

## PREFAȚĂ

CHIMIA este una dintre științele fundamentale ale naturii.

Având ca obiect de studiu substanțele care intră în alcătuirea corpurilor precum și fenomenele prin care aceste substanțe se transformă în altele, chimia permite atât cunoașterea lumii care ne înconjoară cât și transformarea ei.

De aceea, chimia este întâlnită în toate domeniile activității umane, contribuind în mod direct la ridicarea pe o treaptă superioară a civilizației. Orice progres realizat în domeniul chimiei se reflectă în cele din urmă în îmbunătățirea condițiilor materiale ale oamenilor. Nu există ramură a industriei care să nu fie legată de aplicațiile chimiei, majoritatea bogățiilor naturale fiind date în circuitul productiv prin intermediul chimiei.

Generalizarea în producție a cercetării chimice și biochimice ce se vor obține revine și actualei generații de studenți care trebuie să-și însușească temeinic cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii în domeniul specialității lor. Ei trebuie să cunoască bine natura, proprietățile materiei vii și modul de transformare a substanțelor în organismele vii. Pentru aceasta, ne-am propus să tratăm în prezentul manual noțiunile fundamentale de chimie necesare studenților din primul an de studii de la facultățile nechimice cu profil biologic.

Manualul este conceput pentru acoperirea disciplinei „Chimie” din planul de învățământ deci, la volumul determinat de numărul de ore afectat acestei discipline. În consecință, materialul este prezentat într-un număr relativ redus de pagini raportat la volumul imens de date informaționale pe care ar trebui să le cuprindă. Pentru aceasta a fost necesar să se apeleze și la fondul de cunoștințe obținute în liceu, păstrându-se astfel continuitatea.

S-a pornit de la ideea de a forma la studenți o bază de cunoștințe teoretice de chimie strâns legate de necesitățile practice ale cunoașterii organismelor vii. Au fost selectate dintr-un vast material pe care îl pune azi la dispoziție chimia modernă, chimia anorganică, chimia organică, chimia analitică și biochimia, numai acele noțiuni care, prezentate metodic, de la simplu la complex, permit însușirea acestei discipline și înțelegerea altor discipline, creând astfel premisele ca viitorul specialist să fie înarmat cu toate cunoștințele necesare pentru a putea satisface cerințele producției.

De asemenea, s-a urmărit ca prin intermediul acestui manual, să se formeze la studenți dorința de a pune în practică cele studiate, de a lucra în laborator, de a cerceta, de a fi pasionați pentru descoperirea noului, de a obține soiuri noi de plante cu randamente superioare, de a ști să modifice metabolismul plantelor pentru a le face mai rezistente la boli, la secetă, la ger.

Prin caracterul său complex, lucrarea este de un real folos studenților de la facultățile agronomice (Agricoltura, Horticultura) și de la secțiile de Biologie, Ingineria Mediului, Tehnologia Prelucrării Produselor Alimentare, Agromontanologie etc precum și specialiștilor care lucrează în laboratoare și în producția agricolă.

AUTORII

## 1. MOLECULE. LEGĂTURI CHIMICE

Noțiunea de moleculă a fost introdusă în chimie la începutul secolului trecut de Amedeo Avogadro pentru a explica legea lui Gay Lussac de combinare a elementelor în stare gazoasă.

Avogadro considera că moleculele sunt particulele cele mai mici în care se pot diviza toate corpurile și care pot exista independent. Deci, orice substanță simplă sau compusă este formată din molecule care sunt ultimele particule la care se poate ajunge prin mijloace fizice de descompunere. Aceste molecule, numite de el integrate, pot fi divizate în două sau mai multe particule mici pe care le-a numit molecule elementare (atomii de azi).

Această teorie a structurii moleculare a materiei nu a fost acceptată dintr-o dată, Dalton și Berzelius considerând că nu pot exista molecule formate din atomi identici. Numai prin cercetările chimistului italian S. Cannizzaro, la *Congresul internațional de la Karlsruhe* (1860) s-a hotărât definitiv diferențierea noțiunilor de atom și moleculă, așa cum le cunoaștem azi. *Moleculele sunt cele mai mici particule dintr-o substanță care păstrează proprietățile substanței și care pot exista în stare liberă.* Ele sunt formate din atomi. Astfel, molecula de apă, este alcătuită din atomi de oxigen și hidrogen. Dacă se descompun moleculele de apă în atomi, aceștia vor avea proprietăți cu totul diferite de ale apei.

Deci moleculele substanțelor compuse (combinațiile chimice) sunt formate din cel puțin doi atomi diferiți.

Atomii sunt în continuă mișcare și ei se pot rupe din moleculele în care se găsesc pentru a se uni (combina) cu alți atomi ca să formeze molecule noi. Procesele de combinare a atomilor poartă numele de *reactii chimice*. Reacțiile chimice rezultă deci, din modul și tendința diferită a atomilor de a se grupa pentru a forma molecule.

Formarea moleculelor din atomi are loc după anumite legăți descifrate în parte încă de chimia clasică. Între molecule se manifestă forțe de atracție sau de respingere. Datorită acțiunii acestor forțe, substanțele prezintă stări de agregare diferite.

Cunoscând compoziția chimică a substanțelor simple și compuse, se poate preciza că *substanțele simple sunt alcătuite dintr-un singur fel de atomi și reprezintă forma de existență a elementelor în stare liberă* (fierul, sulfurul etc.).

Proprietățile fizice și chimice ale moleculelor depind de felul atomilor constituenți și a legăturilor chimice care îi unește.

Din timpurile cele mai îndepărtate s-a căutat să se explice felul și intensitatea forțelor de legătură cu ajutorul cărora să se interpreteze proprietățile substanțelor compuse.

Berzelius (1812) a arătat că toate combinațiile chimice se datoresc unei atracții electrostatice între atomi. Conform teoriei sale *electrice* sau *dualiste*, există două feluri de elemente și anume, electropozitive și electronegative, din care cauză se atrag. Această concepție nu diferă mult de concepțiile moderne asupra compușilor ionici. Ea însă nu poate explica existența moleculelor formate

din atomi identici ca  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  sau majoritatea compușilor organici care sunt formați din atomi din aceeași categorie a lui Berzelius (electronegativi).

Dumas (1834) a căutat să explice aceste nepotriviri dând o nouă teorie numită *teoria unitară*, admitând că un atom dintr-o categorie a lui Berzelius poate fi înlocuit cu un atom din cealaltă categorie fără să schimbe caracterul de ansamblu al combinației. Aceasta înseamnă că legătura dintre atomi în astfel de compuși nu este de natură electrostatică ci se datorește unor forțe chimice „*de natură nedefinită*” cum le-a denumit el.

Meritul de a interpreta pe baze electronice natura covalentă a legăturii ionice revine lui W. Kossel, G.W. Lewis și A. Magnus (1916), iar G.N. Lewis și I. Langmuir (1917) au explicat pe aceleași baze legătura covalentă. După zece ani (1927) apare *teoria mecanic-cuantică a covalenței* elaborată de W. Heitler și F. London și dezvoltată de L. Pauling, J.C. Slater, F. Hund, E. Hückel ș.a.

Există trei tipuri principale de legături chimice: *legătura ionică (electrovalentă)*, *legătura atomică (covalentă)* și *legătura metalică*, la care se adaugă și alte tipuri de legături mai slabe între molecule și anume: *legătura de hidrogen* și *legătura prin forțe van der Waals*. În toate tipurile de legături chimice, forțele de legătură dintre atomi sunt de origine electrică, electronii periferici ai atomilor jucând rolul de bază. Realizarea legăturii se face prin modificarea stării unuia sau mai multor electroni, adică prin transferarea totală sau parțială a electronilor de la un atom la altul astfel încât, noua aranjare a electronilor să dea naștere la un sistem mai stabil, energia moleculei fiind mai mică decât suma energiilor atomilor componenți luați individual.

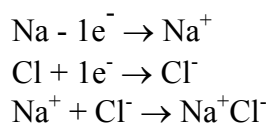
Deci, *descrierea unei legături într-o moleculă constă în studiul noii distribuții a electronilor periferici ai atomilor ce se unesc.*

## 1.1. LEGĂTURA IONICĂ (ELECTROVALENTĂ)

### 1.1.1. Teoria lui Kössel (1916)

Conform acestei teorii, atomii tind să piardă sau să câștige electroni pentru a căpăta o structură electronică stabilă de tip gaz rar, iar ionii formați se atrag pe baza legii lui Coulomb formând combinații ionice. Elementele ai căror atomi cedează electronii de valență, devenind ioni pozitivi, sunt situate în partea stângă a sistemului periodic, în primele grupe (metale alcaline etc.). Ele au electronegativități mici și prezintă un potențial de ionizare mic. Elementele cu electronegativități mari ai căror atomi primesc electroni devenind ioni negativi se găsesc în partea dreaptă a sistemului (nemetalele-halogenii).

Exemplificând formarea legăturii ionice la NaCl, se poate arăta că are loc transferul unui electron de la Na la Cl urmat de atracția electrostatică dintre ionii de  $Na^+$  și  $Cl^-$  formați:



Valența ionilor în cazul combinațiilor ionice este dată de numărul de electroni cedați sau acceptați de atomul neutru.

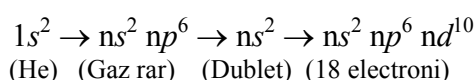
Legătura ionică nu este o legătură rigidă, fiecare ion pozitiv este înconjurat de ioni negativi și invers. Poziția ionilor unii față de alții nu este fixă. În stare topită sau în soluții, ionii se mișcă liber, independenți. În stare solidă ei sunt așezați în mod regulat formând rețele cristaline ionice. La aceste substanțe nu se poate vorbi de molecule ci de perechi de ioni (NaCl prezintă și în stare gazoasă perechi de ioni).

Combinațiile ionice se deosebesc de alte tipuri de combinații prin proprietățile lor. Sunt substanțe solide, au punctul de topire ridicat (NaCl se topește la 801°C) și conduc curentul electric în topitură și soluție deoarece în aceste condiții se desfac în ioni. De aceea, substanțele ionice se mai numesc și electroliți.

Ionii sunt în general mai stabili decât atomii din care provin. Stabilitatea scade însă pe măsură ce crește diferența dintre numărul sarcinilor nucleare ( $Z$ ) și numărul de electroni din înveliș. De aceea, cei mai stabili sunt ionii pozitivi monovalenți, apoi, mai puțin stabili sunt ionii di- și respectiv trivalenți, iar ionii tetravalenți, acolo unde există, sunt cei mai instabili. Dintre ionii negativi cei mai stabili sunt ionii monovalenți în timp ce ionii bi- și trivalenți nu se găsesc decât în stare solidă.

Concepția lui Kossel a rămas valabilă și azi fiind confirmată de numeroase date experimentale.

Ținând seama de tendința atomilor de a ceda, respectiv a primi electroni pentru a forma configurații stabile, se poate generaliza și prezenta următoarea ordine descrescătoare a stabilității ionilor formați în funcție de configurația lor electronică:



De exemplu  $\text{Li}^+(1s^2)$  cel mai stabil, apoi  $\text{Na}^+(\text{He}, 2s^2 2p^6)$ , sau  $\text{Cl}^-(\text{Ne}, 3s^2 3p^6)$ , urmează  $\text{Sn}^{2+}(\text{Kr}, 5s^2 4d^{10})$  sau  $\text{Pb}^{2+}(\text{Xe}, 6s^2 5d^{10} 4f^{14})$  cu configurație de dublet pe ultimul strat și în sfârșit  $\text{Ag}^+(\text{Kr}, 4d^{10})$  sau  $\text{Cu}^+(\text{Ar}, 3d^{10})$  cu configurație de 18 electroni, în care celor 10 electroni  $4d$  respectiv  $3d$  li se adaugă cei 8 electroni  $4s^2 4p^6$  respectiv  $3s^2 3p^6$ .

Principalii factori care determină natura legăturii chimice în general și deci a legăturii ionice sunt: *energia de ionizare, afinitatea pentru electroni, dimensiunea și valența ionilor precum și polarizabilitatea lor*, adică proprietatea ionilor de a-și deforma învelișul electronic sub influența sarcinilor de semn opus.

*Energia de ionizare a atomilor (sau potentialul de ionizare)* exprimată în electroni volți eV/atom sau electron, a fost definită ca fiind *energia ce se consumă pentru scoaterea din atom a unui sau mai multor electroni*. Această mărime determinată cu precizie prin metode spectroscopice, scade în grupe de sus în jos

pe când sarcina nucleară a atomilor, respectiv numărul atomic  $Z$ , crește. Cu unele excepții explicate prin structura electronică a atomilor, energia de ionizare crește în perioade, cele mai mari valori găsiindu-se la gazele rare.

*Afinitatea pentru electroni* reprezintă *energia care se degajă când atomul unui element primește un electron în stratul său de valență, devenind ion negativ*. Măsurătorile arată că cele mai mari afinități le au halogenii, iar metalele alcaline nu au afinitate pentru electroni.

Fiecare ion considerat ca o sferă, prezintă un câmp electrostatic, repartizat uniform în toate direcțiile spațiului. Energia de interacțiune electrostatică între ioni pentru formarea unei perechi de ioni de tipul  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  este dată de relația:

$$E = -\frac{e^2}{r} \quad (2.1)$$

în care  $e$  este sarcina electrică elementară, iar  $r$  distanța dintre cen-trele ionilor. Dacă razele relative ale ionilor, deci dimensiunile acestora, sunt mai mici atracția dintre ioni va fi mai mare.

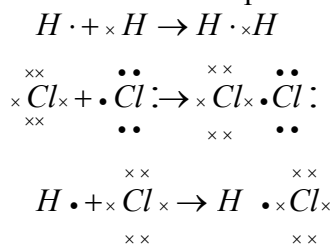
Din relația de mai sus rezultă că numărul sarcinilor electrice ale ionilor poate influența favorabil energia de legătură sau energia de rețea în cazul substanțelor ionice în stare cristalină.

Substanțele cu legătură ionică prezintă mare importanță în chimia analitică, deoarece toate reacțiile care au loc în analiza calitativă și cantitativă (volumetrică și gravimetrică) se bazează pe reacții între ioni.

## 1.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

### 1.2.1. Teoria electronică a lui G.H. Lewis (1916) și I. Langmuir (1919)

Majoritatea substanțelor în stare moleculară existente în natură, cum sunt moleculele organice, nu se formează prin cedare-captare de electroni așa cum se formează bazele și sărurile (combinațiile ionice). Ele nu conduc curentul electric deoarece au moleculele alcătuite din atomi puternic legați printr-un alt tip de legătură mai stabilă decât legătura ionică și care poartă numele de *legătură covalentă sau atomică*. Formarea legăturii covalente se realizează prin punerea în comun de către ambii atomi a unor perechi de electroni din stratul de valență astfel încât fiecare atom să-și formeze un dublet sau un octet stabil. Ca exemplu se dă formarea moleculelor de hidrogen, clor și acid clorhidric (electronii ambilor parteneri de legătură se reprezintă diferit pentru a scoate mai bine în evidență participarea ambilor atomi la formarea perechii de electroni de legătură):



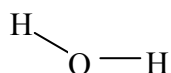
În cazul moleculelor de H<sub>2</sub> și Cl<sub>2</sub>, perechea de electroni de legătură aparține în mod egal ambilor atomi, în timp ce la HCl aparține mai mult clorului, acesta având electronegativitate mai mare decât hidrogenul. De aceea, legătura covalentă în moleculele homoatomice (formate din același fel de atomi) s-a numit *nepolară*, în timp ce în moleculele heteroatomice (formate din atomi diferiți-HCl), *polară*.

În timp ce combinațiile ionice se formează din atomi electropozitivi și electronegativi, combinațiile covalente se formează din atomi având același caracter electrochimic. Datorită însă diferenței de electronegativitate dintre atomii ce compun moleculele heteroatomice, acestea formează dipoli electrici. Produsul dintre sarcina electrică și distanța dintre cei doi poli poartă numele de *moment electric  $\mu$  sau dipolmoment*:

$$\mu = e r \quad (2.2)$$

și se exprimă în Debye (D) ( $1D = 10^{-20}$  u.e.s.m).

Molecula de apă are momentul electric  $\mu = 1,84$  D dovedind structura sa unghiulară ( $\angle = 104^{\circ}30'$ ):



S-a convenit ca perechea de electroni de legătură să se reprezinte printr-o liniuță numită *liniuță de valență* (H-Cl). *Valența elementelor în astfel de combinații este dată de numărul de perechi de electroni puși în comun*. Astfel, azotul este trivalent în molecula sa (N<sub>2</sub>).

Electronii care nu iau parte la legături se numesc *electroni neparticipanți*. Acești electroni se pot reprezenta fie prin puncte, fie prin liniuțe:  $:\text{N}\equiv\text{N}:$ .

Tendința de a forma octetul prin punere în comun de electroni nu se aplică riguros decât la elementele din perioada a 2-a (Be, B, C, N, O, F) deoarece stratul de valență poate conține maxim 8 electroni. Începând de la perioada a 3-a, elementele pot forma combinații covalente cu participarea a 10, 12, 14 sau chiar 16 electroni datorită existenței orbitalilor *d* disponibili (PCl<sub>5</sub>, SCl<sub>6</sub>).

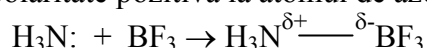
Spre deosebire de legătura ionică, legătura covalentă este orientată în spațiu. Atomii sunt legați rigid între ei și la distanțe precise unii de alții. În cazul moleculelor cu mai mult de doi atomi, acestea se caracterizează prin unghiuri constante între direcțiile de legătură.

Prezența unei polarități în moleculele covalente înseamnă în realitate prezența în aceste molecule, în mod parțial, a legăturii ionice, datorită atracției electrostatice dintre dipoli.

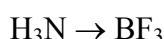
### 1.2.2. Combinații complexe. Teoria coordinației.

Există foarte multe substanțe în care perechea de electroni de legătură provine de la același atom.

Astfel molecula de  $\text{BF}_3$  având *sextet* în loc de *octet electronic*, este acceptoare de electroni în timp ce molecula de  $\text{NH}_3$ , având octet electronic, este donoare de electroni datorită perechii de electroni neparticipanți. De aceea, trifluorura de bor dă cu amoniacul combinația  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ . Între atomii de azot și bor se stabilește o legătură coordinativă, identică celei covalente în care *cei doi electroni de legătură provin de la același atom* (azot). Pentru acest motiv atomul de azot este *donor de electroni*, iar atomul de bor *acceptor de electroni*. În același timp apare o polaritate pozitivă la atomul de azot și negativă la atomul de bor:

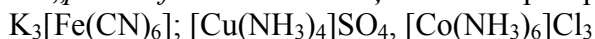


Legătura coordinativă se reprezintă de obicei printr-o săgeată îndreptată de la atomul donor către cel acceptor, omițându-se sarcinile formale ce indică polaritatea:



În timp ce legătura covalentă obișnuită are loc prin unire de atomi și duce la formarea de combinații simple, legătura coordinativă se produce prin unire de molecule și duce la formare de combinații complexe, numite și combinații de ordinul II. Ase-menea combinații depășesc cu mult numărul combinațiilor simple și ele capătă importanță teoretică și practică din ce în ce mai mare.

Prima teorie asupra combinațiilor complexe care a răspuns afirmativ rezultatelor experimentale a fost dată de A. Werner (1893) și poartă numele de *teoria coordinației*. Conform acestei teorii, unui atomi dispun pe lângă *valențele lor principale* și de un anumit număr de *valențe secundare* cu care formează legături chimice distincte. În jurul unui *atom central* sunt legate sau *coordinate* prin aceste valențe un anumit număr de ioni sau molecule numite *liganzi* sau *adenzi* care formează „*prima sferă de coordinație*” notată prin paranteze pătrate:



Ionii din afara parantezei pătrate constituie ionii din sfera a doua, iar sarcinile lor neutralizează sarcinile ionului complex. Numărul de liganzi care pot fi coordinați se numește *număr de coordinație*.

Teoria lui A. Werner avea un caracter limitat deoarece nu putea explica natura valențelor „secundare” prin care erau legați liganzii de atomul central. Numai după elaborarea de către Lewis a teoriei electronice (vechi) asupra legăturii covalente a putut fi creată o teorie asupra naturii legăturii în combinațiile complexe. Astfel, N.V. Sidgwich (1923) a extins la această clasă de substanțe teoria electrodinamică a lui Lewis considerând că la formarea combinațiilor complexe liganzii donează câte o pereche de electroni atomului metalic central cu care formează legături covalente de doi electroni (ce provin de la același atom) numite *legături coordinative*. În cele mai multe cazuri s-a observat că numărul de electroni ai ionului central plus numărul de electroni donați de liganzi este egal cu numărul de electroni ai gazului rar care urmează în sistemul periodic. Deoarece există totuși multe excepții de la această regulă, rezultă că la formarea combinațiilor complexe nu are un rol hotărâtor formarea unei structuri electronice de gaz rar. De asemenea nu are un rol hotărâtor factorul steric în determinarea numărului de coordinație, adică raportul dintre volumul atomului central și volumul liganzilor, așa cum se credea pe timpul lui Werner.

Odată cu apariția mecanicii cuantice au fost aduse contribuții deosebite în interpretarea legăturii coordinative utilizându-se diverse metode mecanic-cuantice. Acest fapt este cu atât mai important cu cât unele combinații complexe cum sunt clorofilele și hemoglobinele au mare însemnătate biologică.

### 1.2.3. Teoria mecanic cuantică a legăturii covalente

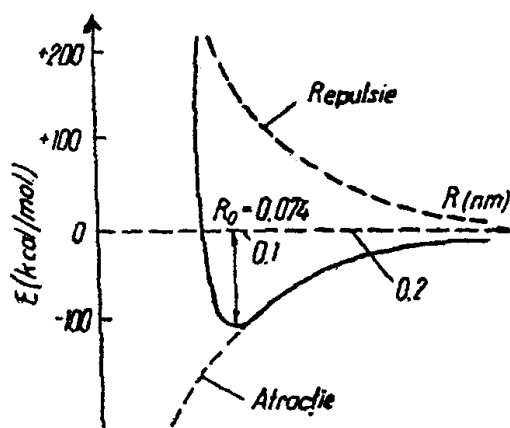
Teoria electronică clasică nu putea explica de ce la punerea în comun de perechi de electroni se formează legături atât de trainice ca în molecula de azot sau de diamant. Răspunsul cel mai corect l-a dat teoria mecanicii cuantice asupra structurii atomului, extinsă de W. Heitler și F. London (1927) la molecula de hidrogen, justificând riguros teoria semiempirică a lui Lewis și arătând sensul fizic precis al liniuței de valență.

Mecanismul formării legăturii covalente după mecanica cuantică este următorul: ori de câte ori doi atomi se apropie unul de altul în spațiu pentru a forma o moleculă, norii lor electronici (orbitalii atomici) se suprapun (se întrepătrund) tot mai mult, interacțiunile mutuale sporesc, electronii aparțin în măsură tot mai mare ambilor atomi, consolidând treptat legătura prin apariția unor forțe de atracție care tind să aducă protonii până la distanța de echilibru stabil  $r_0$  pentru care, energia potențială a sistemului este minimă (fig. 16).

Astfel, molecula ia naștere prin întrepătrunderea orbitalilor atomici, cu formare de *orbitali moleculari* comuni ambilor atomi, ceea ce constituie legătura covalentă.

Calculule efectuate de Heitler și London privind energia moleculei de  $H_2$  în funcție de distanța dintre nuclee a arătat că trecerea electronilor de la un atom la altul implică o variație de energie. Calcululele concordă perfect cu rezultatele experimentale și ele arată că peste 90 % din energia de legătură dintre cei doi atomi provine din schimbul electronilor de la un nucleu la altul, pentru a nu spune „din punerea în comun a electronilor”.

Această energie se numește *energie de schimb* și se deosebește de energia rezultată din atracția electrostatică, prezentă și ea dar în măsură mult mai mică.





*Figura 16. Variația energiei potențiale a moleculei de H<sub>2</sub> în funcție de distanța dintre atomii de hidrogen.*

**Formarea orbitalilor moleculari.** Principiile de la care au plecat Heitler și London pentru formarea orbitalilor moleculari în molecula de hidrogen sunt și principiile generale ale tuturor legăturilor covalente. Distribuția electronilor în mișcarea lor în moleculă respectă ecuația lui Schrödinger în care  $E$  reprezintă energia totală a moleculei, adică suma energiei cinetice și potențiale a fiecărei microparticule (electroni și nuclee).

Ecuatia nu are soluții decât pentru o serie discontinuă de valori proprii ale energiei totale, valori ce corespund nivelelor de energie ale moleculei, respectiv ale orbitalilor moleculari.

Molecula există ca formație stabilă atâta timp cât corespunde unei micșorări a energiei în raport cu suma constituenților săi luați separat, adică energia orbitalului molecular format este mai mică decât suma energiilor orbitalilor atomici care se întrepătrund.

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru molecule formate din atomi polielectronici întâmpină mari dificultăți pentru care se fac multe aproximări ce duc la rezultate puțin diferite de rezultatele experimentale.

În cazul hidrogenului, la care calculele corespund rezultatelor experimentale, formarea orbitalului molecular poate fi înțeleasă dacă se consideră o moleculă de H<sub>2</sub> caracterizată de funcția de undă  $\psi$  care satisface ecuația lui Schrödinger, pentru cei 2 protoni și 2 electroni constituenți. Când cei doi atomi sunt depărtați ei pot fi caracterizați de funcțiile proprii  $\psi_A(1)$  pentru primul atom și  $\psi_B(2)$  pentru al doilea atom de hidrogen, în care A și B sunt nucleele iar 1 și 2 electronii, funcții care exprimă probabilitatea ca electronul (1) să se găsească în jurul nucleului A, iar electronul (2) să se găsească în jurul nucleului B. Aceste funcții corespund stării fundamentale a atomilor.

Pentru a descrie formarea moleculei este nevoie de o funcție de undă care să exprime probabilitatea de a găsi simultan electronul (1) în jurul lui A și (2) în jurul lui B. Această probabilitate simultană exprimată prin  $\psi_I$  este dată de produsul celor două probabilități individuale:

$$\psi_I = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) \quad (2.3)$$

și care constituie o soluție a ecuației pentru molecula H<sub>2</sub> când atomii nu sunt prea apropiați unul de altul (moleculă instabilă).

Dacă se presupune că se apropie cei doi atomi până la poziția de echilibru (moleculă stabilă), iar apoi se depărtează din nou, este imposibil de cunoscut dacă electronul care gravitează în jurul nucleului A este (1) sau (2). De aceea este posibilă o nouă funcție  $\psi_{II}$ :

$$\psi_{II} = \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad (2.4)$$

Deoarece ecuația lui Schrödinger este o ecuație diferențială de ordinul doi cu coeficienți constanți, apare ca o proprietate a acestora când  $\psi_I$  și  $\psi_{II}$  sunt două soluții particulare ale ecuației iar  $C_1$  și  $C_2$  doi coeficienți variaționali, ca soluția generală a ecuației pentru molecula de H<sub>2</sub> să rezulte din combinarea liniară a celor două soluții particulare:

$$\psi_{H_2} = C_1\psi_I + C_2\psi_{II} \quad (2.5)$$

Coeficienții  $C_1$  și  $C_2$  trebuie astfel aleși, încât energia  $E$  a moleculei să fie minimă, de unde:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0 \quad (2.6)$$

Legătura covalentă este determinată de doi electroni cu spini opuși a căror probabilitate de existență este relativ mare între cei doi atomi pe direcția ce leagă cele două nuclee.

Există o analogie perfectă între întrepătrunderea orbitalilor atomici și interferența a două unde (electronice staționare). Atunci când cele două unde care interferă au amplitudini identice (bucle egale) ca mărime și sens (de exemplu +) cele două unde se însumează, iar în caz contrar ele se anulează. De aceea și în cazul suprapunerii (întrepătrunderii) orbitalilor atomici rezultă orbitali moleculari a căror funcții de undă  $\Psi_{H_2}$  sunt date de suma, respectiv diferența, funcțiilor  $\psi_I$  și  $\psi_{II}$ :

$$\Psi_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{II}) \quad \text{și} \quad \Psi_{H_2}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I - \Psi_{II}) \quad (2.7)$$

unde  $\Psi_{H_2}$  corespunde orbitalului de legătură,  $\Psi_{H_2}^*$  - orbitalului de antilegătură, iar factorul  $1/\sqrt{2}$  numit *factor de normare*, provine din condiția impusă ca probabilitatea de a găsi electronul în întreg spațiul respectiv să fie egală cu 1. Semnul + și - definește funcții simetrice (+), respectiv antisimetrice (-).

**Orbitali moleculari  $\sigma$  și  $\pi$ .** În timp ce momentul cinetic al orbitalilor atomici se caracterizează prin numerele cuantice  $n$  și  $l$ , orbitalii moleculari se caracterizează prin numerele cuantice  $n$  și  $\lambda$ , ultimul corespunzând componentelor momentului cinetic de-a lungul dreptei ce leagă cele două nuclee. Deci, numărul  $\lambda$  înlocuiește numărul cuantic  $l$ . La valoarea  $l = 0$  corespund orbitali atomici în timp ce la  $\lambda = 0$  corespund orbitali moleculari  $\sigma$ , (sigma); la  $l = 1$  corespund orbitali atomici  $p$ , în timp ce la  $\lambda = 1$  corespund orbitali moleculari  $\pi$ ; la  $l = 2$  corespund orbitali atomici  $d$ , în timp ce la  $\lambda = 2$  corespund orbitali moleculari  $\delta$  etc. Deci, prin contopirea a doi orbitali atomici pot rezulta în realitate doi orbitali moleculari: a) unul de energie joasă și stabil numit *orbital de legătură* ( $\sigma, \pi$ ) care corespunde funcțiilor simetrice și moleculelor stabile în care perechea de electroni de legătură au spin opus ( $\uparrow\downarrow$ ); b) un orbital de energie mai ridicată, instabil, numit *orbital de antilegătură* ( $\sigma^*, \pi^*$ ) care corespunde funcțiilor antisimetrice și moleculelor excitate, în care perechea de electroni de legătură au spini paraleli ( $\uparrow\uparrow$ ).

În figura 17 se prezintă orbitalii moleculari  $\sigma$  și  $\sigma^*$  ce se pot forma prin întrepătrunderea orbitalilor  $1s$  ai hidrogenului.

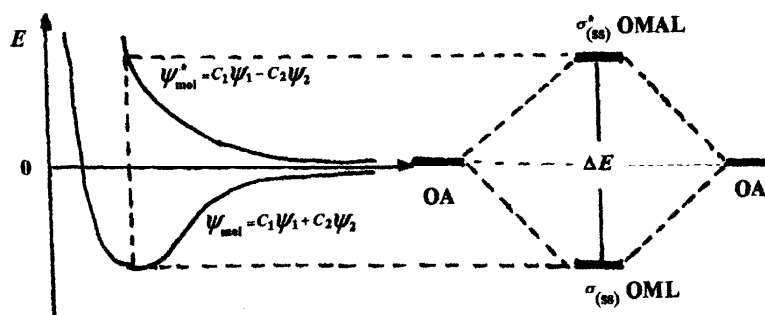


Figura 17. Formarea din doi orbitali s a orbitalului molecular de legătură  $\sigma$  și a celui de antilegătură  $\sigma^*$ :

Legături  $\sigma$  se mai pot forma dintr-un orbital s cu unul p sau din doi orbitali  $p_x$  (fig. 18a și b).

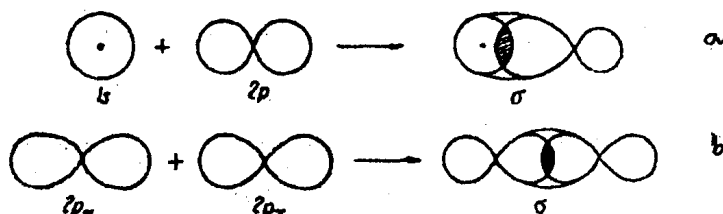


Figura 18. Formarea legăturii  $\sigma$ : a- dintr-un orbital s și unul p; b- din doi orbitali  $p_x$ .

Norul electronic ce constituie legătura  $\sigma$  are o configurație de elipsoid alungit, simetric de-a lungul axei ce leagă cele două nuclee și prezintă densitate maximă în spațiul dintre cei doi atomi care formează legătura covalentă.

Orbitalii moleculari  $\pi$  (legătura  $\pi$  sau  $pp$ ) rezultă din doi orbitali atomici p orientați paralel în spațiu (fig. 19) și anume din doi orbitali  $p_y$  sau din doi orbitali  $p_z$ .

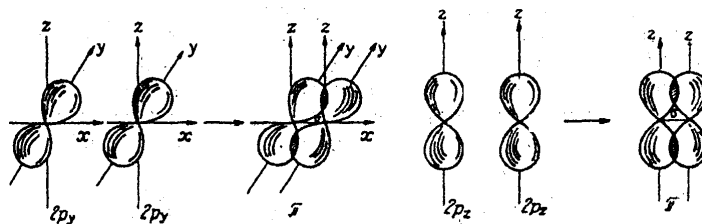


Figura 19. Formarea legăturii  $\pi$  din orbitali  $p_y$  și  $p_z$ .

Legăturile  $\pi$  apar, între atomii legați deja prin legături  $\sigma$ . În figurile 20, 21 și 22 se prezintă legăturile  $\sigma$  și  $\pi$  în diverse molecule ca HF, H<sub>2</sub>O și N<sub>2</sub>.

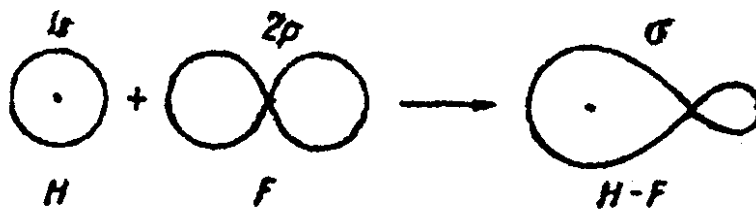


Figura 20. Formarea legăturii  $\sigma$  în molecula de HF.

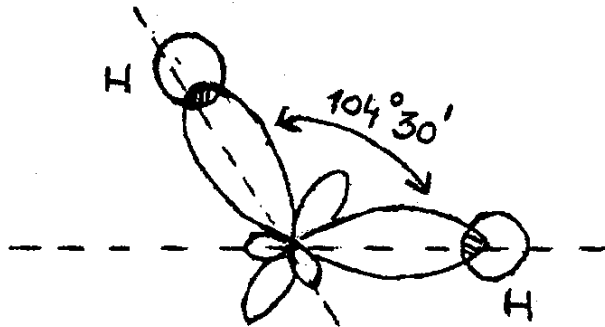


Figura 21. Legăturile covalente în molecula de apă.

Din figura 20 rezultă că molecula de HF prezintă o legătură covalentă polară ca toți hidracizii halogenilor, din figura 21 reiese că molecula apei are o structură unghiulară (între cele două legături  $\sigma$  există un unghi de  $104^{\circ}30'$ ), iar în figura 22 se observă cele trei legături orientate, existente în molecula de azot și anume o legătură  $\sigma$  și două legături  $\pi$  perpendiculare între ele.

**Orbitali moleculari hibridizați.** Formarea legăturii covalente în compuși organici ca și în combinațiile covalente a numeroase elemente ca beriliul, borul, carbonul etc., nu a putut fi explicată cu ajutorul teoriei după care se interpretează formarea legăturii în molecula de hidrogen.

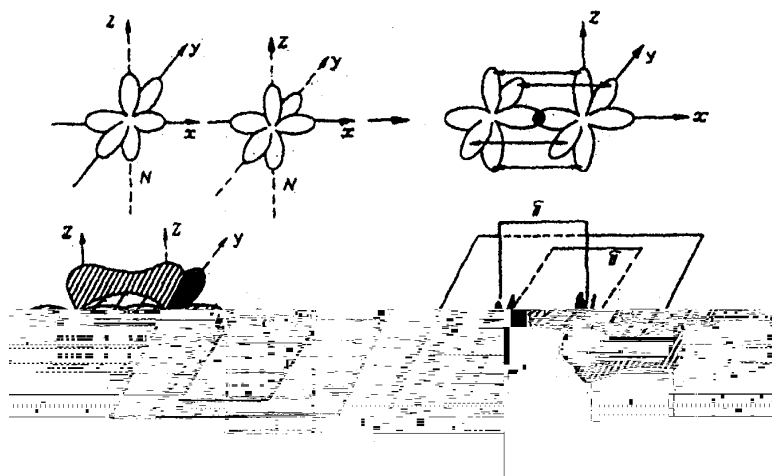
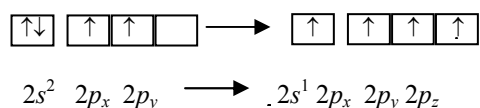


Figura 22. Legăturile  $\sigma$  și  $\pi$  în molecula de azot.

Carbonul de exemplu are în starea sa fundamentală structura He,  $2s^2$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ . Deoarece numai electronii necuplați participă la legături covalente, prin existența numai a 2 electroni necuplați, carbonul ar trebui să se comporte bivalent în compuşii organici fapt ce nu se confirmă. Practic, în toți compuşii organici carbonul este tetravalent. Aceeași neconcordanță între numărul de electroni necuplați și numărul de covalențe formate se observă și la alte elemente:

Elementul	Be	B	C
Configurația electronică a ultimului strat	$\uparrow\downarrow$ $\square$ $\square$ $\square$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\square$ $\square$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$
Electroni necuplați	0	1	2
Covalențe formate	2	3	4

Se consideră însă că, în stare activată (în condiții de reacție) se produce excitarea atomului când, un electron din orbitalul  $2s$  trece într-un orbital  $2p$  astfel încât, în cazul carbonului, rezultă o configurație cu 4 electroni necuplați în stratul de valență:



În noua stare, cei trei electroni existenți în orbitalii  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  sunt echivalenți între ei și orientați de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare. Cel de-al patrulea electron situat în  $2s$  se deosebește de aceștia prin forma distribuției densității de sarcină (sferică), energie mai joasă și orientare în spațiu nedefinită. Această neechivalență a celor patru orbitali ai carbonului este în contradicție cu realitatea și anume cu *echivalența chimică* a covalențelor carbonului și cu orientarea tetraedrică în spațiu a acestora.

Pentru lichidarea contradicției amintite, L. Pauling și J.C. Slater, au elaborat *teoria hibridizării* (1931). Conform acestei teorii, în condiții de reacție, orbitalii ocupați cu electroni necuplați care participă la formarea de legături covalente, își rearanjează sarcinile electrice, astfel încât din doi sau mai mulți orbitali diferiți ca formă și energie rezultă doi sau mai mulți orbitali identici ca formă și energie și perfect simetric orientați în spațiu. Hibridizarea are loc după o prealabilă modificare a structurii electronice a stratului de valență, prin saltul unor electroni pe orbitalii cu energie superioară.

Orbitalii hibridizați prezintă proprietăți de suprapunere diferite față de orbitalii puri. De aceea, legăturile chimice realizate de asemenea orbitali sunt mult mai puternice decât cele realizate de orbitalii atomici nehibridizați. Din punct de vedere al mecanicii cuantice, orbitalii hibridizați respectă ecuația lui Schrödinger deoa-rece acești orbitali rezultă prin combinarea liniară a orbitalilor puri încât, așa cum se arată în mecanica cuantică, dacă ecuația este satisfăcută de anumite funcții, atunci și combinațiile lor liniare vor fi soluții ale ecuației.

Luând ca exemplu carbonul, acesta poate suferi trei tipuri de hibridizare după cum urmează:

*Hibridizarea  $sp$  (digonală).*

Are loc ori de câte ori carbonul se leagă de alți doi atomi așa cum este cazul acetilenei  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  în care fiecare atom de carbon se leagă de un atom de hidrogen și unul de carbon.

Atomul de carbon, în stare excitată, având configurația electronică  $\text{He}, 2s^1, 2p^3$  suferă hibridizare digonală la care participă orbitalul sferic  $s$  și un orbital  $p$ , doi orbitali  $p$  rămânând nehibridizați. În figura 23 se prezintă schematic acest tip de hibridizare.

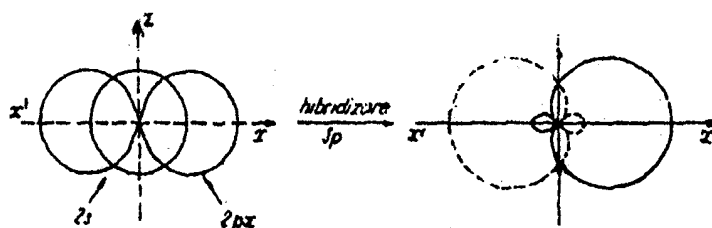


Figura 23. Hibridizarea  $sp^1$  la carbon.

Din această figură se observă că cei doi orbitali hibridi  $sp$  sunt *coliniari* și identici, formând între ei un unghi de  $180^\circ$ . Acești orbitali au un *caracter mixt*, adică prezintă  $1/2$  caracter de orbital  $s$  și  $1/2$  caracter de orbital  $p$ , încât funcția care îi caracterizează are forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(s \pm p_x) \quad (2.8)$$

în care  $s$ -a notat cu  $s$  și  $p_x$  funcțiile de undă ale electronilor  $s$  și  $p$ .

Direcțiile celor patru orbitali ai carbonului vor fi acum conform figurii 24, iar formarea moleculei de acetilenă se face cu apariția legăturii triple, una  $\sigma$  și două  $\pi$  (figura 25a și b) asemănător formării moleculei de  $\text{N}_2$  (v. fig. 22).

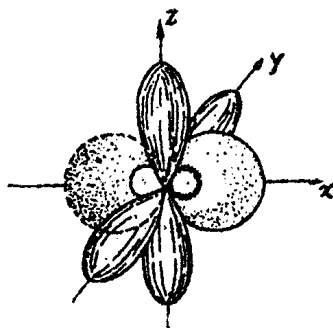


Figura 24. Direcțiile celor patru orbitali (valențe) ale  $\text{C}$  hibridizat  $sp^1$ .

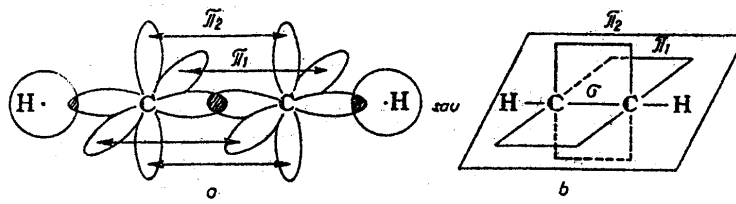


Figura 25. Legătura triplă în acetilenă.

Hibridizarea  $sp$  este întâlnită și la Be în  $BeCl_2$ .

*Hibridizarea  $sp^2$  (trigonală).*

Are loc ori de câte ori carbonul se leagă de alți trei atomi (de exemplu în etenă  $H_2C = CH_2$ ). Orbitalii hibridi se află într-un plan și sunt orientați perfect simetric în spațiu la  $120^\circ$  (figura 26).

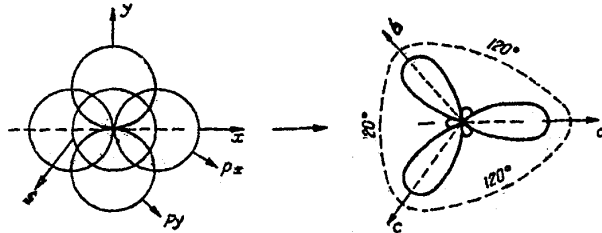


Figura 26. Hibridizarea  $sp^2$ .

Legătura dublă care apare este formată dintr-o legătură  $\sigma$  și una  $\pi$  (figura 27 a) rezultată prin contopirea celor doi orbitali  $p$  puri. În figura 27b se observă că etena are toți atomii coplanari.

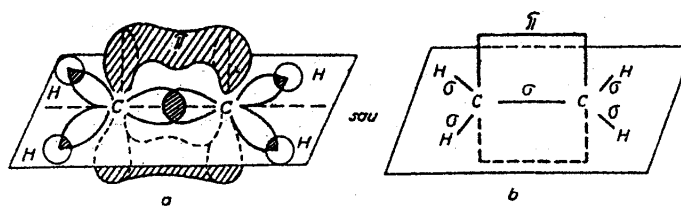


Figura 27. Legătura dublă în etenă.

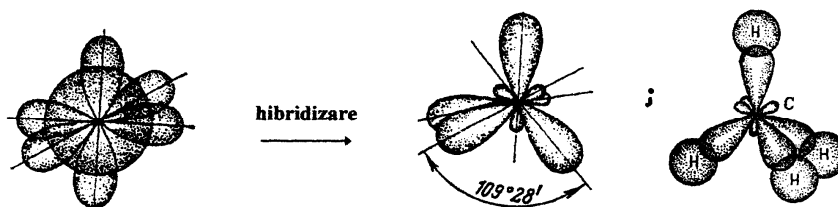
Această hibridizare o prezintă și atomul de bor în  $BF_3$ .

Orbitalii hibridizați  $sp^2$  au  $1/3$  caracter de orbital  $s$  și  $2/3$  caracter de orbital  $p$ ; de aceea funcția  $\psi$  care îi caracterizează pe fiecare are forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p) \quad (2.9)$$

*Hibridizarea  $sp^3$  (tetragonală).*

Apare în metan și în toți compușii organici cu legătură simplă. Toți cei patru orbitali atomici ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) participă la hibridizare. Direcțiile noilor orbitali hibridi corespund cu direcțiile ce leagă centrul unui tetraedru cu vârfurile sale (figura 28).



**Figura 28. Direcțiile orbitalilor hibridi  $sp^3$ .**

Orbitalii rezultați în urma hibridizării  $sp^3$  au 1/4 caracter de orbital  $s$  și 3/4 caracter de orbital  $p$ . Funcția hibridă ce caracterizează orbitalul, unul din cei patru hibridi, are forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4}}(s + p_x + p_y + p_z) \quad (2.10)$$

Datele experimentale privind energia de legătură în combinațiile cu legătură simplă, dublă și triplă ca și distanțele carbon-carbon (tabelul 4) confirmă calculele după teoria hibridizării. Valorile energiei de legătură scot în evidență stabilitatea destul de mare a legăturii triple față de legătura simplă.

**Tabelul 4.**

**Date experimentale privind legătura simplă, dublă și triplă**

Hibridizare	Felul legăturii	Energia de legătură (kcal/mol)	Distanța carbon-carbon(Å)	Legătura
$sp$	Triplă $\text{—C} \equiv \text{C—}$	194	1,20	1 $\sigma$ 2 $\pi$
$sp^2$	Dublă $\text{>C} = \text{C}<$	140,9	1,34	1 $\sigma$ 1 $\pi$
$sp^3$	Simplă $\text{>C—C}<$	83,1	1,54	1 $\sigma$

Elementele din perioada a 2-a cu număr atomic  $Z$  mai mare decât carbonul, suferă hibridizare  $sp^3$  în combinații ca  $\text{NH}_3$  și  $\text{H}_2\text{O}$ , cu o ușoară



închidere a unghiului dintre covalențe din cauza influenței perechilor de electroni neparticipanți ai atomului de azot sau de oxigen.

Astfel, în molecula de  $\text{NH}_3$ , unghiul tetraedric se micșorează de la  $109^\circ 28'$  la  $106^\circ 5'$  sub acțiunea unei singure perechi de electroni neparticipanți (fig. 29), în timp ce, în molecula de apă, unghiul se micșorează la  $104^\circ 30'$  din cauza influenței a două perechi de electroni neparticipanți.

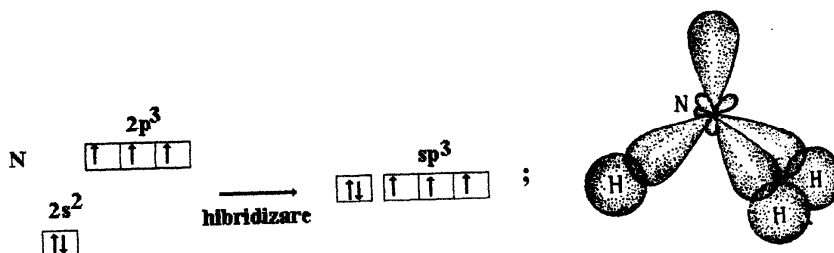
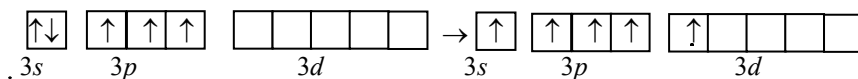


Figura 29. Structura moleculei de  $\text{NH}_3$ .

În general, nu pot forma legături duble sau triple atomii voluminoși, ci numai cei cu volum mic cum sunt elementele din perioada a 2-a: C, N, O și în rare situații S. La acești atomi, orbitalii  $p$  rămași nehibridizați sunt suficient de apropiați pentru a forma orbitali moleculari  $\pi$ . Este specifică numai carbonului proprietatea de a forma legături duble cu el însuși, cu O și N, ceea ce constituie una din cauzele esențiale pentru care unii compuși organici au proprietăți atât de deosebite, ca cele biologice, în raport cu alți compuși.

**Hibridizări cu participarea orbitalilor  $d$ .** Atomii elementelor din perioada a 3-a și următoarele, având orbitali  $d$  disponibili, pot participa la hibridizări atât cu orbitali atomici  $s$  și  $p$  cât și cu orbitali  $d$ . Mecanismul formării orbitalilor hibridi cu orbitali  $d$  este același: promovarea succesivă în urma decuplării a câte unui electron de pe orbitalii  $s$  și  $p$  pe orbitalii  $d$ , urmată de hibridizarea propriu-zisă. În acest fel se explică apariția covalențelor multiple la aceste elemente. Astfel, la grupa  $V_a$ , fosforul a cărei configurație electronică este  $\text{Ne}, 3s^2 3p^3$  are în ultimul strat, substratul  $d$  disponibil. Datorită faptului că fosforul prezintă trei electroni necuplați, formează combinații în care se prezintă trivalent (ex.  $\text{PCl}_3$ ). Același atom de fosfor se poate comporta și pentavalent datorită posibilității unui electron  $3s$  de a trece pe un orbital  $3d$ , când apar cinci electroni necuplați:



Hibridizarea care are loc se numește *bipiramidal trigonală* sau  $sp^3d$ .

Ea se întâlnește în compuși ca  $\text{PCl}_5$  și  $\text{SbCl}_5$ , în care nucleul atomului de fosfor sau stibiu se află în centrul unei bipiramide trigonale (fig. 30), iar atomii de clor în cele 5 colțuri către care sunt orientați cei cinci orbitali hibridizați.

Hibridizarea  $sp^3d$  are 1/5 caracter de orbital  $s$ , 3/5 caracter de orbital  $p$  și 1/5 caracter de orbital  $d$ .

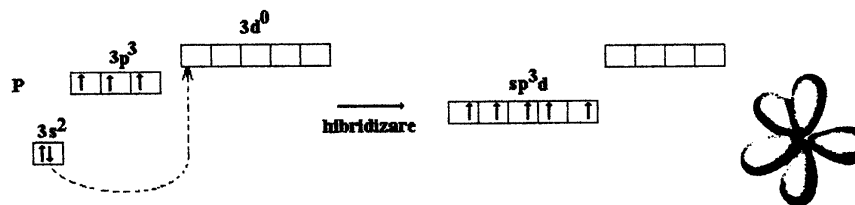
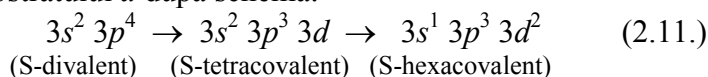


Figura 30. Configurația spațială a compușilor cu hibridizare  $sp^3d$ .

Atomul de sulf ( $Ne, 3s^2 3p^4$ ) este divalent în starea fundamentală întocmai ca și oxigenul datorită celor doi electroni necuplați  $3p_y, 3p_z$ . Prin prezența a două perechi de electroni cuplați, sulful poate prezenta încă două stări de valență: 4 și 6, prin trecerea succesivă a câte unui electron dintr-un orbital al substratului  $p$  într-unul din orbitalii substratului  $d$  și a unui electron din orbitalul  $3s$  într-unul din orbitalii substratului  $d$  după schema:



când apar 4 respectiv 6 electroni necuplați.

În cazul sulfurii hexavalent, are loc hibridizarea  $sp^3d^2$  sau *octaedrică*, în care orbitalii sunt orientați către colțurile unui octaedru (fig. 31), de exemplu  $SF_6$ . Cei șase orbitali hibridi echivalenți se caracterizează printr-o funcție de undă care, în cazul orbitalului orientat pe direcția coordonatei  $x$  are forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{3}p_x + \sqrt{2}d_{x^2-y^2})$$

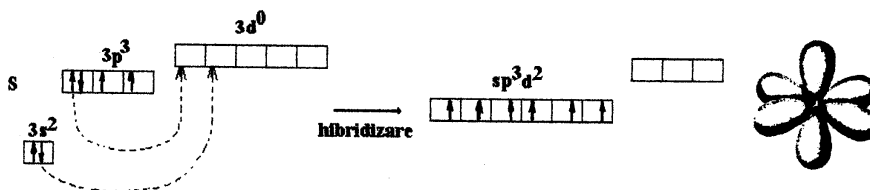
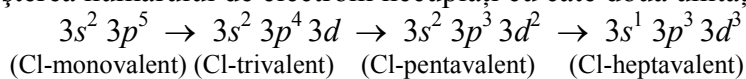


Figura 31. Configurația spațială a compușilor cu hibridizare  $sp^3d^2$ .

Din această relație rezultă că asemenea orbitali au 1/6 caracter orbital  $s$ , 3/6 caracter  $p$  și 2/6 caracter de orbital  $d$ .

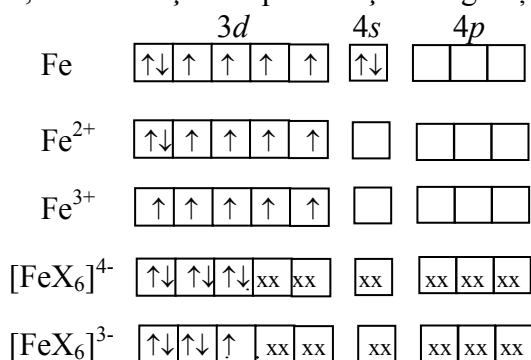
În cazul clorului, Cl ( $Ne, 3s^2 3p^5$ ) vom găsi compuși cu valența 1, 3, 5, 7 datorită aceluiași cauze și anume decuplarea pe rând a perechilor de electroni și creșterea numărului de electroni necuplați cu câte două unități, după schema:



Pentru fiecare caz în parte are loc hibridizarea electronilor necuplați care participă la legătura covalentă.

*Elementele tranziționale* pot prezenta hibridizări cu orbitalii *d* din stratul penultim, ceea ce explică formarea *combinațiilor complexe*. Formarea combinațiilor complexe a fost explicată prin tendința ionului metalic central de a forma o configurație electronică stabilă, de tipul gazului rar. Sidgwich arată că ionul metalic central va coordina atâția liganzi, încât să realizeze un număr de electroni egal cu cel al gazului rar cel mai apropiat (v. 2.2.2).

Examinând complecșii hexacoordinați ai fierului prin prisma celor expuse, se ajunge la concluzia că, într-adevăr coordinarea a 6 liganzi se datorește apariției a 6 orbitali disponibili la ionii  $Fe^{2+}$  sau  $Fe^{3+}$  sub acțiunea liganzilor, care vor fi ocupați de câte o pereche de electroni neparticipanți furnizați de cei 6 liganzi (de exemplu  $CN^-$ ). În figura 32 se prezintă configurațiile electronice pentru atomul de Fe, ionii  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  precum și configurația ionilor complecși care se pot forma.



**Figura 32. Configurațiile electronice ale fierului atomic,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  și ale ionilor complecși formați.**

Cum configurația spațială a compușilor discutați este octaedrică, are loc hibridizarea  $d^2sp^3$  a orbitalilor de legătură. Aceeași hibridizare se întâlnește la  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  și la mulți alți cationi ai metalelor tranziționale.

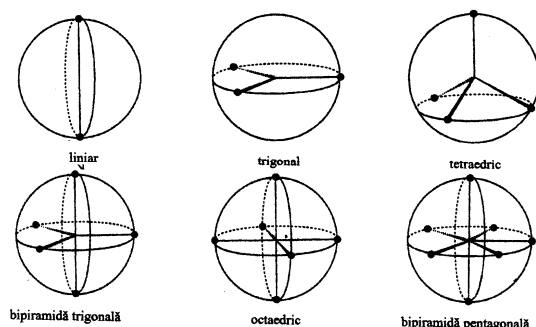
Dacă se examinează în mod asemănător configurația atomilor de cupru și nichel ca și a ionilor lor ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ), se constată că în aceste cazuri rămân 4 orbitali disponibili ce vor fi ocupați de perechile de electroni neparticipanți de la liganzi. Hibridizarea care are loc este de tip  $dsp^2$  cu formarea a 4 orbitali hibridi coplanari în următorii ioni complecși:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ;  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ;  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ .

**Notă.** Unul din cei mai mari adepți ai teoriei hibridizării care poate fi considerat printre inițiatorii acestei teorii și care a contribuit în mod deosebit la dezvoltarea ei este chimistul american Gillespie. În ultimele două decenii Gillespie consideră că teoria hibridizării este foarte greoaie și inexactă în stabilirea geometriei moleculei. Combătând teoria hibridizării el introduce niște reguli bazate pe modelul VSEPR (valence shell electron pairs repulsion, adică repulsia perechilor de electroni din stratul de valență). Nu este vorba de o teorie nouă asupra legăturii covalente ci numai de un procedeu de raționament simplu și eficace. Din punct de vedere teoretic aceste reguli se referă la modelul lui Lewis al legăturii covalente.

Se face ipoteza simplificatoare că toate perechile de electroni de legătură și de nelegătură din stratul exterior sunt dispuse la aceeași distanță de nucleu ca și cum s-ar deplasa la suprafața

unei sfere al cărei nucleu ar fi în centru. Aceste dublete se resping mutual și se admite că ele se localizează pe această sferă în poziții în care repulsiile să fie minime. Aceasta înseamnă că ele se localizează la distanțe maxime unele față de altele.

După numărul lor, dubletele din stratul de valență se localizează deci în spațiu conform uneia sau alteia din figurile de repulsie de mai jos:



Nr. de dublete	2	3	4	5	6	7
Fig. de repulsie	dreaptă	triunghi echilateral	tetraedru	bipiramidă trigonală	octaedru	bipiramidă pentagonală
Unghi între legături	180°	120°	109°28'	$\alpha=120^\circ$ $\beta=90^\circ$	90°	

Direcțiile în care se găsesc aceste dublete, când este vorba de electroni de legătură, corespund direcțiilor legăturilor chimice.

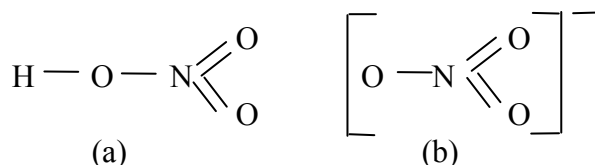
În tabelul alăturat se prezintă geometria moleculelor poliatomice de tipul  $AX_mE_n$  în care A reprezintă atomul central, X atomii legați prin perechi de electroni de legătură, iar E perechile de electroni de nelegătură (antiliante).

$AX_mE_n$	Nr. total de dublete (m + n)	Figura de repulsie	Număr de legături	Forma moleculei	Exemple
$AX_2$	2	Dreaptă	2	Liniară	$BeCl_2; CO_2$
$AX_3$	3	Triunghi echilateral	3	Triunghi În V	$BF_3; AlCl_3$
$AX_2E$	3		2		$SO_2; SnCl_2$
$AX_4$	4	Tetraedru	4	Tetraedru	$CH_4; SiCl_4$
$AX_3E$	4		3	Piramidă În V	$NH_3; H_3O^+$
$AX_2E_2$	4		2		$H_2O; H_2S$
$AX_5$	5	Bipiramidă trigonală	5	Bipiramidă	$PCl_5$
$AX_4E$	5		4	Bisfenoid În T	$TeCl_4; SF_4$
$AX_3E_2$	5		3		$ICl_3; ClF_3$
$AX_2E_3$	5		2	Liniară	$XeF_2$
$AX_6$	6	Octaedru	6	Octaedru	$SF_6$
$AX_5E$	6		5	Piramidă	$BrF_5; IF_5$
$AX_4E_2$	6		4	Pătrată	$XeF_4$

### Orbitali moleculari $\pi$ extinși și electroni $p$ delocalizați.

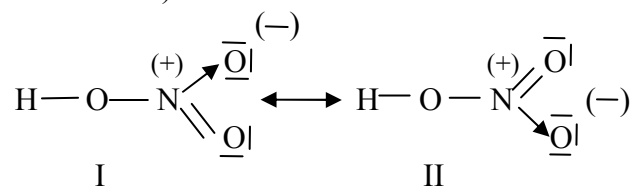
Scrierea unor formule chimice ținând seama de structura electronică a atomilor componenți a întâmpinat mari greutăți în cazul a numeroase substanțe chimice anorganice și organice care conțin legături duble.

Astfel, în cazul acidului azotic, vechea scriere a formulei structurale a moleculei de  $\text{HNO}_3$  (a) ca și a ionului azotat (b):



a fost total incorectă atât pentru faptul că atomul de azot nu poate fi pentacovalent deoarece ar trebui să existe în stratul de valență 10 electroni în loc de 8 cât sunt în realitate, cât și pentru faptul că nu se confirmă pe cale experimentală distanțele corespunzătoare a două legături duble  $\text{N} = \text{O}$ .

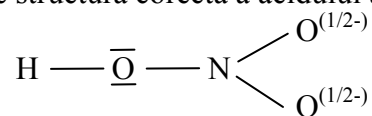
Conform regulii octetului, elementele din perioada a 2-a pot avea în stratul de valență maxim 8 electroni. De aceea,  $\text{HNO}_3$  poate fi prezentat prin formula structurală I sau II, din care reiese că o legătură  $\text{NO}$  este dublă, iar alta este simplă (legătură coordinativă, în care  $\text{N}$  este donor iar  $\text{O}$  acceptor, ceea ce duce la apariția unor sarcini formale).



Măsurători de distanțe interatomice efectuate pe diverse substanțe au arătat că legătura simplă  $\text{N} - \text{O}$  este de 1,37 Å, iar cea dublă  $\text{N} = \text{O}$  de 1,15 Å. La acidul azotic s-au găsit ambele distanțe egale cu 1,22 Å, adică o valoare intermediară. În cazul ionului  $\text{NO}_3^-$  toate cele trei distanțe  $\text{N} - \text{O}$  sunt egale, iar unghiurile dintre cele trei legături sunt de  $120^\circ$  și situate în același plan.

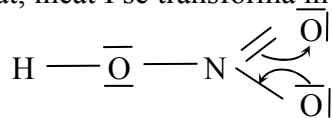
Aceste rezultate au dus la concluzia că repartiția electronilor este uniformă la  $\text{HNO}_3$  între cele două legături  $\text{NO}$ , iar la ionul  $\text{NO}_3^-$ , este uniformă între cele trei legături  $\text{NO}$ . În urma găsirii a numeroase cazuri similare așa cum este cazul nitroderivaților, carbonaților, sulfatilor, oxizilor azotului precum și a numeroșilor compuși organici cu legături duble conjugate sau cu caracter aromatic, s-a ajuns la o nouă teorie numită *teoria rezonanței* (Pauling, 1926). Conform acestei teorii, *dacă o substanță se poate reprezenta prin două sau mai multe formule de structură care se deosebesc numai prin pozițiile unor legături  $\pi$  sau a unor perechi de electroni neparticipanți, nici una din aceste formule nu este corectă (nu reprezintă corect repartiția electronilor p în moleculă), ci una intermediară numită formulă de rezonanță*. Deci, cele două structuri prezentate la acidul azotic nu sunt reale, ele reprezintă stări extreme sau limită ale repartiției posibile (eventuale) ale electronilor în cazul când molecula primește energie sau în cursul unei reacții chimice. Aceste structuri se numesc *structuri limită*. Între asemenea

formule se pune săgeată cu două vârfuri indicând că reprezintă una și aceeași moleculă. Formula de structură corectă a acidului azotic este următoarea:

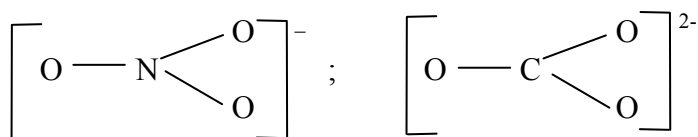


Acest fenomen a putut fi explicat cu ajutorul mecanicii cuantice.

Formulele I și II diferă numai prin poziția unei perechi de electroni neparticipanți și a electronilor de legătură  $\pi$ . Este posibil chiar ca o pereche de electroni neparticipanți de la oxigenul legat prin legătură simplă (coordinativă) să devină electroni  $\pi$ , iar electronii  $\pi$  să devină o pereche de electroni neparticipanți la oxigenul dublu legat, încât I se transformă în II și invers:



Acest fapt este posibil pentru că electronii  $\pi$  și cei neparticipanți sunt mai mobili decât cei care participă la legătura  $\sigma$ , mișcându-se în câmpul atomilor care îi pot accepta. Astfel, orbitalii respectivi se combină și formează *orbitali moleculari extinși* printr-o întrepătrundere mai avansată a norilor electronici ceea ce duce la stabilizarea moleculei cu scurtarea distanțelor dintre atomi. Cât privește electronii p, neparticipanți, pentru acest motiv ei au fost numiți *delocalizați* adică sunt distribuiți uniform între mai multe legături. Acest fenomen se numește *rezonanță*, *conjugare* sau *mezomerie*, iar moleculele sau ionii *mezomeri* se numesc *hibridi de rezonanță*. Deoarece, asemenea legături au caracter parțial de legături duble, moleculele mezomere au structură plană (v.hibridizarea  $sp^2$ ). Pentru ionii  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{CO}_3^{2-}$ , formulele de structură intermediară au următoarele forme:



Fenomenul de rezonanță joacă un rol deosebit de însemnat în chimia organică. Luând ca exemplu butadiena și benzenul, se poate arăta că ambele substanțe prezintă la toți atomii de carbon hibridizare  $sp^2$ , ceea ce face ca întreaga moleculă să se afle într-un plan.

*Butadiena*  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  ar trebui să prezinte conform acestei formule uzuale legături duble între  $\text{C}_1$  și  $\text{C}_2$  respectiv între  $\text{C}_3$  și  $\text{C}_4$ , iar între  $\text{C}_2$  și  $\text{C}_3$  legătură simplă. Distanțele între atomii dublu legați ar trebui să fie de 1,34 Å, iar între cei legați prin legătură simplă 1,54 Å. Măsurătorile arată că toate distanțele sunt egale, având o valoare intermediară (1,39 Å) deoarece în realitate, nu se stabilesc legături simple și duble între atomi ci se produce o fuziune între cei 4 orbitali formându-se un *orbital molecular extins sau legătura  $\pi$  delocalizată*, care conține toți cei patru electroni  $\pi$  (fig. 33).

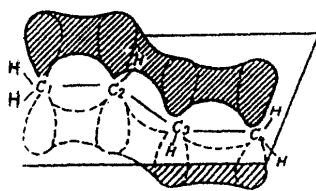


Figura 33. Orbital molecular extins la butadienă.

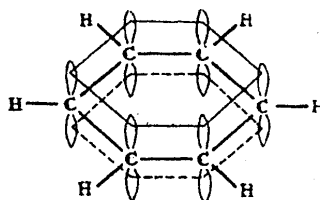
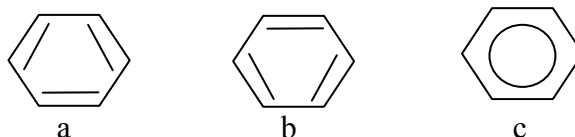


Figura 34. Delocalizarea electronilor  $\pi$  în molecula benzenului.

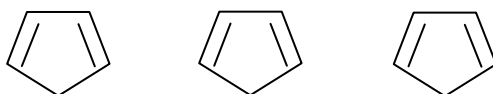
Benzenul prezintă o analogie perfectă cu butadiena.

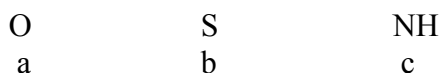


Structurile a și b sunt *structuri limită* conținând trei legături simple și trei duble. Cum există o identitate a celor 6 legături C-C, formula c exprimă cel mai bine realitatea, cercul înscris în hexagon reprezentând cei 6 electroni  $\pi$  din moleculă.

Contopirea celor 6 electroni într-un nor unic cu formarea a două inele, unul deasupra și altul sub ciclul benzenic (fig. 34) duce la stabilizarea moleculei și deci la apariția unor proprietăți noi, care definesc *caracterul aromatic* al substanțelor organice. S-a determinat experimental diferența dintre energia pe care ar avea-o molecula de benzen cu electroni localizați în legături simple și duble (structuri limită) și energia pe care o are în realitate, diferență numită *energie de rezonanță* și s-a găsit valoarea sa de 36 kcal/mol. Aceasta arată că molecula reală de benzen, reprezentată prin formula de rezonanță, este cu 36 kcal/mol mai stabilă decât fiecare din moleculele ce ar corespunde structurilor sale limită.

După E. Hückel, au caracter aromatic toate sistemele chimice ciclice care conțin  $(4n + 2)$  electroni  $\pi$ . Astfel, pentru  $n=1$  rezultă 6 electroni  $\pi$  (cazul benzenului); pentru  $n=2$  rezultă 10 electroni  $\pi$  (naftalina, cu două nuclee aromatice); pentru  $n=3$  rezultă 14 electroni  $\pi$  (antracenu, cu trei nuclee aromatice) etc. Asemenea cazuri pot fi extinse și la substanțe cu nuclee heterociclice legate între ele, cum este cazul hemului din hemoglobină sau la clorofilă, în care se află 4 nuclee pirolice legate între ele printr-un atom de carbon hibridizat  $sp^2$ . În substanțele menționate alternează legăturile simple cu cele duble încât deși au  $n=7$  rezultând 30 electroni  $\pi$  prezintă structură de rezonanță stabilă. În asemenea substanțe și în altele ca pentaheterociclurile, de ex. nucleele de furan (a), tiofen (b) și pirol (c)





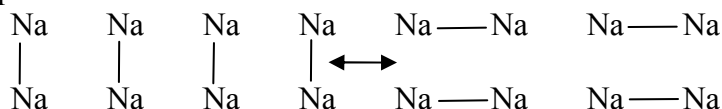
există caracter aromatic respectând formula lui Hückel. În aceste cazuri 2 din formula  $(4n + 2)$  reprezintă o pereche de electroni p neparticipanți dar care sunt parțial delocalizați, completând cu cei 4 electroni  $\pi$  un sextet ce conferă un caracter mai slab aromatic decât în cazul nucleelor benzenice cu 6 electroni  $\pi$ . Asemenea heterocicluri se află în substanțe extrem de importante (enzime, vitamine, hormoni, proteine, antibiotice, acizi nucleici) care au rol biologic foarte activ și a căror reactivitate depinde de existența unui substituent în apropierea heteroatomului (O, S, N) care, dacă este electrofil atrage în sextet cei 2 electroni p măbind caracterul aromatic, deci stabilitatea substanței și de aici slăbind reactivitatea acesteia. Dacă substituentul este repulsiv ( $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$  etc) scade aromaticitatea deci crește reactivitatea substanței împingând cei 2 electroni p către heteroatom, scoțându-i mai mult sau mai puțin din sextet. Deci, legarea unui radical la colțurile acestor nuclee heterociclice se face, din punct de vedere biologic, după cerințele substanței intrate în contact cu un reactiv mai mult sau mai puțin activ chimic pentru a-l domoli, ceea ce reprezintă un prim pas către adaptarea la condițiile de mediu, de reacție, adică la viață.

### 1.3. LEGĂTURA METALICĂ

Metalele se deosebesc de majoritatea substanțelor prin conductibilitate electrică și termică ridicată, rezistență mecanică, ductilitate, maleabilitate, tenacitate etc., proprietăți specifice tuturor metalelor, numite de aceea *proprietăți metalice*. Aceste proprietăți au fost interpretate încă de la începutul acestui secol ca fiind datorate unor legături chimice tari între atomii tuturor metalelor, analoage legăturilor covalente (V.M. Goldschmidt, 1928).

După o teorie a lui L. Pauling, legătura metalică este asemănătoare cu legătura covalentă, datorită punerii în comun de perechi de electroni de către atomii vecini în rețea, deci datorită întrepătrunderii orbitalilor atomilor vecini. Aceste legături nu sunt fixe, ci ele se desfac și se refac în mod continuu cu electroni ce provin de la alți atomi vecini.

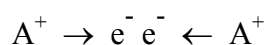
Acest fenomen a fost extins în întreaga masă a metalului și este asemănător cu fenomenul de rezonanță existent în moleculele de butadienă și benzen. Astfel, în cazul sodiului, ne putem imagina un număr mare de structuri limită printre care:



structura reală fiind cea de rezonanță în care repartiția reală a electronilor între atomii metalului este o repartiție intermediară între un număr mare de posibilități, deoarece numărul de electroni este prea mic pentru a forma covalențe adevărate. De aceea, electronii de valență, puțini la număr la metale, se repartizează egal între toți atomii, datorită mobilității lor mari. În fracțiunea scurtă de timp, în care



electronii periferici au părăsit atomul, acesta se transformă în ion pozitiv după schema:



De aceea, legătura metalică nu este orientată astfel încât atomii adoptă așezările cele mai sărace în energie care corespund *structurilor compacte*. După această concepție, nu este greșit a se defini metalele ca o *îngrămădire regulată de ioni pozitivi în echilibru cu atomii neutri care sunt scăldați într-o baie de electroni mai mult sau mai puțin liberi*.

Tăria legăturii metalice este în funcție de numărul de legături pe care le poate forma un atom cu atomii vecini și deci de numărul de electroni necuplați. În acest fel se explică de ce elementele tranzitionale din grupa a VI-a secundară (Cr, Mo, W) care au 6 electroni necuplați, au cele mai ridicate puncte de topire și de fierbere și dau aliaje extrem de utile.

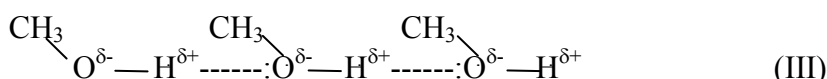
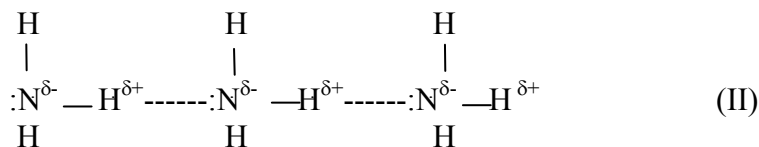
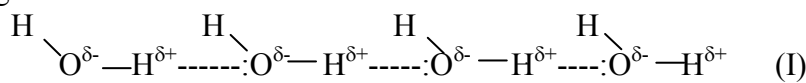
A. Sommerfeld, F. Bloch, A.H. Wilson, I. Brillouin, au interpretat legătura metalică pe o bază diferită. Deoarece, atomii metalici se află foarte apropiați în rețeaua cristalină se produce o întrepătrundere între orbitalii stratului de valență astfel încât electronii de valență nu mai aparțin unui atom sau unei perechi de atomi, ci devin comuni atomilor din întreaga masă de metal. De aceea, în locul unor nivele de energie discrete cum sunt în atomi, apar adevărate „zone de energie” numite *benzi de energie* sau *benzi de valență*. În cazul elementelor tranzitionale, două asemenea benzi de valență pot avea energii egale ceea ce duce la o întrepătrundere a lor. Metalul este cu atât mai dur și prezintă constante fizice mai ridicate cu cât benzile de valență sunt mai largi, cu cât ele se întrepătrund mai mult.

## 1.4. LEGĂTURA DE HIDROGEN

În afara legăturilor chimice propriu-zise (ionice și covalente), există legături care se datoresc unor forțe de atracție mult mai slabe ce se exercită între atomi sau molecule cu structuri electronice stabile, fără punere în comun sau transfer de electroni de la un atom la altul. Aceste forțe de atracție se reduc la forțe electrostatice, guvernate de legea lui Coulomb. Ele se întâlnesc la *legăturile de hidrogen* și *legăturile prin forțe van der Waals*.

Analizând legăturile de hidrogen, se constată că o serie de substanțe ca: apa ( $H_2O$ ), amoniacul ( $NH_3$ ) lichid, acidul fluorhidric (HF), acidul cianhidric (HCN), alcoolul metilic ( $CH_3OH$ ) și multe alte substanțe organice care conțin grupe funcționale hidroxil, carboxil, amină (-OH, -COOH, - $NH_2$ ) sau derivați ai acestora, prezintă anomalii în ce privește unele proprietăți fizice. Punctele de fierbere și de topire ca și densitatea, căldura de vaporizare, capacitatea calorică și tensiunea superficială a acestora sunt exagerat de ridicate. Aceste anomalii se datoresc faptului că substanțele respective formează *asociații moleculare* de tipul  $(H_2O)_n$  prin unirea mai multor molecule prin legături de hidrogen sau punți de

hidrogen. În cazul apei (I), amoniacului (II) și alcoolului metilic (III), aceste legături se realizează astfel:

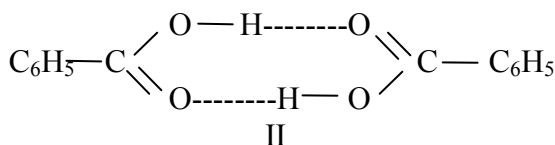
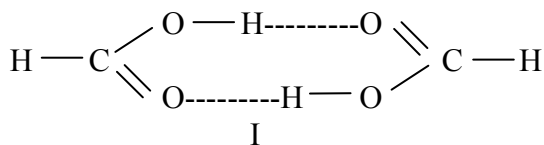


Examinând structura unor astfel de substanțe lichide care prezintă asociații moleculare, se constată că toate au atomul de hidrogen situat între doi atomi electronegativi care dispun de cel puțin o pereche de electroni neparticipanți. Legătura este în parte de natură electrostatică, ea luând naștere datorită faptului că atomul de care este legat covalent hidrogenul, fiind puternic electronegativ (O, N, F), atrage electronii de legătură spre el polarizând legătura. În același timp, nucleul hidrogenului exercită o atracție față de alt atom electronegativ al unei molecule vecine pentru a-și compensa deficitul de nor electronic cu o pereche de electroni neparticipanți ai acestuia.

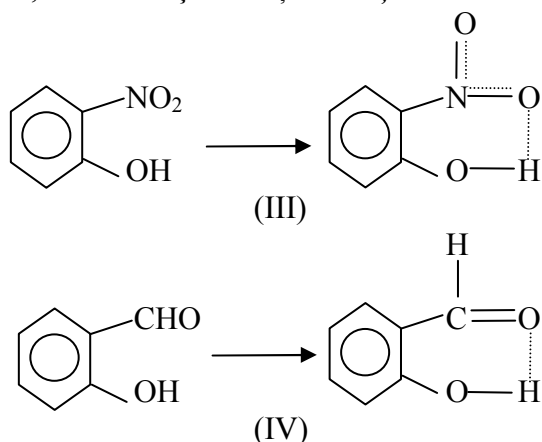
Forțele intermoleculare în acest tip de legătură sunt slabe, energia de legătură variind între 4-7 kcal/mol față de energia legăturilor covalente care are valori de 30-100 kcal/mol. Distanța dintre atomul de hidrogen și cel cu care se realizează puntea este mai mare decât aceea care leagă covalent cei doi atomi. Astfel, în cazul apei, distanța intermoleculară între O și H legați prin punte este de 1,76Å în timp ce distanța intramoleculară O-H este de 0,99Å.

După modul cum se realizează legăturile de hidrogen, ele se pot clasifica în două categorii: intermoleculare și intramoleculare.

*Legăturile de hidrogen intermoleculare* sunt răspândite atât la compuși anorganici (exemplele de mai sus), cât și la cei organici, în unele cazuri închizând cicluri ca dimerul acidului formic (I) și acidului benzoic(II):



Legăturile de hidrogen intramoleculare sunt foarte răspândite la compușii organici, formând așa numiții *chelați* ca orto nitrofenolul (III) și aldehida salicilică (IV):



Legăturile de hidrogen au o importanță deosebită în biochimie, deoarece clase întregi de substanțe ca substanțele proteice și glucidele precum și produșii intermediari rezultați în procesele de asimilație și dezasiimilație conțin asemenea legături care explică ușurința transformărilor acestor substanțe, sau conformația lor spațială.

## 1.5. LEGĂTURI PRIN FORȚE VAN DER WAALS

Atracția dintre moleculele neutre ale gazelor inerte ca și coeziunea lichidelor se datoresc unor legături speciale care au loc prin forțe van der Waals. Asemenea legături pot duce și la formarea unor molecule cu stabilitate slabă (pseudomolecule) ca: HgNe, HgHe sau Hg<sub>2</sub> etc., sau pot exista și în starea cristalină a unor substanțe ca gheața.

Forțele van der Waals, ca forțe de atracție electrostatică, nu se manifestă între particule cu sarcini electrice libere de un singur tip (ioni), ci între dipoli electrici care preexistă în molecule sau iau naștere prin inducție. Aceste forțe se împart în trei categorii: forțe ion-dipol sau dipol-dipol, forțe de inducție și forțe de dispersie.

*Forțele ion-dipol și dipol-dipol* se exercită între ioni și molecule polare, respectiv între moleculele polare ale substanței și moleculele polare ale solventului (de exemplu apă și alcool) având drept consecință efectul de orientare al moleculelor.

*Forțele de inducție* acționează între molecule polare și molecule nepolare (de exemplu eter și benzen). Sub acțiunea câmpului electric al moleculelor polare, se induce un dipolmoment în moleculele nepolare după care se atrag electrostatic.

*Forțele de dispersie (forțe London)* sunt forțe ce se exercită între molecule nepolare sau atomi cum sunt atomii gazelor rare. Din cauza vibrațiilor învelișului electronic față de nucleele atomice, se creează dipoli temporari care provoacă atracția între particulele respective. Se numesc forțe de dispersie pentru că se datoresc polarizabilității moleculei sau atomului, fenomen ce intervine și la dispersia luminii prin medii transparente.

## 3. TERMODINAMICA CHIMICĂ

### 3.1. NOȚIUNI DE TERMOCHIMIE

Majoritatea reacțiilor chimice decurg cu absorbție sau cedare de energie calorică, luminoasă, electrică etc. Dintre acestea, căldura însoțește cel mai frecvent fenomenele chimice. Reacțiile care se produc cu degajare de căldură se numesc *exoterme*, iar cele cu absorbție de căldură, *endoterme*.

Partea din chimie care se ocupă cu studiul cantităților de căldură absorbită sau degajată în reacțiile chimice se numește *termochimie*. Termochimia este un capitol al termodinamicii studiind aplicațiile principiului I al acesteia la variațiile de căldură ce însoțesc reacțiile chimice.

#### 3.1.1. Căldura de reacție

Căldura care însoțește reacțiile chimice se numește *căldură de reacție*. Ea se măsoară în calorii (cal) sau kilocalorii (kcal) și se raportează la un mol de substanță formată sau descompusă.

În prezent se tinde să se exprime cantitatea de căldură prin lucrul mecanic efectuat pentru producerea căldurii (energiei) respective. Cum James Joule a determinat prima dată echivalentul mecanic al caloriei, căldura de reacție se exprimă în jouli:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ jouli} \quad (3.1)$$

Unitatea de căldură în sistemul internațional (SI) este MJ/mol = 4184 jouli/mol.

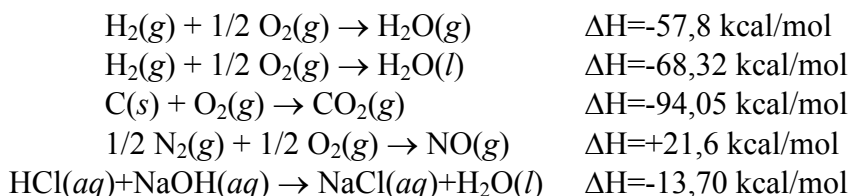
De la fizică se cunoaște că un joule mai poate fi egal cu lucrul efectuat de un curent electric de un coulomb sub o diferență de potențial de un volt:

$$1 \text{ joule} = 1 \text{ volt} \cdot \text{coulomb} = 1 \text{ watt} \cdot \text{secundă} \quad (3.2)$$

Căldura degajată sau absorbită într-o reacție chimică reprezintă variația energiei interne a sistemului. Dacă reacția are loc la presiune constantă ( $p = \text{const.}$ ) așa cum se întâmplă în majoritatea reacțiilor din natură sau din organismul viu, căldura rezultată se numește *căldură de reacție la presiune constantă* sau *entalpie de reacție* și se notează cu  $\Delta H$ , unde  $\Delta$  reprezintă o variație finită. Căldura de reacție măsurată la volum constant ( $V = \text{const.}$ ) se mai numește *energie de reacție* și se notează  $\Delta E$ . Atât  $\Delta H$  cât și  $\Delta E$  sunt pozitive când sistemul absoarbe căldură (în reacțiile endoterme) și negative când sistemul degajă căldură (în reacțiile exoterme).

Schimbul de energie cu mediul exterior sau efectul termic ce se produce în reacțiile chimice se exprimă cu ajutorul *ecuațiilor termochimice*. În asemenea ecuații, pe lângă formulele chimice ale substanțelor ce participă la reacție, se indică și efectele lor termice (căldura de reacție) ca și starea de agregare a acestora. Cum efectele termice se referă la moli de substanță, înseamnă că într-o ecuație termochimică, simbolurile și formulele chimice reprezintă atomi-gram sau

molecule-gram. De aici posibilitatea de a folosi în aceste ecuații coeficienți fracționari pentru numărul de moli ai substanțelor care intră sau ies din reacție. S-a convenit ca efectul caloric să se indice separat în dreapta ecuației chimice. În exemplele următoare se dă modul de reprezentare a reacțiilor, prin ecuațiile lor termochimice:



Prima reacție luată ca exemplu arată că 2 g H<sub>2</sub> se combină cu 16 g O<sub>2</sub> și formează 18 g H<sub>2</sub>O în stare de vapori, cu o degajare de 57,8 kcal/mol.

Se pot determina experimental cu ajutorul unui aparat numit *calorimetru*, următoarele călduri de reacție: *căldura de formare* și *căldura de descompunere* a substanțelor, *căldura de neutralizare*, *căldura de dizolvare*, *căldura de amestecare*. Cu ajutorul bombei calorimetrice se determină *căldurile de ardere*.

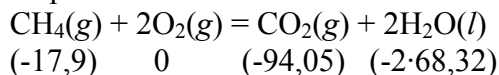
Trebuie precizat că există o deosebire între căldura de reacție și căldura de formare. Astfel, în reacția de formare a apei după ecuația:



Cele 136,64 kcal reprezintă căldura de reacție sau *efectul termic total*, în timp ce, pentru un mol revin 68,32 kcal care reprezintă căldura de formare.

*Căldura de reacție este egală cu diferența dintre suma căldurilor de formare standard a compușilor care ies din reacție și suma căldurilor de formare standard a compușilor care intră în reacție.*

Spre exemplificare se dă calculul căldurii de reacție la arderea metanului:



$$\Delta H = [-94,05 + (-2 \cdot 68,32)] - (-17,9) = -212,79 \text{ kcal}$$

Deoarece  $\Delta H$  are semn negativ, reacția este exotermă.

Cele două călduri de reacție, la presiune constantă ( $\Delta H$ ) și la volum constant ( $\Delta E$ ), se leagă prin relația:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad (3.3)$$

în care  $\Delta V$  reprezintă variația de volum când reacția are loc la presiunea  $p$ , iar mărimea  $p\Delta V$ -lucrul produs de sistem atunci când reacția are loc la presiune constantă. Dacă la reacția iau parte numai substanțe solide sau lichide,  $\Delta V$  este neglijabil, deci și  $p\Delta V$ , încât  $\Delta H \approx \Delta E$ .

Dacă la reacție participă însă gaze, are loc o variație de volum, deci și a numărului de moli, încât diferența dintre  $\Delta H$  și  $\Delta E$  este mare. Astfel, dacă diferența dintre numărul de moli de produși  $n_2$  și numărul de moli de reactanți  $n_1$  este  $\Delta n = n_2 - n_1$ , iar volumul unui mol de gaz este  $V$ , variația totală a volumului  $\Delta V$  este  $V\Delta n$  încât relația (3.3) devine:

$$\Delta H = \Delta E + pV\Delta n \quad (3.4)$$

Dacă gazele respective se comportă ca și gaze reale,  $pV = RT$  și deci:

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n \quad (3.5)$$

Pentru reacțiile care decurg fără variația numărului de moli în faza gazoasă (ex.  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  în care intră în reacție 2 moli de reactanți și rezultă 2 moli de produși),  $\Delta n = 0$ , deci  $\Delta H = \Delta E$ .

### 3.1.2. Legile termochimiei

#### 3.1.2.1. Legea egalității numerice a căldurii de formare cu cea de descompunere

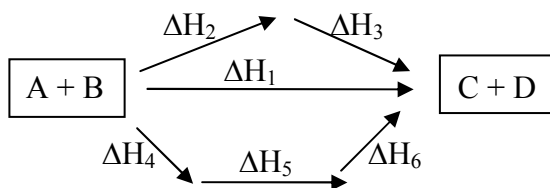
*Cantitatea de căldură consumată pentru descompunerea unei substanțe este egală cu cantitatea de căldură degajată la formarea substanței respective din elemente* (A.L. Lavoisier și P.S. de Laplace). Această lege arată că entalpia de formare are aceeași valoare cu căldura de descompunere a aceleiași substanțe, dar de semn schimbat; pentru formarea din elemente a  $\text{H}_2\text{O}(l)$ ,  $\Delta H = -68,32 \text{ kcal/mol}$ , iar pentru descompunerea sa termică  $\Delta H = 68,32 \text{ kcal/mol}$ .

#### 3.1.2.2. Legea constanței sumei căldurilor de reacție (Hess, 1840)

Experiențele au dovedit că efectul termic al unei reacții chimice depinde numai de starea inițială și finală a substanțelor care reacționează și este independent de stadiile intermediare ale procesului chimic. Această lege se enunță astfel: *Efectul termic al unei serii de reacții chimice consecutive este egal cu efectul termic al oricărei alte serii de reacții chimice care pornește de la aceeași reactanți și conduce la aceeași produși, sau căldura de reacție este aceeași indiferent dacă reacția se produce într-un singur stadiu sau în mai multe.*

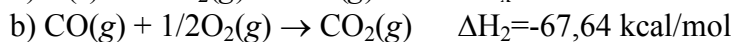
Astfel, dacă reactanții A și B pot forma produșii C și D atât direct cât și prin mai multe reacții consecutive în care căldurile de reacție sunt  $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots$  (fig. 35), între căldurile de reacție există relația:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (3.6)$$



**Figura 35. Efectele termice într-o reacție ce decurge direct sau prin faze intermediare**

Această lege permite să se calculeze căldurile de reacție în cazul în care nu pot fi determinate experimental. De exemplu, la formarea CO din C și  $\text{O}_2$ , se formează paralel și  $\text{CO}_2$ , ceea ce nu permite determinarea căldurii de formare a CO. Cunoscând că arderea cărbunelui la  $\text{CO}_2$  poate decurge atât direct cât și în etape, se poate scrie:



deci:

$$\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2$$

de unde:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -94,05 - (-67,64) = -26,41 \text{ kcal/mol}$$

reprezentând valoarea entalpiei de formare a CO.

### 3.1.3. Importanța biologică a fenomenelor termochimice

Organismul animal, pentru a se putea întreține, are nevoie de energie calorică pe care și-o dezvoltă singur prin diferitele reacții chimice pe care le suferă alimentele ingerate. Aceste transformări chimice sunt, în general, de natură oxidativă, în care produșii ultimi de reacție sunt vapori de apă și CO<sub>2</sub>. În unele cazuri, procesul oxidativ este limitat, rezultând substanțe care se elimină din organism ca produși de dezasimilație.

Cunoscând căldura de formare a diferitelor substanțe utilizate ca hrană cât și căldura produșilor de dezasimilație, se poate calcula valoarea energetică pe care o au alimentele cât și rația minimă pentru oameni și animale. Un om cu masă corporală mijlocie trebuie să dispună zilnic de o căldură de ardere de circa 3000 kcal. Aproximativ 90 % din această cantitate provine din digestia și metabolismul alimentar.

Dintre alimente, grăsimile și glucidele constituie principalele surse de energie. Grăsimea pură produce circa 9000 kcal/kg, iar dintre glucide, zahărul produce 4000 kcal/kg. Aceste valori au fost obținute prin ardere în bomba calorimetrică la fel ca pentru combustibili. Proteinele, alt aliment de bază, sunt necesare mai ales pentru creșterea și înlocuirea țesuturilor. Zilnic, un adult trebuie să consume circa 50 g proteine (de regulă se consumă dublu). Cele 100 g proteine produc 400 kcal (proteinele dau 4800 kcal/kg); de aceea, diferența de 2600 kcal trebuie să provină din grăsimi și glucide. Energia rezultată este folosită, o parte pentru executarea mișcărilor fizice, iar altă parte pentru menținerea constantă a temperaturii corpului.

În organismele vii pot avea loc și alte fenomene de degradare nedorite, care se produc fără intervenția omului, însă tot cu degajări de căldură necesară întreținerii vieții unor microorganisme (microbi). Creșterea excesivă a temperaturii corpului este deci un semnal în cazul îmbolnăvirilor.

## 3.2. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

Termodinamica chimică studiază condițiile de stabilitate maximă a sistemelor chimice și legile după care acestea se transformă pentru a atinge starea de echilibru chimic. De asemenea, studiază metodele pentru a prevedea dacă o anumită reacție poate avea loc și cum se deplasează echilibrul sub influența diferiților factori. În cercetarea sistemelor chimice în curs de transformare, sunt

luate în considerare numai stările inițiale și finale ale acestora, fără producții intermediare sau alte aspecte ale stărilor intermediare.

Termodinamica chimică este un capitol al termodinamicii, o știință abstractă, deductivă, care studiază legile ce guvernează transformările cantitative ale energiei de la o formă la alta în timpul schimbărilor fizice sau chimice ale unui sistem. Aplicațiile principiilor termodinamice constituie de fapt obiectul de cercetare al termodinamicii chimice. Astfel, termochimia este un rezultat al aplicațiilor principiului I al termodinamicii, schimbările de căldură ce însoțesc reacțiile chimice având loc cu respectarea legii conservării energiei (principiul I).

La baza termodinamicii stau două postulate sub numele de principiile I și II ale termodinamicii, principii nedemonstrabile, dar care nu au fost contrazise niciodată pe cale experimentală.

Termodinamica folosește termeni și noțiuni caracteristice ca: sistem, fază, procese (izobare, izocore, izoterme) etc.

Prin *sistem* se înțelege o regiune bine determinată în spațiu în care se găsește o substanță sau un amestec de substanțe la o anumită presiune, temperatură sau volum. Dacă între sistem și mediul înconjurător au loc schimburi de energie și de substanță, sistemul se numește *deschis*. Dacă sistemul nu schimbă substanță cu exteriorul, dar poate schimba energie, se numește sistem *închis* iar dacă nu schimbă nici substanță nici energie (căldură sau lucru mecanic) constituie un sistem *izolat*.

*Fază* constituie o porțiune dintr-un sistem mărginită de suprafețe în care proprietățile macroscopice se schimbă brusc, apărând o altă fază. Un sistem poate fi format din una sau mai multe faze (lichidă, solidă, gazoasă). Dacă proprietățile macroscopice ale sistemului sunt aceleași în orice punct al acestuia sistemul este *omogen* și constituie o singură fază iar în caz contrar, sistemul este *eterogen*, respectiv este alcătuit din mai multe faze (este polifazic). De ex. apa singură constituie o fază iar în contact cu gheața constituie *sistem eterogen* ca și o soluție în contact cu substanța nedizolvată.

Prin *proces* se înțelege orice modificare adusă unui sistem, ca de exemplu un schimb de căldură sau de lucru mecanic cu mediul înconjurător, modificându-se astfel proprietățile fizice sau chimice ale substanțelor. Procesele pot fi *izobare* dacă se petrec la presiune constantă,  $\Delta p = 0$ , *proces izocore*-la volum constant,  $\Delta V = 0$ , *izoterme*-la temperatură constantă  $\Delta t = 0$  sau *proces adiabatice*, care au loc fără schimb de căldură cu exteriorul  $\Delta Q = 0$ . Când procesele decurg fără intervenții exterioare și au loc de la sine, se numesc *proces naturale* iar cele care decurg *spontan*, numai într-un singur sens, cu o viteză finită, se numesc *ireversibile*. Dacă un proces decurge în ambele sensuri, putând reveni la starea inițială pe același drum, fără alte schimbări, constituie un *sistem reversibil*. Procesele în care substanțele se transformă în altele noi numite *produși de reacție*, se numesc *reacții chimice*.

Proprietățile care depind de cantitatea de substanță existentă într-un sistem se numesc proprietăți *extensive*, ca de exemplu: greutatea, volumul, entalpia, entropia, energia internă. Proprietățile care nu depind de cantitatea de substanță ce



formează sistemul, se numesc *intensive* (temperatura, presiunea, volumul molar, densitatea, căldura specifică etc.).

Prin *starea termodinamică* a unui sistem se înțelege totalitatea factorilor ce caracterizează sistemul la un moment dat, adică totalitatea proprietăților lor intensive, care se numesc și *mărimi termodinamice de stare*. Mărimile de stare pot fi variabile dependente și se numesc *funcții de stare* sau variabile independente, când se numesc *parametrii de stare*.

### 3.2.1. Principiul I al termodinamicii sau legea conservării energiei

*Energia nu poate fi nici creată nici distrusă, ea poate fi însă transformată dintr-o formă în alta.* Mărimile studiate la termochimie în cadrul acestui principiu, entalpia  $H$  și energia internă  $E$ , sunt *proprietăți extensive* ale substanțelor.

Atât entalpia de reacție (căldura de reacție) cât și energia internă se definesc termodinamic ca fiind, pentru o anumită temperatură dată, egale cu diferența dintre suma entalpiilor  $\Sigma H_2$  respectiv energiilor interne  $\Sigma E_2$  ale produșilor și reactanților,  $\Sigma H_1$  respectiv  $\Sigma E_1$ :

$$\Delta H = \Sigma H_2 - \Sigma H_1 \quad (3.7)$$

$$\Delta E = \Sigma E_2 - \Sigma E_1 \quad (3.8)$$

Căldura de reacție variază cu temperatura după ecuația lui Kirchhoff:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3.9)$$

unde  $\Delta H_2$  și  $\Delta H_1$  sunt entalpiile de reacție la două temperaturi  $T_1$  și  $T_2$ , iar  $\Delta C_p$  diferența dintre sumele capacităților calorice ale produșilor și reactanților [capacitatea calorică a unui sistem reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad, la presiune constantă ( $C_p$ ) sau la volum constant ( $C_v$ )]. Deci, cunoscând căldura de reacție ( $\Delta H_1$ ) la o anumită temperatură  $T_1$  și variația capacităților calorice ale substanțelor din sistem, se poate calcula și deci prevedea, căldura de reacție la altă temperatură  $T_2$ . Pentru calcule aproximative și diferențe mari între  $T_2$  și  $T_1$ , se poate folosi și relația:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (3.10)$$

în care nu se ia în considerație variația lui  $\Delta C_p$  cu temperatura.

A răspunde la întrebarea de ce unele substanțe reacționează numai cu anumite substanțe și nu cu oricare, însemnează a spune *care este forța motoare a reacțiilor chimice*. Din măsurători s-a observat că decurg spontan, de la sine, adică fără o intervenție din afară, acele reacții în care se degajă multă căldură, iar cele în care se degajă puțină căldură decurg de multe ori incomplet.

Rezultă că numai reacțiile exoterme decurg spontan, ca și cum forța motoare a reacțiilor chimice ar depinde atât de variația entalpiei ( $\Delta H$ ) a substanțelor cât și de variația energiei interne ( $\Delta E$ ) a acestora.

Există însă multe reacții care contrazic acest principiu așa cum sunt unele reacții endoterme care decurg, fie la temperaturi ridicate, fie la temperaturi joase. S-a stabilit că forța motoare a reacțiilor chimice depinde în realitate de o proprietate extensivă a substanțelor numită *entalpie liberă (G)* și anume, de variația entalpiei libere  $\Delta G$  a reacției, noțiune care se va trata ca o aplicație a principiului II.

### 3.2.2. Principiul II al termodinamicii

În timp ce principiul I stabilește transformarea dintr-o formă într-alta a diferitelor forme de energie după o lege de echivalență, principiul II arată că, *în timp ce toate formele de energie (mecanică, electrică, chimică etc.) pot fi transformate integral în căldură, căldura nu poate fi transformată cantitativ în lucru mecanic, electric, chimic. Întotdeauna rămâne o cantitate de căldură ce nu poate fi transformată în alte forme de energie.* De aceea, energia calorică a fost considerată ca o formă inferioară de energie. Acest principiu a mai fost formulat și astfel: *căldura nu poate trece spontan fără consum de energie produs de un mecanism extern, de la un corp rece la unul mai cald.*

Generalizând constatările făcute experimental pe diverse sisteme, pe baza principiului II, se trage concluzia că procesele prin care un sistem se transformă dintr-o stare inițială într-o stare finală sunt de două feluri: *proces reversibile*, prin care sistemul trece prin stări de echilibru succesive foarte apropiate și *proces ireversibile*, care decurg spontan și prin care sistemul tinde să se apropie de o stare de echilibru (un proces este termodinamic reversibil când decurge atât de încet încât sistemul este în orice moment în echilibru de temperatură, presiune sau concentrație, cu mediul înconjurător).

Pentru a demonstra cel de-al doilea principiu, s-au introdus alte două mărimi termodinamice: *entropia și energia liberă*.

*Entropia (S)* este proprietatea extensivă a cărei valoare rezultă din relația:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \text{ sau } dS = \frac{dH}{T} = Cp \frac{dT}{T} \quad (3.11)$$

Prin integrare această relație devine:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} Cp \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} Cp d \ln T \quad (3.12)$$

Cunoscând variația capacității calorice  $C_p$  a substanțelor între două temperaturi  $T_1$  și  $T_2$ , se poate calcula variația entropiei. Pentru calcule aproximative, se poate înlocui  $C_p$ , considerată constantă de la  $T_1$  la  $T_2$  cu valoarea medie  $\overline{C_p}$  folosind relația:

$$\Delta S = \overline{C_p} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.13)$$

Entropia este o măsură a ireversibilității termodinamice a transformărilor fizice sau chimice și nu întotdeauna este ușor a interpreta semnificația sa fizică.

În procesele fizice și chimice spontane, ireversibile, care decurg în sisteme ce nu permit un schimb de căldură cu mediul exterior, entropia crește, în timp ce, în procesele reversibile, la echilibru, entropia rămâne neschimbată ( $\Delta S = 0$ ).

În natură toate sistemele tind către starea maximă de stabilitate ceea ce corespunde stării de dezordine moleculară mare și respectiv stării de echilibru.

Gazele au entropie mai mare decât lichidele, fiind într-o stare de dezordine mai mare, iar lichidele au entropie mai mare decât solidele. De asemenea, un amestec de două gaze are o entropie mai mare decât fiecare gaz luat separat.

Variația entropiei în starea inițială și finală permite să se aprecieze dacă un proces este posibil din punct de vedere termodinamic. Entropia poate fi considerată factor de capacitate calorică necesar pentru a mări starea de dezordine (omogenizare) a părților componente ale sistemului.

*Energia liberă* este de asemenea o funcție termodinamică de stare, extensivă. Se cunosc două forme de energie liberă și anume: energia liberă a lui Herman von Helmholtz  $\Delta F$  și energia liberă a lui J.W. Gibbs  $\Delta G$ .

a) *Energia liberă a lui Helmholtz  $\Delta F$  reprezintă capacitatea unui sistem de a produce lucrul maxim în cursul transformării considerate. Ea constituie acea parte din energia internă  $E$  disponibilă pentru a fi transformată în lucru mecanic în procesele reversibile ce au loc în condiții izoterm-izocore ( $T=const.$ ,  $\Delta V=const.$ ).*

$$\Delta F = - W_{rev} \quad (3.14)$$

b) *Energia liberă a lui Gibbs  $\Delta G$  reprezintă acea parte din entalpia unui sistem, disponibilă pentru a fi transformată în lucru mecanic. De aceea este numită entalpie liberă în mod frecvent. Ea diferă de  $\Delta F$  prin lucrul de volum  $p\Delta V$ :*

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \quad (3.15)$$

Entalpia liberă este o proprietate extensivă ca și celelalte funcții termodinamice. Nici valoarea sa absolută nu poate fi determinată ci numai variația la trecerea sistemului dintr-o stare în alta. Entalpiile libere de formare ale elementelor în stare standard sunt, prin convenție, egale cu zero. Se poate calcula entalpia liberă de reacție, cunoscându-se entalpia liberă a reactanților și a produșilor:

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{produși}} - \Sigma G_{\text{reactanți}} \quad (3.16)$$

Această funcție fiind mult întrebuințată, interesează mai mult.

Între variația entalpiei  $\Delta H$ , entropiei  $\Delta S$  și a entalpiei libere  $\Delta G$  există următoarea relație:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.17)$$

care constituie *ecuația fundamentală a termodinamicii chimice*. Cu ajutorul acestei relații se poate calcula energia liberă (entalpia liberă) a tuturor proceselor izoterme și deci a reacțiilor chimice.

*Entalpia liberă este forța motoare a reacțiilor chimice* deoarece determină mersul acestora. Astfel, pentru reacțiile care decurg de la sine la temperatură și presiune constantă, entalpia liberă descrește ( $\Delta G < 0$ ), pentru reacțiile aflate la

echilibru  $\Delta G = 0$  iar reacțiile care au  $\Delta G > 0$  nu au loc fără un aport de lucru exterior.

Ecuția fundamentală arată că mersul unei reacții spontane este determinat de două tendințe opuse:

- 1- tendința sistemelor chimice de a ajunge la o energie internă cât mai scăzută (ceea ce se traduce prin formarea a cât mai multe electrovalențe și covalențe) și
- 2- tendința sistemelor din natură de a-și mări entropia prin a ajunge la o stare de dezordine moleculară cât mai avansată. La temperatură joasă este favorizată prima tendință, iar la temperatură înaltă, cea de a doua.

În cazul multor reacții între molecule la temperatură joasă, nu se ajunge la starea de echilibru, ci rezultă sisteme nestabile (aparent stabile din punct de vedere termodinamic) așa cum se întâmplă în cazul celor mai multe reacții organice și biochimice.

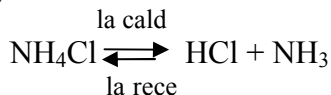
## 4. ECHILIBRE CHIMICE

### 4.1. REACȚII REVERSIBILE ȘI IREVERSIBILE

Numeroase reacții chimice se produc astfel încât substanțele care reacționează (reactanții) se transformă practic în întregime în produși. Reacția decurge într-un singur sens, până la capăt. De aceea, aceste reacții se mai numesc și *totale sau ireversibile*. Pot fi considerate ca reacții totale, reacțiile cu formare de:

- combinații greu solubile în apă ca AgCl:  
 $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$
- *combinații volatile*, care părăsesc sistemul ca  $\text{CO}_2$ :  
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- *combinații solubile, dar slab disociate* ca  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  sau  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Există însă și reacții care nu decurg până la capăt datorită faptului că produșii rezultați pot să reacționeze între ei și să refacă parțial substanțele inițiale. Astfel, dacă se încălzește într-o eprubetă  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , acesta se descompune în  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$  care, parțial reface  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pe pereții reci ai eprubetei. În aceste condiții, reacția are loc în ambele sensuri. Asemenea reacții se numesc *reversibile sau parțiale*. S-a convenit să se reprezinte acest fenomen prin două săgeți opuse care indică existența concomitentă a două reacții:



Reacția care decurge de la stânga la dreapta se numește *reacție directă*, iar cea care decurge de la dreapta la stânga, *reacție inversă*.

Este de menționat că împărțirea reacțiilor în reversibile și ireversibile este cu totul convențională, deoarece, în mod riguros, orice reacție este mai mult sau

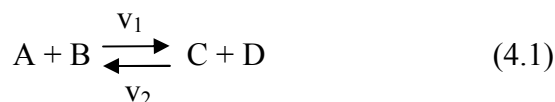
mai puțin reversibilă. În multe cazuri, reversibilitatea se poate neglija, încât acele reacții pot fi considerate practic ireversibile.

În cazul reacțiilor reversibile, se ajunge la un moment dat, în funcție de temperatură și alte condiții de lucru, să se stabilească un echilibru chimic în care concentrațiile reactanților și ale produșilor de reacție să rămână constante. La echilibru, viteza reacției directe devine egală cu viteza reacției inverse, înțelegând prin *viteză de reacție variația concentrației componentelor unei reacții în unitatea de timp* (viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților și cu o constantă de viteză).

Când se ajunge la echilibru chimic reacția nu s-a oprit. Un număr de molecule se descompun în timp ce același număr se reface în unitatea de timp, încât, statistic, nu se modifică raportul între cantitățile de reactanți și produși. De aceea spunem că *echilibrul este dinamic* și nu static.

#### 4.2. DEMONSTRAȚIA CINETICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC

Se consideră o reacție reversibilă de formă generală:



în care, pentru reacția directă, substanțele A și B sunt reactanții, iar C și D produșii, iar pentru reacția inversă, substanțele C și D sunt reactanții, iar A și B produșii. Cele două reacții au loc simultan.

Dacă se notează concentrațiile molare (exprimate prin moli/litru soluție) cu [A], [B], [C] și [D], vitezele  $v_1$  și  $v_2$  ale celor două reacții sunt date de relațiile:

$$v_1 = k_1[A][B] \quad (4.2)$$

$$v_2 = k_2[C][D] \quad (4.3)$$

Constantele de proporționalitate  $k_1$  și  $k_2$  se numesc *constante de viteză* ale reacțiilor respective și ele depind de natura substanțelor ce reacționează. Deoarece, la echilibru, viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse:

$$v_1 = v_2 \quad (4.4)$$

rezultă:

$$k_1[A][B] = k_2[C][D] \quad (4.5)$$

de unde:

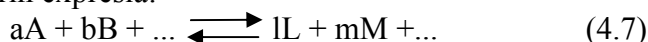
$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (4.6)$$

Constanta K se numește *constantă de echilibru*.

Atunci când concentrațiile substanțelor sunt 1 molare, constantele de viteză sunt egale cu vitezele de reacție, iar constanta de echilibru este egală cu raportul celor două viteze de reacție.

### 4.3. LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Dacă se consideră o reacție chimică reversibilă cu totul generală reprezentată prin expresia:



unde coeficienții a, b, l, m, reprezintă numărul de moli din fiecare substanță participată la reacție, constanta de echilibru este dată de relația:

$$\frac{[L]^l \cdot [M]^m \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} = K \quad (4.8)$$

Această ecuație stabilită de C.M. Guldberg și P. Waage (1867) reprezintă expresia matematică a legii fundamentale a echilibrelor chimice, numită *legea acțiunii maseilor* și este valabilă numai pentru reacțiile reversibile. Ea poate fi formulată astfel: *la reacțiile reversibile aflate în echilibru chimic raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, fiecare din concentrații fiind ridicată la o putere egală cu numărul de moli ce iau parte la reacție, este constant la o temperatură dată.*

Legea acțiunii maseilor are o importanță practică deosebită. Astfel, cu ajutorul ei se pot calcula concentrațiile tuturor componentelor unui sistem de reacție ajuns la echilibru la o anumită temperatură, dacă se cunoaște constanta de echilibru și concentrațiile inițiale ale substanțelor ce reacționează. De asemenea, prin modificarea condițiilor în care are loc o reacție, se poate dirija echilibrul chimic, deplasându-l într-o direcție sau alta.

### 4.4. DEDUCEREA TERMODINAMICĂ A CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Guldberg și Waage au stabilit ecuația constantei de echilibru pe cale cinetică considerând egalitatea vitezelor reacției directe cu cea a reacției inverse și exprimând viteza de reacție în funcție de concentrația substanțelor.

Această metodă însă nu este aplicabilă decât reacțiilor relativ simple. Pentru cazul general, este necesar să se recurgă la considerații termodinamice, obținându-se o relație între variația entalpiei libere și constanta de echilibru.

Astfel, pentru reacțiile care se produc la temperatură și presiune constantă (reacții izoterm-izobare) între substanțe care se supun legilor gazelor ideale, raționamentul este următorul: pentru un sistem oarecare de reacție în fază gazoasă, entalpia liberă G a sistemului are valoarea:

$$G = \sum n_i \bar{G}_i \quad (4.9)$$

în care  $\bar{G}_i$  este entalpia liberă parțial molară a componentului  $i$  iar  $n_i$  este numărul de moli al acestui component.

Ținând seama de presiunea parțială  $p_i$  a gazului și de valoarea standard  $G_i^0$  a entalpiei sale libere, valoarea lui  $\bar{G}_i$  este dată de relația:

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \cdot \ln p_i \quad (4.10)$$

de unde, după relația (4.9) rezultă:

$$G = \sum n_i G_i^0 + RT \sum n_i \cdot \ln p_i \quad (4.11)$$

Cunoscând că variația lui  $G$  în reacție este egală cu diferența dintre valorile sale pentru substanțele finale (produși) și substanțele inițiale (reactanți):

$$\Delta G = G_{\text{fin}} - G_{\text{init}} \quad (4.12)$$

rezultă:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \left( RT \sum n_i \ln p_i \right)_{\text{fin}} - \left( RT \sum n_i \ln p_i \right)_{\text{init}} \quad (4.13)$$

în care:

$$\Delta G^0 = \left( \sum n_i G_i^0 \right)_{\text{fin}} - \left( \sum n_i G_i^0 \right)_{\text{init}} \quad (4.14)$$

iar mărimea sa pentru reacția menționată este constantă deoarece, în aceste condiții, valorile standard pentru fiecare component al reacției sunt invariabile.

În starea de echilibru termodinamic  $\Delta G = 0$  de unde, membrul al doilea al egalității (4.13) este egal cu zero. Mărimile  $\Delta G^0$  și  $RT$  sunt invariabile la temperatură constantă, inclusiv diferența din relația (4.13) pe care o notăm cu  $\ln K_p$  (presiunile parțiale de echilibru se notează cu  $p'$ ):

$$\left( \sum n_i \ln p_i' \right)_{\text{fin}} - \left( \sum n_i \ln p_i' \right)_{\text{init}} = \ln K_p \quad (4.15)$$

Mărimea  $K_p$  este deci constantă la temperatura dată și constituie *constantă de echilibru*.

Dacă se consideră de exemplu reacția chimică reversibilă în fază gazoasă între gaze ideale:



în care  $a$ ,  $b$ ,  $l$  și  $m$  sunt coeficienții stoichiometrici ai substanțelor  $A$ ,  $B$ ,  $L$  și  $M$ , ecuația (4.15) poate fi scrisă astfel:

$$\ln K_p = \ln \frac{p_L'^l \cdot p_M'^m}{p_A'^a \cdot p_B'^b} \quad (4.17)$$

de unde:

$$K_p = \frac{p_L'^l \cdot p_M'^m}{p_A'^a \cdot p_B'^b} \quad (4.18)$$

Aceeași constantă de echilibru poate fi exprimată și prin concentrații dacă se înlocuiește presiunea parțială  $p_i'$  cu valoarea sa rezultată din ecuația de stare a gazelor ideale  $p_{pv}' = n_i RT$ , valabilă pentru  $n$  moli de gaz:

$$p_i' = \frac{n_i RT}{V} = c_i' RT \quad (4.19)$$

Rezultă deci din relația (4.17):

$$K_p = \ln \frac{c_{L,a}^{\cdot l} \cdot c_{M,b}^{\cdot m}}{c_A \cdot c_B} (RT)^{l+m-a-b} \quad (4.20)$$

sau

$$K_p (RT)^{-(l+m-a-b)} = \frac{c_{L,a}^{\cdot l} \cdot c_{M,b}^{\cdot m}}{c_A \cdot c_B} = K_c \quad (4.21)$$

Exprimând variația *entalpiei libere standard* de reacție  $\Delta G^0$  prin constanta de echilibru  $K_p$ :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (4.22)$$

și înlocuind valoarea sa în relația (4.13), rezultă prin aranjare într-o formă convenabilă:

$$\Delta G = RT \left[ \left( \sum n_i \ln p_i \right)_{fm} - \left( \sum n_i \ln p_i \right)_{init} - \ln K_p \right] \quad (4.23)$$

În cazul relației (4.16), ecuația de mai sus se poate scrie:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_{L,a}^{\cdot l} \cdot p_{M,b}^{\cdot m}}{p_A \cdot p_B} - \ln K_p \right) \quad (4.24)$$

Pentru procese care decurg la temperatură și volum constant, există relații identice care dau valoarea energiei libere a lui Helmholtz  $\Delta F$ . Astfel, pentru reacții în fază gazoasă între gaze ideale, exprimând compoziția sistemului prin concentrații de echilibru  $c$ ,  $\Delta F$  ia valoarea:

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{c_{L,a}^{\cdot l} \cdot c_{M,b}^{\cdot m}}{c_A \cdot c_B} - \ln K_c \right) \quad (4.25)$$

Ținând seama de relația (4.25), se poate obține o relație analoagă relației (4.22) pentru  $\Delta F^0$ :

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (4.26)$$

În cazul cu totul general al reacțiilor în care diferiții reactanți și produși se află în altă stare decât starea standard, atât pentru gaze ideale cât și pentru gaze reale, variația entalpiei de reacție  $\Delta G$  se definește printr-o relație asemănătoare relației (4.13) în care, în locul concentrațiilor sau presiunilor se folosesc activitățile  $a$  ( $a=fc$  unde  $c$  este concentrația iar  $f$  un factor de corecție):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{L,a}^{\cdot l} \cdot a_{M,b}^{\cdot m}}{a_A \cdot a_B} = \Delta G^0 + RT \ln K_a \quad (4.27)$$

Această relație poartă numele de *izoterma de reacție*.

#### 4.5. DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC. PRINCIPIUL LUI LE CHÂTELIER

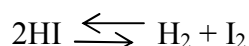
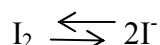
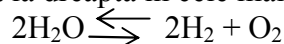


Condițiile care determină starea de echilibru chimic sunt: *concentrația și temperatura*, iar pentru sistemele chimice în stare gazoasă și *presiunea*. Echilibrul chimic poate fi influențat sau deplasat prin variația unuia dintre acești factori, sau a tuturor, simultan. Sensul în care se deplasează echilibrul chimic ca rezultat al acestor „constrângeri din afară” urmează o lege cunoscută sub numele de „*principiul celei mai mici constrângeri*” sau „*principiul echilibrului mobil*” formulat de către Henry Le Châtelier (1885) și F. Braun (1886) astfel: *când asupra unui sistem chimic aflat în echilibru se exercită o constrângere din afară (concentrație, presiune, temperatură), atunci echilibrul se deplasează în sensul reacției care se opune constrângerii, diminuând-o sau anulând-o.*

Să examinăm pe rând prin exemple, influența celor trei factori asupra reacțiilor chimice reversibile aflate în echilibru.

#### 4.5.1. Influența temperaturii

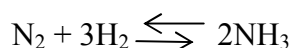
Ridicarea temperaturii sistemelor de reacții aflate în echilibru provoacă o deplasare de la stânga la dreapta în cele mai multe reacții printre care:



având loc formarea compușilor care consumă căldură (reacții endoterme). Prin coborârea temperaturii se favorizează reacțiile exoterme care au loc cu degajare de căldură.

#### 4.5.2. Influența presiunii

În sinteza amoniacului din elemente reacția este exotermă și are loc cu micșorare de volum, deci de presiune.



De aceea, reacția nu poate fi efectuată la temperaturi prea înalte (peste 500°C) deoarece are loc formarea produșilor endotermi rezultați prin descompunerea NH<sub>3</sub>. De asemenea, reacția decurgând cu scădere de presiune, putem favoriza reacția de sinteză a amoniacului măbind presiunea. Aceste condiții de temperatură și presiune fac să se lucreze curent între 3000-1000 atm și la o temperatură de circa 500°C în prezența catalizatorilor (la temperaturi mai scăzute azotul prezintă inerție chimică).

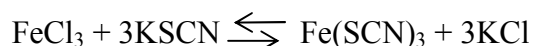
Aplicând legea acțiunii maselor se obține:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \text{ respectiv } K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

unde K<sub>c</sub> reprezintă constanta de echilibru exprimată prin concentrația molară a participanților la reacție, iar K<sub>p</sub> constanta de echilibru exprimată prin presiunile parțiale ale acestora.

### 4.5.3. Influența concentrației

Reacția reversibilă de obținere a  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  (substanță de culoare roșu-sânge) este utilizată la identificarea ionului feric:



și are următoarea constantă de echilibru:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KSCN}]^3}$$

Dacă se adaugă reactanți, de exemplu KSCN, crește concentrația în produși prin deplasarea echilibrului spre dreapta, cu intensificarea culorii roșii, datorită formării combinației  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Aceasta rezultă și din expresia matematică anterioară deoarece, crescând numitorul (concentrația KSCN), va trebui să crească și numărătorul (concentrația  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ) pentru ca valoarea constantei de echilibru să nu se modifice. Dacă se adaugă KCl, deci un produs de reacție, echilibrul se deplasează către stânga cu formare de reactanți, reacția decurgând cu diminuarea culorii roșii, până la decolorarea totală, datorită descompunerii colorantului  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

## 5. SOLUȚII

### 5.1. NOȚIUNI GENERALE

*Soluțiile sunt amestecuri omogene (sisteme disperse omogene) formate din două sau mai multe componente, la care gradul de dispersie merge până la moleculă. Componentele unei soluții sunt: dizolvantul sau solventul și substanța dizolvată (solvatul).*

După starea de agregare a componentelor se disting trei categorii de soluții: *solide* (sticla, alama), *lichide* (zahăr în apă, apă în alcool) și *gazoase* (aerul). Dintre acestea, soluțiile lichide poartă și numele de *soluții propriu-zise*, având cea mai mare importanță practică și științifică. Acestea vor fi studiate în continuare sub denumirea simplă de soluții. Soluțiile lichide pot avea ca solvați substanțe solide, lichide sau gazoase.

#### 5.1.1. Dizolvarea

*Prin dizolvare se definește trecerea unei substanțe în stare de soluție. În cazul celor mai multe substanțe solide care se dizolvă, acest proces constituie un fenomen fizico-chimic în care, moleculele, respectiv ionii sau moleculele solvatului difuzează printre moleculele solventului (fenomen fizic) și își asociază (leagă) un număr oarecare din moleculele acestuia cu o variație de căldură*

(fenomen chimic). Procesul ultim se numește *solvatare* respectiv hidratare în cazul în care solventul este apa și duce la formare de *solvați*, respectiv *hidrați*.

*Cantitatea de căldură absorbită sau degajată la dizolvarea unui mol de substanță se numește căldură de dizolvare.* Această căldură se poate determina experimental cu ajutorul calorimetrului și constituie o caracteristică importantă a substanțelor. Dacă dizolvarea are loc cu degajare de căldură, procesul este exoterm și invers, endoterm, ceea ce duce la concluzia că, la formarea soluțiilor rezultă *pseudocompuși* (compuși a căror compoziție nu este bine definită) printr-o pseudoreacție (reacție ce nu decurge stoechiometric). Astfel, la dizolvarea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în apă la  $20^\circ\text{C}$ , reacția este puternic exotermă ( $\Delta H = -20,4 \text{ kcal/mol}$ ), ca și la dizolvarea  $\text{KOH}$  ( $\Delta H = -13 \text{ kcal/mol}$ ), în timp ce în cazul azotaților, procesul este endoterm (pentru  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\Delta H = 6 \text{ kcal/mol}$ ).

Corelând cu cele studiate la termodinamică, se poate arăta că dizolvarea este un proces care ascultă de legile termodinamicii. Variația entalpiei libere în timpul procesului este dată de relația  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  în care intervine un factor entalpic  $\Delta H$  creat de procesul de rupere a rețelei dizolvantului și de solvatarea sa, precum și un factor entropic  $T\Delta S$ , rezultat al tendinței către o mai mare dezordine prin dispersarea dizolvatului printre moleculele de solvent. În cazul ideal în care nu se consumă sau degajă căldură, ci dizolvarea se produce numai pe seama factorului entropic, rezultă soluții ideale (v. 5.2).

O serie de substanțe rețin la ieșirea din soluție, prin cristalizare, un număr de molecule de apă numită *apă de cristalizare*, iar formațiile respective se numesc *critalo-hidrați* ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  etc).

Apa, având un moment de dipol mare, este un foarte bun solvent, dar numai pentru substanțele ionice sau cele care au ca și ea caracter dipolar. De aceea, nu dizolvă parafina, naftalina sau mai multe substanțe organice care sunt nepolare și care, în stare solidă, prezintă alt tip de legătură (de exemplu forțe van der Waals) față de apă.

### 5.1.2. Solubilitatea substanțelor

*Proprietatea substanțelor de a se dizolva poartă numele de solubilitate.* Ea depinde de natura solventului, a solvatului, de temperatură și presiune. Raportând cantitatea de substanță dizolvată la *cantitatea de soluție sau de dizolvant se obține noțiunea de concentrație.*

Soluția în care este dizolvată cantitatea maximă de solvat la o temperatură dată este o soluție *saturată*. Așadar, starea de soluție saturată este o stare de echilibru care ascultă și ea de legile termodinamice ale echilibrului. Concentrația de saturație constituie o măsură a solubilității. Astfel, o soluție saturată de  $\text{NaCl}$  conține la  $20^\circ\text{C}$  358 g  $\text{NaCl}$  la 1 litru soluție, în timp ce  $\text{AgI}$  numai  $3 \cdot 10^{-6}$  g. Aceste cifre reprezintă expresia cantitativă a solubilității față de care, substanțele se clasifică în: *ușor solubile* ( $\text{NaCl}$ ) și *greu solubile* ( $\text{AgI}$ ). *Nu există practic substanțe insolubile.*

Când o soluție conține o cantitate de substanță dizolvată apropiată de cea corespunzătoare soluției saturate, poartă numele de *soluție concentrată*, iar atunci când conține o cantitate mult mai mică de substanță dizolvată, se numește *soluție diluată*.

### **Exprimarea cantitativă a concentrației soluțiilor.**

*Concentrația procentuală (c %)* se indică prin numărul de grame de substanță dizolvată în 100 g soluție. De exemplu, o soluție 20 % NaCl conține 20 g Na Cl în 100 g soluție sau în 80 g apă.

*Concentrația la mie (c ‰)* indică g subst./1000 g soluție.

*Concentrația molară sau molaritatea* indică numărul de moli de solvat la un litru de soluție. Concentrația soluțiilor molare se notează cu *m* alături de numărul sau fracțiunea de moli de substanță dizolvată. Astfel, o soluție molară se indică prin 1m, soluția 1/10 molară prin 0,1m etc. Cantitatea de solvat dizolvată la litru este dată de relația mM unde M este molul de solvat.

*Concentrația normală sau normalitatea* indică numărul de echivalenți-gram de solvat la 1 litru de soluție și se notează cu *n*. O soluție are concentrație normală când conține 1 echivalent-gram de substanță dizolvată la 1 litru de soluție. O soluție decinormală (sau 1/10 normală) se notează 0,1n și conține 1/10 dintr-un echivalent-gram de substanță la 1 litru soluție. Acest mod de exprimare a concentrației este întrebuințat în analiza volumetrică a substanțelor. Cantitatea de solvat aflată într-un litru de soluție este egală cu nEg unde Eg reprezintă echivalentul-gram (mol/valență).

*Concentrația molală sau molalitatea* reprezintă moli de solvat la 1000 g solvent.

*Fracția molară.* În cazul în care într-o soluție se află mai mulți componenți a, b, c...fiecare conținând un anumit număr de moli  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ...concentrația soluției se exprimă prin fracția molară a fiecărui component  $X_a$ ,  $X_b$ ,  $X_c$ ...Fracția molară a unui component este dată de relația:

$$X_a = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c + \dots} \quad (5.1)$$

iar suma fracțiilor molare ale componentelor este 1:

$$X_a + X_b + X_c + \dots = 1 \quad (5.2)$$

*Concentrația procentuală molară* a unuia din componenți (de exemplu substanța a) aflați în soluție este  $100X_a$ .

*Titrul (T)* al unei soluții reprezintă g substanță dizolvată într-un mililitru soluție. Concentrațiile exprimate prin titru se întrebuințează în analiza chimică cantitativă, iar soluțiile al căror titru se cunoaște se numesc *soluții titrate*.

Egalând relațiile care exprimă aceeași cantitate de substanță dizolvată la 1000 ml soluție, se poate calcula concentrația unei soluții exprimată în diverse moduri:

$$1000 T = 10 c\% d = c\text{‰} d = nEg = mM \quad (5.3)$$

unde

$d$  = densitatea soluției (masă/volum)

Astfel, molaritatea unei soluții procentuale este:

$m = 10 \text{ c\% d/M}$  rezultată din relația

$$mM = 10 \text{ C\% d} \quad (5.4)$$

iar normalitatea unei soluții de titru T este:

$$n = 1000 \text{ T/Eg} \quad (5.5)$$

**Solubilitatea substanțelor solide și lichide.** Solubilitatea substanțelor solide și lichide nu este dependentă de presiune dar crește în cele mai multe cazuri cu temperatura, așa cum rezultă din figura 36.

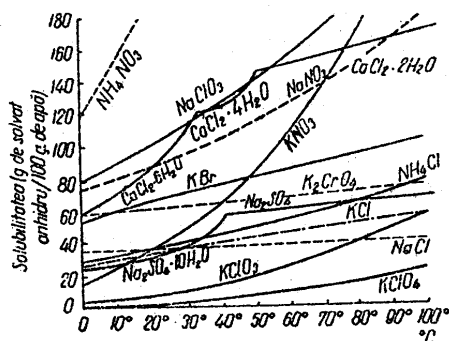


Figura 36. Curbele de solubilitate ale unor săruri în apă.

Astfel, solubilitatea azotaților crește mult cu temperatura în timp ce halogenurile alcaline sunt foarte puțin influențate (exemplu NaCl). În cazul cristalo-hidraților (exemplu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), solubilitatea crește numai până la o anumită temperatură la care își pierd apa de cristalizare, comportându-se în continuare ca halogenurile.

**Solubilitatea gazelor în lichide.**

*Influența temperaturii.* Spre deosebire de substanțele solide, solubilitatea gazelor crește cu scăderea temperaturii. Acest fapt are mare importanță în natură, deoarece iarna, în apa râurilor și lacurilor, există mai mult aer dizolvat ceea ce permite existența viețuitoarelor chiar dacă se creează o crustă de gheață ce separă apa de aerul atmosferic.

*Influența presiunii.* Solubilitatea gazelor este favorizată de creșterea presiunii conform legii lui W. Henry și legii lui J. Dalton:

*Legea lui Henry (1803)* se referă la un singur gaz: solubilitatea unui gaz ( $m_{\text{gaz}}/V_{\text{dizolvant}}$ ) la o temperatură dată este proporțională cu presiunea  $p$  a gazului deasupra soluției:

$$m = K \cdot p \quad (5.6)$$

unde  $K$  reprezintă coeficientul de absorbție al gazului (gaz absorbit de un litru apă la  $0^\circ\text{C}$  și 1 atm). Această lege nu se aplică gazelor foarte solubile în apă ca:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  etc.

*Legea lui Dalton (1805)* se referă la un amestec de gaze: în cazul gazelor aflate în amestec, solubilitatea fiecărui gaz în parte este proporțională cu presiunea sa parțială la suprafața lichidului. Ca o aplicație a acestei legi să

calculăm solubilitatea în apă a componentelor aerului atmosferic. Presiunile parțiale ale gazelor ce compun aerul atmosferic sunt:

$$p_{N_2} = 0,78 \text{ atm}; p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}; p_{Ar} = 0,01 \text{ atm}.$$

Un litru de apă dizolvă la 0°C și 1 atm, ținând seama de *coeficienții de absorbție*, următoarele volume de gaz:

$$\text{Azot: } 1000 \times 0,023 \times 0,78 = 17,94 \text{ mL} = 62,4\%$$

$$\text{Oxigen: } 1000 \times 0,049 \times 0,21 = 10,29 \text{ mL} = 35,8\%$$

$$\text{Argon : } 1000 \times 0,053 \times 0,01 = 0,53 \text{ mL} = 1,8\%$$

Cunoscând că proporția în aer a celor două elemente biogene, oxigenul și azotul, este de circa 1/5 oxigen și 4/5 azot, în apă proporția este de circa 1/3 oxigen și 2/3 azot. Prin urmare mediul acvatic este mai oxigenat decât aerul atmosferic, de aceea, viețuitoarele acvatice, datorită adaptării, pot trăi numai în astfel de mediu.

## 5.2. SOLUȚII IDEALE

La gaze, s-a introdus noțiunea de *gaz ideal sau stare de gaz ideal* pentru acele gaze care au particulele atât de mici în raport cu volumul mare al gazului încât pot fi considerate ca simple puncte materiale ce nu se influențează reciproc (nu se atrag și nu se resping). Ele suferă numai ciocnirile elastice ce au loc în mișcarea lor permanentă și dezordonată.

Prin analogie cu noțiunea de gaz ideal, s-a acceptat noțiunea de *soluții ideale* pentru acele soluții la care nu există interacții între componenți și nu prezintă variații de volum și entalpie (căldură de dizolvare) la prepararea lor. Dar, practic nu există asemenea soluții ideale, sau există prea puține la număr deoarece în cele mai multe cazuri, între moleculele dizolvantului se află interacții destul de puternice. De aceea, toate soluțiile pe care le întâlnim în realitate au fost numite *soluții reale* (soluțiile de zahăr, glucoză, uree în apă).

Soluțiile reale au proprietăți asemănătoare cu proprietățile soluțiilor ideale când sunt aduse la diluții deosebit de mari (diluții infinite), încât se pot aplica și acestor soluții, cu o oarecare aproximație, legile soluțiilor ideale pentru fenomenele pe care le suferă.

Deci, *se aproximează ca soluții ideale soluțiile reale la diluții mari*, iar legile soluțiilor ideale pot fi considerate ca legi limită către care tind soluțiile reale odată cu diluția.

Printre proprietățile soluțiilor ideale fac parte: *osmoza, presiunea osmotică, scăderea punctului de congelare și creșterea punctului de fierbere precum și scăderea presiunii de vapori a soluției față de solventul pur.*

### 5.2.1. Osmoza. Presiunea osmotică.

Din studiul soluțiilor rezultă că există o perfectă analogie între starea gazoasă a unei substanțe și starea ei în soluție. Astfel, moleculele unei substanțe dizolvate, ca și moleculele unui gaz, sunt animate de mișcări dezordonate, fapt ce se poate observa și microscopic prin fenomenul de *difuzie*. Astfel, un cristal

violaceu de  $\text{KMnO}_4$  introdus într-un pahar cu apă și lăsat liniștit, va colora omogen apa în urma difuzării printre moleculele de apă. De asemenea, dacă se suprapun fără a se amesteca două lichide diferite sau două soluții de concentrații diferite, după un anumit timp de repaus, soluțiile devin omogene prin fenomenul de difuziune.

Substanța dizolvată se comportă deci în interiorul lichidului ca un gaz într-un spațiu închis. Ca și gazul, substanța dizolvată are tendința de a se destinde sau de a difuza, analog fenomenului de expansiune la gaze, ocupând tot spațiul care îi stă la dispoziție, adică volumul lichidului.

Cum moleculele substanței dizolvate nu pot depăși în mișcările lor suprafața soluției în care se află, ele vor exercita asupra acestei suprafețe o presiune, o împingere (în grecește, împingere=*osmos*), așa cum moleculele unui gaz exercită o presiune asupra pereților vasului în care este închis. Volumul lichidului fiind invariabil, presiunea exercitată de substanța dizolvată nu poate fi pusă în evidență în afara lichidului tot așa cum nu poate fi simțită presiunea unui gaz închis într-un vas cu pereții groși.

*Presiunea pe care o exercită substanța dizolvată în interiorul unei soluții se numește presiune osmotică.* Această presiune osmotică poate fi pusă în evidență la limita despărțitoare a două soluții de concentrații diferite, suprapuse, sau la limita de despărțire a unei soluții de dizolvant pur. Despărțirea între soluții se realizează cu o membrană poroasă care lasă să treacă prin porii ei numai moleculele dizolvantului (apa), nu și ale substanței dizolvate. O astfel de membrană se numește *semipermeabilă*.

Ca membrane semipermeabile naturale se cunosc: membrana intestinelor, bășica de bou, membranele celulare. O foarte bună membrană semipermeabilă artificială este hexacianoferatul de cupru  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  care a fost obținută prima dată din  $\text{CuSO}_4$  și  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de M. Traube (1864) sub forma unui precipitat insolubil.

Aparatul cu care se determină presiunea osmotică, numit *osmometru*, a fost obținut de botanistul W.F. Pfeffer dintr-o asemenea membrană realizată în porii unui vas de ceramică. S-a umplut vasul cu o soluție de  $\text{CuSO}_4$  și s-a introdus cu totul într-o soluție de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Soluțiile au pătruns din ambele părți în pereții poroși ai vasului, iar la locul de contact s-a format precipitatul sub forma unei membrane rigide. Separând cu o astfel de membrană două soluții de concentrații diferite sau o soluție de solventul pur, s-a constatat că apa difuzează prin membrană din soluția mai diluată spre soluția mai concentrată, cu tendința de a o dilua. Acest fenomen poartă denumirea de *osmoză* și constituie o consecință a presiunii osmotice pe care o exercită moleculele substanței dizolvate.

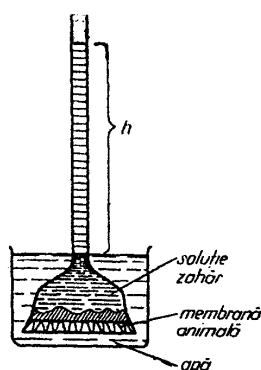
M. Traube (1867) a explicat semipermeabilitatea membranelor considerând că acestea acționează ca o sită, lăsând să treacă numai moleculele mai mici decât porii membranei. Această ipoteză a fost infirmată în cazul a numeroase membrane care nu funcționează ca o sită deoarece, nu permit unor substanțe din soluție să difuzeze, deși au porii mult mai mari decât moleculele acestora.

Pe baza unor experiențe s-a ajuns la concluzia că semipermeabilitatea acestor membrane se datorește proprietății lor de a solubiliza dizolvantul și nu

soluția. J. von Liebig a emis ipoteza că are loc o solubilizare de suprafață, adică adsorbția unei pelicule formată din moleculele de apă care micșorează porii membranei nelăsând moleculele substanței dizolvate să difuzeze.

Dacă se folosește un osmometru R. Dutrochet prevăzut cu un tub de sticlă (fig. 37), se constată că nivelul lichidului din celulă se ridică în tub până ce presiunea hidrostatică a coloanei de lichid, ce se exercită de sus în jos, echilibrează forța de expansiune, adică presiunea osmotică a moleculelor substanței dizolvate, ce acționează de jos în sus.

Diviziunile de pe tub permit citirea presiunii osmotice direct în atmosfere.



**Figura 37. Evidențierea presiunii osmotice cu ajutorul unui osmometru.**

Fenomenele de difuziune, osmoză și presiune osmotică, pe care le prezintă soluțiile, au un rol important în viața organismelor animale și vegetale. Protoplasma din celule este o membrană semipermeabilă care nu permite decât anumitor substanțe să pătrundă sau să părăsească celula. De aceea, celulele roșii ale sângelui sunt permeabile pentru apă și impermeabile de exemplu pentru NaCl. *Presiunea plasmei sangvine (lichidul sângelui) este egală cu cea a lichidului din interiorul celulelor roșii.* Asemenea soluții care au aceeași presiune osmotică se numesc *soluții izoosmotice* sau *izotonice*. La om, presiunea osmotică a plasmei sangvine este egală cu presiunea unei soluții 0,86% (în greutate) de NaCl. Soluțiile care au aceeași presiune osmotică cu cea a sângelui se numesc *soluții* sau *seruri fiziologice*. Orice introducere de soluție apoasă într-un organism impune ca această soluție să fie izotonică cu soluția sângelui. Dacă s-ar injecta o soluție cu presiune osmotică mai mare (soluție hipertonică), celulele s-ar strânge pentru că apa din celule iese prin exosmoză pentru a dilua soluția din exterior (fenomen numit plasmoliză la plante), iar dacă s-ar injecta o soluție cu presiune osmotică mai mică (hipotonică), celulele s-ar umfla foarte mult (*turgescență* la plante) pentru că apa din exterior pătrunde în celule prin *endosmoză* pentru a dilua soluția, ceea ce determină spargerea celulelor și deci moartea organismului. Osmoza este de asemenea una din cauzele care provoacă ridicarea apei în tulpinile plantelor, creșterea celulelor vii și multe alte fenomene. Este de menționat că fenomenul numit turgescență ce are loc atunci când plantele dispun de apă suficientă condiționează starea normală a plantelor determinând rigiditatea și elasticitatea acestora. Atunci când cantitatea de apă ce se evaporă este mai mare decât cea care pătrunde în celule prin endosmoză, plantele respective se vestejesc



și mor. Datorită acestui fenomen, *xerofitele* (gr. *xeros*, sec + *-phyton*, plantă) s-au adaptat pentru a trăi într-un mediu cu umiditate foarte scăzută (de exemplu cactaceele și euforbiaceele tropicale).

### 5.2.1.1. Legile presiunii osmotice.

Pe baza unui număr mare de măsurători ale presiunii osmotice efectuate de Pfeffer pe soluții diluate de neelectroliți, fizico-chimistul olandez J.H. van 't Hoff a reușit să descopere legile presiunii osmotice și să dovedească analogia acestora cu legile gazelor.

*Legea Boyle-Mariotte.* Cercetările experimentale arată că odată cu creșterea concentrației  $C$  a unei soluții crește în aceeași măsură și presiunea sa osmotică  $\pi$  în așa fel încât raportul  $\pi/C$  rămâne constant pentru aceeași temperatură:

$$\frac{\pi}{C} = \text{const.} \quad (5.7.)$$

În cazul a două soluții ale aceleiași substanțe, raportul presiunilor lor osmotice  $\pi_1$  și  $\pi_2$  este proporțional cu raportul concentrațiilor lor  $C_1$  și  $C_2$ , încât se poate scrie relația:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (5.8)$$

Dacă înlocuim în această relație  $\pi_1$  și  $\pi_2$  cu presiunile  $p_1$  și  $p_2$  ale unui gaz, iar  $C_1$  și  $C_2$  cu inversul volumului  $1/V_1$  respectiv  $1/V_2$  (concentrația este invers proporțională cu volumul), se obține relația:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1/V_1}{1/V_2} \text{ sau } \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (5.9)$$

de unde:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.} \quad (5.10)$$

ceea ce corespunde cu legea Boyle Mariotte a gazelor. Aplicată la soluții această lege se enunță astfel: *presiunea osmotică a unei soluții la temperatură constantă este direct proporțională cu concentrația soluției.*

*Legea lui Charles.* Măsurătorile au arătat că *presiunea osmotică a unei soluții variază cu temperatura și anume cu aceeași fracțiune din valoarea sa inițială pentru fiecare grad de temperatură în parte.* Expresia matematică a acestei legi este următoarea:

$$\pi_t = \pi_0(1 + \alpha t) \quad (5.11)$$

unde  $\pi_t$  este presiunea osmotică la  $t^\circ$ ,  $\pi_0$  presiunea osmotică inițială, iar  $\alpha=1/273,16$ . Rezultă că variația presiunii osmotice pentru fiecare grad de temperatură este dată de binomul de dilatare  $(1+\alpha t)$ .

*Legea lui Avogadro.* Cunoscuta lege a gazelor descoperită de Amedeo Avogadro se enunță astfel la soluții: *volume egale de soluții diferite care au*

aceeași presiune osmotică și se găsesc la aceeași temperatură, conțin același număr de molecule de substanță dizolvată.

Ecuția generală de stare a gazelor aplicată la soluții. Presiunea osmotică se poate exprima printr-o ecuație analoagă ecuației de stare a gazelor  $pV = RT$  în care, înlocuind  $V=1/C$  rezultă:

$$\frac{\pi}{C} = RT \text{ sau } \pi = CRT \quad (5.12)$$

unde  $R$  este constanta universală a gazelor ideale și are dimensiunea unei energii raportate la mol și grad ( $R=8,314 \text{ J/molK}$ ). Relația (5.12) arată că presiunea osmotică este proporțională cu temperatura absolută a soluțiilor.

Dacă soluția a fost preparată din  $m$  grame de substanță de masă molară  $M$ , înlocuind  $C=m/M$  rezultă:

$$\pi = \frac{m}{M} RT \quad \text{sau} \quad M = \frac{mRT}{\pi} \quad (5.13)$$

relație ce dă posibilitatea determinării masei molare  $M$  a substanțelor prin măsurători de presiune osmotică.

*Legea lui van't Hoff.* Toate aceste legi ale gazelor aplicate la soluții, au fost prezentate de van't Hoff într-o singură lege care îi poartă numele și care se enunță în felul următor: *presiunea osmotică a unei soluții diluate de neelectrolit este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă s-ar găsi în stare de gaz și ar ocupa un volum egal cu volumul soluției.*

Din aceste legi rezultă că presiunea osmotică a soluțiilor de neelectroliți nu depinde nici de natura dizolvantului nici de cea a solvatului, ci numai de numărul particulelor (moleculelor) substanței dizolvate conținute în unitatea de volum de soluție.

Din studiul gazelor se cunoaște că la  $0^\circ\text{C}$  și  $760 \text{ torr}$ , un mol de gaz ocupă un volum de  $22,4 \text{ l}$ . De aici rezultă că la aceeași temperatură ( $0^\circ$ ) presiunea osmotică a unei soluții ce conține 1 mol de substanță dizolvată în  $22,4 \text{ l}$  de soluție trebuie să fie de  $760 \text{ torr}$  ( $1 \text{ atm}$ ), iar presiunea osmotică a unei soluții molare la  $0^\circ\text{C}$  este de  $22,4 \text{ atm}$ .

### **5.2.2. Urcarea punctului de fierbere și coborârea punctului de congelare al soluțiilor (Ebulioscopia și crioscopia).**

Lichidele pure se caracterizează prin temperaturi de fierbere și de congelare strict determinate. Astfel, la presiunea de  $760 \text{ torr}$  ( $1 \text{ atm}$ ), apa pură fierbe la  $100^\circ\text{C}$  și congelează la  $0^\circ\text{C}$ , iar benzenul fierbe la  $80,1^\circ\text{C}$  și se solidifică la  $5,5^\circ\text{C}$ . Aceste temperaturi rămân constante până când toată masa de lichid se transformă.

Prezența unor substanțe dizolvate în soluții ridică punctul de fierbere și scade punctul de congelare al acestora față de solvenții puri. De aceea, soluțiile îngheață la temperaturi mai joase și fierb la temperaturi mai ridicate decât lichidele pure din care sunt obținute.

Fenomenele de solidificare (congelare) și de fierbere ale soluțiilor au fost studiate de F.M. Raoult care, pe baza observațiilor experimentale, a descoperit următoarele legi:

1. *Scăderea punctului de congelare și creșterea punctului de fierbere a soluțiilor față de solvenții puri sunt direct proporționale cu masa de substanță dizolvată în aceeași masă de solvent.* Astfel, o soluție care conține 5 g de zahăr pur la 100g apă se solidifică la  $-27^{\circ}$ , iar atunci când conține 10 g de zahăr în aceeași cantitate de apă se solidifică la  $-54^{\circ}\text{C}$ .

2. *Cantități echimoleculare de substanțe diferite, dizolvate în una și aceeași masă de solvent, scad în aceeași măsură punctul de congelare și ridică în aceeași măsură punctul de fierbere.* De exemplu, la dizolvarea a 0,1 moli de zahăr (34,2 g) în 1000 g apă se produce o scădere a punctului de solidificare cu  $0,186^{\circ}$ , scădere pe care o provoacă și 0,1 moli de glucoză (18 g) sau 0,1 moli de uree (6 g) etc. Punctul de fierbere crește cu  $0,052^{\circ}\text{C}$  pentru toate aceste soluții la concentrația 0,1 molară.

*Fenomenul de coborâre a punctului de congelare a unei soluții sub acțiunea substanței dizolvate se numește fenomen crioscopic, iar metoda de determinare a sa se numește metodă crioscopică.*

Coborârea punctului de congelare a unei soluții rezultată prin dizolvarea unui mol de substanță în 1000 g solvent este o mărime constantă și se numește *constantă crioscopică ( $K_c$ )*.

În mod similar, *ridicarea punctului de fierbere a unei soluții sub acțiunea substanței dizolvate se numește fenomen ebulioscopic, iar metoda de determinare a sa se numește metodă ebulioscopică.*

Creșterea punctului de fierbere a soluțiilor rezultată prin dizolvarea unui mol de substanță în 1000 g solvent se numește *constantă ebulioscopică ( $K_e$ )*.

Constantele crioscopice și ebulioscopice ale solvenților constituie mărimi fizice tot atât de importante ca și punctele de topire și fierbere ale acestora (tabel 5).

**Tabelul 5**

**Valorile unor constante crioscopice și ebulioscopice**

Solventul	$K_c$	$K_e$
Apă	1,86	0,52
Alcool etilic	-	1,15
Acid acetic	3,90	3,07
Benzen	5,12	2,57
Anilină	5,87	3,69
Camfor	40,0	-

Legile lui Raoult pot fi exprimate matematic prin relația:

$$\Delta t = KC \quad (5.14)$$

unde  $\Delta t = t - t^0$  și reprezintă diferența dintre temperatura de congelare, respectiv de fierbere ( $t$ ) a soluției și cea a solventului pur ( $t^0$ );  $C$ -concentrația soluției:  $C=m/M$  ( $m$  este masa de substanță dizolvată în  $g$  grame de solvent, iar  $M$  masa molară a substanței dizolvate);  $K$ -constanta crioscopică ( $K_c$ ) sau ebulioscopică ( $K_e$ ). Făcând înlocuirile se obține relația:

$$t - t^0 = K \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1000}{g} \quad (5.15)$$

care este una și aceeași relație cu (5.14) dacă  $g$ , cantitatea de solvent în care se dizolvă substanța este de 1000 grame.

Această relație permite determinarea masei molare  $M$  a substanțelor prin metoda crioscopică sau ebulioscopică, efectuând o simplă citire a temperaturii de fierbere sau de solidificare a soluției:

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{(t - t^0) \cdot g} \quad (5.16)$$

Este de menționat că asemenea măsurători nu se fac pe soluții de concentrații prea mari deoarece, abaterile de la legile soluțiilor ideale sunt cu atât mai mari cu cât soluțiile sunt mai concentrate.

Fenomenul crioscopic are aplicații la obținerea amestecurilor răcitoare. De exemplu, un amestec de 23% NaCl și 77% gheață scade temperatura până la  $-21,2^{\circ}\text{C}$  (ceea ce explică topirea gheții prin aruncare de sare pe străzile orașelor iarna), iar un amestec de gheață și  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristalizată, poate scădea temperatura până la  $-55^{\circ}\text{C}$ .

Metoda crioscopică și ebulioscopică de determinare a masei molare a substanțelor a avut largi aplicații în practica de laborator datorită simplității de lucru și preciziei rezultatelor. Azi însă, aceste metode sunt utilizate alături de metodele moderne, bazate pe scăderea presiunii de vapori a soluțiilor.

### 5.2.3. Presiunea de vapori a soluțiilor. Legea lui Raoult.

Prin măsurători, Raoult a constatat că presiunea de vapori a unei soluții este mai joasă decât presiunea de vapori a dizolvantului pur, ceea ce a dus la descoperirea următoarei legi care îi poartă numele: *scăderea presiunii de vapori a unei soluții față de presiunea de vapori a dizolvantului este direct proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate*. Notând cu  $p^{\circ}$  și  $p$  presiunea de vapori a dizolvantului, respectiv a soluției și cu  $X_2$  fracția molară a substanței dizolvate, legea se poate formula matematic astfel:

$$p^{\circ} - p = X_2 p^{\circ} \quad (5.17)$$

Această lege permite determinarea masei molare a substanțelor. Astfel, dacă se ia în considerare fracția molară, relația (5.17) devine:

$$p^{\circ} - p = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p^{\circ} \quad (5.18)$$

în care:  $n_1$  reprezintă numărul de moli de solvent ( $n_1 = m_1/M_1$ ) și  $n_2$  numărul de moli de solvat ( $n_2 = m_2/M_2$ ). Deoarece soluția este foarte diluată, se neglijează numărul de moli de solvat  $n_2$  de la numitor, încât relația (5.18) devine:

$$\frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} \text{ sau } \frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1 \cdot M_2} \quad (5.19)$$

de unde:

$$M_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1} \cdot \frac{p^{\circ}}{p^{\circ} - p} \quad (5.20)$$

Legea lui Raoult se aplică riguros în cazul soluțiilor ideale (v. 5.2). Scăderea presiunii de vapori a soluțiilor față de solventul pur, presiunea osmotică, scăderea temperaturii de congelare și ridicarea temperaturii de fierbere a soluțiilor de neelectrolizi sunt proprietăți determinate nu de solvent ci de substanța dizolvată și anume de concentrația acesteia. Asemenea proprietăți care nu sunt determinate de natura substanței dizolvate ci de numărul de particule (molecule) aflate într-o anumită cantitate de solvent (concentrație) au fost numite *proprietăți coligative*. Proprietățile coligative ale soluțiilor substanțelor cu legături tipic covalente ca zahărul, ureea și glucoza, care nu ionizează în soluție, sunt proporționale cu concentrația soluției.

## 6. OXIDARE ȘI REDUCERE

Prin oxidare se înțelege combinarea unei substanțe cu oxigenul, respectiv pierdere de hidrogen:



iar prin reducere, fenomen invers oxidării, pierdere de oxigen, respectiv câștig de hidrogen:



Observând variațiile valențelor elementelor în reacțiile de mai sus, se poate generaliza că, *oxidarea are loc cu trecerea unui element de la o formă inferioară de valență la una superioară, iar reducerea invers.*

În numeroase reacții, oxidarea nu are loc cu participarea oxigenului, ci a altor elemente. Astfel, în reacțiile:



fierul se oxidează trecând de la starea de oxidare  $\text{Fe}^0$  la stările de oxidare  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  prin combinare cu clorul. Dar și în procesul de reducere pot participa și alte substanțe decât hidrogenul:



Examinând aceste procese de oxidare și reducere din punct de vedere electronic, se constată că ele sunt determinate de transfer de electroni încât *substanța care se oxidează pierde electroni, iar cea care se reduce acceptă electroni.*

Reacția (9.5) de oxidare a fierului se mai poate scrie:



iar electronii de valență cedați de un atom de fier sunt acceptați de o moleculă de clor, care se reduce:

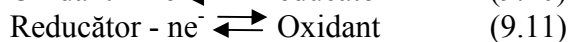


Deci, electronii s-au transferat de la fier la clor. Acest lucru arată că reacțiile de oxidare și reducere au loc simultan și în cantități echivalente. De aceea, aceste reacții cu schimb de electroni se numesc *reacții de oxido-reducere, sau reacții redox.* În reacția amintită fierul s-a oxidat sub acțiunea clorului, deci clorul este oxidant. În general, sunt agenți oxidanți toți reactanții care acceptă electroni cum sunt nemetalele, ca și substanțele care cedează ușor oxigen ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  etc.).

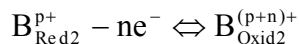
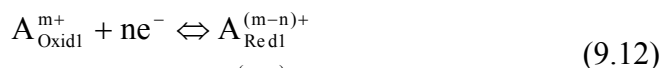
Referindu-ne la clor, el se reduce sub acțiunea fierului acceptând electroni. Deci, fierul este *agent reducător* ca toate celelalte metale sau substanțe care acceptă ușor oxigen (H, C, CO etc.).

Generalizând, se poate considera că în reacțiile de oxido-reducere are loc un transfer de electroni de la agentul reducător la agentul oxidant. Totodată, deoarece aceste reacții sunt sisteme chimice în echilibru, se poate considera că

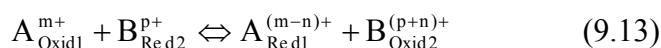
oxidantul, primind electroni se transformă în reducător, iar reducătorul la rândul său se transformă în oxidant, conform echilibrului:



sau



Însumând cele două reacții care decurg simultan:



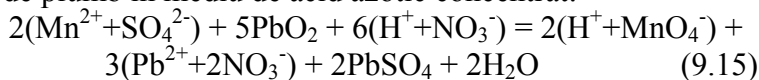
se poate scrie constanta de echilibru:

$$K = \frac{[A^{(m-n)+}][B^{(p+n)+}]}{[A^{m+}][B^{p+}]} = \frac{[Red_1][Oxid_2]}{[Oxid_1][Red_2]} \quad (9.14)$$

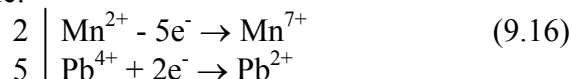
Oxidarea și reducerea se pot realiza și electrolitic, iar procesele ce au loc sunt ireversibile. La catod, substanțele suferă reduceri electrolitice, iar la anod, substanțele suferă oxidări.

## 9.1. CALCULUL COEFICIENȚILOR STOECHIOMETRICI

Calculul coeficienților stoechiometrici în reacțiile red-ox se face ținând seama că numărul de electroni cedați de agentul reducător este egal cu numărul de electroni primiți de agentul oxidant. Astfel, în reacția de oxidare a ionului  $Mn^{2+}$  cu bioxid de plumb în mediu de acid azotic concentrat:



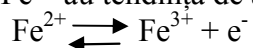
au loc reacțiile parțiale:



Se iau în reacție 2 ioni  $Mn^{2+}$  deoarece cedează împreună  $10e^-$  pe care pot să-i accepte 5 ioni  $Pb^{4+}$  (fiecare primind câte  $2e^-$ ). Pentru efectuarea unui asemenea calcul este necesar să se cunoască, cu siguranță produșii de reacție.

## 9.2. POTENȚIAL DE OXIDO-REDUCERE

Se ia o soluție apoasă care conține sare de fier (II) și sare de fier (III) în amestec. În soluție se introduce un electrod inert de platină (inertabil de către soluție). Ionii  $Fe^{2+}$  au tendința de a trece în  $Fe^{3+}$  prin cedarea unui electron electrodului, iar ionii  $Fe^{3+}$  au tendința de a capta un electron pentru a trece în  $Fe^{2+}$ :



La stabilirea echilibrului între soluție și electrod, se stabilește o diferență de potențial a cărui valoare, exprimată în volți, este dată de relația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oxidant]}{[Reducator]} \quad (9.17)$$

unde R este constanta generală a gazelor ( $R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ); T- temperatura absolută ( $T=273+t$ ); F- numărul lui Faraday (96487 coulombi), iar n este numărul de electroni care participă la reacție. În cazul de față, ionul feric este oxidantul, iar ionul feros este reducătorul, încât ecuația se poate scrie:

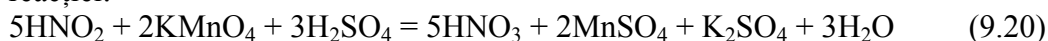
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (9.18)$$

Înlocuind valorile R, F și T pentru  $t = 20^\circ\text{C}$  și trecând de la logaritmul natural la cel zecimal (înmulțind cu 2,303), ecuația (9.18) devine:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Oxidant]}{[Reducator]} \quad (9.19)$$

Potențialul  $E^0$  se numește *potențial normal* al sistemului redox sau *potențial standard*. El corespunde stării în care concentrațiile oxidantului și reducătorului sunt egale (raportul lor este egal cu 1,  $\lg 1 = 0$ , deci  $E = E^0$ ). Potențialul standard al unui sistem red-ox, nu are valoare absolută ci se determină în raport cu un electrod de referință, electrodul normal de hidrogen. Potențialul normal al electrodului de hidrogen, în raport cu o soluție normală de acid tare ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) este considerat în mod convențional egal cu 0.

Potențialul redox standard poate fi utilizat la caracterizarea capacității de oxidare sau reducere a sistemelor chimice. Atunci când într-un sistem chimic se află doi componenți care ar putea funcționa fiecare atât ca oxidant cât și ca reducător, sistemul cu potențial red-ox mai mare va oxida pe cel cu potențial red-ox mai mic. Se poate ști în acest fel, care este oxidantul și care reducătorul în reacția respectivă, consultând tabelele cu potențiale standard ale sistemelor chimice redox. Așa de exemplu, dacă în sistem se află acid azotos și permanganat de potasiu, ambii fiind oxidanți, permanganatul oxidează acidul azotos conform reacției:



deoarece are potențialul redox standard  $E^0$  mai mare (+1,51 V):

$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} = +0,93\text{V}; E^0_{\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}} = +1,51\text{V}$$

De aici concluzia că substanțele sunt cu atât mai oxidante cu cât au valoarea potențialului redox mai mare, iar capacitatea lor de a reduce este cu atât mai puternică cu cât valoarea potențialului redox este mai negativă. Șirul valorilor potențialelor standard ale diverselor sisteme chimice așezate în ordinea lor crescătoare, de la valorile negative spre valorile pozitive trecând prin zero, constituie *seria tensiunilor*. Potențialul standard zero corespunde electrodului normal de hidrogen, iar potențialele standard negative caracterizează sistemele reducătoare (elementele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor), în timp ce potențialele pozitive caracterizează sistemele oxidante față de hidrogen (sunt așezate după H în seria tensiunilor). Deoarece sistemele cu potențiale mai negative dislocuiesc pe cele cu potențiale mai pozitive, rezultă că proprietatea de oxidant sau reducător are caracter relativ, aceeași substanță comportându-se ca



oxidant față de una mai reducătoare decât ea și ca reducător față de una mai oxidantă decât ea.