cu cît aceștia sînt mai îndepărtați de nucleu. Cu cît atomul cedează mai ușor electroni, cu atît el are caracter electropozitiv mai pronunțat.

Așezarea metalelor în funcție de caracterul lor electrochimic și anume, în ordinea descreșterii caracterului electropozitiv, a condus la alcătuirea unei serii numită *seria de activitate a metalelor*, *seria activității electrochimice* sau *seria B e k e t o v - V o l t a*. Metalele cu cele mai importante aplicații practice, sînt aranjate în următoarea ordine:

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, [H ₂], Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au
Crește caracterul electropozitiv
Scade activitatea chimică

Metalele din stînga seriei se află în natură numai sub formă de compuși, în timp ce metalele de la sfîrșitul seriei (Ag, Au, Pt) se găsesc în zăcămintele în stare metalică (vezi tabelul 7.1).

Hidrogenul a fost plasat și el în serie, în conformitate cu caracterul său electrochimic, deși nu este metal și nu pot exista ioni H⁺ în stare liberă.

Poziția ocupată de un metal în seria activității electrochimice permite să se prevadă modul în care se va comporta acesta în diferite reacții chimice.

Pentru ca un metal să-și manifeste caracterul său electropozitiv (oxidîndu-se), trebuie să reacționeze cu o specie chimică (element, sau compus) capabilă să accepte electronii cedați (reducîndu-se). Reacția de oxido-reducere va decurge cu atît mai ușor, cu cît metalul (reducător) are un caracter mai electropozitiv, iar reactantul (oxidant) are un caracter mai electronegativ.

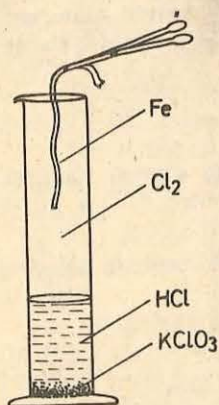


Fig. 7.7. Instalație pentru prepararea clorului în laborator.

1. Reacția cu nemetalele

Activitate demonstrativă

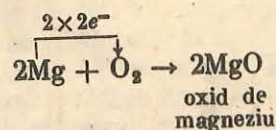
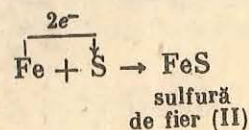
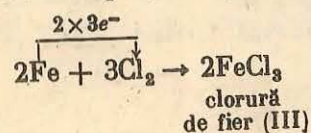
— Într-un vas se prepară clor din clorat de potasiu și HCl (fig. 7.7). Se introduce în atmosfera de clor o sîrmă de fier înroșită în flacără. Se observă formarea clorurii de fier.

— Se arde o panglică de magneziu în flacără. Se observă formarea unui praf alb de oxid de magneziu.

— Într-o eprubetă se încălzește un amestec alcătuit din 7 g pilitură de fier și 4 g de sulf. Se observă formarea sulfurii de fier de culoare neagră.

Metalele reacționează cu nemetalele: mai ușor cu halogenii, oxigenul și sulfură, dar și cu azotul, fosforul și carbonul, conducînd la compuși corespunzători.

De exemplu, în experiențele efectuate au avut loc următoarele reacții:



Metalele cele mai electropozitive pot ceda electronii lor de valență chiar și hidrogenului, cînd se formează *hidruri*.

Compușii pe care un metal îi poate forma cu nemetalele sînt înscrîși în următoarea schemă:

Metal	+ halogen	halogenură
	+ oxigen	oxid
	+ sulf	sulfură
	+ azot	azotură
	+ fosfor	fosfură
	+ carbon	carbură
	+ hidrogen	hidrură

2. Reacția cu acizii

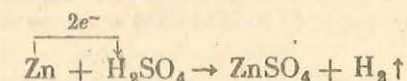
Activitate Independentă

1. Într-o eprubetă cu 2—3 cm³ soluție de H₂SO₄ 1M se introduc cîteva granule de zinc. Se observă degajarea bulelor de H₂. Hidrogenul se aprinde cu un chibrit la gura eprubetei, după un timp suficient pentru eliminarea aerului din eprubetă.

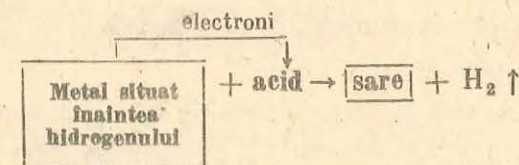
2. Într-o eprubetă se pun cîteva bucățele de cupru peste care se toarnă 2—3 cm³ H₂SO₄. Se observă colorarea soluției în albastru datorită formării sulfatului de cupru și se degajă SO₂.

Comportarea metalelor față de acizi este determinată de poziția lor, în raport cu hidrogenul, în seria de activitate.

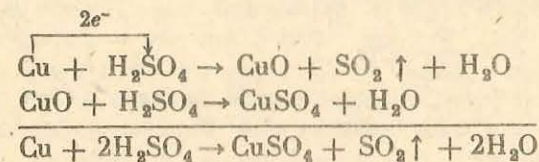
— Metalele situate înaintea hidrogenului îl înlocuiesc în acizi, reacția avînd loc cu degajare de H₂; de exemplu, în prima experiență, a avut loc reacția:



Deci, în general:

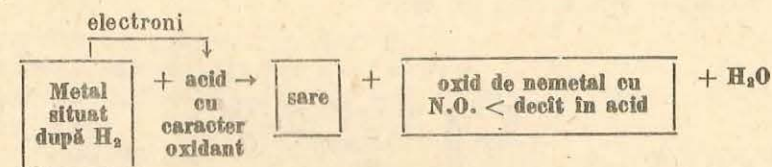


— Metalele situate după hidrogen, dar aproape de el, reacționează numai cu acizii cu caracter oxidant (HNO₃, H₂SO₄ conc.). În acest caz nu se degajă H₂, deoarece reacțiile de oxido-reducere au loc între metal și nemetalul din acid. De exemplu reacția din cea de-a doua experiență s-a produs în două etape:



Adunînd cele două ecuații chimice se obține ecuația reacției globale:

Deci, în general:



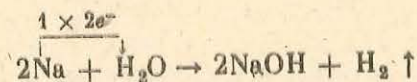
— Metalele situate după hidrogen, spre capătul din dreapta seriei, nu reacționează deloc cu acizii (exemplu: Au, Pt).

3. Reacția cu apa

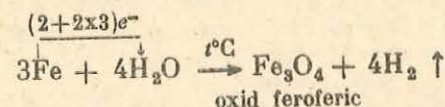
Unele dintre metalele așezate în seria de activitate înainte de hidrogen îl pot dezlocui din apă, provocând degajarea sa ca H_2 .

Reacția se produce în condiții diferite:

— metalele cele mai electropozitive (situate la capătul din stînga al seriei) reacționează cu apa la temperatură normală, sau la ușoară încălzire (vezi demonstrația experimentală de la pag. 18) De exemplu:



— alte metale din stînga seriei necesită temperaturi ridicate pentru a reacționa cu apa și se transformă în oxizi. De exemplu:



● Stabiliți coeficienții în reacția de mai sus, știind că Fe_3O_4 este un oxid mixt care se poate scrie $FeO \cdot Fe_2O_3$.

— metalele care formează oxizi greu solubili în apă nu reacționează cu ea, decît dacă li se curăță suprafața de oxidul care o acoperă și care împiedică desfășurarea reacției.

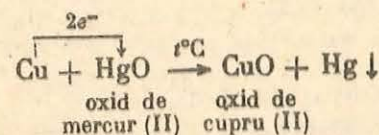
Metalele așezate în serie după hidrogen nu-l dezlocuiesc din apă, deoarece atomii lor cedează mai greu electroni, decît atomii de hidrogen.

4. Reacția metalelor cu compuși ai altor metale

Demonstrație experimentală

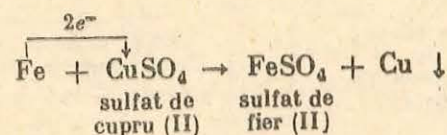
Într-o capsulă se pun oxid de mercur și bucățele de cupru, apoi se încălzește amestecul la flacăra unui bec de gaz. Se observă apariția picăturilor de mercur (experiența se execută sub nișă).

Reacția care a avut loc este:



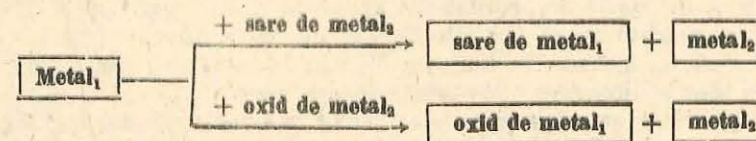
Activitate independentă. Într-un pahar cu soluție de sulfat de cupru se introduce un cui de fier (curățat cu HCl și spălat cu apă distilată). Se observă că pe cui se depune cupru metalic, iar soluția se decolorează.

Ecuatia reacției care a avut loc este:



Orice metal poate reduce ionii tuturor metalelor situate după el în seria activităților electrochimice și poate fi la rîndul său redus din compuși de către metalele care îl precedă în serie.

Deci, în general:



(metalul₁ este situat înaintea metalului₂ în seria activității metalelor).

Reacții de acest tip sînt folosite, după cum s-a arătat la subcapitolul 7.2, pentru a obține metale din diferiți compuși ai lor, în cadrul unor procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice.

În concluzie, metalele pot reacționa cu nemetale, cu apă, cu acizi și cu compuși ai altor metale mai puțin active, formîndu-se o mare varietate de substanțe.

Condițiile practice în care se produc reacțiile și proprietățile compușilor obținuți depind de pozițiile ocupate de fiecare metal în sistemul periodic și în seria activității electrochimice, care sînt impuse de structura electronică.

Din acest motiv, în continuare, se vor studia metalele grupate în patru categorii: *metale de tip s*, *metale de tip p*, *metale de tip d* și *metale de tip f*, în funcție de configurația electronică a substratului în care se plasează electronul distinctiv.

7.6. METALE DE TIP s

Metalele de tip s au electronul distinctiv situat într-un orbital de tip ns ($n = 2 \dots 7$ reprezintă numărul ultimului strat electronic). Ele se găsesc în sistemul periodic al elementelor în grupele I A și a II-a A (fig. 7.8).

Elementele din grupa I A se numesc *metale alcaline*. Această denumire este legată de numele de *alcalii*, dat de multă vreme hidroxi-zilor de sodiu și de potasiu și care provine de la cuvîntul arab al-kaljum = cenușă vegetală.

Elementele din grupa a II-a A se numesc *metale alcalino-pămîntoase*, deoarece sînt situate între elementele alcaline din grupa I A și elementele din grupa a III-a A, a căror veche denumire era de *pămînturi*.

Pe- ri- o- da	Grupa IA	Pe- ri- o- da	Grupa a II-a A
1		1	
2	3 Li 6,94 Litiu	2	4 Be 9,01 Beriliu
3	11 Na 22,98 Sodiu (natriu)	3	12 Mg 24,30 Magneziu
4	19 K 39,09 Potasiu (kaliu)	4	20 Ca 40,07 Calciu
5	37 Rb 85,46 Rubidiu	5	38 Sr 87,62 Stronțiu
6	55 Cs 132,90 Cesiu	6	56 Ba 137,33 Bariu
7	87 Fr (223) Franciu	7	88 Ra (226,02) Radiu

Fig. 7.8. Metale de tip s.

7.6.1. STARE NATURALĂ OBTINERE

Metalele de tip *s* fiind foarte reactive nu se găsesc în natură în stare liberă, ci numai sub formă de compuși (vezi tabelul 7.1). Ele reprezintă, alături de siliciu, oxigen și aluminiu, componentele principale ale rocilor care alcătuiesc scoarța terestră, în timp ce în zonele de profunzime ale planetei nu apar deloc. Sodiul, potasiul, calciul și magneziul ocupă locurile 4—7 între elemente din punct de vedere al abundenței. Celelalte metale de tip *s* se găsesc în cantități mai mici. Rubidiul, cesiul și radiul sunt radioactive, cu o viață foarte scurtă.

Metalele de tip *s* se obțin prin electroliza halogenurilor lor anhidre în stare topită (vezi subcapitolul 7.2). Dacă electroliza se face în soluție, nu în topitură, și se folosește catod de mercur, se obține amalgamul metalului.

7.6.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Grupele I A și a II-a A sînt cele mai omogene din punct de vedere al proprietăților prezentate de metalele care le alcătuiesc.

Metalele de tip *s* prezintă următoarele proprietăți fizice:

- sînt metalele cele mai puțin dure (vezi fig. 7.5): Na, K, Ca se taie cu cuțitul;
- au luciu metalic numai în tăietură proaspătă, sau dacă li se curăță suprafața;
- sînt bune conducătoare de căldură și de electricitate;
- au raze atomice și ionice mari: atomii metalelor alcaline sînt cei mai voluminoși în cadrul fiecărei perioade, urmați de cei ai metalelor alcalino-pămîntoase;
- valorile mari ale volumelor atomice fac ca densitatea acestor metale să fie mică (vezi fig. 7.3);
- punctele de topire și de fierbere sînt scăzute comparativ cu alte metale (vezi fig. 7.4)

7.6.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Metalele de tip *s* pot ceda ușor electronii de valență, transformîndu-se în ioni pozitivi cu sarcină egală cu numărul grupei din care fac parte.

Ionii metalelor de tip *s* au configurația electronică a gazului rar care precede metalul respectiv în tabelul periodic.

● Scrieți configurația electronică a ionilor K^+ și Mg^{2+} și indicați gazele rare cu aceeași configurație.

Metalele de tip *s* sînt cele mai electropozitive elemente. Ele se situează între primele în partea stîngă a seriei activității electrochimice. Din acest motiv metalele de tip *s* sînt reducători puternici: ele cedează electronii din stratul *ns* atomilor tuturor nemetalelor, hidrogenului din apă și acizi (pe care îl dezlocuiesc, degajîndu-se ca H_2), sau ionilor altor metale (pe care îi oxidează la metal și le iau locul în compuși).

Ionilor metalelor de tip *s* nu le este caracteristică tendința de a forma ioni complecși.

1) Reacția cu nemetalele

Demonstrație experimentală. În trei cilindri se prepară clor din clorat de potasiu și acid clorhidric (ca în fig. 7.9). În atmosfera de Cl_2 din primul cilindru se introduce Na, în al 2-lea K, iar în al 3-lea Mg. Se repetă experiența cu Mg încălzit în flacăra unui bec de gaz. Notați în caiet observațiile făcute și trageți concluziile.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc în cele trei experiențe.

a) Toate metalele de tip *s* se combină cu toți halogenii, formîndu-se halogenurile corespunzătoare. Reacția decurge diferit, în funcție de reactivitatea metalului și a halogenului: cu metalele alcaline are loc la temperatură obișnuită, în timp ce în cazul metalelor alcalino-pămîntoase este necesară o ușoară încălzire. Reacția se produce mai energic cu fluorul decît cu clorul și bromul, iar cu iodul are loc în condiții blînde.

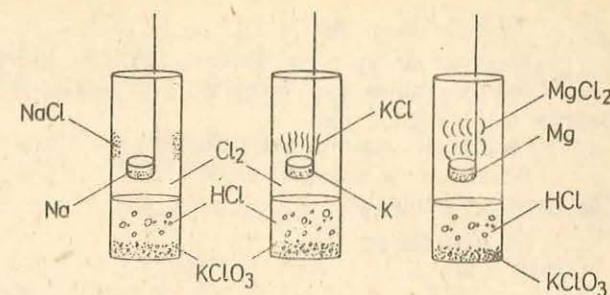
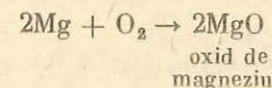


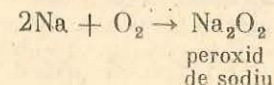
Fig. 7.9. Arderea sodiului și potasiului în clor.

b) Toate metalele de tip *s* se combină cu oxigenul formînd, în funcție de natura metalului și de condițiile de lucru, compuși diferiți ca: *oxizi*, *peroxizi* ș.a.

— Metalele alcaline se combină ușor cu oxigenul din aerul uscat dînd *oxizi*. Din acest motiv ele se păstrează sub strat protector de petrol. Metalele alcalino-pămîntoase se oxidează mai greu decît cele alcaline; ele formează oxizi prin ardere în aer:



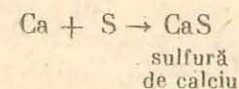
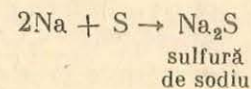
— Sodiul se aprinde în aer, sau în oxigen la o ușoară încălzire, transformîndu-se în peroxid de sodiu Na_2O_2 , conform reacției:



Se cunosc peroxizii tuturor metalelor de tip *s*, cu excepția beriliului.

c) Metalele de tip *s* reacționează ușor cu sulfurul formînd *sulfuri*.

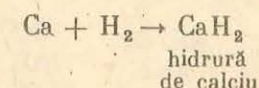
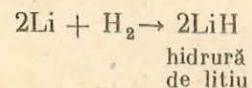
Exemple:



d) Metalele de tip *s* reacționează cu toate elementele din grupa a V-a A formînd compuși în care acestea prezintă starea de oxidare — 3; de exemplu: Li_3N , azotura de litiu; Ca_3N_2 , azotura de calciu; Ca_3P_2 , fosfura de calciu.

e) În urma reacției unor metale de tip *s* cu carbonul rezultă *carburi metalice*.

f) Metalele de tip *s* sînt atît de electropozitive, încît pot ceda electronii lor de valență chiar și hidrogenului, obținîndu-se compuși ionici care se numesc *hidruri*. De exemplu:



2) Reacția cu acizii

Metalele de tip s, situându-se înaintea hidrogenului în seria activității electrochimice, reacționează energetic cu toți acizii, chiar în soluții diluate: se formează săruri și se degajă H_2 .

● Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre Mg și HCl, H_2SO_4 , HNO_3 .

Acizii cu caracter oxidant (HNO_3 , H_2SO_4 conc.) reacționează cu metalele alcaline cu explozie.

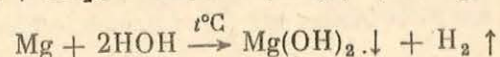
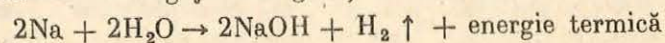
3) Reacția cu apa.

Demonstrație experimentală. Se repetă experiențele descrise la paginile 19 și 20, în care se folosesc K, Na, Mg și apă.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc în experiențele efectuate.

Toate metalele alcaline, Ca, Sr și Ba reacționează cu apa la rece, în timp ce magneziul descompune apa la cald, iar beriliul deloc. De asemenea, reacția apei cu potasiul are loc mai violent decât cu sodiul. Această comportare este încă o dovadă a creșterii caracterului electropozitiv o dată cu avansarea în grupă (creșterea numărului atomic).

În toate cazurile se degajă hidrogen și se formează hidroxidul metalului.



4) Reacția cu compușii altor metale

Metalele de tip s, fiind așezate primele în partea stângă a seriei de activitate a metalelor, pot ceda cu ușurință electronii lor de valență ionilor tuturor celorlalte metale.

Pe această proprietate se bazează folosirea în practică a unora dintre metalele de tip s (înosebi Ca) pentru obținerea industrială de metale pure, în cadrul unor procedee hidrometalurgice sau pirometalurgice. De exemplu, uraniul pur se obține industrial prin reducerea fluorurii de uraniu cu calciu.

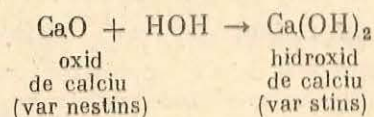
7.6.4. COMPUȘI AI METALELOR DE TIP s

7.6.4.1. OXIZI

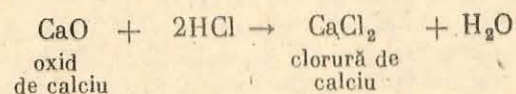
Activitate independentă. Într-o eprubetă cu apă, se introduce oxid de calciu. Ce observați? Turnați în eprubetă câteva picături de fenolftaleină. Cum explicați colorarea soluției în roșu?

Oxizii metalelor de tip s sunt substanțe ionice, cristaline, de culoare albă. Cu excepția oxidului de beriliu BeO , toți au caracter bazic:

— reacționează cu apa formând hidroxizii corespunzători:



— reacționează cu acizii formând săruri și apă:



Oxidul de calciu (var nestins) este o materie primă de bază în construcții. *Oxidul de magneziu*, datorită punctului său de topire ridicat, se folosește la fabricarea cărămizilor refractare, pentru căptușirea cuptoarelor industriale.

7.6.4.2. PEROXIZI

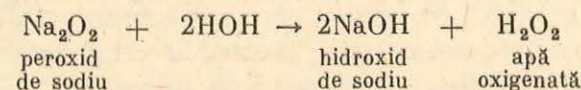
Peroxizii pot fi considerați săruri ale acidului, foarte slab, peroxid de hidrogen H_2O_2 (apă oxigenată).

Peroxizii sunt compuși ionici care conțin cationul metalic și anionul peroxid cu structura: $:\ddot{O}:\ddot{O}:^-$, sau $[\ddot{O}:\ddot{O}:]^{2-}$.

Demonstrație experimentală. Se încălzește o bucată de sodiu la flacăra unui bec de gaz. Sodiul se aprinde imediat și arde transformându-se într-un praf alb, care se adună într-un pahar cu puțină apă. Se introduce în lichid o bucată de pânză colorată, câteva fire de lână, câteva fire de păr. Se observă decolorarea acestora.

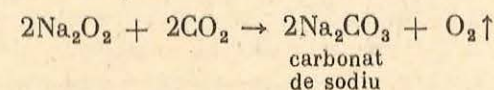
Peroxizii metalelor alcaline se obțin prin arderea metalului în aer.

Peroxizii sunt oxidanți foarte puternici deoarece în reacție cu apa se formează apă oxigenată:



Peroxidul de sodiu Na_2O_2 este folosit ca decolorant al fibrelor, lemnului, părului etc.

Prin acțiunea sa oxidantă asupra dioxidului de carbon se eliberează oxigen:



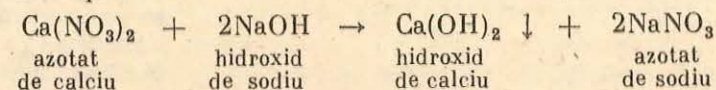
Această reacție stă la baza folosirii peroxidului de sodiu în aparate care permit respirația scafandrilor și a pompierilor, precum și pentru reîmprospătarea aerului în nave spațiale și submarine.

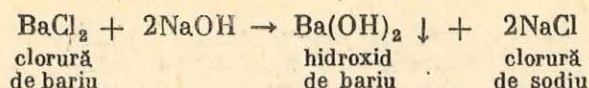
7.6.4.3. HIDROXIZI

Hidroxizii metalelor de tip s se pot obține prin: reacția dintre metal și apă (vezi experiențele și reacția de la pag. 19 și 20), reacția dintre oxidul de metal și apă (vezi experiența și reacțiile de la pag. 114), electroliza halogenurilor metalelor aflate în soluție apoasă.

Activitate independentă. În două eprubete turnați 2—3 cm³ de soluție de azotat de calciu și respectiv clorură de bariu. Adăugați în fiecare eprubetă câteva picături de soluție de NaOH. Ce observați? Ce se întâmplă când în eprubete turnați apoi soluție de HCl?

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase și hidroxidul de litiu, care sunt mai greu solubili în apă, se obțin și prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra sărurilor lor solubile. Exemple:





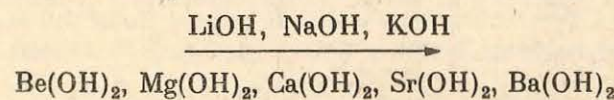
Activitate independentă. Puneți pe o sticlă de ceas o granulă de hidroxid de sodiu și una de hidroxid de potasiu, fără să le atingeți cu mâna. Observați-le în timp.

Hidroxizii metalelor de tip *s* sînt substanțe solide de culoare albă. Cei alcalini sînt ușor solubili în apă (excepție LiOH) și foarte higroscopici (absorb apa din atmosferă și se dizolvă în ea), în timp ce hidroxizii metalelor din grupa a II-a *A* sînt mai greu solubili în apă.

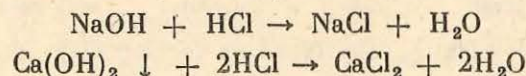
Hidroxizii metalelor de tip *s* au caracter bazic:

— hidroxizii metalelor alcaline sînt bazele cele mai puternice; se numesc și *baze caustice*, din cauza acțiunii corosive pe care o au asupra pielii (exemple: NaOH soda caustică, KOH potasa caustică);

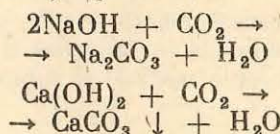
— caracterul bazic crește în ordinea:



— hidroxizii reacționează cu acizii formînd săruri și apă:



— hidroxizii reacționează cu oxizi ai nemetalelor (anhidride acide) formînd, de asemenea, săruri și apă:



Hidroxizii metalelor alcaline trebuie păstrați în vase închise, pentru a fi feriți de contactul cu vaporii de apă și cu dioxidul de carbon din aer.

Baza cea mai slabă din serie este hidroxidul de beriliu Be(OH)_2 , care are un caracter amfoter: reacționează atât cu acizii, cît și cu bazele.

Hidroxizii de sodiu și de potasiu au numeroase întrebuințări atât în industrie, cît și în gospodărie (fig. 7.10).

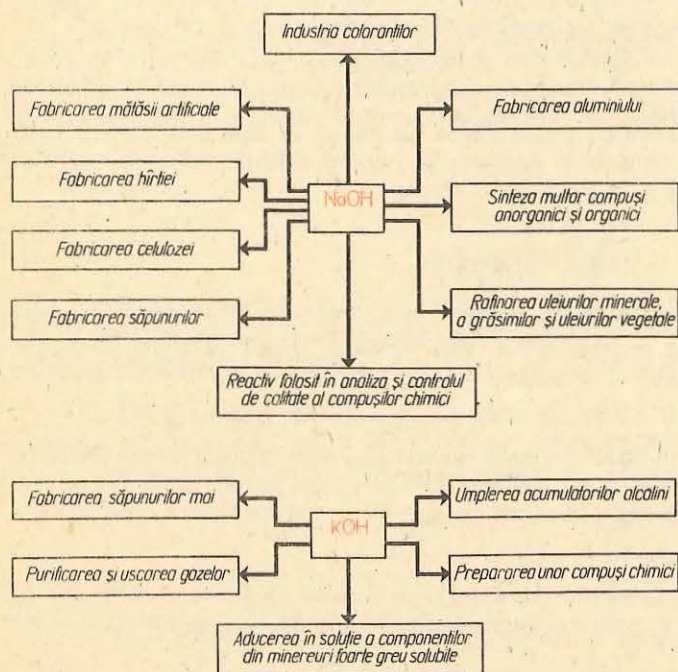


Fig. 7.10. Întrebuințări ale hidroxizilor alcalini

Hidroxidul de calciu (var stins) se întrebuințează la fabricarea mortarului folosit în construcții, deoarece este moale și ușor de manipulat, dar în contact cu CO_2 din aer se întărește (formează CaCO_3 , carbonat de calciu) și face priză.

Soluția aflată în contact cu Ca(OH)_2 , numită *apă de var* (sau cu Ba(OH)_2 , *apa de bariță*) este folosită pentru detectarea dioxidului de carbon din gaze.

7.6.4.4. SĂRURI

Halogenuri

Demonstrație experimentală. Pe patru sticle de ceas se pun cantități mici din următoarele halogenuri: NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 . Se observă modificarea aspectului lor în timp.

Halogenurile metalelor de tip *s* sînt substanțe cristaline, ionice, ușor solubile în apă (excepție face beriliul, care formează halogenuri covalente).

Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase și cele de litiu absorb apa din mediul înconjurător formînd *hidrați*, sau chiar soluții. Ele sînt *higroscopice*. Pe această proprietate se bazează folosirea clorurii de calciu pentru uscarea aerului sau a gazelor aflate în recipiente închise, precum și pentru uscarea unor lichide care conțin urme de apă. Substanțele, sau ustensilele de laborator pot fi menținute într-o atmosferă lipsită de vaporii de apă, prin păstrare în vase speciale numite *exicator*, care conțin clorură de calciu (fig. 7.11).

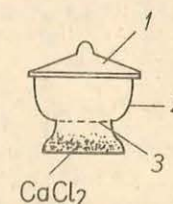


Fig. 7.11. Exicator.

1 — capac; 2 — corp; 3 — placă de porțelan cu orificii.

Clorura de sodiu se întrebuințează în alimentația oamenilor și animalelor și constituie materia primă pentru fabricarea clorului, a hidroxidului de sodiu, a acidului clorhidric și a diverselor săruri de sodiu (produse clorosodice). În țara noastră se fabrică produse clorosodice la Combinatele chimice de la Govora, Borzești, Ocna Mureșului, Turda.

Sulfuri

Sulfura de sodiu este folosită la obținerea coloranților cu sulf și în tăbăcărie. Soluția apoasă de sulfură de sodiu servește la prepararea sulfurilor greu solubile ale unor metale, după cum se va vedea la subcapitolul 7.8.4.3 (pag. 135).

Sulfurile de calciu, de stronțiu și de bariu au proprietatea de *fosforescență*: după ce au fost supuse acțiunii luminii (expunere la soare sau la lumina electrică) încep să lumineze ele însele, un anumit timp, la întuneric. Prin amestecare cu o sulfură de metal de tip *d* (colorată), proprietatea se păstrează și, în plus, lumina emisă este colorată. Astfel de amestecuri de sulfuri se folosesc pentru prepararea vopselelor luminoase, care servesc la colorarea diferitelor semnalizatoare, a cifrelor și a acelor indicatoare ale unor ceasuri etc.

Se cunosc și compuși care conțin mai mult sulf decît corespunzător electrovalenței metalului. Aceștia se numesc *polisulfuri* (de exemplu, disulfura de sodiu Na_2S_2).

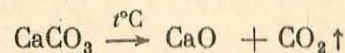
Carbonați

Carbonații metalelor de tip *s* sînt compuși solizi, ionici, de culoare albă. Se cunosc două tipuri de carbonați: *carbonați acizi* (de exemplu: carbonatul acid de sodiu NaHCO_3 , carbonatul acid de calciu $\text{Ca(HCO}_3)_2$) și *carbonați neutri* (de exemplu: carbonatul de sodiu Na_2CO_3 , carbonatul de calciu CaCO_3).

Carbonații acizi și neutri ai metalelor alcaline și carbonații acizi ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt solubili în apă.

Carbonații neutri de magneziu, de calciu, de stronțiu și de bariu sînt greu solubili în apă. Ei fac parte dintre cei mai răspîndiți și importanți compuși naturali ai acestor elemente.

Carbonații neutri ai metalelor din grupa a II-a A se descompun termic în oxid de metal și CO_2 . Pe această proprietate se bazează fabricarea varului nestins (CaO) din piatra de var (CaCO_3):



Carbonatul acid de sodiu (cunoscut și sub denumirea de bicarbonat de sodiu) este mai puțin solubil în apă decît carbonatul de sodiu și se folosește în medicină pentru reducerea acidității stomacale.

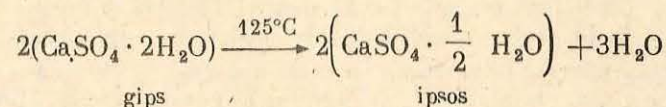
Carbonatul de calciu se găsește în natură ca piatră de var, marmură, cretă și constituie o materie primă de bază în construcții, ca material pentru lucrări de sculptură, în industria metalurgică și în industria chimică.

Sulfai

Sulfaii metalelor alcaline sînt solubili, iar cei ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt greu solubili în apă. Există *sulfai acizi* și *sulfai neutri*.

Sulfatul de magneziu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ este folosit în industria textilă și a hîrtiei, precum și în medicină ca purgativ (sare amară).

Sulfatul de calciu se găsește în natură în stare anhidră ca *anhidrit* CaSO_4 , sau hidratat sub formă de *gips* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O varietate de gips foarte pură este *alabastrul*. Gipsul încălzit la 125°C pierde o parte din apa de cristalizare și trece în *ipsos*.



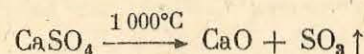
Ipsosul are numeroase întrebuințări:

- amestecat cu apă formează o pastă ușor de manipulat, cu care se pot umple golurile din zidărie sau diferite matrite. După scurt timp el se întărește. Pe această proprietate se bazează folosirea ipsosului în construcții și pentru confecționarea mulajelor;

- amestecat cu ulei servește la chituiră geamurilor;

- pasta obținută prin amestecarea ipsosului cu ulei și substanțe minerale se numește *stuc* și se poate turna în diferite forme. După întărire se obțin ornamenteții care imită marmura.

Sulfatul de calciu anhidru încălzit peste 1000°C se descompune conform reacției:



Trioxidul de sulf este folosit la fabricarea acidului sulfuric, iar oxidul de calciu la fabricarea cimentului.

Sulfatul de bariu BaSO_4 este o sare de culoare albă, foarte greu solubilă în apă, chiar în mediu acid. Se folosește în medicină pentru a face vizibil stomacul la examenele radiologice.

Reacția în urma căreia precipită BaSO_4 este folosită pentru a pune în evidență prezența ionilor SO_4^{2-} în soluție:

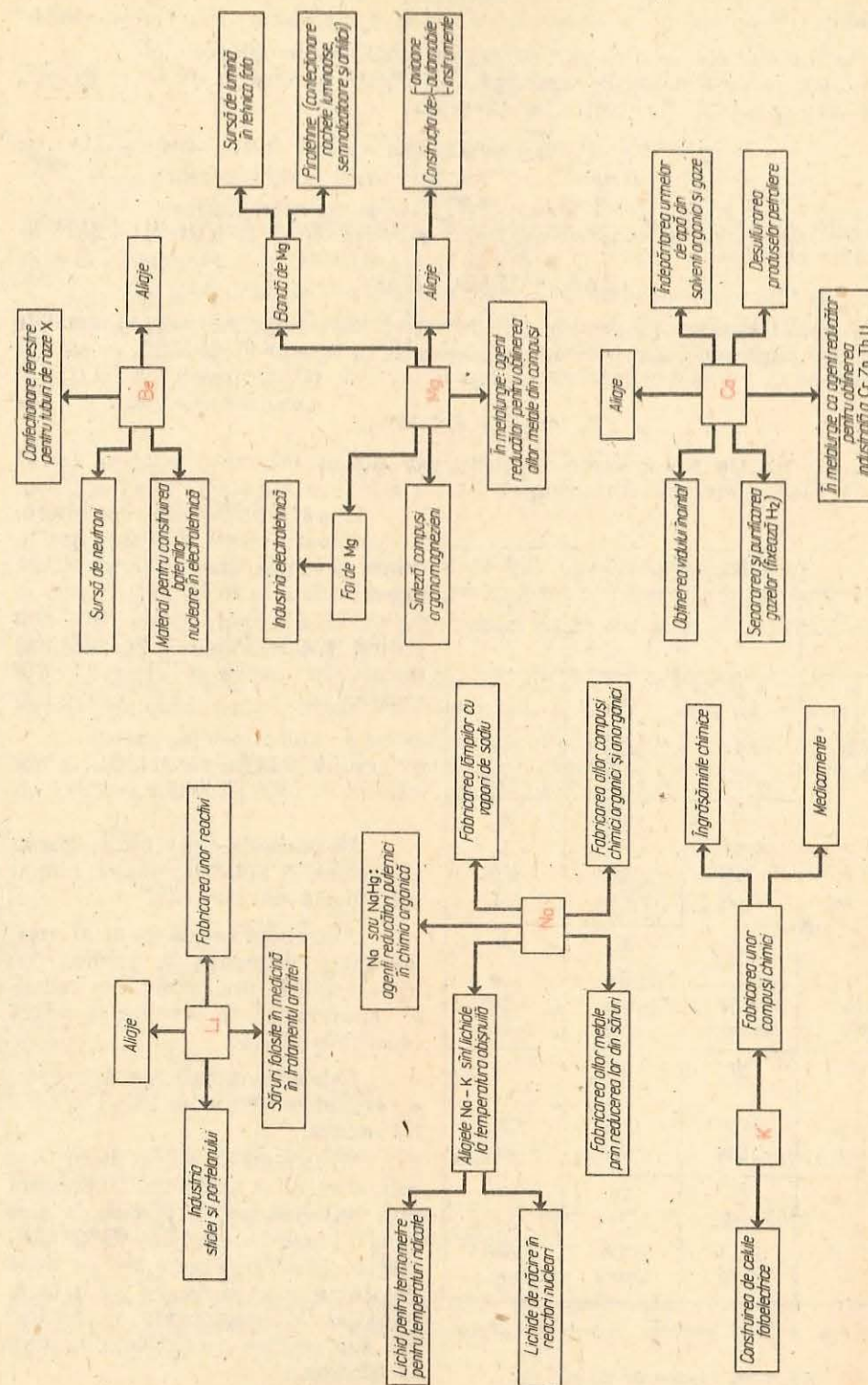
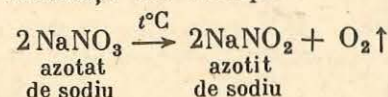


Fig. 7.13. Întrebuințări ale unor metale din grupa a II-a A.

Fig. 7.12. Întrebuințări ale unor metale din grupa I A.

Azotați

Azotații metalelor de tip *s* sint substanțe cristaline de culoare albă. Deoarece se descompun la temperatură ridicată punind în libertate oxigen, ei se folosesc ca agenți oxidanți. De exemplu:



Azotații de sodiu NaNO_3 , de potasiu KNO_3 și de calciu $\text{Ca(NO}_3)_2$ se folosesc ca îngrășăminte chimice.

7.6.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Cîteva dintre numeroasele domenii de activitate în care se folosesc metalele de tip *s* și compuși ai lor, sint prezentate schematic în figurile 7.12—7.13.

7.7. METALE DE TIP *p*

Metalele de tip *p* au electronul distinctiv plasat într-un orbital *np* ($n = 2, 3, \dots, 7$). Ele se găsesc situate în grupele a III-a, a IV-a, a V-a și a VI-a *A* (fig. 7.14).

După cum se știe, caracterul electropozitiv crește de sus în jos în grupe și de la dreapta spre stînga în perioade, așa încît grupele principale III *A*—V *A* conțin tot mai puține metale. Poloniul Po, singurul metal din grupa a VI-a *A*, este radioactiv.

7.7.1. STARE NATURALĂ. OBTINERE

Metalele de tip *p* nu se găsesc în natură în stare liberă, ci numai sub formă de compuși.

Aluminiul ocupă locul al treilea între elemente și primul loc între metale, din punct de vedere al abundenței în scoarța terestră (vezi tabelul 7.1).

Celelalte metale de tip *p* au o răspîndire fie medie (Sn, Pb, Ga), fie redusă.

Aluminiul se obține industrial prin electroliza oxidului de aluminiu pur. Materiile prime principale sint *bauxitele*, care conțin 49—63% Al_2O_3 , alături de diferiți compuși pe bază de aluminiu și siliciu. La noi în țară, *bauxitele* se prelucurează la Oradea, iar din acestea se obține aluminiul la Slatina.

Pe- ri- o- da-	Grupe principale (A)			
	III	IV	V	VI
1				
2	5 B 10,81 Bor	6 C 12,01 Carbon	7 N 14,00 Azot	8 O 15,99 Oxigen
3	13 Al 26,98 Aluminiu	14 Si 28,08 Siliciu	15 P 30,97 Fosfor	16 S 32,06 Sulf
4	31 Ga 69,72 Galiu	32 Ge 72,59 Germaniu	33 As 74,92 Arsen	34 Se 78,96 Seleniu
5	49 In 114,82 Indiu	50 Sn 118,71 Staniu	51 Sb 121,75 Stibiu	52 Te 127,60 Telur
6	81 Tl 204,38 Taliu	82 Pb 207,20 Plumb	83 Bi 208,98 Bismut	84 Po (209) Poloniu

Fig. 7.14. Metale de tip *p*.

Celelalte metale se obțin prin electroliza soluțiilor apoase de săruri, sau prin reducerea oxizilor, folosindu-se procedee discutate în subcapitolul 7.2.

7.7.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele de tip *p* prezintă următoarele proprietăți fizice:

- au culoare albă și luciu metallic;
- conductibilitatea lor electrică și termică variază între limite largi: aluminiul este foarte bun conducător de electricitate și căldură, în timp ce plumbul este rău conducător de electricitate și de căldură;
- sint maleabile, se pot prelucra ușor, obținîndu-se fire, conducte, vase etc.;
- au temperaturi de topire relativ scăzute (vezi fig. 7.4); galiul avînd punctul de topire extrem de scăzut (30°C), iar temperatura de fierbere foarte ridicată (2070°C), este folosit ca lichid în termometre, care sint întrebuințate în acest domeniu larg de temperatură.

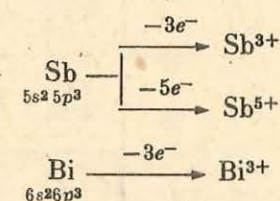
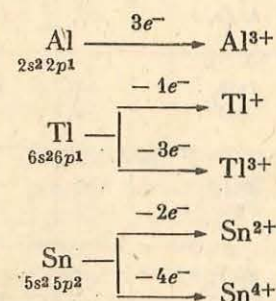
7.7.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Stări de oxidare

Metalele de tip *p*, pot ceda atît electronii din orbitalii *p*, cît și pe cei din orbitalul *s*, ai ultimului strat, deoarece diferența dintre energiile lor este foarte mică.

În general, metalele de tip *p* pot prezenta în compuși două stări de oxidare, sau numere de oxidare (N.O.):

- dacă cedează toți electronii din ultimul strat, trec în ioni cu sarcină pozitivă egală cu numărul grupei (prezintă stare de oxidare, sau N.O. egal cu numărul grupei);
- dacă cedează numai electronii din orbitalii *p* ai ultimului strat, vor forma ioni cu sarcina mai mică și anume, egală cu numărul grupei minus 2 (prezintă stare de oxidare, sau N.O. egal cu numărul grupei, minus 2). De exemplu:



În general, numărul de oxidare mai mic este caracteristic ultimelor metale din fiecare grupă:

a) Pentru metalele din grupa a III-a *A* este caracteristică starea de oxidare +3, dar taliul prezintă numărul de oxidare +1.

b) În grupa a IV-a *A*:

— staniu dă compuși în care se află în ambele stări de oxidare, dar cei cu număr de oxidare +4 sint mai stabili (compuși în care Sn are N.O. +2 au caracter reducător);

— pentru plumb este caracteristică starea de oxidare +2, iar compușii în care prezintă stare de oxidare +4 sînt mai puțin stabili (au caracter oxidant).

c) În grupa a V-a A:

— stibiul formează compuși în ambele stări de oxidare +5 și +3;

— bismutului îi este caracteristică starea de oxidare +3; compușii în care N.O. +5 sînt puțini și instabili.

Reacții chimice

Metalele de tip *p* pot reacționa cu nemetalele, cu acizii, cu apa și cu compușii ai altor metale, mai puțin active decît ele; unele reacționează și cu baze.

1) Reacții cu nemetalele

Metalele de tip *p* au caracter electropozitiv mai slab decît cele de tip *s*, deoarece energia necesară pentru cedarea electronilor lor de valență este mai mare decît în cazul metalelor de tip *s*. Din acest motiv, ele se combină numai cu elementele cele mai electronegative și anume cu halogenii, oxigenul și sulful. Alumiul, cel mai activ metal din grup, se combină și cu azotul și carbonul la temperaturi foarte înalte.

Prin reacții de combinare, se formează compușii cei mai stabili și anume cei în care metalul se află în starea de oxidare caracteristică.

Această comportare este exemplificată pentru metalele reprezentative din fiecare din grupele a III-a A — a V-a A în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2

Principalii compuși formați de metalele de tip *p* cu nemetale

Grupa principală	Metal		Nemetal				
	Simbol	N.O.	Cl ₂	O ₂		S	
			Formulă compus	N.O.	Formulă compus	N.O.	Formulă compus
III	Al	+3	AlCl ₃	+3	Al ₂ O ₃	+3	Al ₂ S ₃
IV	Sn	+4	SnCl ₄	+4	SnO ₂	+4	SnS ₂
		+2	SnCl ₂	+2	(SnO)	+2	—
IV	Pb	+4	PbCl ₄	+4	(PbO ₂)	+4	—
		+2	PbCl ₂	+2	PbO	+2	PbS
V	Sb	+5	SbCl ₅	+5	Sb ₂ O ₅	+5	Sb ₂ S ₅
		+3	SbCl ₃	+3	Sb ₂ O ₃	+3	Sb ₂ S ₃
	Bi	+5	(BiCl ₅)	+5	—	+5	—
		+3	BiCl ₃	+3	Bi ₂ O ₃	+3	Bi ₂ S ₃

a) Metalele din grupa a III-a A formează prin reacții cu nemetalele compuși în care au număr de oxidare +3. Taliul, ultimul element din grupă formează și compuși în care este monovalent. Exemple: AlCl₃ clorura de aluminiu, Al₂O₃ trioxid de aluminiu, Al₂S₃ sulfura de aluminiu, Tl₂O oxidul de taliu.

b) Metalele din grupa a IV-a A formează cu clorul compuși în care se află în ambele stări de oxidare. Din combinarea cu oxigenul și cu sulful, rezultă compușii cei mai stabili, corespunzători stării de oxidare caracteristice: +4 pentru Sn și +2 pentru Pb și anume: SnO₂, SnS₂, PbO și PbS.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor de combinare a staniului și a plumbului cu elementele Cl₂, O₂ și S.

Se cunosc și oxidul de staniu (II) SnO care are caracter reducător și oxidul de plumb (IV) PbO₂ care este un oxidant puternic, dar aceștia nu pot fi obținuți prin reacții de combinare între elemente, ci numai prin metode indirecte.

c) Metalele din grupa a V-a A:

— stibiul formează compuși corespunzători ambelor stări de oxidare +5 și +3;

— bismutul formează prin combinare cu nemetalele numai compuși în starea de oxidare +3.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre Bi și Cl₂, O₂, S.

2) Reacții cu acizi

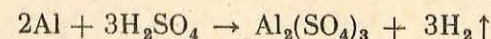
Activitate independentă. În 6 eprubete numerotate de la 1 la 6 se pun mici cantități de metale în următoarea ordine: în eprubetele 1 și 2: Al, în 3 și 4: Sn, în 5 și 6: Pb. În eprubetele 1, 3 și 5 adăugați câte 3 cm³ soluție de HCl 2M. Ce observați? În eprubetele 2, 4 și 6 adăugați câte 3 cm³ soluție de HNO₃ 2M. Ce diferențe constatați față de reacțiile care au avut loc în eprubetele 1, 3, 5?

Reacțiile metalelor de tip *p* cu acizii decurg în mod diferit, în funcție de poziția metalului în seria de activitate electrochimică și de natura acidului.

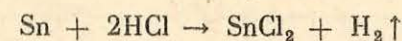
a) Reacții cu acizii care nu au caracter oxidant

— Toate metalele din grupa a III-a A și staniul reacționează cu degajare de H₂ și formare de săruri (în care numerele de oxidare sînt +3 pentru metalele din grupa a III-a și +2 pentru Sn).

Exemple:



sulfat
de aluminiu



clorură
de staniu (II)

Deși plumbul este situat înaintea hidrogenului în seria activităților electrochimice, în general acizii diluați nu au acțiune asupra lui. Această comportare se datorează acoperirii suprafeței metalului cu o peliculă formată din sărurile de plumb ale acizilor respectivi, insolubile, care împiedică continuarea reacției.

De exemplu, în contact cu H₂SO₄ de concentrație 78% plumbul nu este atacat de acid deoarece pe suprafața metalului se formează un strat subțire de sulfat de plumb PbSO₄ care este insolubil în acid (*pasivarea plumbului*). Pe această proprietate se bazează folosirea plumbului în industria acidului sulfuric și în acumulatorii electrice.

— Metalele din grupa a V-a A: Sb și Bi, fiind situate după hidrogen în seria de activitate, nu-l pot dezlocui din acizi.

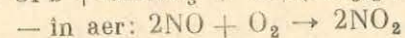
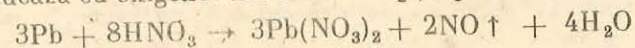
b) Reacții cu acizii cu caracter oxidant

În prezența acidului azotic:-

— toate metalele trivalente se acoperă cu un strat protector de oxid care împiedică continuarea reacției: metalele sînt *pasivate*. Această comportare are drept

consecință practică folosirea vaselor din aluminiu pentru transportarea acidului azotic;

— Sn și Pb reacționează cu acidul azotic, dar nu se degajă H_2 , ci oxid de azot (care se oxidează cu oxigenul din aer la NO_2 (vapori bruni):



3) Reacția cu apa

Aluminiul este singurul metal din grupul celor de tip *p*, care este suficient de activ pentru a dezlocui hidrogenul din apă, la rece, dar numai dacă este curățat de stratul de oxid care îl protejează. Pe acțiunea protectoare a stratului de oxid, care acoperă în mod obișnuit suprafața aluminiului, se bazează folosirea acestui metal la confecționarea unor vase și ustensile de bucătărie.

Plumbul nu reacționează cu apa pură în absența aerului. În prezența oxigenului are loc o reacție fără degajare de H_2 , din care rezultă hidroxid de plumb. În contact cu apa potabilă, care conține sulfat și carbonați acizi de calciu și de magneziu, plumbul se acoperă cu un strat protector de sulfat de plumb și de carbonat de plumb care sînt greu solubili în apă. Pe această proprietate se bazează folosirea plumbului la confecționarea țevelor pentru instalațiile de apă.

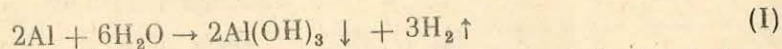
4) Reacții cu bazele

Caracterul amfoter al celor mai multe dintre metalele de tip *p* este pus în evidență de proprietatea lor de a reacționa cu bazele tari.

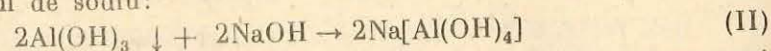
Activitate independentă. Într-o eprubetă turnați 3—5 cm³ de soluție 4M de NaOH (sau KOH) și introduceți apoi cîteva bucățele de aluminiu. Încălziți puțin eprubeta. Ce observați?

Aluminiul reacționează energic cu hidroxizii de sodiu și de potasiu, cu degajare de H_2 și formarea hidroxocomplexului aluminiului. Reacția este posibilă, deoarece stratul protector de oxid de aluminiu de la suprafața metalului este atacat de hidroxizii alcalini care îl „dizolvă”. Reacția cuprinde apoi două etape:

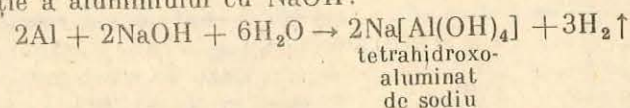
— aluminiul pur reacționează cu apa cu degajare de H_2 și formarea hidroxidului de aluminiu:



— hidroxidul de aluminiu reacționează cu hidroxidul de sodiu formîndu-se tetrahidroxoaluminatul de sodiu:



Prin însumarea reacțiilor (I) și (II) se obține ecuația chimică a procesului global de reacție a aluminiului cu NaOH:



Staniul, plumbul și stibiul reacționează, de asemenea, cu hidroxizii alcalini, conducînd la formarea hidroxocomplexului corespunzător și degajare de H_2 .

Această comportare a metalelor de tip *p* (cu excepția Bi) în prezența bazelor tari le deosebește de majoritatea celorlalte metale și este folosită la „dizolvarea” lor din aliaje sau metale pure.

5) Reacții cu compușii altor metale

Aluminiul, fiind situat în seria activității electrochimice imediat după metalele de tip *s*, este foarte activ.

Acțiunea reducătoare a aluminiului are aplicații practice importante, deoarece stă la baza *aluminotermiei*. După cum s-a arătat la subcapitolul 7.2, prin acest procedeu se pot obține industrial metale în stare pură și aliaje.

7.7.4. COMPUȘII AI METALELOR DE TIP *p*

7.7.4.1. OXIZI

Oxizii metalelor de tip *p* sînt substanțe solide și, cu excepția Tl_2O , sînt greu solubili în apă.

Sînt compuși stabili, necesitînd încălzirea, sau chiar topirea pentru a reacționa.

Oxidul de bismut Bi_2O_3 și *oxidul de taliu* (I) Tl_2O au caracter bazic. Ceilalți oxizi ai metalelor de tip *p* au caracter amfoter.

Oxidul de aluminiu Al_2O_3 se găsește în natură sub formă cristalizată, incolor (*corindon*), sau colorat cu diferiți alți oxizi metalici. Corindonul colorat în albastru se numește *safir*, cel colorat în roșu: *rubin*, iar cel negru: *șmirghel*. Toate aceste varietăți sînt foarte dure și se folosesc în practică pentru șlefuit metale, la fabricarea pietrelor de polizor și a hirtiei șmirghel, precum și la confecționarea pietrelor prețioase.

Oxidul de aluminiu hidratat $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ sub formă de *bauxită*, constituie materia primă pentru fabricarea aluminiului metalic. În țara noastră se găsește bauxită în Munții Apuseni.

Oxidul de aluminiu (alumină) intră în compoziția unor catalizatori.

Oxidul de staniu (IV) SnO_2 se găsește în natură sub formă de *casiterit*, care reprezintă minereul cel mai important pentru obținerea staniului.

Oxidul de plumb (II) PbO se prezintă în două modificații cristalizate: una roșie (*litargă*) și una galbenă (*masicot*), care trec una în alta la o anumită temperatură și se folosesc ca pigment în ceramică.

Prin încălzirea în aer, oxidul de plumb (II) trece într-un oxid mixt Pb_3O_4 (se poate scrie și sub forma: $PbO \cdot PbO_2$) care poartă numele de *miniul de plumb*.

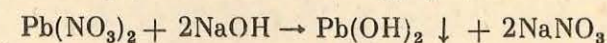
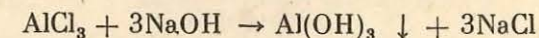
Miniul de plumb Pb_3O_4 este de culoare roșie și se folosește la acoperirea suprafețelor metalice înainte de vopsirea acestora; intră în compoziția chitului roșu și a unor vopsele de culoare roșie.

Oxidul de plumb (IV) PbO_2 (dioxid de plumb) este un oxidant puternic deoarece plumbul tinde să treacă în starea de oxidare +2. Este folosit în diferite reacții redox și intră în compoziția acumulatorilor cu plumb.

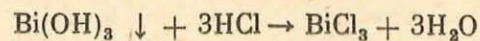
7.7.4.2. HIDROXIZI

Activitate independentă. Turnați în cîte o eprubetă cîte una din soluțiile 1M ale următoarelor săruri: $AlCl_3$, $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ și $Bi(NO_3)_3$. Adăugați în fiecare eprubetă cîteva picături de soluție de NaOH 1M. Ce sînt substanțele care precipită? Continuați adăugarea de NaOH în toate eprubetele și agitați-le. Ce observați? Adăugați cu grijă în fiecare dintre eprubete soluție de HCl 2M, cu excepția celei ce conține $Pb(NO_3)_2$, în care turnați HNO_3 . Ce observați?

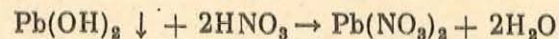
Dacă la soluția unei sări solubile a unui metal de tip *p* se adaugă o bază tare (NaOH, sau KOH), precipită imediat *hidroxidul metalului*, de culoare albă:



● Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre NaOH și sărurile SnCl_2 și $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.
Hidroxidul de bismut și hidroxidul de talu (TlOH) sînt singurii care au caracter bazic: reacționează cu acizii formînd săruri și apă:

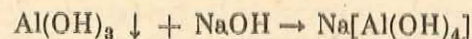


Toți ceilalți hidroxizi ai metalelor de tip *p* au caracter amfoter:
— reacționează cu acizii formînd săruri și apă:



● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre HCl și hidroxizii $\text{Al}(\text{OH})_3$ și $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
— reacționează cu bazele tari dînd săruri în care metalul face parte dintr-un anion complex.

De exemplu, în cazul hidroxidului de aluminiu se formează tetrahidroxalu-
minatul de sodiu:



7.7.4.3. SĂRURI

Sărurile metalelor de tip *p* sînt substanțe solide, cele mai multe de culoare albă. Majoritatea sînt solubile în apă. Dintre cele greu solubile menționăm: sulfurile metalelor din grupele a IV-a A și a V-a A, halogenurile de plumb și sulfatul de plumb.

Halogenuri

Clorura de aluminiu AlCl_3 este o substanță cristalină de culoare albă, foarte higroscopică: fumegă puternic în aer deoarece din cauza umidității are loc reacția de hidroliză din care se degajă HCl:

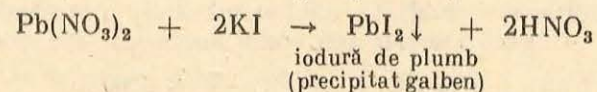
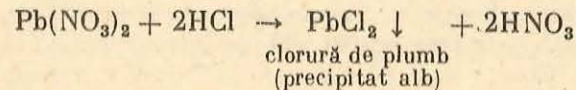


Din soluție cristalizează cu 6 molecule de apă: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. În stare anhidră se folosește drept catalizator în multe sinteze organice.

Clorura de staniu (II) SnCl_2 este un reducător puternic.

Activitate independentă. În două eprubete turnați câte 2 cm³ de soluție de azotat de plumb 1M. Adăugați câteva picături de HCl 1M în prima eprubetă și câteva picături de iodură de potasiu 1M în cea de a doua. Ce observați? Încălziți eprubetele la flacăra unui bec de gaz și apoi răciți-le sub jet de apă. Ce concluzii trageți privind solubilitatea halogenurilor de plumb?

Halogenurile de plumb se pot obține prin acțiunea hidracizilor halogenilor, sau a halogenurilor metalelor alcaline, asupra soluțiilor care conțin săruri solubile de plumb:



Aceste reacții servesc la identificarea ionilor Pb^{2+} din soluție.

Halogenurile de plumb sînt greu solubile în apă la rece, dar devin solubile la cald.

Sulfuri

Activitate demonstrativă. Într-o instalație de tipul celei din figura 7.15 (aparat Kipp), montată sub nișă, se prepară acid sulfhidric prin acțiunea HCl conc. asupra sulfurii de fier. În trei pahare conice se toarnă câte una din soluțiile următoarelor săruri: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. În fiecare soluție se introduce pe rînd tubul de sticlă 3 și deschizînd robinetul 1, se lasă să barboteze H_2S timp de cîteva minute. Se observă formarea precipitatelor de sulfuri.

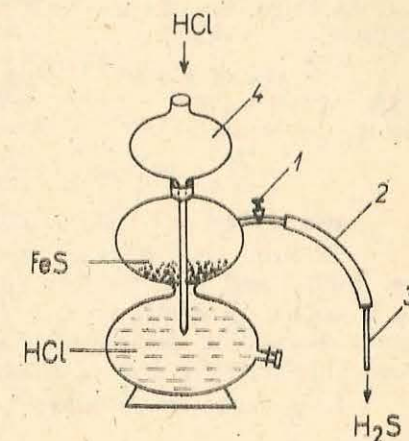
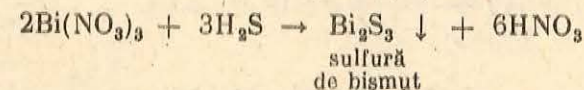
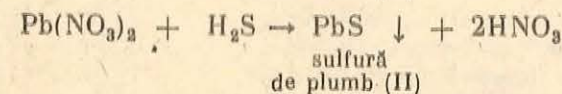
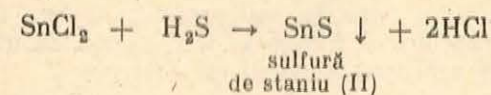


Fig. 7.15. Aparatul Kipp:
1 — robinet; 2 — tub de cauciuc; 3 — tub de sticlă; 4 — pînie.

Cationii metalelor din grupele a IV-a A și a V-a A reacționează cu acidul sulfhidric (H_2S) formînd sulfurile corespunzătoare greu solubile în apă:



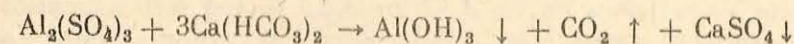
Sulfurile de staniu și de stibiu sînt de culoare deschisă, iar cele de plumb și de bismut sînt negre.

Reacția cu acidul sulfhidric servește pentru punerea în evidență a prezenței în soluție a ionilor metalelor din grupele a IV-a A și a V-a A.

Sulfurile unora dintre metalele din grupele a IV-a A și a V-a A se găsesc în natură în compoziția unor minereuri, care constituie materia primă pentru obținerea industrială a metalelor (vezi cap. 7.2). De exemplu, galena PbS , care se extrage și în țara noastră la Baia Sprie, Cavnic, Săcărîmb, Oravița ș.a. servește la obținerea plumbului pe cale industrială.

Sulfati

Sulfatul de aluminiu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ este o substanță albă, solubilă în apă. Din soluție apoasă cristalizează sub forma cristalohidratului $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Este folosit la purificarea apei, deoarece reacționează cu carbonatul acid de calciu din apă:

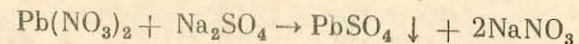


Hidroxidul de aluminiu format, fiind un precipitat coloidal, funcționează ca un filtru care reține bacteriile și impuritățile aflate în suspensie în apă. Într-o etapă

următoare apa se trece printr-un strat de nisip care oprește toți componenții solizi și apa rămâne curată.

Sulfatul de aluminiu mai este folosit în tăbăcărie, la înleierea hirtiei și în industria textilă.

Sulfatul de plumb $PbSO_4$ este o substanță de culoare albă, greu solubilă în apă. Se obține prin acțiunea acidului sulfuric, sau a unor sulfați solubili, asupra soluțiilor de săruri de plumb:



Reacția servește pentru identificarea ionilor Pb^{2+} din soluții.

Sulfatul dublu de aluminiu și potasiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ denumit și *alaun*, sau *piatră acră*, este o substanță cristalină, incoloră, solubilă în apă. Se folosește în vopsitorie pentru firele de bumbac, deoarece în contact cu țesătura umedă formează hidroxidul de aluminiu care se depune pe țesătură și absoarbe colorantul, realizându-se astfel fixarea colorantului pe fibră.

În țara noastră se fabrică alaun la Tirnăveni și la Baia Mare.

7.7.4.4. COMBINAȚII COMPLEXE

Metalele de tip *p* au o tendință mai pronunțată de a forma *complecși* decât cele de tip *s*, datorită faptului că generează ioni cu sarcină mai mare, volum ionic mai mic și care posedă orbitali neocupați cu electroni.

Exemple de combinații complexe:

$Na[AlCl_4]$ tetracloroaluminat de sodiu,

$Na_3[AlF_6]$ hexafluoroaluminat de sodiu,

$Na_2[Sn(OH)_4]$ tetrahidroxostanat (II) de sodiu.

7.7.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Dintre metalele de tip *p*, cele mai multe întrebuințări în practică au aluminiul, plumbul și staniul, atât în stare metalică, cât și sub formă de compuși.

În figura 7.16 sunt redată câteva dintre domeniile în care își găsesc aplicare metalele de tip *p* și compușii lor.

7.8. METALE DE TIP *d*

În categoria metalelor de tip *d* intră elementele la care se completează cu electroni orbitali *d* ai straturilor ($n-1$) în care $n=4, 5, 6, 7$. Ele sunt așezate în sistemul periodic în grupele secundare I B — a VIII-a B, situându-se între elementele de tip *s* și cele de tip *p* (vezi tabelul periodic). Această poziție le-a adus numele de *metale de tranziție*, sau *metale tranziționale*.

Metalele tranziționale de tip *d* se grupează în trei serii complete de câte 10 elemente, situate în perioadele a 4-a, a 5-a și a 6-a, corespunzător completării succesive cu electroni a substraturilor $3d$, $4d$ și respectiv $5d$. A 4-a serie, din perioada a 7-a, este incompletă.

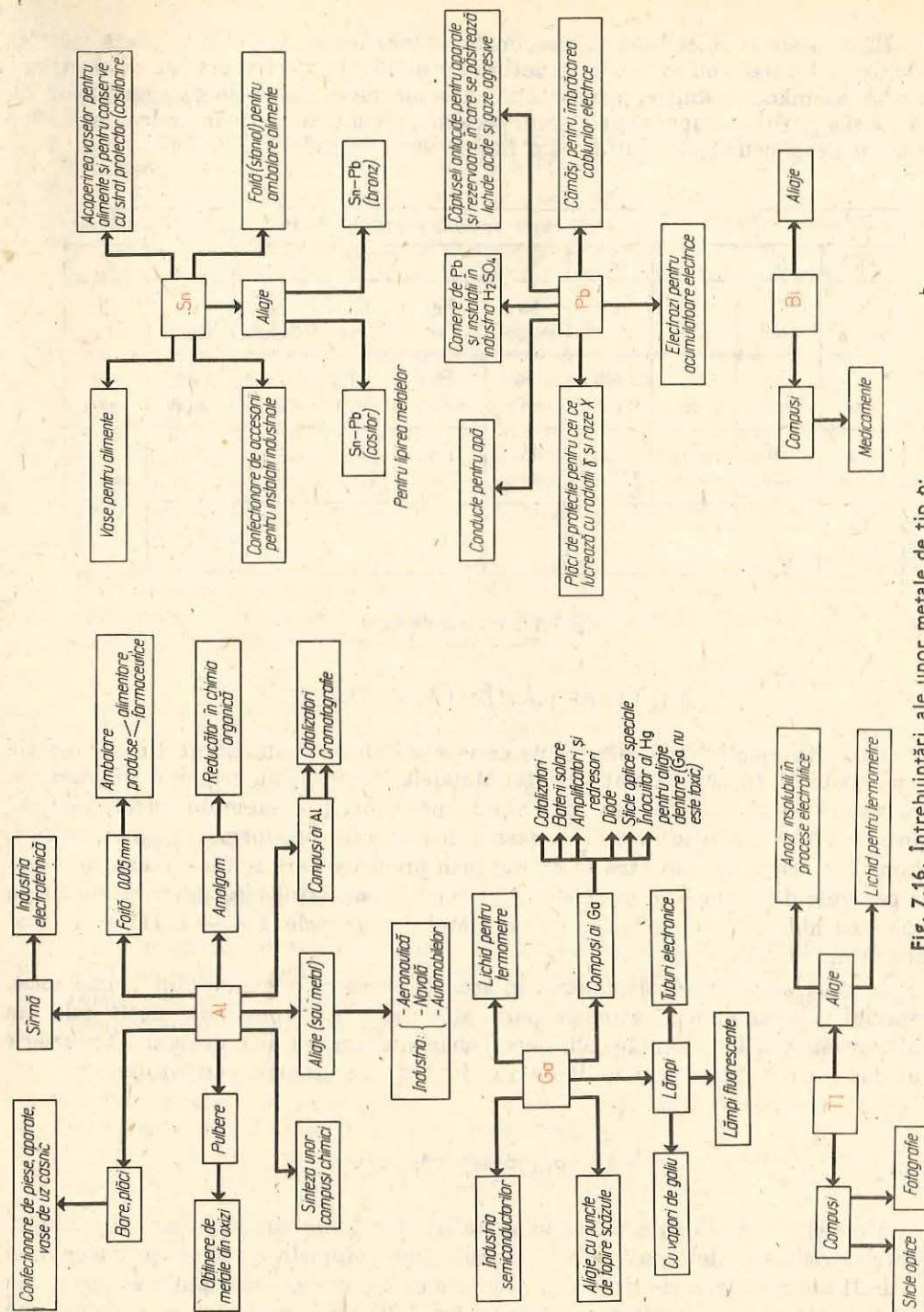


Fig. 7.16. Întrebuințări ale unor metale de tip *p*:

a

b

— metale din grupa a III-a A; b — metale din grupele a IV-a A și a V-a A.

Elementele zinc, cadmiu și mercur nu se încadrează în definiția dată metalelor de tip *d*, deoarece nu conțin în structura lor un nivel *d* parțial ocupat cu electroni. Datorită asemănării dintre proprietățile acestor metale și cele ale metalelor de tip *d*, ca și a poziției ocupate în sistemul periodic, ele sînt studiate în cadrul metalelor tranziționale și ocupă ultimul loc din fiecare serie completă (fig. 7.17).

Grupe secundare (B)									
III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
Sc <i>Scandiu</i>	Ti <i>Titan</i>	V <i>Vanadiu</i>	Cr <i>Crom</i>	Mn <i>Mangan</i>	Fe <i>Fier</i>	Co <i>Cobalt</i>	Ni <i>Nichel</i>	Cu <i>Cupru</i>	Zn <i>Zinc</i>
Y <i>Itriu</i>	Zr <i>Zirconiu</i>	Nb <i>Niobiu</i>	Mo <i>Molibden</i>	Tc <i>Tehneci</i>	Ru <i>Ruteniu</i>	Rh <i>Radiu</i>	Pd <i>Paladiu</i>	Ag <i>Argint</i>	Cd <i>Cadmiu</i>
La <i>Lantan</i>	Hf <i>Hafniu</i>	Ta <i>Tantal</i>	W <i>Wolfram (tungsten)</i>	Re <i>Reniu</i>	Os <i>Osmiu</i>	Ir <i>Iridiu</i>	Pt <i>Platină</i>	Au <i>Aur</i>	Hg <i>Mercur</i>
Ac <i>Actiniu</i>									

Fig. 7.17. Metale de tip *d*.

7.8.1. STARE NATURALĂ. OBTINERE

Datorită reactivității diferite pe care o manifestă metalele de tip *d*, formele lor de existență în natură sînt variate. Metalele foarte puțin reactive se găsesc în stare *nativă* în zăcămintele, sau în nisipul unor rîuri (de exemplu aurul, platina, argintul). Toate celelalte metale se găsesc în minerale sub formă de oxizi, sulfuri, carbonați, silicați etc. din care se extrag prin procedee care se încadrează în metodele generale de obținere a metalelor. Cele mai folosite sînt electroliza și reducerea oxizilor cu hidrogen, carbon, sau cu un metal din grupele I A — a III-a A (vezi subcapitolul 7.2.).

În ceea ce privește răspîndirea în scoarța terestră, metalele din prima serie, în special cele cu numere atomice pare, sînt mult mai abundente decît cele din seriile următoare. De exemplu, ultimele 6 elemente din cea de a doua și a treia serie la un loc nu constituie mai mult de $15 \cdot 10^{-6}$ % din scoarța pămîntului.

7.8.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele tranziționale au luciu metalic; sînt bune conducătoare de căldură și de electricitate; sînt maleabile și ductile; au volumele atomice și ionice mai mici decît ale metalelor de tip *s* și *p* și mărimea lor variază mai puțin cu creșterea numărului atomic; au densitate mare (vezi fig. 7.3); punctele de topire și de fierbere au valori ridicate, cu excepția Zn, Cd, Hg (vezi fig. 7.4); compușii sînt de obicei colorați (spre deosebire de cei ai metalelor de tip *s* și *p*); formează aliaje cu alte metale.

7.8.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Stări de oxidare

Din punct de vedere chimic cea mai importantă caracteristică a metalelor tranziționale este proprietatea lor de a funcționa în mai multe stări de oxidare.

Avînd mai mulți electroni în orbitali diferiți, dar de energii comparabile, metalele de tip *d* au posibilitatea de a participa cu un număr variabil de electroni la interacțiunile chimice: unul sau doi electroni din orbitalul *s* al ultimului strat, precum și unul sau mai mulți electroni din orbitalii *d* ai penultimului strat.

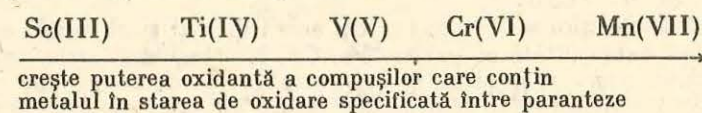
S-a constatat că:

— metalele tranziționale pot prezenta o varietate cu atît mai mare de stări de oxidare, cu cît numărul grupei din care fac parte este mai mare;

— nu toate metalele dau compuși stabili corespunzători tuturor stărilor de oxidare posibile;

— în interiorul unei grupe de metale tranziționale, preferința pentru stările de oxidare superioare crește cu creșterea numărului atomic. De exemplu: N.O. crește de la +3 (elementele din grupa a III-a B) la +7 (mangan) pentru elementele din prima serie și +8 (ruteniu și osmiu) pentru metalele din cea de a doua și respectiv a treia serie;

— dificultatea atingerii stării de oxidare maxime crește, și stabilitatea compușilor corespunzători scade de-a lungul fiecărei serii. Acest fapt este ilustrat de creșterea puterii oxidante a compușilor în care metalele prezintă N.O. maxim; de exemplu, pentru metalele din prima serie:



și nu se cunosc compuși în care Fe să aibă N.O. +8.

Reacții chimice

1) Reacția cu nemetalele

În condiții normale, metalele de tip *d* sînt în general puțin reactive față de halogeni, oxigen, sulf, azot. La temperaturi ridicate însă reacționează cu nemetalele mai mult sau mai puțin energic. Cu *carbonul*, unele metale formează la temperatură ridicată *carburi metalice* (de exemplu, în fontă există carbura de fier). Cu *hidrogenul* se formează *hidruri*, cu structură și proprietăți diferite de cele ale hidrurilor metalelor de tip *s*.

Indicații asupra reactivității metalelor sînt date de poziția ocupată de ele în seria activității electrochimice (vezi pag. 108):

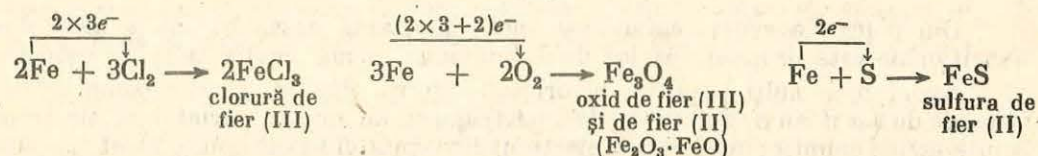
— metalele cu caracter electropozitiv accentuat sau mediu, situate în partea stîngă și centrală a seriei, se combină cu nemetalele și cu hidrogenul la diferite temperaturi;

— metalele de la capătul din dreapta al seriei sînt foarte stabile la acțiunea agenților chimici și nu reacționează direct cu nemetalele. Din acest motiv ele se numesc *metale nobile*.

În cadrul unei serii de metale tranziționale, primii membri sînt mai reactivi, adică formează mai ușor compuși stabili, decît ultimii membri ai seriei.

Halogenii și *oxigenul* au un caracter electronegativ accentuat și pot accepta ușor electronii metalelor de tip *d*, astfel încît acestea prezintă, în compușii obținuți

prin combinare, stările de oxidare superioare. Sulfur, mai puțin electronegativ decât halogenii și oxigenul, conduce prin reacții directe la compuși în care metalele au numere de oxidare mai mici. De exemplu:



Prin metode indirecte se obțin și alți compuși cu nemetalele, în care metalele de tip *d* se află în diverse stări de oxidare.

2) Reacții cu acizi

Activitate independentă. În trei eprubete se află câte unul din metalele: Fe, Zn, Cu. În fiecare eprubetă turnați 2—3 cm³ de soluție de HCl 2M. În alte două eprubete care conțin cupru adăugați, în una soluție de H₂SO₄ 2M și în cealaltă HNO₃ 2M. Observați desfășurarea reacțiilor și identificați gazele care se degajă. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Majoritatea metalelor de tip *d* se află situate înaintea hidrogenului în seria de activitate electrochimică (în cazul primei serii toate metalele, cu excepția cuprului). Acestea se comportă ca agenți reducători ai ionilor de hidrogen, provocând degajarea H₂ din soluții de acizi. Reacția nu decurge însă în același mod pentru toate metalele și cu toți acizii:

— unele metale reacționează ușor cu toți acizii diluați și cu acizii concentrați care nu au caracter oxidant, de exemplu: Fe, Co, Ni, Zn, Mn

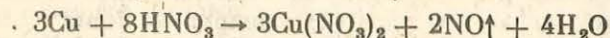


— în contact cu acidul azotic concentrat și cu apa regală (amestec format din 3 părți HCl conc. și o parte HNO₃ conc.), unele metale ca Fe, Co, Ni suferă fenomenul de *pasivare*: se acoperă cu un strat de oxid care protejează metalul față de atacul ulterior al acizilor.

Metalele situate în seria activității electrochimice după hidrogen, nu-l pot dezlocui din acizi. Ele se vor „dizolva” numai în acizi cu acțiune oxidantă.

În această categorie se disting:

— metale care se „dizolvă” atât în HNO₃ conc. cât și în apă regală, de exemplu: Cu, Hg, Ag; în cazul cuprului are loc reacția:



NO reacționează imediat cu O₂ din aer dând hipoazotidă, gaz toxic de culoare roșu-brun;

— metale care nu se „dizolvă” decât în apă regală, de exemplu: Pt, Au.

3) Reacția cu apa

Metalele cele mai reactive, situate înaintea hidrogenului în seria activității electrochimice, îl pot dezlocui din apă, la temperatură ridicată, transformându-se în hidroxizi, sau în oxizi hidratați (de exemplu: Sc, Ti — curățat de stratul de oxid, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn). (În cazul fierului ecuația reacției chimice este scrisă la pag. 110.)

Unele metale sînt atacate de umiditatea din aer, la temperatură obișnuită.

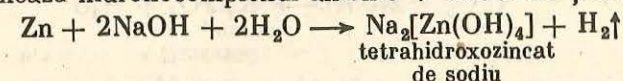
Reacția decurge cu viteze diferite de la un metal la altul, astfel încît efectele ei se observă în timp. În toate cazurile fenomenul are ca urmare un proces de coroziune a metalului, cunoscut mai ales pentru fier sub numele de *ruginire*.

Pentru protejarea fierului de acțiunea agenților corosivi se acoperă suprafața metalică cu un strat de vopsea de ulei, cu email, sau cu un strat de metal rezistent la coroziune. Metalele folosite în acest scop sînt: Zn, Sn, Cr, Ni, Cd, Pb, iar operația prin care se realizează acoperirea se numește, după numele metalului: zincare, cositorire, cromare, nichelare, cadmiere sau plumbuire.

4) Reacția cu bazele

Majoritatea metalelor de tip *d* nu reacționează cu bazele.

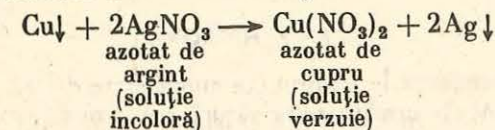
Zincul reacționează lent cu soluțiile de hidroxizi alcalini, dovedind un *caracter amfoter*. Se formează hidroxocomplexul anionic al metalului și se degajă hidrogen:



5) Reacții de înlocuire a altor metale din compușii lor

Activitate independentă. Într-o eprubetă puneți câteva bucățele de cupru, peste care turnați 2—3 cm³ de soluție de azotat de argint. Observați modificarea culorii soluției și a metalului.

În experiența efectuată a avut loc reacția:



Cuprul aflat în soluție sub formă de ioni Cu²⁺ este redus la cupru metalic sub acțiunea unui metal situat înaintea lui în seria activității electrochimice, ca de exemplu: Mg, Al, Zn, Fe etc. (vezi subcapitolul 7.2). La rîndul său, cuprul metalic reduce din compuși metalele situate după el în seria de activitate, ca de exemplu: Ag, Hg.

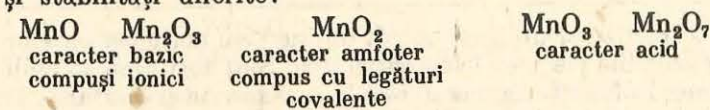
7.8.4. COMPUȘI AI METALELOR DE TIP *d*

7.8.4.1. OXIZI

Metalele de tip *d* pot conduce la o varietate mare de oxizi, datorită posibilității lor de a exista în diferite stări de oxidare; dar nu tuturor stărilor de oxidare posibile le corespund oxizi stabili.

Cînd un metal formează mai mulți oxizi, caracterul bazic al acestora scade cu creșterea numărului de oxidare.

De exemplu, manganului îi corespund următorii oxizi, care prezintă caracter acido-bazic și stabilități diferite:



crește starea de oxidare a metalului

scade caracterul bazic al oxidului

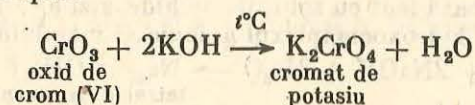
scade stabilitatea oxidului

(Mn₂O₇ nu s-a putut prepara, dar lui îi corespunde acidul HMnO₄ care este unul dintre cei mai tari acizi).

Unele metale de tip *d* formează și *oxizi micști*. De exemplu: oxidul feroferic Fe_3O_4 , care este alcătuit din oxizii fierului în ambele stări de oxidare +2 și +3, se poate scrie $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vezi pag. 110).

Toți oxizii metalelor de tip *d* sînt greu solubili în apă.

Oxizii cu *caracter acid* stabili sînt anhidride acide, deoarece lor le corespund acizi care conțin elementul în aceeași stare de oxidare ca și în oxid. De exemplu, CrO_3 oxidul de crom (VI) este *anhidrida cromică*, corespunde *acidului cromic* H_2CrO_4 . Oxizii cu caracter acid reacționează cu bazele conducînd la săruri ale acizilor corespunzători, de exemplu:



Oxizii metalelor de tip *d* se folosesc ca *pigmenți* la prepararea vopselelor, în industria sticlei și a emailurilor, imprimînd diverse culori: alb (TiO_2 și ZnO), verde (Cr_2O_3), roșu (Cu_2O și Fe_2O_3), albastru-verzui (CoO și CuO).

Unii oxizi se folosesc drept *catalizatori* (de exemplu V_2O_5 , Cr_2O_3 , CuO etc.).

Oxizii care se găsesc în natură în minerale servesc la obținerea industrială a metalelor respective (exemple: Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3).

7.8.4.2. HIDROXIZI

Activitate Independentă. În 6 eprubete numerotate de la 1 la 6 puneți câte 2 cm³ din soluțiile 0,1 M ale următoarelor săruri, conform tabelului 7.3. În fiecare eprubetă adăugați cu grijă, în picături, soluție de NaOH sau KOH 1M. Notați observațiile și culorile în prima coloană liberă din tabel. În fiecare eprubetă turnați în continuare soluție de NaOH sau KOH 1M. Notați observațiile în cea de a doua coloană liberă din tabel. Adăugați din nou în fiecare eprubetă soluție de HCl 2M. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

Tabelul 7.3

Tabel cu datele și rezultatele experiențelor efectuate în cadrul activității independente

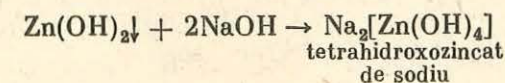
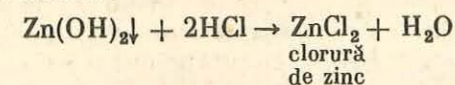
Nr. eprubetă	Sare	Cation	Observații la adăugare de NaOH	
			cîteva picături	în exces
1	FeSO_4	Fe^{2+}		
2	FeCl_3	Fe^{3+}		
3	CuSO_4	Cu^{2+}		
4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Ni^{2+}		
5	MnSO_4	Mn^{2+}		
6	ZnCl_2	Zn^{2+}		

Hidroxizii metalelor de tip *d* se pot obține prin acțiunea bazelor asupra soluțiilor sărurilor solubile ale metalelor respective. Sînt toți greu solubili în apă și pot fi colorați sau nu, în funcție de metalul de la care provin și de starea lui de oxidare. La obținerea hidroxidului de fier (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se observă că precipitatul alb format la început își schimbă repede culoarea în verde închis corespunzătoare compusului $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, care în timp devine brun, deoarece întreaga cantitate de fier (II) se oxidează la fier (III) cu oxigenul din aer.

Hidroxizii unor metale de tip *d* au *caracter bazic* (de exemplu: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre hidroxizii cu caracter bazic, preparați în experiențele efectuate, și HCl.

Există și hidroxizi cu *caracter amfoter*, de exemplu: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ care reacționează atât cu acizii, cît și cu bazele:



7.8.4.3. SĂRURI

Sărurile metalelor de tip *d* sînt substanțe cristaline, cele mai multe colorate.

S-a constatat că există o corelație între culoarea combinațiilor metalelor și numărul de electroni *d* prezenți în cationul respectiv. Ionii care nu conțin nici un electron *d* (de exemplu Sc^{3+} , Ti^{4+}) și ionii cu nivelul *d* complet ocupat (de exemplu Cu^+ , Zn^{2+}) formează compuși incolori, asemănător metalelor de tip *s* și *p*. Ionii cu stratul *d* parțial ocupat cu electroni formează combinații caracteristic colorate (de exemplu: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} etc.).

Solubilitatea sărurilor în apă depinde de natura metalului și a acidului de la care provine sarea.

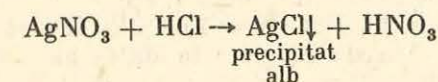
Halogenuri

Majoritatea halogenurilor metalelor de tip *d* sînt solubile în apă. Ele servesc la obținerea altor compuși, mai puțin solubili.

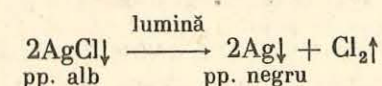
Halogenurile metalelor din grupa 1 B, în starea de oxidare +1, sînt greu solubile în apă.

Activitate independentă. Într-o eprubetă introduceți 1 cm³ de soluție de AgNO_3 0,1M. Adăugați cîteva picături de HCl 1M. Ce compus s-a format? Lăsați conținutul eprubetei la lumină. Ce ați observat după un timp?

Clorura de argint AgCl este o sare albă, insolubilă în apă. Ea se obține prin acțiunea acidului clorhidric, sau a clorurilor metalelor alcaline, asupra soluției de azotat de argint.



Sub acțiunea luminii, în timp, AgCl se descompune în argint metalic foarte fin divizat și clor:



Pe această proprietate se bazează folosirea AgCl la fabricarea clișeelelor și a hîrtiei fotografice.

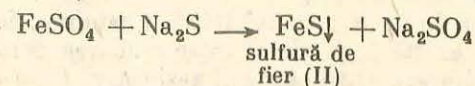
Clorura de fier (III) FeCl_3 și *clorura de zinc* ZnCl_2 sînt foarte higroscopice: absorb apa din atmosferă, se dizolvă parțial, dar și reacționează cu ea, formînd hidroxocomplecși hidratați și eliberînd HCl. Pe această proprietate se bazează folosirea FeCl_3 și ZnCl_2 ca *decapanți*, pentru curățirea suprafețelor metalice de oxizii care le acoperă, înainte de lipire.

Soluția apoasă de clorură de fier (III), cunoscută sub numele de „apă de fier”, se folosește în medicină pentru coagularea singelui.

Sulfuri

Activitate independentă. În 8 eprubete numerotate de la 1 la 8 turnați 2–3 cm³ din câte una din soluțiile sărurilor următoare: sulfat de zinc ZnSO₄, sulfat de cupru CuSO₄, azotat de argint AgNO₃, clorură de nichel NiCl₂, clorură de cobalt CoCl₂, sulfat de fier (II) FeSO₄, clorură de fier (III) FeCl₃, sulfat de mangan MnSO₄. Adăugați în fiecare eprubetă câteva picături de soluție de sulfură de sodiu (sau sulfură de amoniu). Notați observațiile într-un tabel.

Prin acțiunea unei sulfuri solubile (sau a acidului sulfhidric) asupra sărurilor solubile ale metalelor de tip *d*, se obțin sulfurile acestora, greu solubile în apă (excepție fac sărurile de crom (III) care conduc la hidroxid de crom). De exemplu:



● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice dintre Na₂S și MnSO₄, NiCl₂, AgNO₃. Obținerea sulfurilor greu solubile este folosită pentru identificarea prezenței ionilor metalelor de tip *d* în soluție.

Majoritatea sulfurilor metalelor de tip *d* se găsesc în natură. Ele intră în compoziția minereurilor și constituie materia primă pentru obținerea metalelor respective (de exemplu: Cu₂S, Ag₂S, ZnS, HgS, FeS₂, NiS, V₂S₅, MoS₂, vezi subcapitolul 7.2).

Sulfați

Sulfații metalelor de tip *d* sînt în general solubili în apă; există și excepții, de exemplu HgSO₄.

Sulfatul de cupru anhidru CuSO₄ este de culoare albă, iar cristalohidratul CuSO₄·5H₂O (piatra vinată) este albastru. Amestecat cu lapte de var (zeamă bordează) se folosește la stropitul viilor.

Sulfatul de fier (II) FeSO₄·7H₂O se mai numește și *calaican* și este de culoare verde. Se folosește la fabricarea cernelii, în vopsitorie și contra dăunătorilor. În aer se oxidează la sulfat de fier (III), Fe₂(SO₄)₃.

Azotați

Azotații metalelor de tip *d* sînt solubili în apă.

Azotatul de argint AgNO₃ este redus ușor pînă la metal de diferite substanțe anorganice sau organice. Această proprietate stă la baza depunerii argintului pe sticlă (fabricarea oglinzilor).

Azotatul de argint este folosit în medicină la cauterizarea rănilor și a negilor. Se mai întrebuintează în industria fotografică.

7.8.4.4. CROMAȚI ȘI DICROMAȚI ALCALINI

Cromații sînt săruri ale acidului cromic. **Cromatul de sodiu** Na₂CrO₄ și **cromatul de potasiu** K₂CrO₄ sînt substanțe cristaline, de culoare galbenă, ușor solubile în apă.

Dicromatul de potasiu K₂Cr₂O₇ este o substanță cristalină de culoare portocalie, ușor solubilă în apă. În practică se folosește și denumirea de bicromat de potasiu.

Activitate independentă. În două eprubete puneți câte 5 cm³ de dicromat de potasiu. În prima eprubetă adăugați soluție de KOH, iar în a doua soluție de HCl. Observați culoarea soluțiilor din cele două eprubete. În prima eprubetă introduceți soluție de HCl și observați din nou schimbarea de culoare. Ce concluzie trageți?

În soluție apoasă există un echilibru între ionii dicromat și cromat:

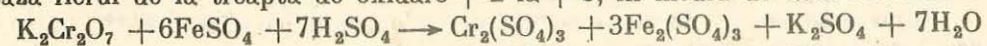


Cînd în soluția de dicromat se adaugă o bază, aceasta fixează ionii H⁺ formînd apă și echilibrul se deplasează spre formarea în soluție a cromatului.

Dacă la o soluție care conține ioni de cromat se adaugă un acid (de exemplu HCl), crește concentrația de ioni H⁺, echilibrul se deplasează spre formarea dicromatului și culoarea trece din galben în portocaliu.

Activitate independentă. Într-o eprubetă mare turnați 3 cm³ de soluție de dicromat de potasiu 0,1N și 1 cm³ soluție de H₂SO₄ 20%. Adăugați soluție de sulfat de fier (II) 0,1N agitînd eprubeta. Explicați schimbarea culorii soluției.

În cromați și dicromați cromul se găsește în starea de oxidare +6. Dacă aceste săruri vin în contact cu specii chimice capabile să cedeze electroni, cromul îi acceptă pentru a trece în starea de oxidare +3. Din acest motiv dicromatul de potasiu are un caracter *puternic oxidant*. De exemplu, dicromatul de potasiu oxidează fierul de la treapta de oxidare +2 la +3, în mediu de acid sulfuric:



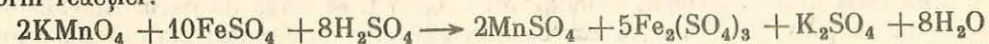
K₂Cr₂O₇ în prezență de H₂SO₄ este folosit ca agent de oxidare a numeroși compuși organici, precum și pentru determinarea cantitativă a unor reducători.

7.8.4.5. PERMANGANATUL DE POTASIU

Permanganatul de potasiu KMnO₄ este o sare solubilă a acidului permanganic. Se prezintă sub formă de cristale de culoare violetă.

Activitate independentă. Într-o eprubetă mare puneți 3 cm³ de permanganat de potasiu 0,1 N și 1 cm³ H₂SO₄ 20%. Adăugați soluție de sulfat de fier (II) 0,1 N agitînd eprubeta. Explicați schimbarea culorii soluției.

Deoarece manganul are tendința de a ceda electroni pentru a trece din starea de oxidare +7 în stări de oxidare inferioare, pe care le prezintă în compuși mai stabili, permanganatul de potasiu are un caracter *puternic oxidant*. De exemplu, permanganatul de potasiu oxidează fierul de la starea de oxidare +2 la +3, în mediu de acid sulfuric, manganul reducîndu-se pînă la starea de oxidare +2, conform reacției:



Datorită caracterului său oxidant puternic, soluția de permanganat de potasiu este folosită ca dezinfectant și pentru determinarea cantitativă a unor substanțe cu caracter reducător, ca: săruri de fier (II), unele substanțe organice etc.

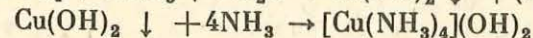
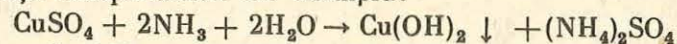
7.8.4.6. COMBINAȚII COMPLEXE

Ionilor metalelor de tip *d* le este caracteristică proprietatea de a forma *combinații complexe*. Ionii sînt de dimensiuni mici și au orbitali liberi care pot fi puși la dispoziția electronilor neparticipanți ai altor specii chimice, stabilindu-se astfel legături covalente coordinative între ionul metalic și atomi de nemetal din liganzi.

Activitate independentă. În fiecare din cele 5 eprubete aflate într-un stativ turnați un cm³ din câte una din soluțiile 1M ale următoarelor săruri: azotat de argint, sulfat de cupru, clorură de crom, clorură de cobalt, azotat de nichel. Adăugați în fiecare

eprubetă soluție 2M de amoniac, picătură cu picătură, observînd ce schimbări se petrec în soluție și agitînd apoi eprubeta pînă la dispariția precipitatelor. Notați observațiile într-un tabel.

● Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc în fiecare eprubetă în cadrul activității independente. De exemplu:



hidroxid de tetraaminocupru (II)

Exemple de complecși ai unor metale tranziționale:

- cu liganzi neutri (molecule): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,
- cu liganzi negativi (ioni): $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Hidroxidul de tetraaminocupru (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ se folosește pentru identificarea ionilor de Cu^{2+} din soluție și pentru dizolvarea celulozei (reactiv Schweitzer).

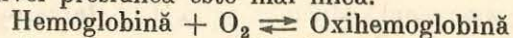
Hidroxidul de diaminoargint (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ este folosit ca intermediar la obținerea oglinzilor de argint și pentru punerea în evidență a caracterului reductor al unor substanțe, în special organice.

Numeroase reacții de recunoaștere a ionilor metalici (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) se bazează pe culoarea combinațiilor complexe.

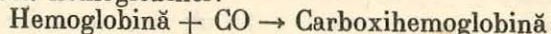
În natură multe combinații complexe au un rol important în fiziologia vegetală și animală.

Un complex deosebit de important al fierului cu un compus organic este **hemul** din hemoglobină. Fierul este fixat în centrul moleculei organice prin legături coordinative stabilite cu ajutorul orbitalilor lui liberi și al perechilor de electroni neparticipanți a 4 atomi de azot. Intoxicațiile grave pe care le suferă persoanele aflate în încăperi în care aerul are un conținut ridicat de monoxid de carbon (în urma arderii incomplete a combustibililor) se datoresc acțiunii complexante exercitate de monoxidul de carbon CO asupra fierului.

Componentul principal al sîngelui, **hemoglobina**, transportă oxigenul din plămîni în toate țesuturile, pentru a asigura metabolismul celular. În plămîni, unde presiunea aerului este mare, hemoglobina leagă ușor oxigenul molecular formînd **oxihemoglobina**. Cînd aceasta ajunge în vasele de sînge foarte fine (capilare), care irigă toate țesuturile vii, oxihemoglobina eliberează oxigenul transportat, deoarece la acest nivel presiunea este mai mică.



Spre deosebire de oxigen, monoxidul de carbon se leagă de fierul din hemoglobină foarte puternic, formînd **carboxihemoglobina**, combinație stabilă care nu mai permite refacerea hemoglobinei:



Dacă s-a inspirat o cantitate mare de CO, hemoglobina distrusă neputînd fi refăcută imediat de organism (reacția cu CO este ireversibilă), nu mai poate avea loc respirația celulară și organismul moare.

Vitamina B₁₂ este un complex al ionului de Co^{2+} .

7.8.5. ÎNTREBUINȚĂRI

Metalele de tip *d*, fiind cele mai numeroase, se întîlnesc împreună cu aliajele și compușii lor, în cele mai diverse domenii de activitate. În figurile 7.18—7.22 sînt prezentate schematic principalele direcții în care se folosesc metalele de tip *d* și compușii ai lor.

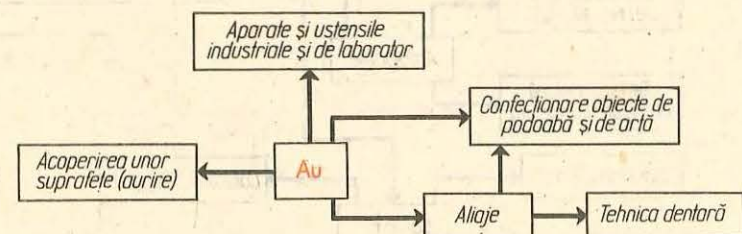
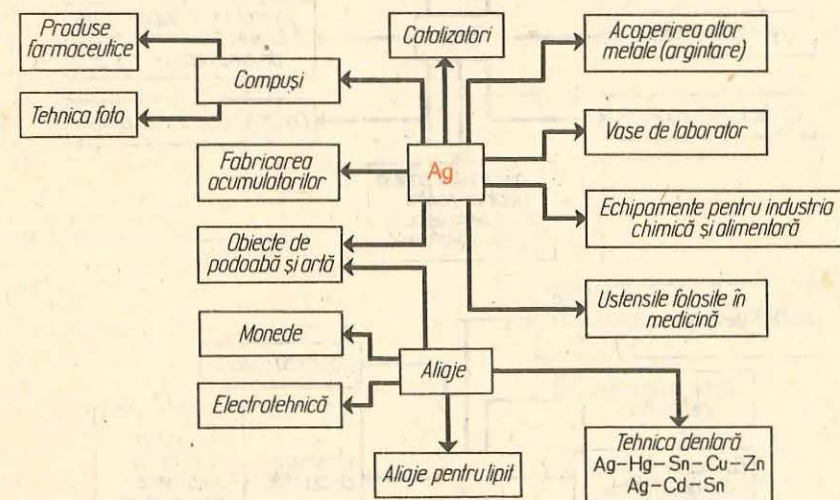
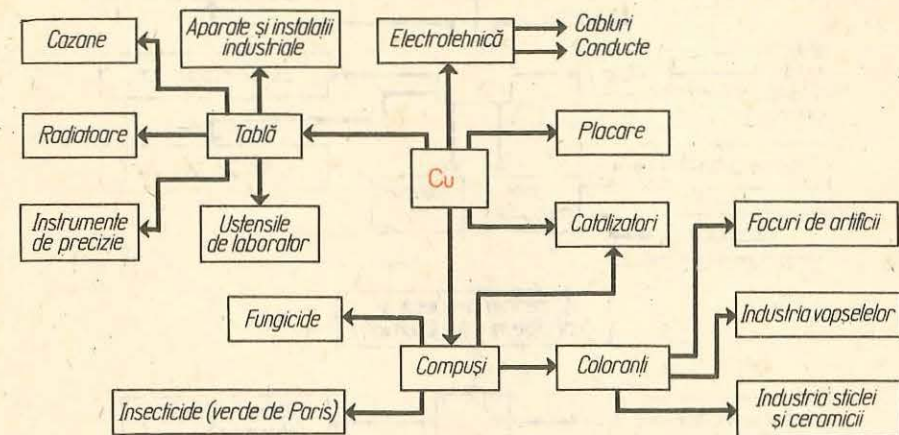


Fig. 7.18. Întrebuițări ale metalelor de tip *d*, din grupa I B.

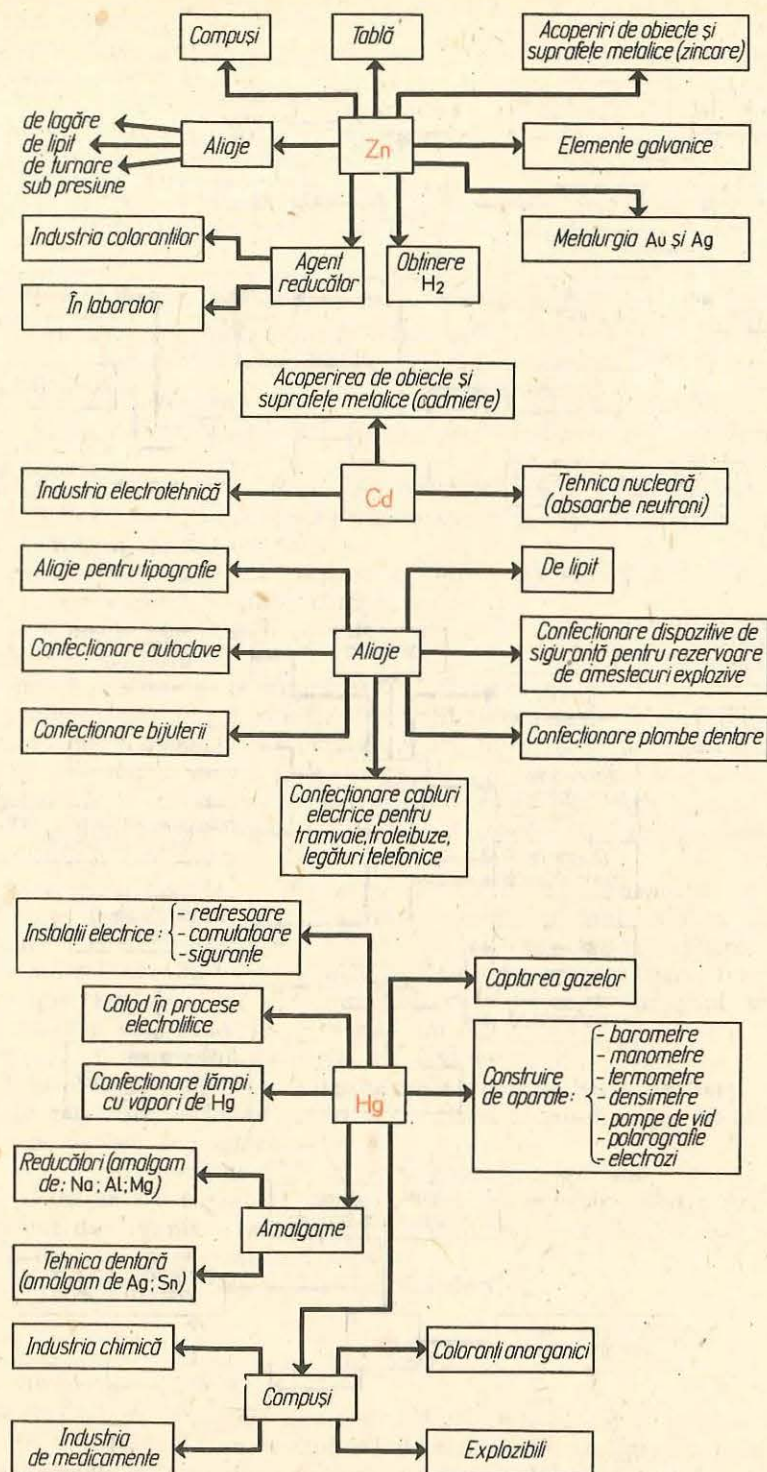


Fig. 7.19 Întrebuițări ale metalelor de tip d, din grupa a II-a B.

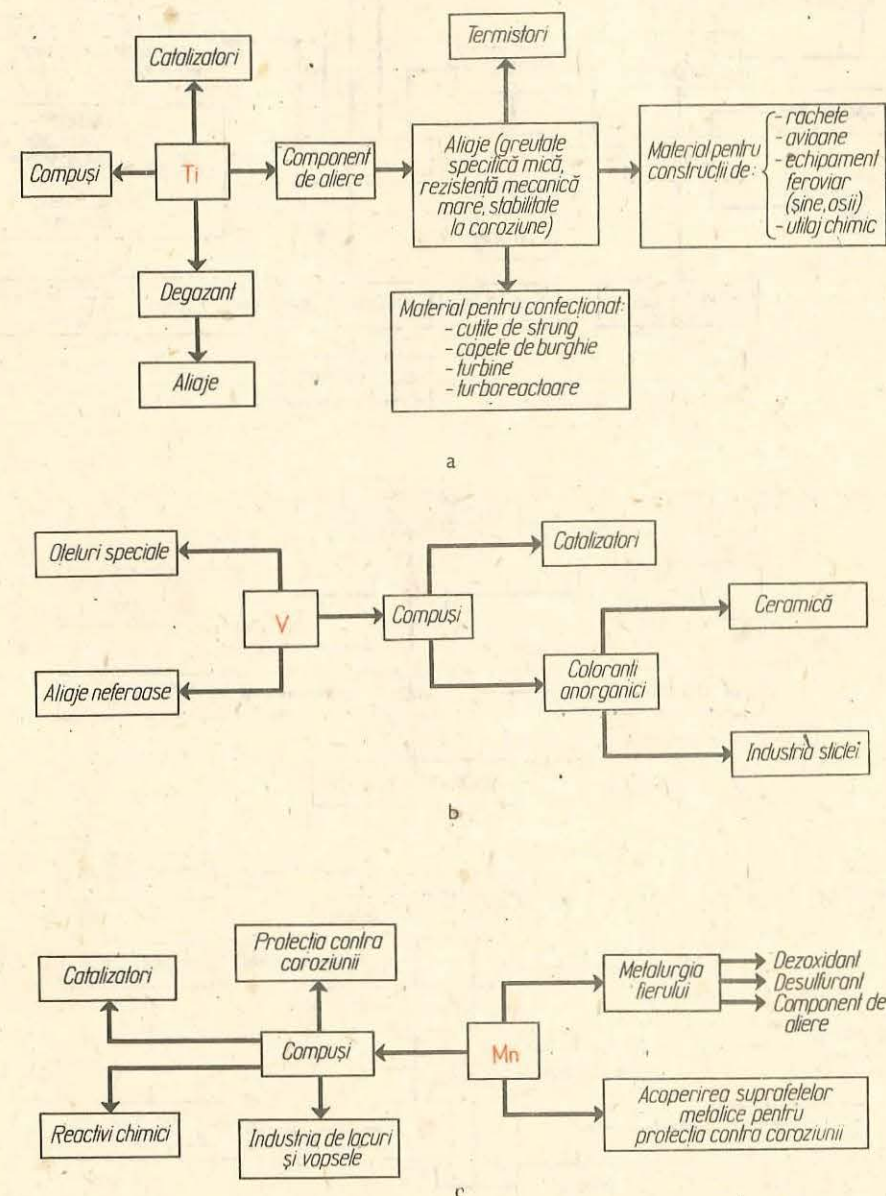


Fig. 7.20. Întrebuițări ale unor metale de tip d:

a — din grupa a IV-a B; b — din grupa a V-a B; c — din grupa a VII-a B.

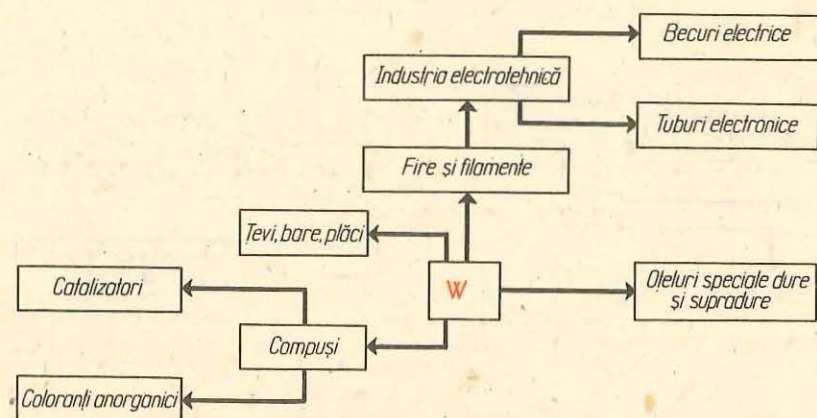
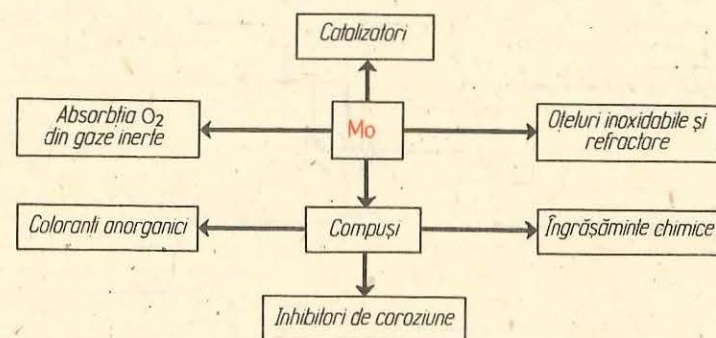
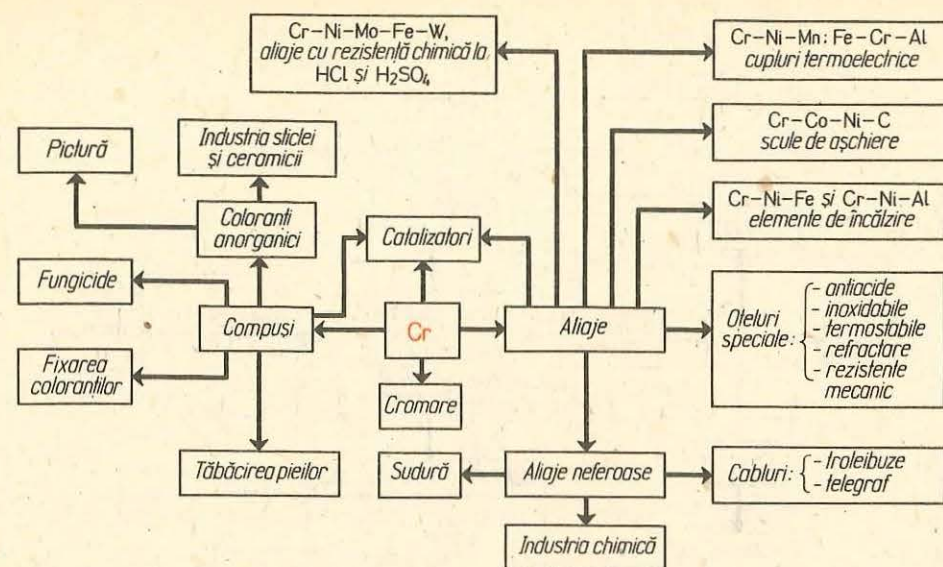


Fig. 7.21. Întrebuințări ale metalelor de tip d din grupa a VI-a B.

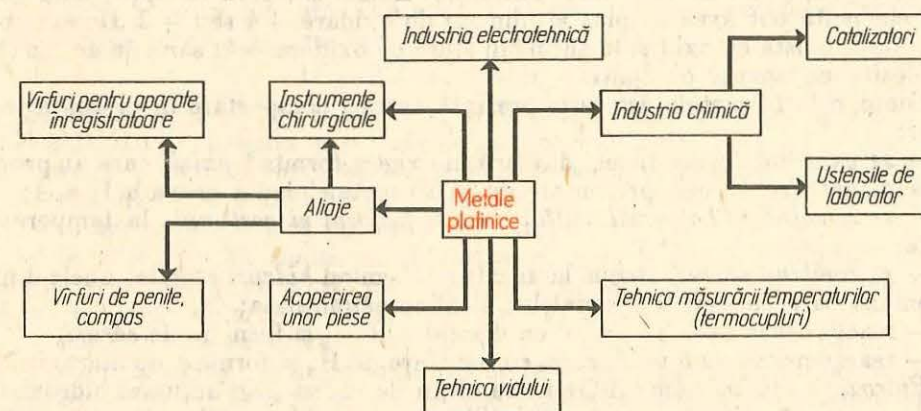
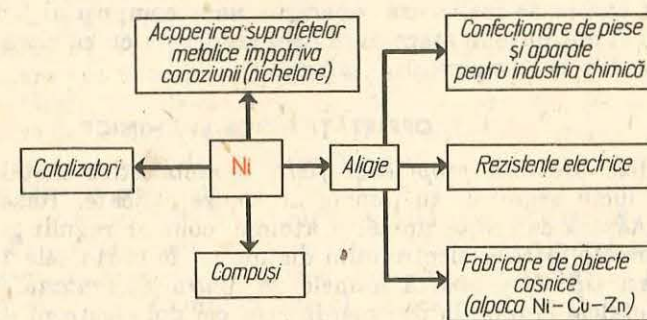
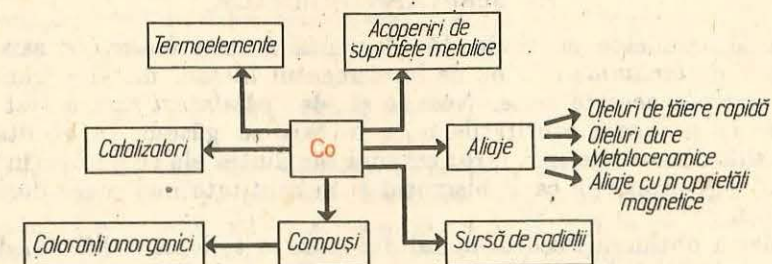
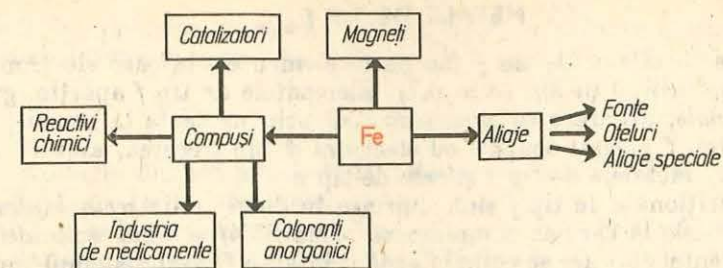


Fig. 7.22. Întrebuințări ale unor metale din grupa a VIII-a B.

7.9. METALE DE TIP *f*

Din categoria metalelor de tip *f* fac parte elementele la care electronul distinctiv intră într-un orbital $(n-2)f$, ($n = 6, 7$). Elementele de tip *f* aparțin grupului de *metale tranzitionale*, deoarece se caracterizează prin prezența în atomii, sau ionii lor a unor orbitali *f* parțial ocupați cu electroni și fac trecerea, alături de metalele de tip *d*, între metalele de tip *s* și cele de tip *p*.

Metalele tranzitionale de tip *f* sunt cuprinse în două serii: *seria lantanidelor*, care conține elementele la care se completează orbitali $4f$ și *seria actinidelor*, din care fac parte elementele la care se completează orbitali $5f$ (vezi sistemul periodic).

7.9.1. SERIA LANTANIDELOR

Seria lantanidelor cuprinde 14 elemente numite *lantanide*, sau *pământuri rare*. Numele de *lantanide* le vine de la elementul *lantan*, metalul tranzitional de tip *d* care precede această serie. Numele și de *pământuri rare* a fost dat oxizilor lor pentru a sugera cantitățile mici în care se găsesc. În realitate, aceste metale nu sunt dintre cele mai rare: cel mai rar dintre ele se găsește în scoarța terestră în aceeași proporție ca și bismutul și în cantitate mai mare decât cadmiul, sau mercurul.

Problema obținerii fiecărui metal din această serie este dificilă, deoarece ele prezintă proprietăți fizice și chimice foarte asemănătoare și se găsesc împreună în minereuri. Din aceste motive procedeele de obținere conțin numeroase etape de lucru, în urma cărora se realizează separarea unor compuși ai lantanidelor. Final, lantanidele pot fi obținute în stare pură prin reducerea cu calciu a trichlorurilor, sau a trifluorurilor lor la temperatură ridicată.

7.9.1.1. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Lantanidele prezintă *proprietăți fizice* caracteristice metalelor: sunt de culoare albă, cu luciu argintiu, au puncte de topire ridicate. Razele atomice și ionice scad pe măsură ce crește numărul atomic, contrar regulii generale. Acest fenomen se datorește intrării electronului distinctiv, la toate cele 14 elemente în orbitali de același tip: $4f$ și poartă numele de *contractia lantanidelor*.

Toate metalele lantanide pot pierde ușor cei doi electroni din orbitalul $6s^2$ și electronul din orbitalul $5d$, astfel încât ele sunt toate *trivalente*, ca și metalele din grupa a III-a *B* (din care face parte lantanul). Există și câteva excepții, când unele dintre elemente pot avea în plus și numere de oxidare $+4$ sau $+2$. De exemplu, ceriul poate exista ca oxid și în săruri în stare de oxidare $+4$; sărurile de Ce (IV) sunt folosite ca agenți oxidanți.

Toate cele 14 metale din serie prezintă aceeași comportare în prezența reacțanților:

- se oxidează în aer încet, dar ard în oxigen formând *oxizi*, care au proprietăți asemănătoare cu cele prezentate de oxizii metalelor din grupa a II-a *A*;
- se combină cu *halogenii*, *sulfur*, *azotul*, *fosforul* și *carbonul*, la temperaturi ridicate;

- se combină cu *hidrogenul* la încălzire formând *hidruri* stabile, unele dintre ele asemănătoare cu cele ale metalelor alcalino-pământoase;

- reacționează ușor cu *acizii*, cu degajare de H_2 și formare de *săruri*;

- reacționează cu *apa*, la rece, cu degajare de H_2 și formare de *hidroxizi*.

Hidroxizii lantanidelor ($M(OH)_3$) se obțin de obicei prin acțiunea hidroxizilor alcalini, sau a amoniacului asupra soluțiilor apoase ale sărurilor de lantanide și prezintă caracter net *bazic*. Rețin CO_2 din aer formând carbonați ca și hidroxizii metalelor alcalino-pământoase.

Ionii lantanidelor formează cu ușurință *combinații complexe*, proprietate prin care se deosebesc de ionii metalelor din grupa a II-a *A*.

7.9.1.2. ÎNTREBUINȚĂRI

Lantanidele sunt tot mai mult întrebuințate în ultimul timp în diverse domenii de activitate, ca de exemplu:

- aliaje de Mg și Ce s-au folosit la construirea motoarelor de avion, fiind ușoare;
- oxizi de lantanide se folosesc ca adaosuri la fabricarea sticlelor speciale, a emailurilor și porțelanurilor, precum și la fabricarea de pietre prețioase sintetice și a materialelor pentru lasere;
- compuși cu lantanide se folosesc pentru construirea ecranelor televizoarelor, precum și pentru obținerea luminii albe intense necesare proiecțiilor cinematografice.

7.9.2. SERIA ACTINIDELOR

Din această serie fac parte elementele caracterizate prin completarea orbitalilor $5f$. Ele constituie o grupă de 14 elemente, analoagă lantanidelor.

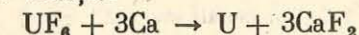
Și la această serie se constată o micșorare a razei ionice pe măsura creșterii numărului atomic al elementului, adică o *contractie a actinidelor*.

Toate elementele sunt *radioactive*. Cele cu număr atomic mai mare decât al uraniului (elemente *transuraniene*) nu se găsesc în natură, ci au fost obținute prin sinteză, începând din anul 1940.

Toate actinidele sunt *metale*. Ele pot prezenta starea de oxidare $+3$, dar există și câteva elemente care pot avea în plus și numere de oxidare $+4$, $+5$, sau $+6$.

Proprietățile chimice ale elementelor în stările de oxidare $+4$ și $+6$ se aseamănă cu cele ale metalelor din grupa a VI-a *B*, de exemplu, uraniul prezintă proprietăți asemănătoare cu molibdenul și wolframul.

Uraniul, cel mai important metal din serie, se găsește în natură în mineralul numit *pehblendă*, în care oxidul de uraniu este alături de oxizi de fier, plumb, thoriu, radu și oxizi de lantanide. El se extrage din acest mineral prin reducerea oxidului de uraniu cu carbon, dar se obține impurificat cu alte metale. Problema cea mai dificilă a metalurgiei uraniului este obținerea lui în stare pură, pentru a fi utilizat în reactoare nucleare. În acest scop, compușii obținuți din uraniul impurificat se supun la numeroase operații de purificare, în urma cărora se ajunge final la hexafluorură de uraniu pură. Din aceasta se prepară uraniu metalic pur prin reducere cu calciu, conform reacției



Se cunosc trei izotopi naturali ai uraniului: ^{238}U (99,274%), ^{235}U (0,719%) și ^{234}U (0,00518%), precum și o serie de izotopi artificiali.

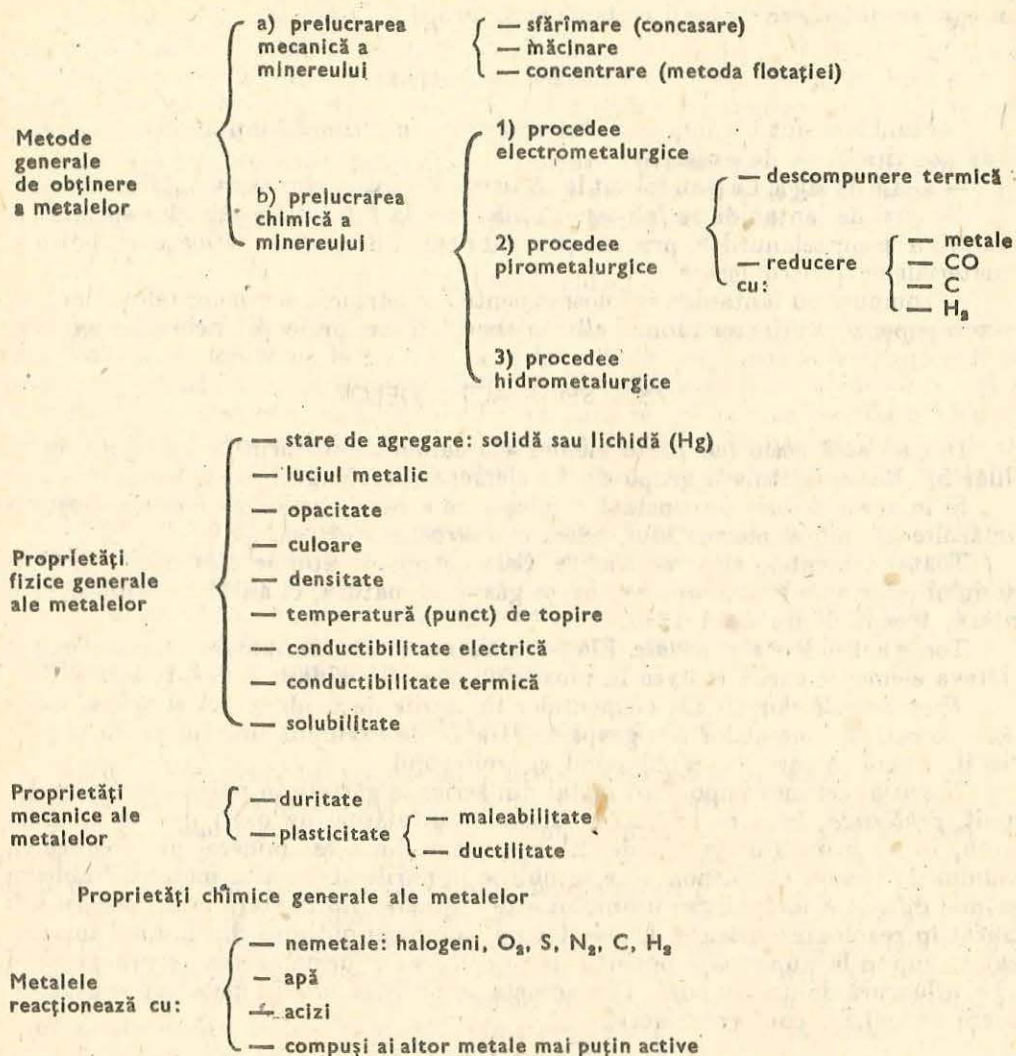
Uraniul prezintă *proprietăți fizice și chimice* proprii tuturor metalelor:

- este de culoare alb-cenușie și este ductil;
- în aer se acoperă cu un strat de oxid;
- la temperatură înaltă reacționează cu nemetalele: cu oxigenul din aer formează prin ardere un *oxid*, cu hidrogenul dă *hidrura de uraniu*, cu azotul conduce la *azoturi de uraniu* și cu sulfură formează *sulfuri de uraniu*;
- reacționează cu acizii.

Uraniul constituie una din materiile de bază ale cercetării și industriei nucleare. Izotopul ^{238}U se întrebuințează ca material fisibil în reactoarele nucleare; ^{235}U este utilizat în procesele de fabricare a bombei atomice.

Țara noastră militează cu fermitate pentru folosirea energiei nucleare numai în scopuri pașnice.

SUMAR



Indicații asupra reactivității metalului și a unor proprietăți ale compușilor formați cu diverși reactanți sînt date de poziția ocupată de acesta în seria de activitate a metalelor, sau seria activității electrochimice (seria Beketov-Völta)

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb,	H ₂	Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au
← Nu se găsește în stare nativă →	← Rareori în stare nativă →	← Deseori în stare nativă →
← Înlocuiește hidrogenul din apă și din acizi diluați →		← Nu reacționează cu acizii →
		← Reacționează cu acizi oxidanți (fără degajare de H ₂) →
Crește caracterul electropozitiv		
Scade activitatea chimică		

Metalele se clasifică în funcție de tipul de orbital în care intră electronul distinctiv, în:

- Metale**
- de tip s [orbitali ns, n = 2, 3, ..., 7]
 - de tip p [orbitali np, n = 2, 3, ..., 6]
 - de tip d [orbitali (n - 1) d, n = 4, 5, 6, 7]
 - de tip f [orbitali nf, n = 4, 5]

Proprietățile chimice ale metalelor sînt rezumate în figura 7.23 și în tabelele 7.4, 7.5.

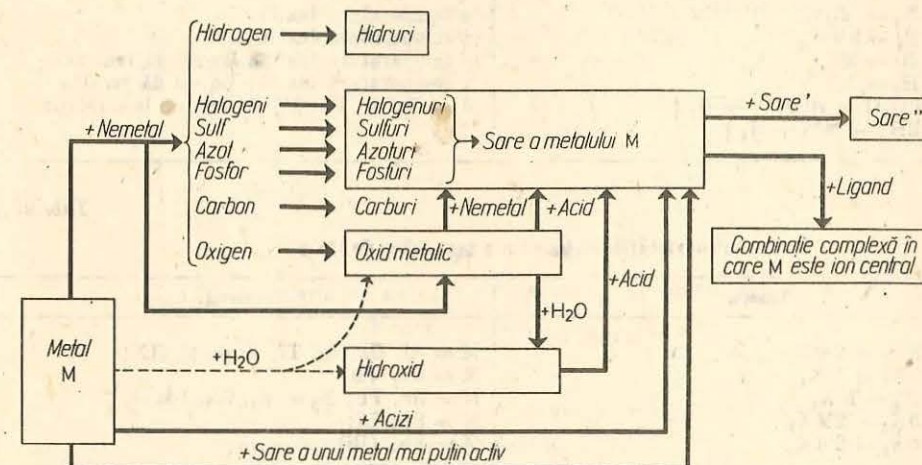


Fig. 7. 23. Proprietățile chimice ale metalelor.

Proprietățile metalelor de tip s sînt rezumate în tabelele 7.4 și 7.5, iar ale celor de tip p în tabelul 7.6.

Metalele de tip d și cele de tip f poartă numele de metale de tranziție, sau tranziționale.

Metalele de tip d prezintă următoarele caracteristici: se pot găsi în diferite stări de oxidare (cu atît mai numeroase cu cît numărul grupei din care fac parte este mai mare); conduc la ioni pozitivi de dimensiuni mici: compușii lor sînt în general colorați; ionii lor formează cu ușurință combinații complexe.

Tabelul 7.4

Proprietățile chimice ale metalelor de tip s din grupa I A

Reacția	Observații
2M + X ₂ → 2MX	M = Li, Na, K, Rb, Cs; X ₂ = F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂
4M + O ₂ → 2M ₂ O	M = Li, Na, K, Rb, Cs
2Na + O ₂ → Na ₂ O ₂	
2M + S → M ₂ S	M = Li, Na, K, Rb, Cs
6Li + N ₂ → 2Li ₃ N	
12M + P ₄ → 4M ₃ P	M = Li, Na, K, Rb, Cs
2M + 2C → M ₂ C ₂	M = Li, Na
2M + H ₂ → 2MH	M = Li, Na, K, Rb, Cs
2M + 2H ₂ O → 2MOH + H ₂ ↑	M = Li, Na, K, Rb, Cs; la temperatură obișnuită
2M + 2H ⁺ → 2M ⁺ + H ₂ ↑	M = Li, Na, K, Rb, Cs; reacție violentă

Proprietățile chimice ale metalelor de tip s din grupa a II-a A

Tabelul 7.5

Reacția	Observații
$M + X_2 \rightarrow MX_2$ $2M + O_2 \rightarrow 2MO$ $M + S \rightarrow MS$ $3M + N_2 \rightarrow M_3N_2$ $6M + P_4 \rightarrow 2M_3P_2$ $M + 2C \rightarrow MC_2$ $M + H_2 \rightarrow MH_2$ $M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2 \uparrow$ $M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2 \uparrow$	$X_2 = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ la temperatură înaltă la temperatură înaltă la temperatură înaltă; Be nu dă reacția la temperatură înaltă; Be nu dă reacția $M = Ca, Sr, Ba; Mg$ dă reacția la încălzire

Tabelul 7.6

Proprietățile chimice ale metalelor de tip p

Reacția	Observații
$2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$ $M + 2X_2 \rightarrow MX_4$ $M + X_2 \rightarrow MX_2$ $2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$ $2M + 5X_2 \rightarrow 2MX_5$	$M = Al, Ga, In, Tl; Tl$ dă și TlX ; $M = Sn, Pb$; $M = Sn, Pb; X_2 = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$ $M = Sb, Bi$; $M = Sb, (Bi)$.
$4M + 3O_2 \rightarrow 2M_2O_3$ $Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$ $2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$	$M = Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi; Sb$ dă și Sb_2O_5 PbO_2 se obține prin metode indirecte SnO se obține prin metode indirecte
$2M + 3S \rightarrow M_2S_3$ $Sn + 2S \rightarrow SnS_2$ $Pb + S \rightarrow PbS$	$M = Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi; Sb$ dă și Sb_2S_5
$2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$	
$2M + 6H^+ \rightarrow 2M^{3+} + 3H_2 \uparrow$ $M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2 \uparrow$	$M = Al, Ga, In; Tl$ dă Tl^+ $M = Sn, Pb$
$2M + 2HO^- + 6H_2O \rightarrow 2[M(OH)_4]^- + 3H_2 \uparrow$ $M + HO^- + 2H_2O \rightarrow [M(OH)_3]^- + H_2 \uparrow$	$M = Al, Ga$ $M = Sn, Pb$

Metalele de tip f se grupează în două serii:

— seria lantanidelor, în care se completează cu electroni orbitali 4f,

— seria actinidelor, în care se completează cu electroni orbitali 5f.

Toate elementele de tip d și de tip f sînt metale și prezintă toate proprietățile fizice și chimice specifice acestora.

PROBLEME REZOLVATE

Exemplul 1

0,3 moli aliaj aluminiu-magneziu tratat cu acidul sulfuric produce 8,96 dm³ hidrogen, măsurați în condiții normale. Să se determine compoziția în % de masă a aliajului.

Datele problemei	Etapele rezolvării problemei și calculul matematic	Rezultatul
0,3 moli aliaj 8,96 dm ³ H ₂ % Al = ? % Mg = ?	1. Se scriu ecuațiile reacțiilor chimice: $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$ $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$ 2. Se notează cu x numărul de moli de aluminiu și cu y numărul de moli de magneziu din aliaj și se calculează volumele corespunzătoare de hidrogen ce rezultă din reacții: 2 moli Al 3 · 22,4 dm ³ H ₂ x x_1 $x_1 = \frac{3 \cdot 22,4x}{2}$ 1 mol Mg 22,4 dm ³ H ₂ y y_1 $y_1 = 22,4 y$ 3. Se stabilește un sistem de două ecuații cu două necunoscute: $\left. \begin{aligned} \frac{3 \cdot 22,4 x}{2} + 22,4 y &= 8,96 \\ x + y &= 0,3 \end{aligned} \right\}$ Prin rezolvarea sistemului rezultă: $x = 0,2$ moli Al; $y = 0,1$ moli Mg 4. Se află cantitatea în grame de aluminiu și magneziu: 1 mol Al 27 g 0,2 moli x $x = 5,4 \text{ g Al}$ 1 mol Mg 24 g 0,1 moli y $y = 2,4 \text{ g Mg}$ 5. Se calculează compoziția în % de masă a aliajului. $\%Al = \frac{5,4 \cdot 100}{7,8} = 69,23\%$ $\%Mg = \frac{2,4 \cdot 100}{7,8} = 30,77\%$	R = 69,23% Al; 30,77% Mg

Exemplul 2

5 g de FeS tehnică, care conține 98% FeS este tratată cu soluție de HCl 37% ($\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$). Pentru a oxida întreaga cantitate de ioni Fe²⁺ existenți în soluția obținută se folosește o soluție de dicromat de potasiu 0,1 N. Se cere:

a) Ce volum de soluție de HCl 37% s-a consumat în reacția cu FeS?

b) Ce volum de dicromat de potasiu 0,1N este necesar pentru a oxida întreaga cantitate de ioni Fe²⁺ din soluție?

c) Ce cantitate de dicromat de potasiu este conținută în acest volum de soluție?

[illegible]

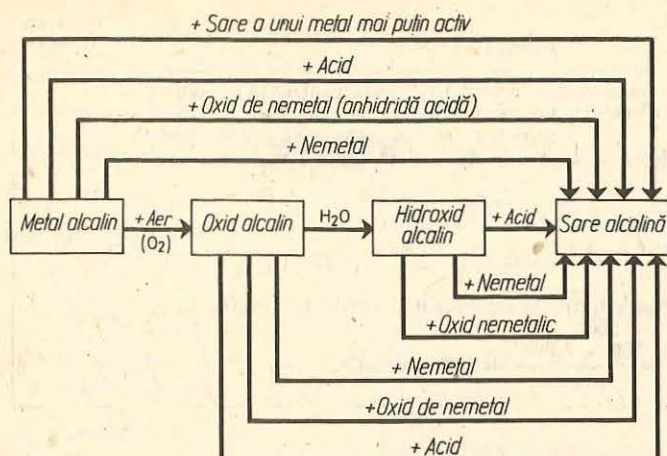


Fig. 7.25. Metode de obținere a sărurilor metalelor din grupa I A.

punsurile corecte la întrebarea: „cu cine reacționează NaOH ?”: a) $\text{Al}(\text{OH})_3$; b) CaO ; c) SnCl_2 ; d) $\text{Bi}(\text{OH})_3$; e) PbO ; f) BiCl_3 ; g) HCl . Scrieți ecuațiile reacțiilor care se produc.

15. Dați exemple care să ilustreze deosebiri între proprietățile metalelor de tip d și cele ale metalelor de tip s.

16. Cum explicați reactivitatea scăzută a metalelor nobile?

17. Ag_2S se găsește în natură sub forma mineralului argentic care este folosit pentru prepararea argintului. Ce cantitate de Ag se poate obține din 250 g de mineral care conține 70% Ag_2S ?

18. Clorul se poate prepara prin acțiunea HCl asupra MnO_2 . Se cere:

a) Ce volum de soluție de HCl de concentrație 21% ($\rho = 1\text{g/cm}^3$) este necesar pentru a reacționa total cu 25 g MnO_2 ?

b) Ce volum de Cl_2 se obține în urma consumării a 25 g MnO_2 ?

19. O probă ce conține 5,69 g dintr-o clorură de titan se dizolvă în apă. La soluția obținută s-a adăugat azotat de argint și s-au separat 17,20 g de clorură de argint. Determinați formula compusului dizolvat inițial în apă.

20. Precizați condițiile în care reacționează cu apa următoarele metale: a) Na; b) Mg; c) Al; d) Ti; e) Cr; f) Mn; g) Fe; h) Cu; i) La.

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

21. O probă de alamă ($\text{Cu} + \text{Zn}$) introdusă în soluție de NaOH degajă $11,2\text{ dm}^3$ H_2 . Reziduul solid rămas în soluție este separat de aceasta și după spălare cu apă este dizolvat complet sub acțiunea a $638,4\text{ cm}^3$ soluție de H_2SO_4 2N. Să se calculeze masa probei de alamă.

22. O probă de 12 g dintr-un aliaj care conține Fe, Al și Ag se tratează cu soluție de NaOH 1M și se constată că din reacție se degajă $6,72\text{ dm}^3$ de hidrogen. O altă probă din același aliaj, de aceeași masă cu prima, tratată cu soluție de HCl 2M conduce la degajarea a $8,96\text{ dm}^3$ de hidrogen.

Se cere:

a) să se calculeze compoziția procentuală a aliajului;

b) volumul de soluție de NaOH consumat;

c) volumul de soluție de HCl consumat.

23. Un oxid al unui metal nobil M are formula MO_4 . În urma reducerii a $11,30\text{ g}$ de oxid cu hidrogen se obțin metalul M și $3,20\text{ g}$ apă.

Care este masa atomică a metalului?

afle procentul de carbonat de calciu din amestecul inițial.

11. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Al și: a) Br_2 ; b) O_2 ; c) S; d) HCl ; e) HNO_3 ; f) KOH .

12. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Pb și: a) Cl_2 ; b) O_2 ; c) S; d) HCl ; e) HNO_3 ; f) KOH .

13. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc între Bi și: a) Cl_2 ; b) O_2 ; c) S; d) HCl ; e) HNO_3 ; f) KOH .

14. Încercuiți răspunsurile corecte la întrebarea: „cu cine reacționează NaOH ?”: a) $\text{Al}(\text{OH})_3$; b) CaO ; c) SnCl_2 ; d) $\text{Bi}(\text{OH})_3$; e) PbO ; f) BiCl_3 ; g) HCl . Scrieți ecuațiile reacțiilor care se produc.

8.

PROTECȚIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Omul trăiește și își desfășoară activitatea în mediul înconjurător.

Mediul înconjurător este constituit din totalitatea factorilor naturali și a celor creați prin activitatea umană, care în strinsă interacțiune influențează condițiile de viață ale omului și de dezvoltare a societății. Există o strinsă interdependență între om și mediul înconjurător.

Știința care se ocupă cu studiul interacțiunii dintre organisme și mediul lor de viață se numește ecologie.

În cadrul ecologiei oamenii de știință studiază relațiile între plante, animale, om, cu alte cuvinte, echilibrul biologic din natură.

Echilibrul biologic înseamnă un sistem de relații care se stabilesc între un ansamblu de factori dintre care unii tind să păstreze starea dintre organisme și mediu, alții tind mereu să o modifice. Un echilibru biologic cunoscut de toți este acela dintre plante și animale, la scara globului terestru. Plantele produc oxigenul pe care-l consumă viețuitoarele în procesul de respirație. Viețuitoarele produc dioxid de carbon, în procesul de metabolism, pe care plantele îl utilizează în asimilația clorofiliană.

În acest circuit al oxigenului și dioxidului de carbon din natură trebuie să existe un echilibru: volumul de oxigen consumat de animale și oameni trebuie să fie aproximativ egal cu volumul de oxigen redat naturii de către plante.

Dacă ritmul consumului de oxigen crește, iar cel de producere a oxigenului scade, atunci echilibrul biologic se va strica.

8.1. POLUAREA

Dezvoltarea vertiginoasă a activităților industriale, a mijloacelor de transport determină un mare consum de oxigen, o considerabilă creștere a volumului de gaze toxice, reziduuri industriale; acestea sînt deversate în natură. În consecință, aerul pe care îl respirăm este din ce în ce mai sărac în oxigen și mai încărcat cu substanțe dăunătoare vieții, numite *substanțe nocive*. Apele naturale sînt și ele impurificate cu reziduuri, ape industriale și ape menajere.

Impurificarea atmosferei (cu particule, gaze sau vapori produse artificial), a apelor naturale de suprafață sau subterane (cu ape industriale, menajere) sau a solului se numește poluare.

Prin *poluant* (după definiția dată de Comisia Academiei R.S. România, care se ocupă cu combaterea poluării mediului) se înțelege: o *substanță solidă, lichidă sau gazoasă, dispersată în aer, dăunătoare organismelor vii, bunurilor materiale, operelor de artă și peisajului, rezultată din procese chimice, fizice sau biologice.*

8.1.1. SURSELE DE POLUARE A AERULUI

Impurificarea aerului este produsă de: surse naturale și surse artificiale.

Sursele naturale sînt reprezentate de reziduuri vegetale și animale, emanații vulcanice, comete și meteoriți.

Sursele artificiale sînt reprezentate prin: întreprinderile industriale, căile și mijloacele de transport și sistemele de încălzire a locuințelor.

Întreprinderile industriale impurifică atmosfera cu particule solide, ca: praf de ciment, var, cenușă, fum de cărbune și cu gaze toxice, printre care amintim: dioxidul de sulf, oxidul și dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, oxizii de azot etc.

Căile de transport produc impurificarea aerului prin praful rezultat din sfărîmarea materialului din structura drumurilor.

Mijloacele de transport, în special autovehiculele, impurifică aerul cu gaze toxice și pulberi de plumb, foarte dăunătoare vieții.

Încălzitul locuințelor, în special prin arderea cărbunilor inferiori, determină răspîndirea în atmosferă a fumului de cărbune, a unor gaze, cum sînt: oxidul de carbon, dioxidul de sulf, hidrocarburile, hidrogenul sulfurat. Producerea de oxid de carbon se datorește și arderii incomplete a combustibililor gazoși în locuințe.

8.1.2. SURSELE DE POLUARE A APELOR

Impurificarea apelor poate avea loc sub forme foarte variate, din cauza diversității agenților care o provoacă.

Printre substanțele care impurifică apele amintim:

- resturile menajere, ca: resturile de alimente și apele uzate menajere;
- reziduurile de la abatoare;
- resturile minerale: acizii, bazele;
- detergenții;
- combustibilii din motoarele navelor sau din rezervoare deteriorate;
- apele industriale;
- substanțele radioactive provenite din reactori nucleari.

8.1.3. SURSELE DE POLUARE A SOLULUI

Solul este poluat de:

- produși naturali, cum sînt meteoriții și cenușa vulcanică;
- produși ai activității umane, ca pulberi radioactive, antidăunători, resturi menajere, ambalaje etc.

8.1.4. CONSECINȚELE POLUĂRII

Poluarea aerului, apei și solului are numeroase consecințe care duc la schimbarea climei, la deranjarea echilibrului biologic și în final la scurtarea vieții omului. Urmăriți în figura 8.1 o schemă a poluării mediului înconjurător.

Poluarea este mai avansată în mediul urban și în centrele industriale. De exemplu, praful de ciment este un poluant al multor centre industriale. Pulberile de fum (cărbune) se depun în jurul minelor de cărbune, a fabricilor de negru de fum, în jurul termocentralelor care folosesc cărbune. Pulberile și gazele provenite din eșapamentul autovehiculelor poluează atmosfera orașelor mari, cu o circulație rutieră intensă.

Vom face cunoștință, în continuare, cu cîteva consecințe ale poluării.

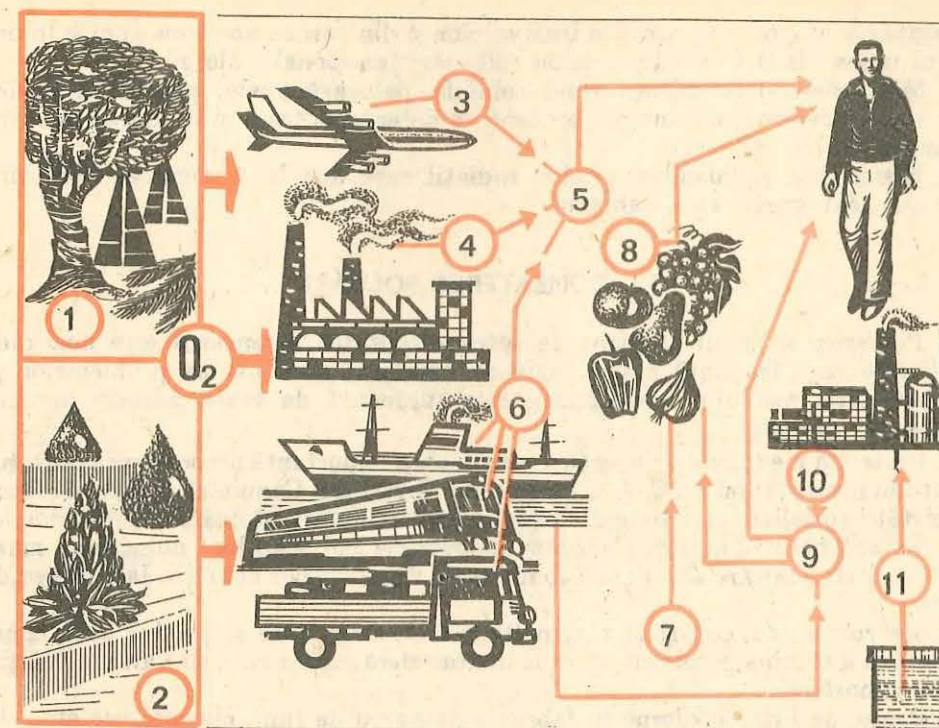


Fig. 8.1. Schema poluării mediului înconjurător :

1 — pomii, arborii; 2 — alte vegetații; 3 — gaze toxice; 4 — gaze nocive, pulberi; 5 — aer poluat; 6 — fum, pulberi de Pb, gaze; 7 — insecticide; 8 — alimentație poluată; 9 — ape poluate; 10 — ape industriale; 11 — apă pură.

Particulele din atmosferă (praf, cărbune, pulberile din eșapamentul autovehiculelor) produc o tulburare a raportului caloric dintre Pămînt și Soare. Aceste particule solide stau suspendate în aer și constituie un fel de ecran prin care căldura solară nu mai ajunge la pămînt și acesta se răcește.

Datorită prafului industrial, în marile orașe ale lumii zilele cu cer senin devin din ce în ce mai rare, iar zilele noroase, cețoase mai numeroase. Este o consecință a faptului că în jurul acestor particule se condensează vapori de apă (se produce „smog”) care constituie o „perdea” între Pămînt și razele solare.

Oxidul de carbon din aer produce dereglări în circuitul oxigenului în organismele vii.

Dioxidul de sulf provoacă boli ale căilor respiratorii, iar oxizii de azot sufoări, iritația ochilor și cancer.

Pulberile de fum (cărbune) provoacă de asemenea afecțiuni ale aparatului respirator, dar influențează și psihicul oamenilor, care trăiesc în permanență sub amenințarea murdăriei.

Plumbul din eșapamentul mașinilor are o acțiune toxică, provocînd boala numită *saturnism*. Această boală se manifestă prin dureri de cap, tulburări ale somnului și ale întregului sistem nervos.

Mercurul, folosit în industrie drept catalizator, este un metal ce se concentrează tot mai mult în mediul natural. Mercurul și compușii lui dau intoxicații grave, care se manifestă prin dureri de cap, somnolență, pierderea memoriei etc.

Unii antidăunători din agricultură, cum este de exemplu D.D.T.-ul, sînt toxici pentru om și unele specii de organisme. D.D.T.-ul ajunge în organismul uman pe calea aerului, a fructelor și legumelor nespălate, a apelor; D.D.T. se concentrează

în țesuturile adipoase (grase) ale ierbivorelor și din carnea acestora ajunge în organismul uman. D.D.T. produce unele tulburări funcționale, alergii.

Mulți dintre detergenți, fiind solubili, poluează apele, producând moartea unor specii acvatice; un anumit procent de detergenți trece și în apa de băut, care devine astfel nocivă.

Elementele radioactive produc radiații care duc la numeroase boli, dintre care cea mai gravă este cancerul.

8.2. COMBATEREA POLUĂRII

Poluarea mediului ambiant de către activitatea omenească este una dintre problemele care frământă astăzi întreaga omenire; actualitatea problemelor privind protecția mediului înconjurător este subliniată de vasta mișcare mondială în această direcție.

Protecția mediului înconjurător constituie o importantă preocupare a partidului și statului nostru, fiind inclusă în Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

În țara noastră au fost elaborate și aprobate legi, s-au luat numeroase măsuri practice și eficiente care să asigure combaterea fenomenelor poluării. Iată câteva dintre ele:

1. Construirea unor coșuri cât mai înalte în fabricile în care se produc gaze nocive, pentru a elimina gazele cât mai sus în atmosferă; unele gaze sînt arse la înălțimi, în atmosferă.
2. Fixarea de filtre moderne în fabricile de negru de fum, ciment, var etc., care să rețină particulele solide.
3. Îmbunătățirea calității carburanților care să reducă procentul de oxid de carbon din gazele arse.
4. Fixarea de filtre catalitice la motoarele autovehiculelor care să rețină oxidul de carbon.
5. Folosirea pentru uzul casnic numai a acelor detergenți, care nu sînt toxici pentru organismul uman, sau care se distrug pe cale naturală (biodegradabili).
6. Limitarea folosirii insecticidelor și ierbicidelor care ar putea influența negativ însușirile solului sau sănătatea omului.
7. Purificarea apelor prin procedee de separare sau distrugere a substanțelor nocive. Marile noastre uzine chimice au fost dotate cu instalații moderne pentru purificarea apelor industriale.
8. Reducerea spațiului ocupat cu resturi menajere și resturi de ambalaje care poluează mediul și care ocupă spațiul terestru de cultură al omului.
9. Împădurirea coastelor golașe.
10. Amenajarea de cât mai multe spații verzi, perdele de arbori, care reprezintă adevărate filtre pentru aerul poluat.
11. Obligatorietatea reglării corespunzătoare a combustiei motoarelor, astfel încît gazele, evacuate să aibă un conținut cât mai redus de componente poluante.

Fiecare cetățean conștient trebuie să participe activ la înfăptuirea politicii partidului și statului nostru în acest domeniu; trebuie să cunoască factorii poluanți și să acționeze în vederea reducerii efectelor nocive ale acestora.

Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism precizează: „Partidul va promova o politică consecventă de împiedicare a poluării naturii, de aplicare strictă a prevederilor legii cu privire la conservarea nealterată a mediului înconjurător, asigurînd condiții de viață corespunzătoare poporului nostru atât în prezent cît și în viitor“.

SOLUȚIILE EXERCITIILOR ȘI PROBLEMELOR

Capitolul 3. Soluții

- | | |
|--|--|
| 1. 26,66% | 9. 18,4 M |
| 2. 1,06% | 10. 0,6 dm ³ soluție Ca(OH) ₂ 0,25 M |
| 3. 24% | 11. 1 N |
| 4. $\frac{1}{3}$; 200 g soluție I și 600 g soluție II | 12. 0,12 N |
| 5. 160 g soluție NaOH 10% | 13. 100 ml soluție HNO ₃ exces |
| 6. 1 M | 14. $\frac{C_M}{C_N} = \frac{1}{3}$ |
| 7. 0,365 g HCl | 15. 0,93 M; 1,86 N |
| 8. 0,1 M | |

Capitolul 4. Legile gazelor

- | | |
|---|---|
| 1. Presiunea crește de 1,5 ori | 14. a) $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule; b) $2,68 \cdot 10^{22}$ molecule; c) $2,15 \cdot 10^{22}$, $1,88 \cdot 10^{22}$, $3,54 \cdot 10^{22}$ molecule |
| 2. 150 atm | 15. $n = 2$ |
| 3. 20 dm ³ | 16. a) 36,5 g; b) 1,7 g; c) 0,585 g; d) 0,0535 g; e) 128 000 g; f) 1 200 000 g |
| 4. 606°C | 17. 1,37 kg sulf |
| 5. 0,3596 g/dm ³ | 18. 401,3 kg NH ₃ |
| 6. 1 000 dm ³ gaz | 19. $2,434 \cdot 10^6$ N/m ² |
| 7. 1,3002 g/dm ³ | 20. a) 7,14% CO ₂ ; 21,42% CO; 57,14% H ₂ ; 14,28% N ₂ ; b) 14,28; 0,64 g/dm ³ ; 0,49; c) 308 dm ³ aer |
| 8. $p = 1,86$ atm | 21. 7,1 atm |
| 9. 8,34 ori | 22. a) 15; 0,67 g/dm ³ ; $d = 0,519$; b) 80% |
| 10. 1,49 m ³ | |
| 11. 589,3 g | |
| 12. a) 2; b) 0,5 moli | |
| 13. 0,044 moli CO ₂ ; 1,96 g | |

Capitolul 5. Reacții chimice

- | | |
|--|--|
| 5. 0,2 dm ³ HCl 0,1 N | 14. $\eta = 80\%$ |
| 6. 0,1 dm ³ soluție HCl 37% | 15. 1 920 m ³ NH ₃ ; 3 600 m ³ H ₂ |
| 7. 0,133 dm ³ soluție HNO ₃ 2N | 16. 896 m ³ HCl; 40 kmoli, 1 460 kg HCl |
| 8. 40 g Cu; 7 dm ³ O ₂ | 17. 1,65 t FeS ₂ |
| 9. În al doilea vas (cu 33,6 l mai mult) | 18. 0,2 moli; 0,4 g; 4,48 dm ³ H ₂ |
| 10. $C_M = 4$ M | 19. 4 g S; 44 g FeS |
| 11. 532 g Cs și 320 g Br ₂ | 20. 0,672 dm ³ O ₂ |
| 12. 3,18 t NaCl 92% | 21. 90%; 20,16 m ³ CO ₂ |
| 13. $\eta = 90\%$ | |

Capitolul 6. Nemetale

1. 298,56 dm³ SO₂; 2053,33 dm³ aer
2. 6,652 m³ H₂; 1,782 kg C
3. 358,4 m³ H₂; 672 kg Fe
4. 16 dm³ HCl; 88,88% HCl; 11,11% Cl₂;
357,14 cm³ soluție HCl 2 M
5. 1 792 dm³ gaze
6. 66,66% Fe₂O₃ și 33,33% CuO; 50% din
fiecare
7. CO/CO₂ = 1/2; 56 dm³ aer
8. 179,2 dm³ CO₂; 400 dm³ soluție NaOH 2M
9. 11,2 dm³ SO₂; 14,4 g S
10. 48,97 g HF; 100,53 g CaF₂; 36,73 g SiO₂

Capitolul 7. Metale

9. 417,85 kg
12. 50% CaCO₃
17. 152 g Ag
18. 200 cm³ soluție HCl; 6,4 dm³ Cl₂
19. TiCl₄
21. 45,3 g alamă
22. 45% Al, 46,66% Fe, 8,34% Ag; 200 cm³
soluție NaOH 1M; 400 cm³ soluție HCl
2M
23. A = 190

ANEXA 1

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Numărul atomic	Masa atomică relativă	Masa atomică rotunjită
Aluminiu	Al	13	26,9815	27
Argint	Ag	47	107,870	108
Argon	Ar	18	39,948	40
Aur	Au	79	196,967	197
Azot	N	7	14,0067	14
Bariu	Ba	56	137,34	137
Bor	B	5	10,811	11
Brom	Br	35	79,909	80
Calciu	Ca	20	40,08	40
Carbon	C	6	12,01115	12
Clor	Cl	17	35,453	35,5
Crom	Cr	24	51,996	52
Cupru	Cu	29	63,54	64
Fier	Fe	26	55,847	56
Fluor	F	9	18,9984	19
Fosfor	P	15	30,9736	31
Hidrogen	H	1	1,00797	1

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Numărul atomic	Masa atomică relativă	Masa atomică rotunjită
Iod	I	53	126,9044	127
Litiu	Li	3	6,939	7
Magneziu	Mg	12	24,312	24
Mangan	Mn	25	54,9381	55
Mercur	Hg	80	200,59	201
Nichel	Ni	28	58,71	59
Oxigen	O	8	15,9994	16
Plumb	Pb	82	207,19	207
Potasiu	K	19	39,102	39
Siliciu	Si	14	28,086	28
Sodiu	Na	11	22,9898	23
Staniu	Sn	50	118,69	119
Stronțiu	Sr	38	87,62	88
Sulf	S	16	32,064	32
Uranu	U	92	238,03	238
Zinc	Zn	30	65,37	65

CUPRINS

Cap.1. Structura învelișului electronic al atomului

1.1. Atom. Element chimic. Izotopi	3
1.2. Orbitali. Stratouri. Substraturi	3
1.3. Ocuparea cu electroni a straturilor și substraturilor. Configurația electronică a elementelor	6
1.4. Relații între structura atomică a elementelor și poziția lor în sistemul periodic	9
1.5. Variația proprietăților elementelor în sistemul periodic	12
1.5.1. Proprietăți neperiodice	14
1.5.2. Proprietăți periodice. Proprietăți fizice	14
1.5.3. Proprietăți periodice. Proprietăți chimice	16
1.5.3.1. Valența	16
1.5.3.2. Caracterul electrochimic al elementelor	18
Sumar	21
Întrebări de autocontrol	22
Exerciții	22

Cap.2. Legături chimice

2.1. Noțiuni introductive	24
2.2. Substanțe cristaline. Cristale. Rețele cristaline	25
2.3. Legătura ionică. Rețele ionice	26
2.4. Legătura covalentă	29
2.4.1. Legătura covalentă nepolară și polară	29
2.4.2. Rețele covalente (atomice)	31
2.4.3. Legătura covalentă coordinativă. Complecși	33
2.5. Legătura metalică. Rețele metalice	36
2.6. Interacții între molecule. Rețele moleculare	37
2.7. Substanțe amorfe	39
Sumar	41
Exerciții	42

Cap.3. Soluții

3.1. Generalități privind soluțiile. Dizolvarea	43
3.2. Solubilitatea. Factorii care influențează solubilitatea	45
3.3. Concentrația soluțiilor. Expri- marea concentrației soluțiilor	46
3.3.1. Concentrația procentuală (C%)	47

3.3.2. Concentrația molară (C _M)	48
3.3.3. Concentrația normală (C _N)	49
Sumar	50
Probleme	51

Cap.4. Legile gazelor

4.1. Starea gazoasă	53
4.2. Parametrii ce caracterizează starea gazoasă și relațiile dintre ei	54
4.3. Legea lui Avogadro și aplicațiile ei	57
4.4. Determinarea masei moleculare și a densității gazelor	58
Sumar	60
Exerciții și probleme	60

Cap.5. Reacții chimice

5.1. Reacții reversibile. Reacții ireversibile	62
5.2. Reacții cu transfer de protoni (Teoria protolitică a acizilor și bazelor)	64
5.2.1. Definirea acizilor și bazelor	65
5.2.2. Amfotici acido-bazici. Ionizarea apei	67
5.2.3. Reacția de neutralizare	68
5.2.4. Acizi tari, acizi slabi. Baze tari, baze slabe	69
5.2.5. Hidroliza sărurilor	71
5.3. Reacții cu transfer de electroni. Reacții de oxido-reducere (reacții redox)	73
5.3.1. Definirea reacțiilor de oxido-reducere (redox)	73
5.3.2. Stabilirea coeficienților stoechiometrici în ecuațiile reacțiilor cu transfer de electroni	74
5.3.3. Aplicații ale reacțiilor cu transfer de electroni. Electroliza	76
5.3.3.1. Electroliza unei soluții de clorură de cupru	77
5.3.3.2. Electroliza unei soluții de iodură de potasiu	78
5.4. Probleme de calcul stoechiometric. Randament	79
Sumar	82
Probleme	82

Cap.6. Nemetale	84
6.1. Stare naturală	84
6.2. Obținerea nemetalelor	84
6.3. Proprietățile fizice ale nemetalelor	86
6.4. Proprietățile chimice ale nemetalelor	87
6.4.1. Reacțiile nemetalelor cu substanțele simple	87
6.4.2. Reacțiile nemetalelor cu substanțele compuse	88
6.5. Compuși ai nemetalelor cu hidrogenul. (Hidruți)	90
6.5.1. Metode de obținere	90
6.5.2. Formula generală a hidruților și polaritatea	90
6.5.3. Proprietăți fizice	91
6.5.4. Proprietăți chimice	91
6.6. Compuși nemetalelor cu oxigenul. (Oxizi)	93
6.6.1. Obținerea oxizilor	93
6.6.2. Structură	94
6.6.3. Proprietăți fizice	94
6.6.4. Proprietăți chimice	94
Sumar	96
Întrebări de autocontrol	97
Probleme	97
Cap.7. Metale	99
7.1. Stare naturală	99
7.2. Metode generale de obținere a metalelor	100
7.3. Proprietăți fizice generale ale metalelor	103
7.4. Aliaje	105
7.4.1. Obținerea aliajelor	106
7.4.2. Proprietăți fizice ale aliajelor	106
7.4.3. Aliaje cu importanță industrială	106
7.5. Proprietăți chimice generale ale metalelor	107
7.6. Metale de tip <i>s</i>	111
7.6.1. Stare naturală. Obținere	112
7.6.2. Proprietăți fizice	112
7.6.3. Proprietăți chimice	112
7.6.4. Compuși ai metalelor de tip <i>s</i>	114
7.6.4.1. Oxizi	114
7.6.4.2. Peroxizi	115

7.6.4.3. Hidroxizi	115
7.6.4.4. Săruri	117
7.6.5. Întrebări	120
7.7. Metale de tip <i>p</i>	120
7.7.1. Stare naturală. Obținere	120
7.7.2. Proprietăți fizice	121
7.7.3. Proprietăți chimice	121
7.7.4. Compuși ai metalelor de tip <i>p</i>	125
7.7.4.1. Oxizi	125
7.7.4.2. Hidroxizi	125
7.7.4.3. Săruri	126
7.7.4.4. Combinații complexe	128
7.7.5. Întrebări	128
7.8. Metale de tip <i>d</i>	128
7.8.1. Stare naturală. Obținere	130
7.8.2. Proprietăți fizice	130
7.8.3. Proprietăți chimice	131
7.8.4. Compuși ai metalelor de tip <i>d</i>	133
7.8.4.1. Oxizi	133
7.8.4.2. Hidroxizi	134
7.8.4.3. Săruri	135
7.8.4.4. Cromați și dicromați alcalini	136
7.8.4.5. Permanganatul de potasiu	137
7.8.4.6. Combinații complexe	137
7.8.5. Întrebări	138
7.9. Metale de tip <i>f</i>	144
7.9.1. Seria lantanidelor	144
7.9.1.1. Proprietăți fizice și chimice	144
7.9.1.2. Întrebări	145
7.9.2. Seria actinidelor	145
Sumar	146
Exerciții și probleme	151
Cap. 8. Protecția mediului înconjurător	153
8.1. Poluarea	153
8.1.1. Sursele de poluare a aerului	154
8.1.2. Sursele de poluare a apelor	154
8.1.3. Sursele de poluare a solului	154
8.1.4. Consecințele poluării	154
8.2. Combaterea poluării	156
Soluțiile exercițiilor și problemelor	157
Anexa 1	158

Nr. colilor de tipar : 10
Bun de tipar : 14.VII.1989



Com. nr. 90 190/35 118
Combinatul poligrafic
„CASA ȘCINTEII”
București — R.S.R.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

NIVELUL
ENERGETIC
PERIOADA

NIVELUL
ENERGETIC
SIGNAL

1	Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	K
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18	K _F
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95			
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80	K _F
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3	K _F
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	58-71 Hf 178,5	72 Ta 180,9	73 W 183,9	74 Re 186,2	75 Os 190,2	76 Ir 192,2	77 Pt 195,1	78 Au 197,0	79 Hg 200,6	80 Tl 204,4	81 Pb 207,2	82 Bi 209,0	83 Po (210,0)	84 At (210,0)	85 Rn (222,0)	K _F
7	87 Fr (223,0)	88 Ra (226,0)	89 Ac (227,0)	90-103 Ku (261,0)	104 Rf (261,0)	105 Nb (262,0)													
	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶	K _F

LEGENDA

NUMĂRUL ATOMIC	6	STAREA DE OXIDARE	2,5
ELECTRO-NEGATIVITATEA	2,5	CARACTERUL CHIMIC	2
MASA ATOMICĂ	12,01	SIMBOLUL	C
		CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ	4
CARACTERUL CHIMIC			
OXID BAZIC	OXID ACID	AMFOTER	AMFOTER PREDOMINANT BAZIC
			AMFOTER PREDOMINANT ACID

LANTANIDE

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

ACTINIDE

90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Md 256,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1
f ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁸	f ⁹	f ¹⁰	f ¹¹	f ¹²	f ¹³	f ¹⁴