

I ECUAȚIA DE UNDĂ A LUI SCHRÖDINGER

I.1 Funcția de undă ψ a electronului și semnificația ei

Mecanica newtoniană descrie electronul ca fiind o particulă punctiformă definită complet de coordonatele x, y, z . Mișcarea sa, sau orbita, într-un atom este descrisă prin variația coordonatelor în timp. În 1924, de Broglie a arătat din unele considerații teoretice ce implicau invarianța unor formule relativistice, că este posibil a asocia unde unor particule în mișcare, iar lungimea lor de undă λ este invers proporțională cu impulsul p . Semnificația acestor unde a rămas obscură până când Davisson și Germer (1927) și independent G.P. Thomson (1928) au arătat că un fascicul de electroni se comportă într-adevăr ca o undă și poate fi *diffractat* de o rețea cu dimensiuni potrivite (o rețea cristalină). Mai mult chiar, lungimea de undă a fost exact cea prevăzută de relația lui de Broglie:

$$\lambda = h/p \quad (1.1)$$

unde h este constanta lui Planck.

Dacă ținem cont de natura ondulatorie a electronului, comportarea sa va fi descrisă de o *funcție de undă ψ* care este o funcție de poziție $\psi = \psi(x, y, z)$. Probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit punct este dată de funcția de probabilitate:

$$P(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 \quad (1.2)$$

Probabilitatea de a găsi electronul într-un punct (i.e. într-un volum zero) este nulă iar funcția P am putea-o denumi mai corect funcția densitate, adică probabilitatea pe unitatea de volum. Prin urmare probabilitatea de a găsi particula undeva în spațiu este egală cu unitatea (electronul este în spațiul respectiv) și va fi dată de expresia:

$$\int P(x, y, z) dx dy dz = \int P(x, y, z) d\tau = 1 \quad (1.3)$$

când integrala se extinde pe tot spațiul.

Funcția de undă va trebui să respecte condiția:

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1 \quad (1.4)$$

spunându-se astfel despre ψ că este normalizată. Dacă această condiție nu este respectată, acest lucru se poate obține prin înmulțirea cu un factor de normalizare N și cerând ca:

$$N^2 \int |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1 \quad (1.5)$$

Integrala și funcția de undă trebuie să fie finite iar ψ trebuie să ia o singură valoare și să nu permită puncte de extrem. Pentru un electron aparținând unui atom sau molecule aceasta implică găsirea

funcției ψ doar pentru anumite valori “permise” ale energiei E . Stările de mișcare corespunzătoare se numesc **stări staționare** deoarece atât energia cât și funcția P sunt independente de timp.

Dacă se scrie ecuația de undă pentru stările staționare se obține relația cunoscută sub numele de **ecuația Schrödinger independentă de timp**:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1.6)$$

în care $\hbar = h/2\pi$ iar m este masa electronului. Ea exprimă în termeni de mecanică cuantică faptul că energia totală E este suma dintre energia cinetică și cea potențială V .

I.2 Soluția ecuației de undă pentru atomul de hidrogen. Orbitalii atomici

Ideile de mai sus se pot exemplifica pentru cazul stării fundamentale a atomului de hidrogen. În acest caz avem de-a face cu un electron care se învâрте în jurul unui nucleu considerat ca fiind în originea coordonatelor.

Ecuația de undă în aceste condiții va fi:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{k_0 r} = E\psi \quad (1.7)$$

unde $-\frac{e^2}{k_0 r}$ este energia potențială pentru sarcina nucleară $+e$ și

sarcina electronică $-e$, r este distanța dintre ele iar $k_0 = 4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 fiind permitivitatea vidului). În acest caz există mai multe **soluții** (funcții de undă și energii corespunzătoare), cea mai mică dintre ele numindu-se starea fundamentală:

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1.8)$$

unde $a_0 = \frac{k_0 \hbar^2}{me^2}$.

Densitatea de probabilitate devine:

$$P = \psi^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad (1.9)$$

P este astfel sferică în jurul originii iar ψ va fi normalizată dacă se ia un element de volum $d\tau$ sferic:

$$\int \psi^2 d\tau = \int_0^\infty \psi^2 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty 4a_0^{-3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1 \quad (1.10)$$

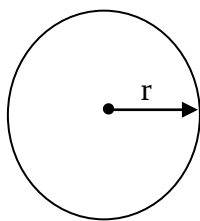


Figura 1.1 Reprezentarea funcției de undă pentru starea fundamentală a atomului de hidrogen

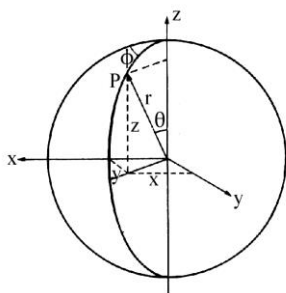


Figura 1.2 Relația dintre coordonatele sferice polare și sistemul cartezian

Funcția de undă (1.8) poate fi reprezentată grafic în mai multe moduri, dintre acestea cea mai simplă și elocventă se referă la trasarea suprafeței ψ la o anumită valoare a lui r (Figura 1.1). Deși s-a renunțat la ideea clasică de mișcare pe o orbită precisă, o astfel de reprezentare a funcției de undă ne dă o bună imagine, pe care o numim **orbital atomic (OA)**.

I.3 Coordonate polare, funcții unghiulare și radiale. Numerele cuantice n , l și m_l , stări energetice și degenerare

Deoarece potențialul de atracție electrostatică a nucleului are o simetrie sferică, este convenabil a se exprima orbitalii în termeni de **coordonele polare r , θ și ϕ** (Figura 1.2) unde r este raza, θ este colatitudinea iar ϕ este azimutul. În aceste coordonate sferice toate funcțiile de undă permise și implicit toți orbitalii au forma:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (1.11)$$

Soluțiile ecuației (1.11) se deosebesc prin indicii n , l și m care se numesc **numere cuantice** și iau doar valori întregi. **Funcția de undă radială (R)** depinde de distanța electronului de nucleu cât și de numerele cuantice n și l , determinând mărimea radială și forma orbitalilor. **Funcția unghiulară (Y)** este dependentă de unghiurile θ și ϕ dar și de numerele cuantice l și m_l , exprimând forma și poziția unghiulară a orbitalilor.

În vreme ce n ia valori naturale, l și m_l trebuie să respecte următoarele condiții:

$$l \leq n-1 \text{ și } m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (1.12)$$

Energia depinde doar de **numărul cuantic principal n** . Prin urmare, pentru valori $n > 1$ numerele l și m_l pot lua diferite valori fără ca energia sistemului să se schimbe. Aceste stări permise cu aceeași energie se numesc **degenerate** iar numărul lor se numește **grad de degenerare**. În timp ce numărul cuantic principal va defini în atom o serie de straturi sau orbitali cu aceeași energie, valorile **numărului cuantic al momentului unghiular l** vor împărți orbitalii fiecărui strat în substraturi. Substratul definit de un număr cuantic l va fi format din $2l+1$ orbitali individuali, deosebiți între ei de valorile **numărului cuantic magnetic m_l** (Tabelul 1.1).

Numele orbitalilor este format din numărul cuantic principal, care indică energia, urmat de o literă care indică forma unghiulară a funcției de undă. Literele s, p, d, f (corespunzătoare valorilor $l = 0, 1, 2, 3$) au fost adoptate în ordine cronologică în funcție de clasificarea seriilor spectrale: sharp (ascuțită), principală, difuză și fundamentală.

n	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2
m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
denumire	1s	2s	2p	2p	2p	3s	3p	3p	3p	3d	3d	3d	3d	3d

Tabelul 1.1 Relația dintre numerele cuantice și denumirea orbitalilor

I.4 Forma orbitalilor. Alți atomi cu un electron

Pe lângă orbitalul 1s (relația 1.8) atomul de hidrogen prezintă și alți **orbitali s** (soluții) cu simetrie sferică. Acești orbitali sunt în general liberi, dar în principiu este posibil să fie ocupați dacă electronul din starea fundamentală este promovat prin absorbție de energie. Astfel, dacă electronul atomului de hidrogen este în oricare alt orbital decât 1s, se spune că el se află în stare excitată.

Ecuatiile matematice folosite pentru reprezentarea acestor orbitali este bazată pe funcții exponențiale asemănătoare celei pentru orbitalul 1s. Pentru claritate, în relațiile (1.13) și (1.14) sunt date formulele acestor orbitali:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2} \quad (1.13)$$

$$\psi_{3s} = \frac{1}{8\sqrt{3\pi}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3} \quad (1.14)$$

Este evident că ele vor reprezenta zone sferice care se află la o distanță din ce în ce mai mare de nucleu.

Orbitalii p ($l = 1$) sunt diferiți în aparență. Ei nu au simetrie sferică ci sunt direcționali. În fiecare caz există un plan nodal care împarte cei doi lobi ai orbitalului.

Când $n = 2$ soluțiile funcțiilor de undă pot fi notate ca fiind $2p_1$, $2p_{-1}$ și $2p_0$ după valorile numărului cuantic magnetic. Orbitalul $2p_0$ are cea mai mare densitate de electroni dealungul axei z și-l vom denumi prin urmare $2p_z$. Ținând cont de scopul discuției noastre (forma orbitalilor) aceste trei soluții nu sunt cele mai potrivite deoarece ecuațiile orbitalilor $2p_1$ și $2p_{-1}$ conțin numărul imaginar i . Pentru a evita acest neajuns vom apela la un artificiu matematic, “amestecând” cele două soluții prin combinarea lor liniară:

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_1} + \psi_{2p_{-1}}) \quad (1.15)$$

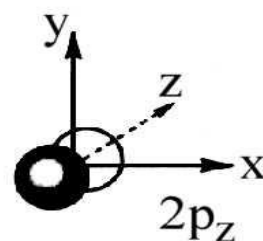
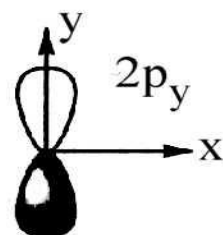
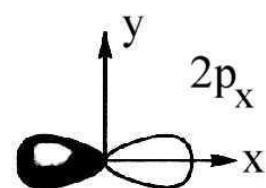


Figura 1.3 Reprezentarea orbitalilor 2p

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_1} - \psi_{2p_{-1}}) \quad (1.16)$$

Rezultatul combinării liniare vor fi doi orbitali, ale căror ecuații nu mai conțin numărul complex i , identici cu orbitalul $2p_z$ dar direcționați dealungul axelor x și respectiv y (Figura 1.3).

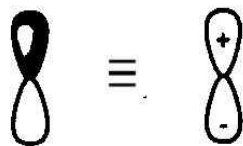


Figura 1.4 Semnul funcției de undă a orbitalilor 2p

Reprezentarea schematică a unui orbital p (Figura 1.4) conține două informații: forma diagramei corespunde densității de probabilitate ψ^2 iar înnegrirea unui lob indică **semnul relativ** al funcției de undă, care poate fi pozitiv (+) sau negativ (-). Aceste semne nu au nici o legătură cu sarcina electrică, ele indicând faptul că valorile funcției de undă pot fi pozitive sau negative. Ele nu au o importanță deosebită pentru atom dar devin foarte importante când se referă la modul de formare a legăturilor în molecule. Există cinci **orbitali d** independenți, soluții pentru fiecare număr cuantic principal mai mare decât doi. Patru dintre ecuații, cele pentru care m este diferit de zero, conțin numărul complex i . La fel ca în cazul orbitalilor p vom apela la combinarea liniară pentru a produce funcții legate de coordonatele x , y , z . Funcțiile de undă rezultate ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ și $3d_{x^2-y^2}$) sunt similare, diferind doar în orientarea lor relativă (Figura 1.5). Cei patru lobi ai orbitalilor $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ și $3d_{yz}$ sunt orientați după diagonalele axelor respective în timp ce lobi orbitalului $3d_{x^2-y^2}$, deși au aceeași formă și mărime, sunt orientați după axe x și y .

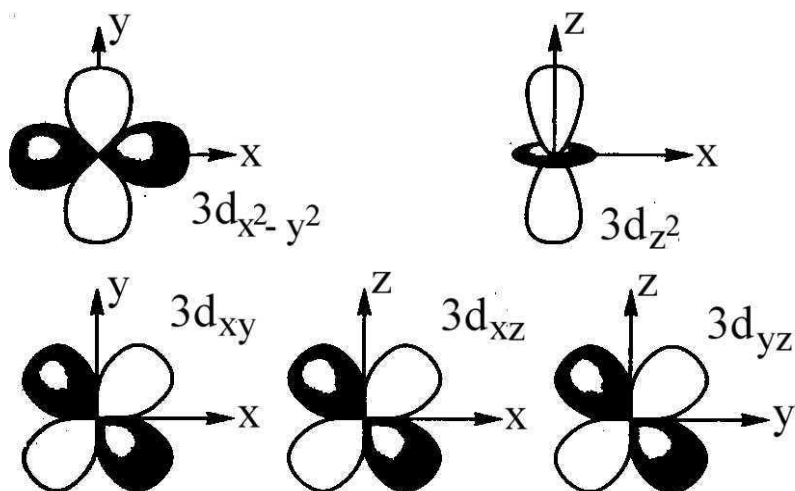


Figura 1.5 Forma orbitalilor 3d

Orbitalul $3d_z^2$ are o formă diferită. O jumătate din densitatea totală de electroni este localizată în doi lobi majori dealungul axei z iar cealaltă jumătate este localizată într-un inel centrat în planul xy . Matematic el provine din combinarea liniară a funcțiilor $3d_z^2 - x^2$ și $3d_z^2 - y^2$ iar numele sau echivalent este $3d_{z^2-x^2-y^2}$.

Hidrogenul este singurul atom neutru cu un singur electron. Toți ceilalți **atomi cu un singur electron** sunt încărcăți pozitiv (cationi). Ecuațiile de undă pentru astfel de ioni (He^+ sau Li^{2+}) sunt asemănătoare cu cele ale atomului de hidrogen. Diferența majoră constă în sarcina lor nucleară. Astfel, sarcina $+2$ a nucleului heliului sau $+3$ a nucleului litiului va exercita o atracție sporită asupra electronului. Acest fapt se regăsește în expresia funcției de undă a orbitalului $1s$ pentru orice atom cu un singur electron:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr} \quad (1.17)$$

unde Z este un număr care arată mărimea sarcinii nucleului (1 pentru hidrogen, 2 pentru heliu, 3 pentru litiu, etc.). Dacă se reprezintă variația densității de probabilitate $4\pi r^2 \psi^2$ pentru hidrogen, He^+ și Li^{2+} (Figura 1.6), vom observa foarte clar contracția ce apare datorită creșterii sarcinii nucleului.

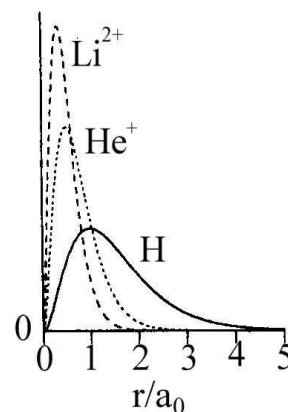


Figura 1.6 Funcțiile de distribuție radială ale orbitalilor $1s$ pentru H , He^+ și Li^{2+}

II ATOMI CU MAI MULT DE UN ELECTRON

II.1 Metoda Hartree-Fock sau a câmpului auto-consistent. Spinul electronului. Principiul excluziunii al lui Pauli. Regulile lui Hund

Ecuația de undă pentru un atom ce conține mai mulți electroni devine aproape imposibil de rezolvat de o manieră exactă, cum a fost posibil pentru atomul de hidrogen cu un electron. Dificultatea fundamentală apare din cauza forțele de respingere dintre electroni ce duc la interdependența mișcării lor. Pentru a rezolva problema putem presupune că avem de-a face cu un electron care se mișcă într-un câmp electric obținut prin medierea pozițiilor celorlalți electroni. În acest caz fiecare electron va fi descris de o ecuație de undă care implică doar coordonatele sale și nu cele ale celorlalți electroni, prezența lor fiind indicată de existența unei funcții de energie potențială pentru primul electron. Cu o asemenea ecuație de undă este mult mai ușor de lucrat decât cu una ce descrie procesul cu o acuratețe foarte mare, ea putând fi rezolvată întotdeauna prin metode numerice.

Deoarece se presupune că potențialul mediu datorat celorlalți electroni are simetrie sferică, clasificarea s, p, d va rămâne iar funcțiile de undă vor fi destul de asemănătoare cu cele descrise pentru hidrogen.

Conform acestei scheme putem scrie ecuația de undă a unui electron doar dacă cunoaștem deja ecuațiile de undă ale celorlalți electroni. Dar putem obține soluția completă în etape, după cum a fost sugerat pentru prima oară de către D.R. Hartree (1928). În prima etapă va trebui să ghicim funcții de undă plauzibile pentru toți electronii din atom. Deși acest proces pare dificil de realizat, cu puțină experiență se pot obține funcții de undă destul de bune. Apoi vom alege un electron și vom calcula câmpul electric mediu creat de ceilalți electroni. Acest proces ne va permite să scriem și să rezolvăm ecuația de undă pentru electronul ales. Obținem astfel o primă expresie îmbunătățită a funcției de undă. Această nouă funcție poate fi utilizată pentru a calcula câmpul mediu pentru un al doilea electron și prin urmare să obținem o primă funcție îmbunătățită pentru el. Procesul va continua până când vom avea un set complet de funcții de undă îmbunătățite pentru toți electronii. În același fel se poate obține un al doilea set de orbitali atomici îmbunătățiți. Metoda se va aplica prin iterații succesive până când nu mai apar diferențe notabile între orbitalii calculați. Atunci putem spune că **setul de orbitali atomici** este **auto-consistent**. Aceasta înseamnă că dacă alegem un electron, funcția sa de undă este cea provenită din rezolvarea ecuației de undă în care câmpul electric este datorat încărcării nucleului și sumei sarcinilor celorlalți electroni. Acest lucru este adevărat pentru oricare dintre electroni.

Eroarea introdusă prin medierea câmpului electric produs de electroni este de doar câteva procente și efectul ei este mai mic pentru atomii grei decât pentru cei ușori. Atomii cu o sarcină nucleară mare creează un câmp electric mult mai important decât cel provenind de la orice electron individual și prin urmare medierea lor nu este o aproximare la fel de grosieră cum ar fi în cazul unei sarcini nucleare mici.

În urma unei analize atente asupra spectrelor atomilor alcalini în fază gazoasă, Uhlenbeck și Goudsmit (1925) au arătat că pe lângă mișcarea orbitală un electron trebuie privit și ca o particulă ce se rotește în jurul axei sale. Această mișcare conduce la apariția unui moment unghiular orbital și a unui **moment unghiular de spin**, termen provenit de la verbul to spin (engl.) – a se învârti.

Momentul unghiular de spin poate avea doar două orientări permise pentru care ia valorile $\pm \frac{\hbar}{2}$. Deoarece unitatea de măsură obișnuită a momentului unghiular este $\hbar$, aceste două stări de spin ale electronului pot fi descrise de **numărul cuantic de spin (m_s)** care ia două valori $\pm \frac{1}{2}$. Ele sunt reprezentate prin două săgeți $\uparrow$ (“spinul în sus”) și $\downarrow$ (“spinul în jos”).

Principiul excluziunii a lui Pauli susține că un orbital nu poate fi ocupat cu mai mult de doi electroni iar în cazul ocupării cu doi electroni, spinurile lor trebuie să fie împerecheate. Prin împerechere se înțelege că un electron trebuie să aibă spinul în sus iar celălalt spinul în jos.

În concluzie, ținând cont de faptul că starea unui electron într-un atom este definită de patru numere cuantice n , l , m_l și m_s , principiul excluziunii spune cu alte cuvinte că nu pot exista doi electroni într-un atom care să aibă aceleași patru numere cuantice.

Configurația electronică a unui element este o listare a ocupării cu electroni a diferitor orbitali atomici. Procesul prin care este obținută configurația electronică pentru un număr crescând de electroni se numește **principiul de construire** sau **principiul Aufbau** (germ.).

Primul pas în această procedură este de a stabili ordinea energetică a orbitalilor atomici. Aceasta este aproximativ ordinea orbitalilor atomului de hidrogen, diferențele ce apar fiind cauzate după cum am spus repulsiilor electron-electron. Odată stabilită ordinea energetică, electronii vor construi un atom așa cum a fost descris, prin ocuparea orbitalilor începând cu cel cu energia cea mai joasă. Astfel, atomul de hidrogen este reprezentat în stare fundamentală prin $1s^1$, heliul prin $1s^2$, litiul prin $1s^2 2s^1$, etc. Problema apare la atomul de carbon care are structura $1s^2 2s^2 2p^2$ și unde nu știm ce orbitali p vor ocupa cei doi electroni, toate cele trei configurații din Figura 2.1 fiind permise de către principiul excluziunii a lui Pauli.

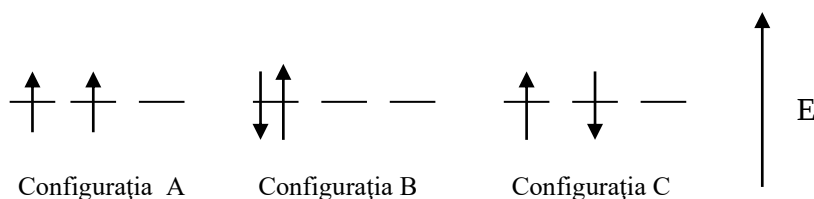


Figura 2.1 Configurații posibile pentru doi electroni ce ocupă trei orbitali 2p degenerați

Rezolvarea apare prin aplicarea **regulilor lui Hund**:

1. Electronii tind să evite pe cât posibil ocuparea aceluiași orbital.
2. Doi electroni ce ocupă o pereche de orbitali echivalenți (e.g. np_x , np_y) tind să aibă spinii paraleli în starea energetică cea mai joasă.

În cazul nostru este configurația (A).

Repulsia dintre electroni reduce sarcina nucleară de la valoarea ei reală Z la o **sarcină nucleară efectivă** Z_{ef} . Această reducere se numește **ecranare** iar parametrul de ecranare σ este corecția aplicată sarcinii nucleare reale:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \quad (2.1)$$

Cea mai obișnuită metodă de a calcula valoarea parametrului σ se bazează pe un set de reguli empirice propuse pentru prima oară de J.C. Slater. Procedura presupune scrierea configurației electronice folosind următoarele grupuri de orbitali și aplicarea setului de reguli de mai jos:

$$[1s][2s2p][3s3p][3d][4s4p][4d][4f]... \quad (2.2)$$

1. Dacă un electron este într-un grup $[ns, np]$, atunci toți electronii din grupurile aflate la dreapta au contribuție zero la ecranare.
2. Dacă un electron este într-un grup $[ns, np]$, atunci fiecare electron aflat în același grup contribuie cu 0,35 la valoarea lui σ . Excepția o reprezintă electronii din orbitalul $1s$ unde contribuția este de 0,3.
3. Orice electron dintr-un grup aflat imediat în stânga contribuie cu 0,85.
4. Orice electron dintr-un grup aflat în al doilea grup sau mai departe spre stânga contribuie cu 1.
5. Pentru electronii din grupurile $[nd]$ și $[nf]$ operează regulile 1 și 2 dar toți electronii aflați în stânga grupului $[nd]$ sau $[nf]$ contribuie cu valoarea 1.

Ecranarea are **consecințe** asupra configurațiilor electronice ale elementelor cât și asupra proprietăților fizice ale acestora. De exemplu, datorită ecranării diferite, ordinea energetică a orbitalilor $4s$ și $3d$ pentru K și Ca se schimbă (Figura 2.2), pentru a reveni de la Sc înainte.

Elementele blocului d din perioada a 6-a sunt precedate de 14 elemente ale blocului f în care sunt ocupați orbitalii $4f$. Acești orbitali au proprietăți ecranante scăzute astfel încât ei nu reușesc să compenseze sarcina nucleară crescândă, fapt ce duce la formarea de atomi mai compacți. Această reducere de rază sub ceea ce era de așteptat prin extrapolare, se numește **contractia lantanidelor**. Contractia lantanidelor ne duce la concluzia că în mod analog există și o contractie a blocului d datorită ecranării slabe a

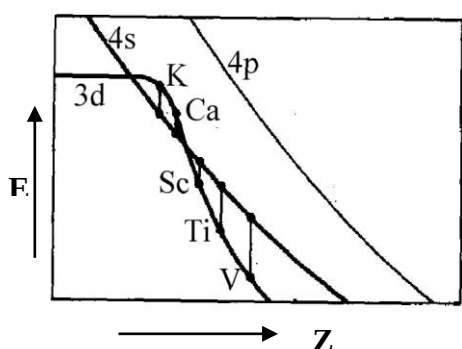


Figura 2.2 Nivele energetice ale atomilor cu mai mulți electroni în sistemul periodic.

electronilor d. Acest fapt se poate observa prin scăderea razelor atomice de la scandiu (1,64 Å) la nichel (1,25 Å) și de la ytriu (1,82 Å) la ruteniu (1,34 Å).

Folosind raționamente similare se pot explica variațiile energiei de ionizare și a afinității pentru electron. Electronegativitatea după Mulliken fiind funcție de aceste mărimi va depinde implicit și de fenomenul de ecranare iar electronegativitatea Allred-Rochow este direct proporțională, conform formulei de definiție, cu Z_{ef} .

Conform principiului Aufbau, orbitalii atomilor neutri se consideră a se ocupa în ordinea:

$$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ \dots \quad (2.3)$$

Prin ocuparea fiecărui orbital cu doi electroni obținem **configurația electronică în stare fundamentală**.

După cum am specificat anterior pentru majoritatea elementelor blocului d, rezultatul repulsiei electronice îl reprezintă configurația în stare fundamentală $3d^n\ 4s^2$. Astfel, orbitalii 4s sunt ocupați complet deși orbitalii 3d individuali sunt de energie mai joasă.

O altă complicație este aceea că în unele cazuri se obține o energie totală mai scăzută formând substraturi d ocupate complet sau pe jumătate prin transferul unui electron din s. Pentru crom de exemplu, configurația în stare fundamentală este d^5s^1 și nu d^4s^2 iar pentru cupru $d^{10}s^1$ și nu d^9s^2 . Complicații similare au loc și în blocul f.

Odată începută completarea substratului d, energia acestuia scade sub cea a orbitalilor s și prin urmare cationii blocului d au configurații d^n . Îndepărtarea electronilor duce la reducerea complicatelor efecte ale repulsiilor electron-electron, primii electroni pierduți fiind întotdeauna din substratul s. În mod similar ionii blocului f au configurații f^n .

II.2 Tabelul periodic al elementelor

În anul 1869 Dimitri Mendeleev a aranjat elementele în ordinea creșterii masei lor atomice și a grupat elementele cu proprietăți chimice similare. Tabelul periodic modern are aranjate elementele în ordinea crescătoare a numerelor atomice (numărul de protoni din nucleu ce este egal cu numărul de electroni ai atomului), eliminând astfel unele dintre anomaliile din aranjarea lui Mendeleev.

Elementele din aceeași perioadă diferă succesiv doar cu un electron în structura exterioară iar numărul perioadei în care se află elementul este egal cu numărul de straturi electronice ale atomului

respectiv. Elementele care constituie o grupă au aceeași structură electronică exterioară dar au straturi interioare diferite.

Tabelul este împărțit în patru blocuri: s, p, d și f în funcție de substratul electronic în curs de completare. Membrii blocurilor s și p sunt numite elementele grupelor principale iar cei ai blocului d elemente tranziționale. Blocul f este alcătuit din două serii de elemente: lantanide și actinide.

Ce face Tabelul lui Mendeleev atât de important este că scoate în evidență prezenta unei ordini preexistente între elementele chimice. Acest fapt a condus la posibilitatea prezicerii existenței unor elemente chimice care nu erau încă descoperite și a comportării chimice generale a elementelor.

De curând au fost puse la punct sisteme expert, care operează pe computere performante și care au la bază legea lui Mendeleev. Astfel, ele consideră că natura periodică a schimbărilor în proprietățile sistemelor chimice depinde de natura și proprietățile elementelor care constituie sistemele. Prin urmare, toate proprietățile fundamentale ale elementelor chimice sunt esențiale în procesul de predicție. Cu ajutorul acestor concepte au putut fi rezolvate cu succes probleme ca: prezicerea formării sau nu de compuși în sisteme ternare sau mai complicate de compoziție dorită; predicția de faze cristaline cu structură definită și estimarea cantitativă a proprietăților unor faze (temperatura critică pentru supraconductori de temperatură înaltă, domenii de omogenitate, etc.). Trebuie remarcat că prin compararea datelor prezise cu cele obținute ulterior experimental s-a obținut un coeficient mediu de încredere mai mare de 90%.

III STRUCTURĂ MOLECULARĂ

III.1 Molecula ion de hidrogen H_2^+ . Orbitali moleculari și aproximația LCAO

După câte am văzut rezolvarea exactă a ecuației de undă pentru atomi este imposibil de realizat. Situația devine și mai dificilă pentru molecule, fiind necesare aproximări și mai drastice decât pentru atomi. Există *două tipuri principale de aproximări* ce sunt folosite, cunoscute sub denumirile de aproximările **orbitalilor moleculari (OM)** și respectiv a **legăturii de valență**. Nici una dintre metode nu este pe deplin satisfăcătoare dar din fericire majoritatea concluziilor lor sunt în acord.

Teoria legăturii de valență consideră moleculele ca fiind constituite din atomi, ceea ce prezervă într-o anumită măsură caracterul lor distinct deși sunt legați chimic.

Teoria orbitalilor moleculari pleacă de la premiza că ideile principale ale metodei câmpului auto-consistent pentru atomi pot fi aplicate și pentru molecule. Deci putem enunța următorul set de principii fundamentale:

1. Fiecare electron dintr-o moleculă este descris de o anumită funcție de undă ψ , care, deoarece reprezintă orbita electronului în moleculă, se numește orbital molecular (prescurtat OM). Acești orbitali sunt policentrici și nu monocentrici ca cei atomici. Interpretarea lui ψ este aceea că $\psi^2 d\tau$ dă măsura probabilității relative ca acest electron să se afle în elementul de volum $d\tau$. Dacă ψ este normalizată, astfel încât $\int \psi^2 d\tau = 1$, atunci $\psi^2 d\tau$ măsoară probabilitatea exactă și nu doar cea relativă. În mod similar se poate trasa conturul acestor orbitali pentru ψ sau ψ^2 constant, densitatea de sarcină aflându-se sub această suprafață.
2. Fiecare funcție ψ este definită de anumite numere cuantice care îi guvernează energia și forma.
3. Fiecărei funcții ψ îi este asociată o valoare a energiei care reprezintă foarte bine energia de ionizare. Energia totală a moleculei este suma energiilor orbitalilor moleculari ocupați, corectată pentru interacțiunile mutuale dintre electroni. În calculele grosiere aceste interacțiuni se neglijează dar uneori acești termeni sunt cel puțin la fel de mari cât energia totală de legătură.
4. La fel ca în cazul atomilor, fiecare electron are o mișcare de spin iar numărul cuantic de spin ia valorile $\pm \frac{1}{2}$.
5. Când construim o moleculă determinăm orbitalii permiși și apoi adoptăm principiul de construire conform căruia electronii ocupă orbitalii câte unul odată, ținând cont de principiul excluziunii al lui Pauli, astfel încât nu pot exista doi electroni cu același ψ .

Dacă ne întoarcem la forma originală a ecuației de undă:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

și înmulțim ambii termeni ai ecuației cu ψ , integrând apoi pe toate coordonatele implicate ($d\tau$) obținem următoarea relație:

$$E = \int \psi \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^2 d\tau \quad (3.2)$$

Această formulă deosebit de importantă ne permite calcularea energiei (E) dacă cunoaștem ψ . Ψ poate fi ghicită cu o aproximație destul de bună dacă avem suficientă experiență și implicit intuiție, sau putem folosi teorema numită **Principiul Variației**.

Conform ecuației (3.2) putem observa că și în cazul în care funcția de undă nu a fost aleasă corect, valoarea lui E calculată va avea dimensiunile unei energii, iar noi o vom nota cu $\mathcal{E}$ și o putem numi funcția energie. Principiul Variației ne spune că energia stării fundamentale este mai mică decât orice $\mathcal{E}_i$, cu excepția cazului când am ghicit funcția de undă exactă. Funcția ψ_i corespunzătoare valorii celei mai mici valori $\mathcal{E}_i$ dintr-un set testat, va fi cea mai apropiată aproximare față de funcția de undă reală.

Cea mai eficientă metodă de abordare se referă la lucrul cu o întreagă familie de funcții ψ în același timp. Aceasta se poate realiza alegând o funcție cu una sau mai multe variabile c_i . Parametrii c_i pentru care $\mathcal{E}$ este minimă dau cea mai bună expresie funcției de undă.

Pentru determinarea prin calcul a orbitalilor moleculari vom lua spre exemplificare cazul **moleculei ion de hidrogen H_2^+** . Ecuația lui Schrödinger va avea expresia:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{k_0}\left(\frac{Z_A}{r_a} + \frac{Z_B}{r_b}\right)\psi = E\psi \quad (3.3)$$

unde Z_A și Z_B sunt sarcinile nucleare efective a celor două nuclee.

Trebuie remarcat că atunci când electronul se află în vecinătatea nucleului A , cea mai importantă parte a Hamiltonianului este compusă din acei termeni care descriu comportarea electronului în câmpul lui A , termenul Z_B/r_b având o valoare relativ mică. Astfel, în această regiune, ecuația de undă se poate aproxima cu cea a unui electron aflat în apropierea unui nucleu izolat. Aceasta înseamnă că în vecinătatea nucleului A , orbitalul molecular seamănă cu un orbital atomic ψ_A . În mod similar, în vecinătatea nucleului B orbitalul molecular va semăna cu ψ_B . De vreme ce orbitalul molecular complet conține ambele caracteristici, vom adopta **aproximația combinării liniare a orbitalilor atomici (LCAO – linear combination of atomic orbitals)** pentru descrierea sa:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (3.4)$$

Aceasta se poate scrie și ca:

$$\psi = N(\psi_A + \lambda\psi_B) \quad (3.5)$$

unde N este factorul de normalizare iar λ măsoară “polaritatea” orbitalului și poate lua orice valoare între $+\infty$ și $-\infty$, în funcție de natura atomilor ce se combină. Conform metodei variației valoarea lui λ trebuie aleasă astfel încât să minimizeze valoarea energiei.

Orbitalii care se combină trebuie să respecte câteva condiții:

1. Energiile orbitalilor ψ_A și ψ_B în atomii lor trebuie să aibă mărimi comparabile.
2. ψ_A și ψ_B trebuie să se suprapună unul peste celălalt cât mai mult posibil.
3. ψ_A și ψ_B trebuie să aibă aceeași simetrie față de axa moleculară AB.

Dacă aceste condiții nu sunt îndeplinite combinarea orbitalilor va fi scăzută sau chiar inexistentă.

Dacă revenim la ecuația (3.2) ea va avea în acest caz expresia:

$$\epsilon = \frac{c_A^2 \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau + 2c_A c_B \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau + c_B^2 \int \psi_B \hat{H} \psi_B d\tau}{c_A^2 \int \psi_A^2 d\tau + 2c_A c_B \int \psi_A \psi_B d\tau + c_B^2 \int \psi_B^2 d\tau} \quad (3.6)$$

sau mai simplu:

$$\epsilon = \frac{c_A^2 \hat{H}_{AA} + 2c_A c_B \hat{H}_{AB} + c_B^2 \hat{H}_{BB}}{c_A^2 S_{AA} + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2 S_{BB}} \quad (3.7)$$

Determinarea constantelor c_A și c_B astfel încât ϵ să fie minimă se realizează din condițiile:

$$\partial \epsilon / \partial c_A = 0, \partial \epsilon / \partial c_B = 0 \quad (3.8)$$

Prin derivare obținem așa numitele **Ecuații Seculare**:

$$\begin{aligned} c_A (\hat{H}_{AA} - E S_{AA}) + c_B (\hat{H}_{AB} - E S_{AB}) &= 0 \\ c_A (\hat{H}_{AB} - E S_{AB}) + c_B (\hat{H}_{BB} - E S_{BB}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Prin eliminarea coeficienților c_A și c_B vom obține ecuația de gradul doi:

$$(\hat{H}_{AA} - E)(\hat{H}_{BB} - E) - (\hat{H}_{AB} - E S_{AB})^2 = 0 \quad (3.10)$$

a cărei rădăcini E_1 și E_2 determină valorile energiei pentru care sunt compatibile ecuațiile seculare. Acestea reprezintă energiile celor două stări permise. Substituind aceste două valori în ecuațiile (3.9) găsim că $c_A = \pm c_B$ iar orbitalii moleculari corespunzători vor fi:

$$\psi_+ = N_+(\psi_A + \psi_B) \quad \psi_- = N_-(\psi_A - \psi_B) \quad (3.11)$$

Cele două rădăcini ale ecuației (3.10) ne arată cum o pereche inițială de nivele energetice nedegenerate se despică în două nivele de energii diferite. Orbitalul molecular cu energie mai scăzută se referă la starea moleculară fundamentală în care apar electroni și se numește **OM de legătură** ψ_+ , pe când celălalt orbital molecular are o energie mai mare decât cea a atomului de hidrogen și se numește **OM de antilegătură** ψ_- (Figura 3.1).

În discuțiile elementare referitoare la legătura chimică, caracterul de legătură a lui ψ_+ este atribuit interferenței constructive dintre cei doi orbitali atomici. Un electron care ocupă acest orbital va avea o probabilitate crescută de a fi găsit în zona internucleară și

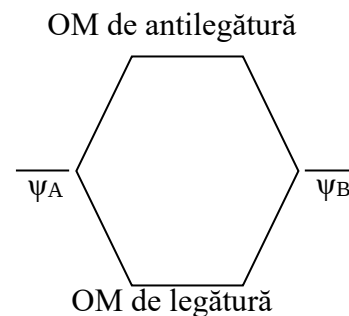


Figura 3.1 Diagrama nivelurilor energetice pentru formarea orbitalilor moleculari

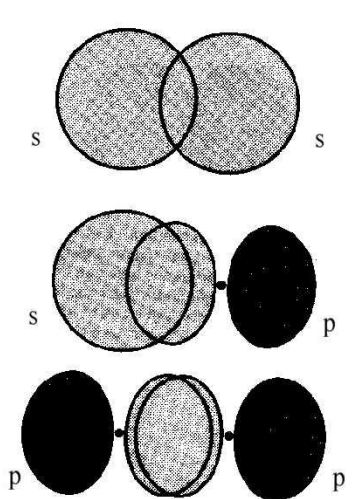


Figura 3.2 Diferite tipuri de orbitali σ

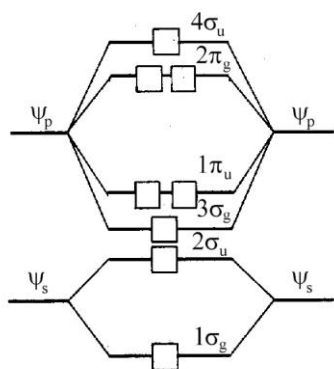


Figura 3.3 Diagrama nivelelor energetice pentru orbitalii moleculari a moleculelor diatomice homonucleare din perioada a doua

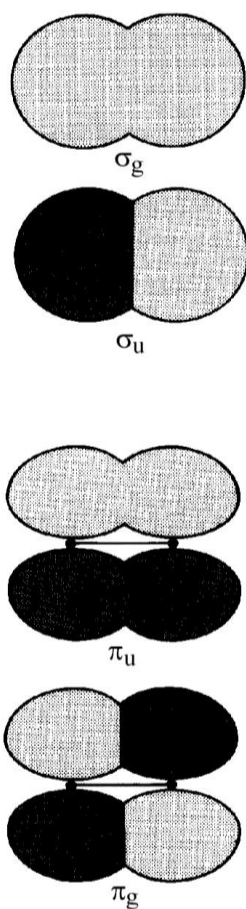


Figura 3.4 Orbitali σ și π de legătură și antilegătură

va putea interacționa puternic cu ambele nuclee. Deci suprapunerea orbitalilor ce conduce la această creștere de probabilitate este considerată a sta la originea tăriei legăturilor.

Interferența distructivă dintre OA, ce apare în cazul OM de antilegătură, le anulează amplitudinile conducând la apariția unui plan nodal între nuclee. Electronii ce ocupă acest orbital sunt excluși din regiunea internucleară și forțați să ocupe zone mai puțin favorabile.

Molecula de hidrogen H_2 de exemplu, este stabilă deoarece cei doi electroni ocupă orbitalul ψ_+ conducând la scăderea energiei. Un singur electron este mai puțin eficient, H_2^+ fiind cunoscut drept un ion instabil ce apare în fază gazoasă. Trei electroni sunt de asemenea ineficienți deoarece unul va trebui să ocupe OM de antilegătură și va destabiliza astfel molecula. Aceasta este și explicația pentru care nu ne vom aștepta ca molecula de He_2 să fie stabilă.

III.2 Schema orbitalilor moleculari pentru molecule diatomice. Legături sigma, pi și delta

Setul de bază minim este cel mai mic set de orbitali atomici cu ajutorul cărora putem construi orbitali moleculari. Pentru moleculele diatomice ale perioadei a doua, setul minim de bază este format dintr-un orbital s și trei orbitali p pentru fiecare atom, conducând în final la obținerea a opt orbitali atomici.

Orbitalii σ se obțin prin suprapunerea orbitalilor atomici cu simetrie cilindrică dealungul axei internucleare, convențional notate cu z. Notăția σ este analoagă cu s pentru orbitalii atomici și semnifică simetria cilindrică a orbitalilor (văzuți în lungul axei aceștia arată ca niște orbitali s). Orbitalii ce pot forma orbitali σ includ orbitalii 2s și 2p_z (Figura 3.2). Într-o primă aproximație aceștia pot fi împărțiți în două seturi: orbitalii 2s ca și cei 2p_z se suprapun și dau orbitali σ de legătură și antilegătură. Aceasta conduce la nivele energetice σ arătate în Figura 3.3. Orbitalii σ s-au notat în ordinea 1 σ , 2 σ , etc., începând cu energia cea mai joasă. Cei doi orbitali 2p care rămân se suprapun lateral dând **orbitali π** de legătură și antilegătură dublu degenerați.

În Figura 3.3 am plecat de la premiza că orbitalii s și p_z contribuie separat la formarea orbitalilor σ . Oricum, ținând cont că toți au simetrie cilindrică față de axa internucleară, ei se pot amesteca într-o anumită măsură depinzând de energiile lor relative. Când se ține cont de amestecare energiile orbitalilor σ din Figura 3.3 se vor modifica.

În cazul moleculelor homonucleare diatomice, este convenabil a se nota simetria orbitalilor moleculari referitor la operația de inversie față de centrul de simetrie a moleculei. Orbitalul este notat **g** (*gerade* – *par*) dacă rămâne neschimbat în urma operației de inversie și **u** (*ungerade* – *impar*) dacă își schimbă semnul, notațiile provenind din limba germană. Astfel un orbital σ de legătură este g iar un orbital de antilegătură este u. Pe de altă parte un orbital de legătură π este u iar un orbital π de antilegătură este g (Figura 3.4).

În cazul unor combinații complexe pot apărea legături între orbitalii d. Orbitalul d_{z^2} are simetrie cilindrică față de axa z și poate astfel să contribuie la formarea orbitalilor σ . Orbitalii d_{yz} și d_{zx} arată ca orbitalii p_x și p_y și pot contribui la formarea orbitalilor moleculari π . Caracteristici deosebite prezintă orbitalii atomici $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} care se pot suprapune cu orbitalii potriviți ai altui atom conducând la formarea unei perechi dublu degenerate de **orbitali δ** de legătură și antilegătură (Figura 3.5).

Reprezentarea grafică a energiei moleculei în funcție de distanța internucleară duce la obținerea **curbei energiei potențiale moleculare** (Figura 3.6). Energia moleculei, ce este efectul combinat a tuturor electronilor din moleculă, scade pe măsură ce atomii se apropie și încep să se formeze legăturile. În cazul unei apropieri prea puternice între cei doi atomi energia crește din nou deoarece electronii ce formează legătura nu sunt destui pentru a contrabalansa respingerea dintre cele două nuclee. Minimul acestei curbe apare la o valoare a distanței numită **lungimea de echilibru a legăturii** iar valoare energiei în acel punct se numește **energie de disociere**. Cu cât acest minim este mai pronunțat cu atât mai puternică va fi legătura dintre atomi. Îngustimea minimului ne arată cât de repede se modifică energia moleculei atunci când legătura este comprimată sau supusă unei întinderi.

Principiul de construire a moleculelor respectă regulile prezentate la începutul acestui capitol. Configurațiile orbitalilor moleculari sunt scrise ca cele ale atomilor: orbitalii sunt listați în ordinea creșterii energiei iar numărul de electroni din fiecare este indicat printr-un indice superior. De exemplu, molecula de oxigen are 12 electroni de valență, configurația având forma:

$$1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2 \quad (3.12)$$

Cel mai înalt orbital molecular ocupat (HOMO – highest occupied molecular orbital) este orbitalul molecular care se ocupă ultimul conform principiului de construire. **Cel mai jos orbital molecular neocupat (LUMO – lowest unoccupied molecular**

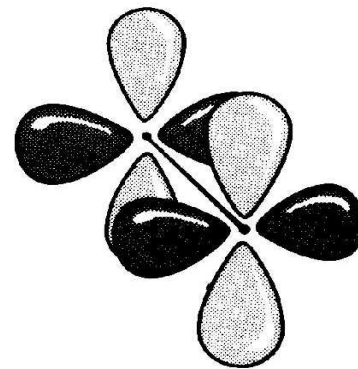


Figura 3.5 Formarea orbitalilor δ prin suprapunerea orbitalilor d

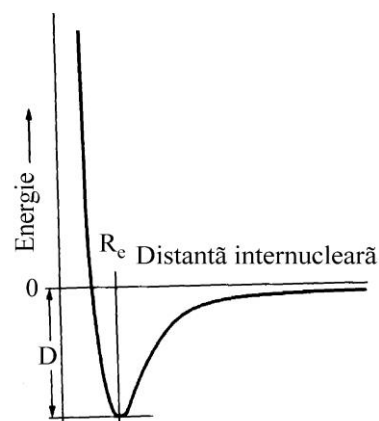


Figura 3.6 Curba energiei potențiale moleculare

orbital) este următorul orbital molecular de energie mai mare. Acești orbitali moleculari se numesc **orbitali de frontieră**.

În cazul moleculei de azot, electronii din diferiți orbitali σ pot interacționa. Această interacțiune apare și în cazul moleculei de oxigen dar a fost ignorată deoarece ordinea nivelelor energetice nu este afectată. Dacă luăm în considerație orbitalii $2\sigma_s$ ($1\sigma_g$) și $2\sigma_p$ ($3\sigma_g$), ei au simetrie asemănătoare și energii apropiate, putând deci interacționa unul cu celălalt. Din combinarea lor se vor obține doi orbitali moleculari de energii diferite față de cei inițiali (Figura 3.7). Deci orbitalul σ_s nou format va avea o energie mai mică decât cel inițial iar orbitalul σ_p nou format va avea o energie mai mare decât cel inițial. Același fenomen are loc și cu σ_s și σ_p de antilegătură. Neexistând alți orbitali cu simetrie și energie corespunzătoare pentru a interacționa, orbitalii π vor rămâne neschimbați.

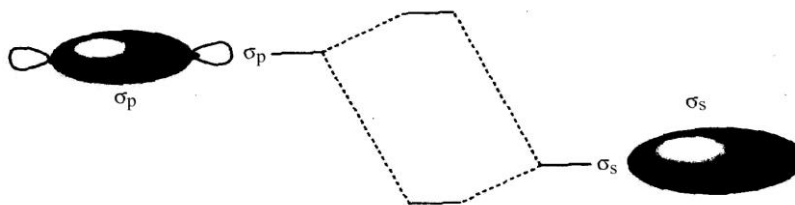


Figura 3.7 Interacțiunea orbitalilor σ_s cu cei σ_p

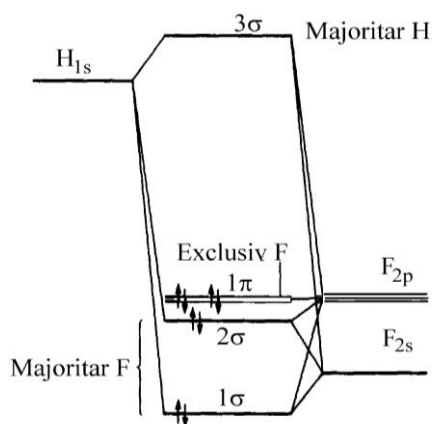


Figura 3.8 Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru HF

Rezultatul va fi schimbarea ordinii energetice a orbitalilor moleculari, respectiv $3\sigma_g$ va avea o energie mai ridicată decât $1\pi_u$. Prin urmare configurația electronică a moleculei N_2 cu zece electroni de valență va fi:

$$1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \quad (3.13)$$

Orbitalii moleculari ai moleculelor diatomice heteronucleare diferă de cele ale moleculelor diatomice homonucleare prin contribuția inegală a orbitalilor atomici. Relația de calcul a fiecărui orbital molecular va fi identică cu (3.4) dar coeficienții vor avea valori diferite. Dacă c_A^2 este mai mare decât c_B^2 atunci OM va fi compus în principal din ψ_A și este mai probabil ca electronii ce-l vor ocupa să se afle mai aproape de atomul A decât de B.

Pentru exemplificare vom prezenta formarea orbitalilor moleculari într-o moleculă heteronucleară simplă – acidul fluorhidric. Orbitalii de valență disponibili pentru formarea

orbitalilor moleculari sunt: orbitalul 1s al hidrogenului și orbitalii 2s și 2p ai fluorului. În total vor fi $1 + 7 = 8$ electroni de valență.

Orbitalii σ pentru HF pot fi construiți prin suprapunerea orbitalului H 1s cu orbitalii 2s și 2p_z de la fluor (z fiind axa internucleară). Se pot obține deci trei orbitali moleculari σ de formă:

$$\psi = c_1 \psi_{1s}(H) + c_2 \psi_{2s}(F) + c_3 \psi_{2p_z}(F) \quad (3.14)$$

Aceasta va lăsa orbitalii 2p_x și 2p_y ai atomului de fluor neafecțați, deoarece ei au simetrie π și nici unul dintre orbitalii de valență ai hidrogenului nu are o astfel de simetrie. Prin urmare orbitalii π sunt **orbitali de nelegătură**. Diagrama nivelelor energetice rezultante este prezentată în Figura 3.8. Orbitalul de legătură 1 σ este predominant 2s F. Orbitalul 2 σ este în principal de nelegătură și aparține predominant atomului de fluor. Orbitalul 3 σ este de nelegătură și are în principal caracter 1s H. Doi dintre cei opt electroni vor ocupa orbitalul 1 σ formând o legătură între cei doi atomi. Următorii șase electroni vor ocupa orbitalii 2 σ și 1 π , aceștia fiind în principal de nelegătură. Prin urmare configurația moleculei va fi: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Este de remarcat faptul că electronii ocupă în principal orbitali care sunt în atomul de fluor. Ne putem aștepta deci ca molecula să fie polară, cu sarcină parțial negativă la atomul de fluor, fapt confirmat de momentul de dipol observat.

Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru molecula de monoxid de carbon este mai complicată deoarece ambii atomi conțin orbitali 2s și 2p ce pot participa la formarea legăturilor σ și π (Figura 3.9). Configurația fundamentală a moleculei este $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$.

Orbitalul HOMO este 3 σ și are un caracter predominant de nelegătură pentru atomul de carbon. LUMO este o pereche dublu degenerată de orbitali π de antilegătură cu caracter predominant C 2p. Această combinație a orbitalilor de frontieră este foarte importantă având implicații în formarea metalcarbonililor cu elementele blocului d. Deși diferența dintre electronegativitățile celor doi atomi este mare, valoarea momentului de dipol este mică și mai mult, sarcina negativă se află pe atomul de carbon.

Ordinul de legătură este o încercare de a judeca numărul de legături dintre perechile de atomi ai unei molecule și de a furniza corelații cu descrierea Lewis. Ordinul de legătură identifică perechile de electroni comuni drept “legături” iar cele din orbitalii de antilegătură drept “antilegături” dintre atomi. Mai precis, ordinul de legătură este definit de relația:

$$\frac{\text{nr } e^- \text{ orbitali de leg} - \text{nr } e^- \text{ orbitali de antileg}}{2} \quad (3.15)$$

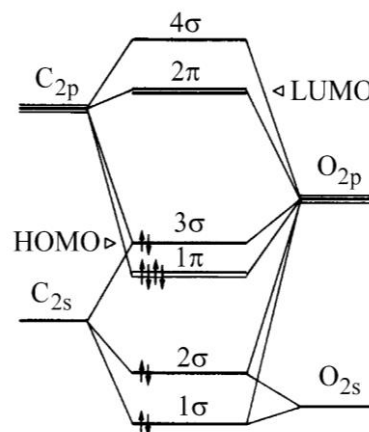


Figura 3.9 Diagrama energetică a orbitalilor moleculari pentru CO

IV MOLECULE POLIATOMICE

IV.1 Teoria legăturii de valență. Rezonanța

Această metodă admite că legăturile se formează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, fiecare electron provenind de la câte un atom participant la legătură. Cauza formării legăturii constă în realizarea unei structuri electronice exterioare stabile prin compensarea spinului electronilor care determină și o stare energetică mai favorabilă.

Obținerea funcției de undă a electronilor din moleculă se bazează pe una din teoremele mecanicii cuantice: dacă există doi atomi izolați A și B care nu interacționează, caracterizați prin funcțiile de undă ψ_A și ψ_B , atunci funcția de undă pentru întreaga moleculă AB se exprimă prin produsul funcțiilor de undă inițiale $\psi_A \cdot \psi_B$.

În cazul moleculei H_2 sunt importante patru poziții extreme ale electronilor prezentate în Figura 4.1.

TLV numește aceste reprezentări ale unor poziții extreme ale electronilor față de nucleele atomilor din moleculă structuri de valență, structuri limită sau de **rezonanță**.

Pentru cazurile I și II (Figura 4.2) funcțiile de undă ale structurilor sunt date de relațiile:

$$\Psi_1 = \psi_{A(1)} \cdot \psi_{B(2)} \quad (4.1)$$

$$\Psi_2 = \psi_{A(2)} \cdot \psi_{B(1)} \quad (4.2)$$

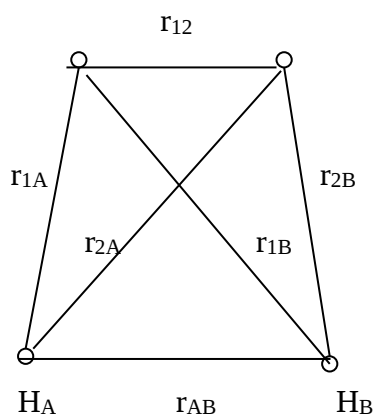


Figura 4.2 Poziția electronilor față de nucleele atomilor pentru o structură de valență în molecula H_2

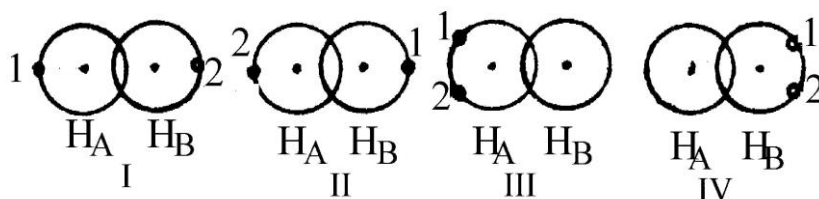


Figura 4.1 Structuri limită ale moleculei H_2

Iar dacă se consideră că există situații când ambii electroni se găsesc în preajma unuia dintre atomi, funcțiile de undă corespunzătoare vor fi:

$$\Psi_3 = \psi_{A(1)} \cdot \psi_{A(2)} \quad (4.3)$$

$$\Psi_4 = \psi_{B(1)} \cdot \psi_{B(2)} \quad (4.4)$$

Funcția de undă rezultantă va fi o combinație liniară a funcțiilor de undă a structurilor limită:

$$\Psi_{H_2} = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 \quad (4.5)$$

Structura reală este o structură intermediară care include în ea parțial trăsături specifice fiecărei structuri limită. Funcțiile Ψ_1 și Ψ_2 reflectă aportul structurilor covalente adică plasarea nepreferențială a electronilor în jurul unui proton, pe când funcțiile Ψ_3 și Ψ_4 corespund unor structuri ionice. Putem deci scrie funcția întregii molecule ca:

$$\Psi_{H_2} = a\Psi_{cov} + b\Psi_{ion} \quad (4.6)$$

În continuare vom prezenta câteva exemple de aplicare a TLV:

1. Legătura triplă din molecula de azot se poate obține prin împerecherea OA $2p_z$ (z fiind axa internucleară) cu formarea unei legături σ și a OA $2p_x$, $2p_y$ cu formarea a două legături π . Electronii 2s nu participă la legătură în acest caz deoarece ei sunt deja împerecheați intern.
2. În moleculele halogenilor gazoși vor participa la formarea legăturii σ doar orbitalii np_z ocupați cu un singur electron.
3. Gazele rare nu vor putea forma molecule decât dacă sunt excitate, deoarece au toți electronii împerecheați intern, fapt în acord cu datele spectroscopice.

TLV are totuși unele **neajunsuri**. Să luăm spre exemplu cazul moleculei de oxigen. Legătura este considerată a fi dublă iar descrierea ei ne arată mai curând că molecula trebuie să fie în starea **singlet** cu electroni împerecheați de spin opus, decât **triplet** având o pereche de electroni cu spin paralel. Doar calcule foarte complicate pot rezolva aceste ambiguități.

În cazul moleculelor heteronucleare diatomice apar complicații suplimentare datorate polarității legăturii și care nu pot fi rezolvate fără admiterea structurilor limită ionice ce nu erau neapărat necesare pentru moleculele homonucleare.

Pe de altă parte structurile limită propuse nu există cu adevărat și lor le corespunde o energie diferită de cea a moleculei reale. Prin aplicarea metodei variației, energia calculată a moleculei va lua o valoare între E_{cov} și E_{ion} . Prin alegerea unor alte structuri limită, valoarea nou calculată a energiei va fi diferită de cea anterioară, ceea ce reprezintă un alt neajuns al TLV.

Din fericire, atât aproximările TLV cât și TOM ajung la un acord pe măsură ce ele sunt rafinate. Se va putea deci folosi acea metoda care este mai convenabilă din punct de vedere matematic.

IV.2 Legătura tip două centre – doi electroni. Hibridizarea

Pentru descrierea legăturilor din moleculele poliatomice există două moduri de abordare a problemei. Prima ia în

considerare separat fiecare pereche de atomi legați ca formând o legătură de două centre ca în moleculele diatomice. Întreaga moleculă va fi construită din astfel de **OM localizați**. Acest mod de abordare este folosit în principal pentru descrierea legăturilor σ .

Un alt mod de descriere a legăturilor în moleculele poliatomice ia cei n atomi constituenți și îi plasează în pozițiile lor din moleculă combinând apoi toți OA de valență în **OM policentrici delocalizați** ce aparțin întregului edificiu. Numărul total de OM delocalizați este egal cu numărul total de OA folosiți la construcția lor, fiecare putând fi ocupat cu maximum doi electroni în ordinea creșterii energiei. Deși mai puțin familiară, această abordare este foarte folositoare pentru descrierea speciilor cu legături π dar își găsește aplicabilitatea și în discutarea moleculelor deficiente în electroni.

Prin aplicarea unui tratament matematic corect și complet ambele metode dau aceeași descriere densității de electroni din molecule și din această cauză sunt adesea interschimbabile în lucrările de specialitate.

Vom folosi prima metodă pentru descrierea formării legăturilor în fosfină PH_3 . Ele vor rezulta prin suprapunerea orbitalilor $3p$ ai fosforului cu orbitalul $1s$ al hidrogenului. Atomul de fosfor are configurația electronică exterioară $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$. Dacă luăm spre exemplu direcția z , OM bicentrici rezultați vor avea forma:

$$\sigma_{s,p_z} = \psi_s + c\psi_{p_z} \quad (4.7)$$

$$\sigma_{s,p_z}^* = \psi_s - c\psi_{p_z} \quad (4.8)$$

unde valoarea lui c , care dă cea mai favorabilă energie combinației, se va determina prin calcul. Cei doi electroni disponibili, unul de la hidrogen și unul din p_z , vor lăsa orbitalul de antilegătură gol, dând o singură legătură P-H. Acest pas prezentat în Figura 4.3 poate fi scris ca:

$$\text{P}(3p_z)^1 + \text{H}(1s)^1 = \text{P-H } (\sigma_{s,p_z})^2 (\sigma_{s,p_z}^*)^0 \quad (4.9)$$

Legăturile P-H pe direcțiile x și y se formează la fel conducând la molecula de fosfină:

$$\begin{aligned} & \text{P}(3s)^2(3p_x)^1(3p_y)^1(3p_z)^1 + 3\text{H}(1s)^1 = \\ & \text{PH}_3 (3s)^2 (\sigma_{s,p_x})^2 (\sigma_{s,p_y})^2 (\sigma_{s,p_z})^2 (\sigma_{s,p_x}^*)^0 (\sigma_{s,p_y}^*)^0 (\sigma_{s,p_z}^*)^0 \quad (4.10) \end{aligned}$$

Folosirea OA puri nu poate explica formele liniare, triunghiulare, etc. ale moleculelor, din această cauză fiind necesară introducerea conceptului de **orbitali hibridi**

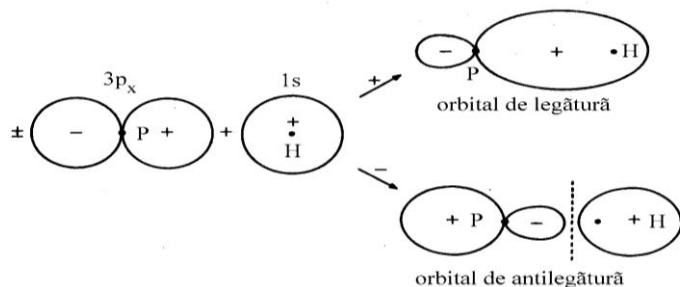


Figura 4.3 Combinarea orbitalilor de fosfor 3p cu orbitalul 1s a atomului de hidrogen în PH_3

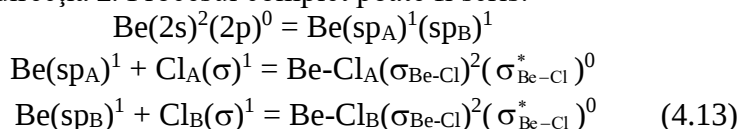
Să luăm spre exemplu cazul clorurii de beriliu. Beriliul are configurația electronică exterioară $2s^2 2p^0$. Pentru a obține bivalența, orbitalii s și p trebuie rearanjați pentru a forma doi orbitali echivalenți dispuși la 180° unul față de celălalt. Orbitalii hibridi obținuți vor avea expresiile:

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p) \quad (4.11)$$

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p) \quad (4.12)$$

Factorul $1/\sqrt{2}$ provine din faptul că densitatea totală de electroni în cei doi orbitali hibridi sp, găsită prin însumarea pătratelor celor două funcții de undă, trebuie să fie egală cu suma densității electronice a OA constituenți ($s^2 + p^2$). Trebuie reținut că acest proces de amestecare a orbitalilor aceluiași atom este diferit de procesul de combinare a orbitalilor s și p din atomi diferiți, cu formare de legături σ !

Clorul are șapte electroni de valență în patru orbitali de valență, șase dintre ei fiind împerecheați. Orbitalul semioocupat trebuie să aibă simetrie compatibilă cu cel a beriliului, adică s, p_z sau sp pe direcția z. Procesul complet poate fi scris:



Un proces similar poate fi dezvoltat pentru doi orbitali p și un orbital s, în urma căruia rezultă trei orbitali hibridi sp^2 direcționați la 120° (Figura 4.4). Dacă unul din cei trei orbitali este direcționat dealungul axei x, el va avea contribuții de la orbitalii s și p_x . Ceilalți doi hibridi vor fi compuși din orbitali s, p_x și p_y . Expresiile celor trei orbitali vor fi:

$$\sqrt{1/3}[s + p_x \sqrt{2}]$$

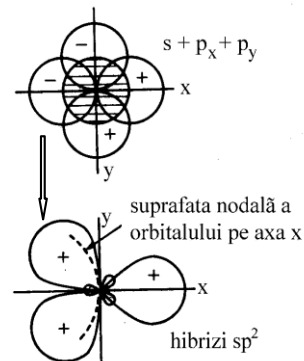


Figura 4.4 Formarea orbitalilor hibridi sp^2

$$\begin{aligned} & \sqrt{1/2} [s\sqrt{2/3} - p_x/\sqrt{3} + p_y] \\ & \sqrt{1/2} [s\sqrt{2/3} - p_x/\sqrt{3} - p_y] \end{aligned} \quad (4.14)$$

Coeficienții au fost aleși astfel încât densitatea electronică totală în cei trei hibrizi este egală cu $s^2 + p_x^2 + p_y^2$, suma densității în cei trei orbitali constituenți. Cei trei hibrizi pot fi folosiți pentru formarea de legături într-o moleculă triunghiulară plană, cum ar fi BCl_3 .

Pentru configurațiile tetraedrice orbitalul s se va combina cu toți cei trei orbitali p conducând la formarea hibrizilor sp^3 . Pentru formarea structurilor penta și hexacoordinate va fi necesară folosirea orbitalilor d. Principala condiție în acest caz este ca energia orbitalilor participanți la hibridizare să fie relativ apropiată. Pentacoordinarea provine din hibridizarea sp^3d , orbitalul d folosit fiind d_{z^2} . Cele trei poziții ecuatoriale din bipiramida trigonală corespund hibrizilor sp^2 iar cei doi orbitali din direcția z rezultă prin amestecarea orbitalilor p_z și d_{z^2} . Într-o manieră similară, hibridizarea octaedrică implică șase orbitali sp^3d^2 , dintre cei d participând d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Spre exemplu, orbitalul hibrid aflat pe direcția z va avea expresia analitică:

$$\psi_z = \sqrt{1/6} [s + p_z\sqrt{3} + d_{z^2}\sqrt{2}] \quad (4.15)$$

Pauling a arătat că hibridizarea plan pătrată se va realiza prin combinare dsp^2 , orbitalul d implicat fiind $d_{x^2-y^2}$. Dar orbitalii d pot participa în unele situații și la obținerea altor geometrii. În sd^3 de exemplu, apare din nou configurația tetraedrică prin folosirea orbitalilor d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} .

Acolo unde rămân orbitali de valență goi, cum ar fi în BeCl_2 sau BCl_3 , este posibilă apariția unor reacții suplimentare în care aceste molecule acționează ca acceptori de perechi de electroni. În mod similar, acolo unde există perechi de electroni neparticipanți (ca în amoniac, apă) acestea tind să formeze legături donoare cu acceptorii potriviți.

În unele cazuri este posibilă formarea de hibrizi neechivalenți. De exemplu un compus nesimetric al beriliului (BeXY) va avea aproape sigur o structură de legătură mai favorabilă dacă se folosesc hibrizi sp neechivalenți.

Acest lucru devine cu atât mai necesar când apar perechi de electroni neparticipanți. Pentru a obține unghiul de 107° în amoniac, caracterul p al hibrizilor participanți la legătura cu hidrogenul trebuie să fie simțitor mai mare față de orbitalul neparticipant, care va avea în mod proporțional mai mult caracter s.

Prin urmare, hibridizarea prezintă o metodă potențială de prezicere a formei moleculare, fiind posibil în principiu de a găsi cea mai favorabilă energie de formare și prin urmare lungimea legăturilor și unghiurile dintre acestea. Problema ce apare este legată de folosirea unor metode aproximative de rezolvare a ecuațiilor de undă, ce induc un anumit grad de incertitudine asupra valorilor obținute.

IV.3 Legături multicentrice

Să luăm cazul monomerului BeH_2 . Combinarea orbitalilor este prezentată în Figura 4.5. Orbitalul $2s$ al beriliului se combină în fază cu orbitalii s ai atomilor de hidrogen, formând un **orbital tricentric** ψ_1 . Densitatea de electroni în acest orbital (ψ_1^2) se va concentra în regiunile internucleare. În mod similar se va forma un orbital de legătură ψ_2 , prin combinarea orbitalilor s ai atomilor de hidrogen cu orbitalul $2p_z$ de la beriliu. Orbitalii corespunzători ψ_1^* și ψ_2^* sunt de antilegătură. Orbitalii $2p_x$ și $2p_y$ nu se vor combina cu cei ai atomilor de hidrogen fiind de nelegătură (Figura 4.6). Prin urmare, cei patru electroni vor forma două legături extinse pe trei atomi.

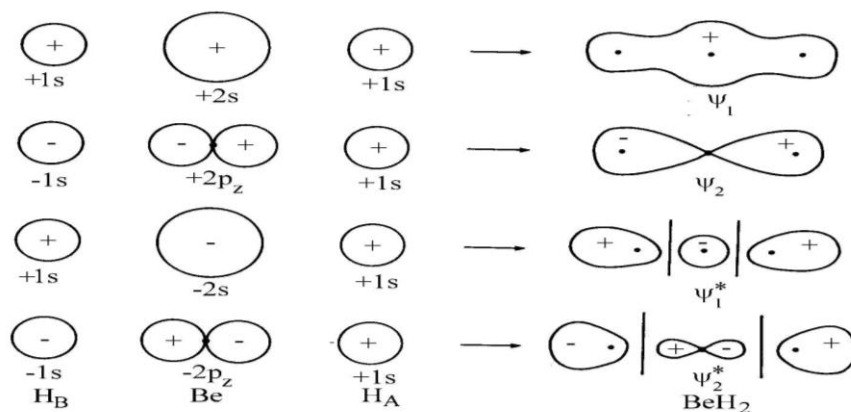


Figura 4.5 Formarea OM în BeH_2

Un alt exemplu este ionul HF_2^- , unde fiecare atom de fluor participă cu câte un orbital σ , unul dintre ei cu o pereche de electroni iar celălalt cu un singur electron. Diagrama energetică va fi similară cu cea din Figura 4.7, o pereche de electroni ocupând orbitalul de legătură și o pereche orbitalul de nelegătură. Se va obține deci o legătură, **tip trei centre – patru electroni**.

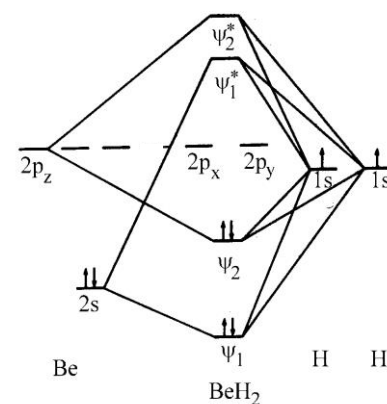


Figura 4.6 Diagrama energetică a moleculei BeH_2

În unele molecule nu sunt destui electroni pentru a permite prezența a cel puțin doi electroni într-o legătură, conducând la formarea de **legături deficitare în electroni**. O astfel de situație apare în cazul moleculei diboranului B_2H_6 . Atomii de bor sunt hibridizați sp^3 , câte doi atomi de hidrogen legându-se de aceștia prin legături de doi electroni localizate. Câte unul dintre cei doi orbitali sp^3 rămași se pot lega prin intermediul unui orbital $1s$ de la un atom de hidrogen. Acești trei OA vor conduce deci la formarea a trei OM (Figura 4.7). Dintre aceștia unul va fi de legătură, unul de antilegătură și unul de nelegătură. Prin urmare, va fi ocupat doar OM de legătură cu doi electroni obținându-se o **legătură de trei centre și doi electroni**. Datorită faptului că perechea de electroni este distribuită pe trei atomi în loc de doi conduce la înjumătățirea tăriei legăturii față de o legătură localizată.

$$\psi_a = sp^3(B_1) - 1s(H) + sp^3(B_2)$$



$$\psi_n = sp^3(B_1) - sp^3(B_2)$$



$$\psi_1 = sp^3(B_1) + 1s(H) + sp^3(B_2)$$

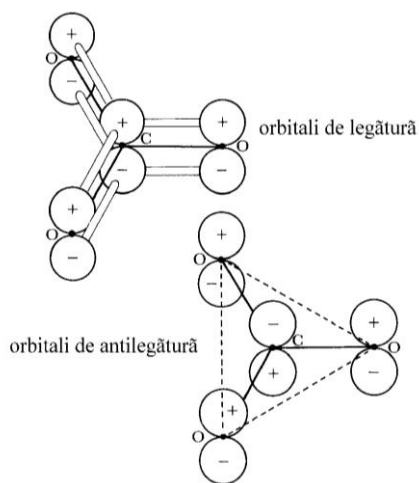


Figura 4.8 Orbitali π delocalizați în ionul carbonat

Figura 4.7 Formarea OM tricentrice și diagrama energetică pentru moleculele B_2H_6

Există compuși în care un singur ligand CO este în vârful unei piramide trigonale a cărei bază este ocupată de atomi metalici. În acest caz cea mai simplă cale de a descrie legătura este în termeni de **patru centre – doi electroni**.

Legăturile tip π pot fi localizate sau nu. Cele localizate sunt în mod evident similare ce cele din moleculele diatomice dar sunt relativ rar întâlnite în chimia anorganică. Cele delocalizate sunt mult mai des întâlnite și vom prezenta spre exemplificare cazul ionului carbonat CO_3^{2-} . Atomul de carbon este hibridizat sp^2 . Să presupunem că planul molecular este xy . Atomii de oxigen nu vor putea folosi la realizarea legăturilor orbitalii s care sunt prea mici pentru a obține un grad de suprapunere satisfăcător cu orbitalii carbonului. Deci fiecare atom de oxigen va realiza câte o legătură σ prin suprapunerea unui orbital p_x sau p_y cu un orbital sp^2 de la

carbon. Fiecare dintre orbitalii σ de legătură vor fi ocupați cu câte doi electroni. În mod evident se vor forma și trei orbitali σ^* de antilegătură. Bineînțeles că orbitalii p din planul xy, perpendiculari pe orbitalii σ nu vor putea participa la legătură și vor avea caracter de nelegătură ca și cei s. Cei patru orbitali p_z (unul de la carbon și trei de la atomii de oxigen) vor forma patru orbitali π cvadricentrici. Orbitalul π de cea mai joasă energie este de forma:

$$\psi_1 = p_C + p_1 + p_2 + p_3 \quad (4.16)$$

unde au fost omiși coeficienții. Acest orbital prezentat în Figura 4.8 are densitatea electronică concentrată în regiunile internucleare și este de legătură. Orbitalul cu cea mai înaltă energie (Figura 4.9) va fi în schimb de antilegătură și are forma:

$$\psi_4 = p_C - p_1 - p_2 - p_3 \quad (4.17)$$

Orbitalii ψ_2 și ψ_3 vor avea energii cuprinse între ψ_1 și ψ_4 . Primul va avea un caracter slab de legătură iar al doilea slab de antilegătură. Ei se vor anula unul pe celălalt și ionul carbonat va rămâne cu o singură legătură π efectivă delocalizată pe întregul ion. Electronii, inclusiv cei doi datorati sarcinii ionului, vor ocupa orbitalii în ordinea creșterii energiei.

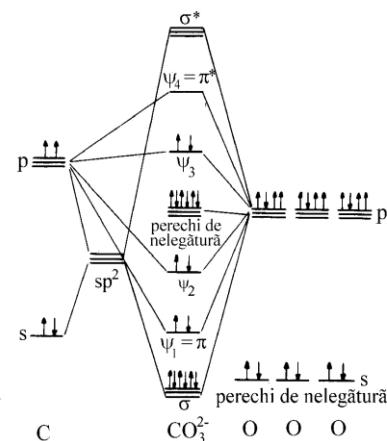


Figura 4.9 Diagrama energetică pentru ionul carbonat

V GEOMETRIA MOLECULELOR COVALENTE

V.1 Elemente de simetrie moleculară

Un aspect al formei moleculelor este simetria acestora iar tratarea sistematică se face folosind **teoria grupurilor**. Un concept fundamental în teoria grupurilor este **operația de simetrie**. Aceasta este o acțiune care lasă molecula aparent neschimbată. Un exemplu ar fi rotația moleculei de apă cu 180° în jurul bisectoarei unghiului HOH. Asociat fiecărei operații de simetrie este un **element de simetrie**, acesta putând fi un punct, o linie sau un plan față de care se efectuează operația de simetrie. Cele mai importante operații de simetrie și elementele lor corespondente sunt prezentate în Tabelul 5.1. Toate aceste operații lasă cel puțin un punct nemișcat, așa cum rotația unei sfere lasă centrul acesteia nemișcat. **Operația identitate** lasă molecula neschimbată.

Rotația de ordinul n este operația de simetrie în urma căreia molecula apare neschimbată după o rotație cu $360^\circ/n$. Elementul de simetrie corespunzător este o linie, **axa de rotație de ordinul n** C_n , în jurul căreia se face rotația. Molecula de amoniac are o axă de rotație de ordinul trei (C_3), dar și rotația cu 240° lasă

molecula neschimbată. Cea de-a doua operație este simbolizată C_3^2 (Figura 5.1).

Element de simetrie	Operație de simetrie	Simbol
Axă de simetrie de ordinul n	Identitate	E
Plan de simetrie	Rotație cu $2\pi/n$	C_n
Centru de inversie	Reflexie	σ
Rota-reflexie	Inversie	I
	Rotație de ordinul n urmată de reflexie perpendiculară pe axa de rotație	S_n

Tabelul 5.1 Operații și elemente de simetrie

Reflexia moleculei de apă în unul din cele două plane din Figura 5.2 este o operație de simetrie, elementul de simetrie corespunzător fiind **planul de simetrie** sau **planul oglindă**. Deoarece sunt verticale cele două plane au fost notate σ_v și σ_v' . Benzenul va avea un plan de simetrie orizontal σ_h în planul moleculei și două verticale din care unul se numește diedru (σ_d) deoarece bisectează unghiul dintre două axe C_2 (Figura 5.3).

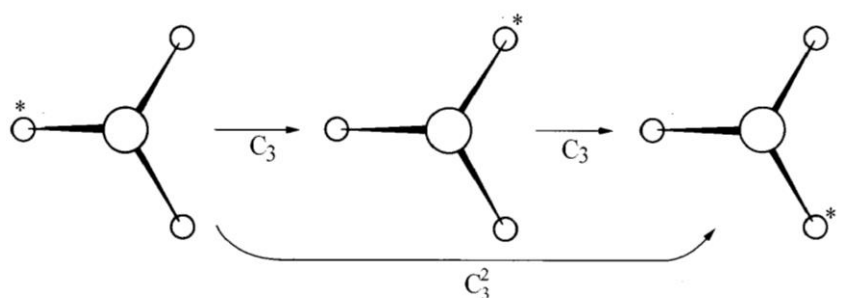


Figura 5.1 O axă de rotație de ordinul trei corespunzătoare moleculei NH_3

Operația de **inversie** constă în proiectarea tuturor punctelor unei molecule printr-un **centru de inversie** sau **de simetrie** la egală distanță în cealaltă parte. Astfel, un octaedru va avea un centru de simetrie pe când un tetraedru nu.

Rota-reflexia este compusă, după cum este specificat și în Tabelul 5.1, dintr-o rotație urmată de o reflexie într-un plan perpendicular pe axa de rotație. În Figura 5.4 este prezentată operația de rota-reflexie în cazul moleculei de metan. Nici rotația

C_4 nici reflexia σ_h nu sunt operații de simetrie în acest caz dar rota-reflexia S_4 este.

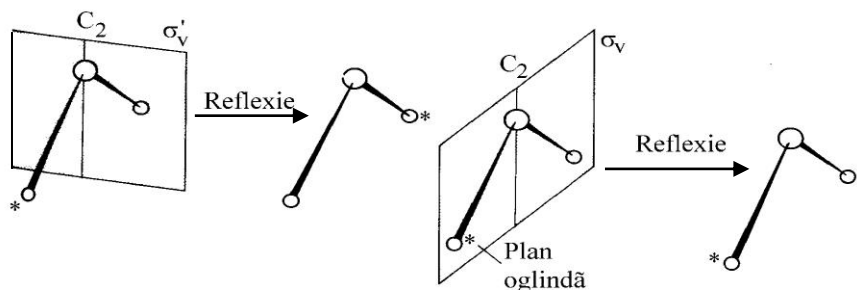


Figura 5.2 Planurile de simetrie verticale din molecula H_2O

Elementele de simetrie pe care le are o moleculă determină cărui **grup punctual** sau **de simetrie** aparțin. Atribuirea unei molecule la un anumit grup se face prin listarea elementelor ei de simetrie și compararea cu cele caracteristice grupului. Câteva grupuri mai întâlnite sunt prezentate în Tabelul 5.2.

O aplicație simplă a clasificării moleculelor în grupuri de simetrie este prezicerea polarității sau a chiralității acestora. O **moleculă polară** este molecula care are un moment permanent de dipol. O moleculă nu poate avea un moment de dipol electric permanent perpendicular la un plan de simetrie. Aceasta nu se poate întâmpla deoarece un dipol perpendicular la un plan de simetrie ar solicita o sarcină egală și opusă de cealaltă parte a planului, caz în care acesta nu ar mai fi un element de simetrie. În mod similar, o moleculă nu poate avea un dipol electric permanent perpendicular pe o axă de simetrie. Prin urmare, o moleculă care are două axe de simetrie perpendiculare sau o axă perpendiculară pe un plan de simetrie nu poate avea dipol în nici o direcție. Moleculele aparținând grupului de simetrie D sunt de acest fel și vor fi nepolare. La fel, moleculele aparținând grupurilor octaedrice, tetraedrice sau icosaedrice vor fi nepolare.

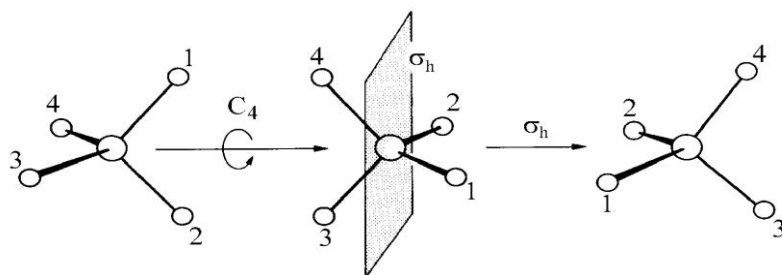


Figura 5.4 Operația de rota-reflexie S_4 în molecula CH_4

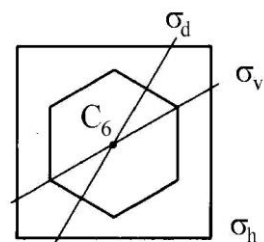


Figura 5.3 Elemente de simetrie în nucleul benzenic

Grup de simetrie	Elemente de simetrie	Exemple
C_1	E	SiBrClF
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_s	E, σ	NHF ₂
C_{2v}	E, C_2 , $2\sigma_v$	H_2O , SO_2Cl_2
C_{3v}	E, C_2 , $3\sigma_v$	NH_3 , PCl_3 , $POCl_3$
$C_{\infty v}$	E, C_{∞}	CO, HCl, OCS
D_{2h}	E, $3C_2$, $2\sigma_v$, σ_h , i	N_2O_4 , B_2H_6
D_{3h}	E, C_3 , $3C_2$, $3\sigma_v$, S_3 , σ_h	BF ₃ , PCl ₅
D_{4h}	E, C_4 , $4C_2$, i, S_4 , σ_h	XeF ₄
$D_{\infty h}$	E, C_{∞} , $\infty\sigma_v$, σ_h ...	H_2 , CO_2
T_d	E, $3C_2$, $4C_3$, 6σ , $3S_4$	CH ₄ , SiCl ₄
O_h	E, $6C_2$, $4C_3$, $4S_6$, $3S_4$, i	SF ₆

Tabelul 5.2 Compoziția unor grupuri de simetrie comune

Moleculele **chirale** sunt optic active și rotesc planul luminii polarizate. O moleculă chirală și izomerul care arată ca imaginea oglindită a acesteia se numesc **enantiomeri**. O moleculă care are o axă S_n de rota-reflexie nu este chirală. Trebuie să ținem cont însă că un plan de simetrie este echivalent cu o axă S_1 iar un centru de simetrie este echivalent cu o axă S_2 (Figura 5.5), deci moleculele având aceste elemente de simetrie nu pot fi chirale.

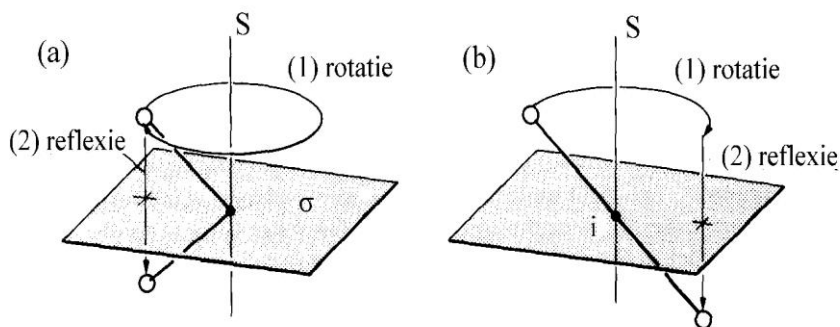


Figura 5.5 Echivalența axei S_1 cu un plan de simetrie (a) și echivalența axei S_2 cu centrul de simetrie (b)

V.2 Modelul repulsiei perechilor de electroni din stratul de valență (VSEPR – Valence shell electron pair repulsion)

Metoda **VSEPR** este un mod simplu de a prezice geometria compușilor chimici. Aplicarea acestei metode presupune niște premise simplificatoare despre natura legăturii chimice. În ciuda

acestora geometria corectă este aproape întotdeauna prezisă, excepțiile fiind foarte rare. O analiză completă a unei molecule ar trebui să ia în calcul interacțiunile nucleu-nucleu, nucleu-electroni și electron-electron. Metoda VSEPR presupune că geometria moleculei depinde doar de interacțiunile electron-electron.

Iată câteva dintre supozițiile metodei:

- Perechile de electroni de legătură și cele neparticipante adoptă poziții în care interacțiunile dintre ele sunt minimizate.
- Perechile neparticipante ocupă mai mult spațiu decât perechile de legătură.
- Legăturile duble ocupă mai mult spațiu decât legăturile simple.
- O legătură dublă este privită ca o legătură $\sigma + \pi$ iar o legătură triplă drept $\sigma + 2\pi$.

Aranjarea electronilor este găsită folosind construcții geometrice simple. Aceasta implică plasarea nucleului atomului în discuție în centrul unei sfere și a perechilor de electroni pe suprafața acesteia, cât mai distanțate unele de altele. Geometriile rezultate sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Forma moleculei va fi dictată de structura legăturilor σ . Prin urmare determinarea geometriei moleculei se va reduce la determinarea numărului de electroni conținuți în orbitalii σ .

Procedura de lucru este următoarea:

1. Se desenează structura Lewis a moleculei.
2. Se determină numărul electronilor de valență a atomului central.
3. Se determină legăturile simple și multiple respectiv σ și π din moleculă. La numărul electronilor de valență se adună câte un electron pentru fiecare legătură σ și se scade câte un electron pentru fiecare legătură π .
4. Orice sarcină suplimentară este atribuită atomului central. Astfel, o sarcină negativă va însemna un electron suplimentar pentru atomul central, pe când o sarcină pozitivă va solicita scăderea unui electron de la atomul central.
5. Numărul total de electroni se împarte la doi, în funcție de numărul de perechi de electroni rezultate determinându-se geometria moleculei.

Să vedem câteva exemple.

Amoniacul, NH_3

structura Lewis: $H-N-H$

|

H

electroni de valență la atomul central: 5

Perechi de electroni	Geometrie
2	Liniară
3	Trigonală
4	Tetraedrică
5	Bipiramidă trigonală
6	Octaedrică

Tabelul 5.3 Geometrii VSEPR

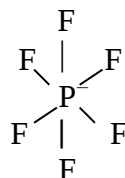
3 atomi de H cu câte un electron: 3

total 8

deci vor fi 4 perechi de electroni: geometrie tetraedrică
Datorită existenței unei perechi de electroni neparticipanți care solicită un spațiu mai mare unghiul dintre legăturile H-N-H va fi de 106,6°.

Ionul hexafluorofosfat, $[PF_6]^-$

structura Lewis:



electroni de valență la atomul central: 5

6 atomi de F cu câte un electron: 6

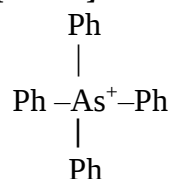
plus un electron datorat sarcinii negative
de pe fosfor 1

total 12

deci vor fi 6 perechi de electroni: geometrie octaedrică

Ionul tetrafenilarsoniu, $[AsPh_4]^+$

structura Lewis:



electroni de valență la atomul central: 5

4 grupări fenil cu câte un electron: 4

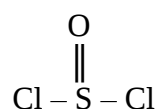
minus un electron datorat sarcinii pozitive
de pe arsen -1

total 8

deci vor fi 4 perechi de electroni: geometrie tetraedrică

Oxiclorura de sulf, $SOCl_2$

structura Lewis:



electroni de valență la atomul central: 6

2 atomi de clor cu câte un electron: 2

un atom de oxigen cu un electron în
legătura σ 1

minus un electron dat de sulf pentru
legătura π

-1

total

8

deci vor fi 4 perechi de electroni: geometrie tetraedrică

O complicație o reprezintă cazul în care numărul total de electroni este impar. Să luăm spre exemplu **dioxidul de azot**.
structura Lewis:



electroni de valență la atomul central:

5

doi atomi de oxigen cu un electron în

legătura σ

2

minus doi electroni dați de azot pentru

legăturile π

-2

total

5

deci vor fi $2\frac{1}{2}$ perechi de electroni: geometrie trigonală

Deoarece unul dintre orbitali este ocupat doar cu un electron, acesta va solicita mai puțin spațiu, fapt ce va duce la deschiderea unghiului O-N-O de la 120° la $134,1^\circ$. Adăugarea unui electron suplimentar duce la formarea ionului nitrit NO_2^- . În acest caz vom avea un orbital neparticipant ocupat cu electroni care ocupând mai mult spațiu va duce la închiderea unghiului la 115° .

Calculul în cazul trifluorurii de clor ne conduce spre o geometrie de bipiramidă trigonală. În această situație există trei posibilități de plasare a perechilor de electroni neparticipanți (Figura 5.6)

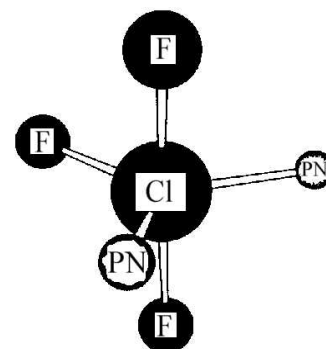
Pentru a putea ști care dintre aceste variante este cea reală, trebuie să știm mărimea relativă a interacțiilor ce apar între perechile de electroni. Sunt trei astfel de interacții:

Pereche neparticipantă $\leftrightarrow$ Pereche neparticipantă (pn-pn)

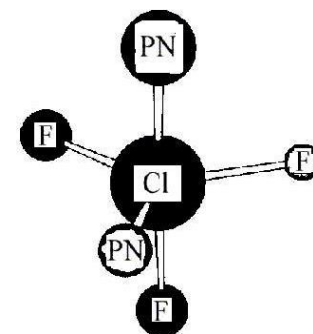
Pereche neparticipantă $\leftrightarrow$ Pereche de legătură (pn-pl)

Pereche de legătură $\leftrightarrow$ Pereche de legătură (pl-pl)

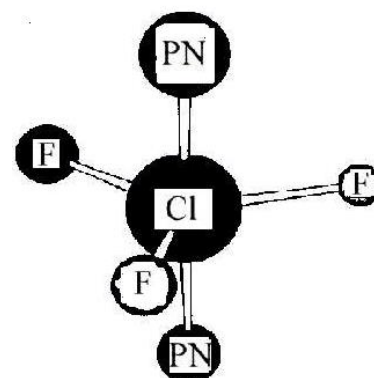
Deoarece perechile neparticipante solicită un spațiu mai mare putem deduce că și interacțiunea pn-pn este mai mare decât cea pl-pl, cea de-a treia având o valoare intermediară. Revenind la molecula ClF_3 putem spune că apar șase interacții la 90° , trei la 120° și una la 180° . Izomerul cel mai stabil va fi bineînțeles cel în care interacțiunile sunt minime (Tabelul 5.4).



(A)



(B)



(C)

Figura 5.6 Geometrii posibile în molecula ClF_3

Structura	90°	120°	180°
A	2 pl-pl 4 pn-pl	1 pn-pn 2 pn-pl	1 pl-pl
B	2 pl-pl 3 pn-pl 1 pn-pn	1 pl-pl 2 pn-pl	1 pn-pl
C	6 pn-pl	3 pl-pl	1 pn-pn

Tabelul 5.4 Interacțiunile perechilor de electroni în molecula ClF_3

Structura	90°
A	2 pl-pl 1 pn-pl
B	2 pl-pl 1 pn-pn
C	3 pn-pl

Tabelul 5.5 Interacțiuni rămase după anularea celor asemenea și a celor de la unghiuri mai mari de 90°

Într-o primă aproximare se pot neglija interacțiunile ce au loc la unghiuri mai mari de 90°. Asta înseamnă că există doar șase interacțiuni ce trebuie analizate. Dacă anulăm câte trei interacțiuni pn-pl deoarece apar în toate cazurile, vor mai rămâne de analizat doar trei interacțiuni (Tabelul 5.5). Prin compararea structurii A cu structura B și reducerea interacțiunilor similare vom avea o interacție pn-pl (A) și una pl-pl (B). Deci structura B este mai puțin stabilă din cauza interacției mai puternice dintre perechile de electroni neparticipanți.

Dacă comparăm structura A cu C ajungem la a compara o interacție pl-pl cu una pn-pl. Deci și în acest caz structura A (Figura 5.6) este mai favorabilă din punct de vedere energetic. Prin urmare, molecula ClF_3 va avea o “structură vizibilă” în formă de T, ambele perechi de electroni neparticipanți fiind în plan ecuatorial. Deoarece perechile neparticipante ocupă mai mult spațiu, unghiul dintre legăturile F-Cl-F va fi mai mic de 90° (87,5°).

VI COMPUȘII DE COORDINAȚIE ȘI TEORIA CÂMPULUI CRISTALIN (TCC)

VI.1 Scindarea orbitalilor pentru diferite geometrii

Este bine cunoscut faptul că elementele tranziționale formează o mare varietate de combinații complexe în care legătura este realizată prin intermediul orbitalilor d. Ținând cont de faptul că raza ionilor metalici este mică, ajungând uneori să fie jumătate din raza atomică, putem considera cationul care participă la formarea complexului ca fiind în centrul sferei de coordonare a liganzilor. Datorită interacțiunilor electrostatice care apar între electronii exteriori ai cationului și cei ai liganzilor putem vorbi despre o scindare a orbitalilor în funcție de tipul de simetrie a complexului.

Astfel de situații apar mai ales în cristalele ionice și din această cauză este denumită frecvent scindare în **câmp cristalin**.

Să luăm spre exemplificare un complex cu simetrie plan pătrată. În cazul în care liganzii au sarcini negative (X^-) sau au zone încărcate parțial negativ (oxigenul în H_2O), ei vor crea un câmp electrostatic care va respinge electronii aflați pe direcția axelor x și y. Prin urmare orbitalii cationului se vor scinda, energia orbitalului $d_{x^2-y^2}$ crescând considerabil din cauza repulsiilor electrostatice (Figura 6.1). Următorul orbital a cărui energie va crește, dar mai puțin, este d_{xy} aflat pe diagonalele axelor x și y. Ceilalți trei orbitali d vor fi mai puțin afectați datorită poziției lor. Astfel cei cinci orbitali vor fi scindați într-un dublet și trei nivele distincte singlet. Mărimea scindării este proporțională cu câmpul electrostatic. Din cele spuse mai sus putem trage o concluzie simplă. Cationii cu opt sau nouă electroni d vor prefera simetria plan pătrată deoarece astfel orbitalul nefavorabil energetic $d_{x^2-y^2}$ va fi neocupat sau semioocupat. Acest fapt a fost observat și experimental, nichelul, paladiul și platina formând complecși plan pătrați atunci când au opt electroni d.

În cazul înconjurării octaedrice, orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , fiind situați în lungul axelor rectangulare, se vor afla mai aproape de liganzi. Prin urmare cei cinci orbitali se vor scinda în două: un triplet de energie joasă (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) și un dublet de energie ridicată ($d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}) – Figura 6.2.

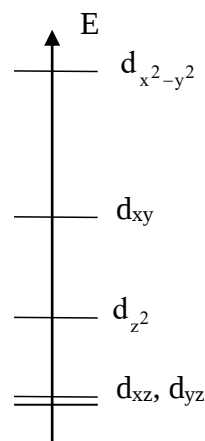


Figura 6.1 Energia electronilor d într-un complex plan pătrat

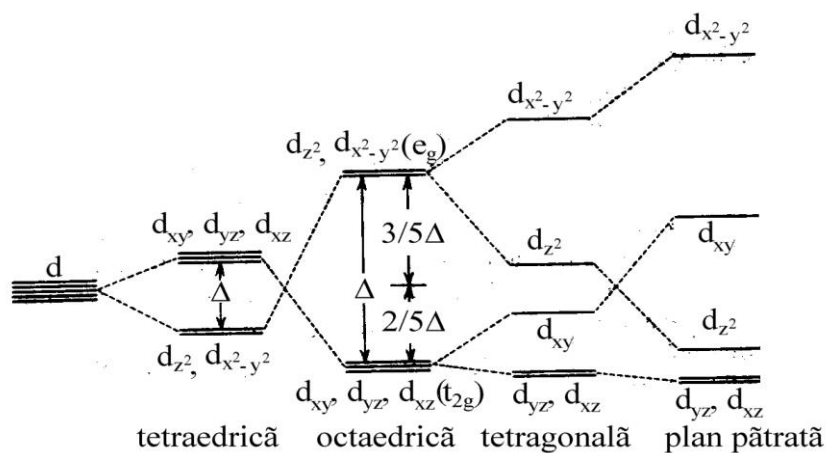


Figura 6.2 Energiile aproximative ale electronilor d în câmpuri cu diferite simetrii

VI.2 Complecși cu spin înalt și spin jos

Orbital	Notăție
s	a _{1g} (nedegenerat)
p _x , p _y , p _z	t _{1u} (triplu degenerat)
d _{xy} , d _{xz} , d _{yz}	t _{2g} (triplu degenerat)
d _{x²-y²} , d _{z²}	e _g (dublu degenerat)

Tabelul 6.1 Notățiile orbitalilor unui metal într-o înconjurare O_h

Într-o înconjurare octaedrică, orbitalii unui metal se împart conform simetriei în patru seturi (Tabelul 6.1). **Energia scindării** induse de câmpul de liganzi se notează cu Δ . În cazul simetriei octaedrice, deoarece sunt trei orbitali t_{2g} și doi e_g, orbitalii t_{2g} se vor afla cu $\frac{2}{5}\Delta_o$ sub energia medie iar cei e_g cu $\frac{3}{5}\Delta_o$ peste medie. Un alt parametru care influențează așezarea electronilor în orbitalii d ai atomului central dintr-un complex este **energia de împerechere P**. Ea dă măsura repulsiei coulombice dintre electronii aflați în același orbital.

Schema de ocupare cu electroni depinde de mărimile relative a celor doi parametri. Astfel, dacă $\Delta_o < P$ (**cazul câmp slab**) ocuparea orbitalilor superiori va fi favorabilă, deci toți orbitalii vor fi ocupați mai întâi cu câte un electron. Dacă $\Delta_o > P$ (**cazul câmp puternic**) împerecherea este favorizată și electronii vor ocupa întâi orbitalii inferiori și apoi pe cei superiori. De exemplu, ionul complex [Cr(H₂O)₆]²⁺ are configurația în stare fundamentală t_{2g}³e_g¹ pe când ionul [Cr(CN)₆]⁴⁻ are configurația t_{2g}⁴.

Diferența care apare între spinul complexilor în cele două cazuri duce la clasificarea acestora în complecși cu **spin înalt** și **spin jos**. Termenii de câmp slab și spin înalt sau câmp puternic și spin jos nu sunt interschimbabili deoarece nu este neapărat necesar ca un câmp puternic să ducă la un spin jos. De exemplu, ionul [Cr(NH₃)₆]³⁺ este un complex de câmp puternic dar configurația d³ are spin înalt.

VI.3 Magnetismul și numărul de electroni neîmperecheați

Complecșii pot fi **diamagnetici** dacă tind să iasă dintr-un câmp magnetic și **paramagnetici** dacă tind să intre în câmp. În mod practic acest lucru se evidențiază prin suspendarea probei între polii unui electromagnet și observarea variației ce apare în greutatea probei. Paramagnetismul apare în principal datorită prezenței electronilor neîmperecheați.

Într-un atom sau ion liber, atât momentul unghiular orbital cât și cel de spin dau naștere unui moment magnetic. Atunci când atomul sau ionul sunt părți constitutive ale unui complex, momentul unghiular orbital poate fi eliminat din cauza interacțiunilor dintre electroni și înconjurarea respectivă. Spinul electronilor va conduce totuși la apariția paramagnetismului de spin. Ne vom putea astfel da seama de numărul caracteristic de

electroni impari pe care îi are atomul sau ionul central în stare fundamentală.

Momentul magnetic μ a unui complex cu **numărul cuantic total de spin S** are expresia:

$$\mu = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_B \quad (6.1)$$

unde μ_B este **magnetronul Bohr – Procopiu**:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (6.2)$$

Ținând cont că fiecare electron neîmperecheat are un număr cuantic de spin egal cu $\frac{1}{2}$, S va fi egal cu $n/2$ unde n este numărul de electroni neîmperecheați. Relația (6.1) devine:

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \mu_B \quad (6.3)$$

Pentru majoritatea complexelor 3d și unii 4d, valorile experimentale se apropie rezonabil de valorile prevăzute teoretic. În unii complexi însă, valorile experimentale diferă destul de mult de cele teoretice, fapt ce sugerează o contribuție importantă a momentului unghiular orbital.

VI.4 Spectre electronice, seria spectrochimică, distorsiuni Jahn-Teller

Să începem prin a discuta cazul cel mai simplu al **ionilor cu un singur electron d** aflați în centrul unui câmp octaedric. Electronul d va ocupa deci unul din orbitalii t_{2g} . Prin excitarea cu radiație de frecvență ν , egală cu Δ_O/h , unde h este constanta lui Planck, electronul va fi promovat din orbitalii t_{2g} în orbitalii e_g . Dar o regulă generală în mecanica cuantică spune că pentru ca o tranziție electronică să fie permisă într-un sistem care are un centru de simetrie, este necesar dar nu și suficient, ca aceasta să aibă loc de pe un orbital g pe un orbital u (sau viceversa) față de operația de inversie. Dacă ținem cont că toți orbitalii d rămân neschimbați în urma operației de inversie, regula nu va fi satisfăcută pentru tranzițiile electronice de pe un orbital d pe un altul. Prin urmare, tranzițiile $d-d$ în compușii metalelor tranziționale sunt interzise. În practică totuși, sunt găsite linii de absorbție cu o intensitate foarte scăzută dar măsurabilă. Acestea apar datorită vibrației liganzilor ce afectează simetria coordinării.

Compușii tetraedrici nu au un centru de simetrie și în consecință benzile de absorbție $d-d$ trebuie să fie mult mai intense decât cele ale complexelor octaedrici. Acest fapt a fost observat adesea și în practică. Spre exemplu, culoarea roșu pal a ionului complex cu simetrie octaedrică $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se transformă prin

adăugare de clor într-un albastru intens datorat ionului tetraedric $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Majoritatea complexelor au mai mult de un electron d. Explicarea spectrelor lor electronice de absorbție este complicată deoarece pe lângă forțele repulsive exercitate de liganzi intervin și interacțiunile dintre electroni.

Spectrul de absorbție UV este foarte sensibil la substituirea liganzilor și la polaritatea solventului. Această sensibilitate sugerează că acestea sunt **tranziții cu transfer de sarcină (CT – charge transfer transitions)** în care un electron sare de pe un orbital al ligandului pe un orbital al ionului central (**LMCT – ligand-to-metal charge transfer**) sau invers (**MLCT – metal-to-ligand charge transfer**). Acestea din urmă apar doar în sistemele ce conțin metale în stări inferioare de oxidare și liganzi cu orbitali π^* liberi. Din această categorie fac parte compușii organo-metalici.

Pe baza numeroaselor date experimentale acumulate, se pot face anumite **generalizări** pentru complexii octaedrice conținând ioni metalici cu spin înalt:

1. Valorile Δ_o pentru complexii primei serii de tranziționale se situează între $7500\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$ pentru ioni divalenți și $14000\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$ pentru ionii trivalenți.
2. Valorile Δ_o corespunzătoare complexelor ionilor metalici din aceeași grupă și care au aceeași valență, cresc cu 30-50% de la o perioadă la alta.
3. Valorile Δ_t reprezintă aproximativ 40-50% din Δ_o pentru complexii similari, acest fapt fiind în acord cu prevederile teoretice.

Studiul spectrelor efectuate pe un număr mare de complexe conținând diferiți ioni metalici și liganzi au condus la aranjarea liganzilor într-o serie în funcție de capacitatea lor de a scinda orbitalii d. Această serie, numită **serie spectrochimică**, are pentru cei mai obișnuiți liganzi următoarea formă: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{py} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpy} < \text{o-phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$. Bineînțeles că folosirea acestei serii pentru a prezice frecvența benzilor de absorbție a complexelor are anumite limitări. Seria se bazează pe date provenind doar de la ioni metalici aflați în stări de oxidare comune. Chiar pentru ioni metalici aflați în stările lor normale de oxidare pot apărea inversări ale ordinii între membri vecini sau apropiați ai seriei.

Jahn și Teller au arătat în 1937 că în general moleculele neliniare sunt instabile într-o stare electronică degenerată, molecula trebuind să se distorsioneze astfel încât să distrugă degenerarea.

Cea mai importantă aplicație a acestei teoreme se referă la stereochemia complexilor anumitor metale tranziționale.

Să luăm spre exemplificare ionul coordinat octaedric Cu^{2+} . Din cauza structurii d^9 va apare o vacanță în orbitalii e_g ($d_{x^2-y^2}$ sau d_{z^2}). Dacă coordonarea este perfect octaedrică apar două configurații de energie egală: $d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$ și $d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^2$. Acesta este sensul în care starea electronică a ionului Cu^{2+} este degenerată. Conform teoremei de mai sus octaedrul trebuie să distorsioneze astfel încât cele două configurații să nu mai fie de energie egală.

Dacă presupunem că avem configurația $d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^2$, liganzii aflați în lungul axei z vor fi mult mai ecranați de sarcina ionului central decât cei aflați în lungul axelor x și y . Prin urmare liganzii din lungul axei z vor tinde să-și modifice poziția. Astfel, orbitalul d_{z^2} devine mai stabil decât $d_{x^2-y^2}$ și prin aceasta degenerarea este distrusă. Acest fapt se observă practic prin lungirea distanțelor dintre ionul central și liganzii aflați în lungul axei z , un exemplu fiind halogenurile Cu(II) . Deși teoretic este posibilă și cealaltă variantă de aranjare a electronilor, datele experimentale găsite nu o justifică.

Ne vom aștepta să întâlnim situații similare dacă orbitalii e_g sunt ocupați cu un singur electron. Spre exemplu ordonarea cu spin înalt $t_{2g}^3 e_g^1$ din ionii Cr^{2+} și Mn^{3+} și ordonarea cu spin jos $t_{2g}^6 e_g^1$ din ionii Co^{2+} și Ni^{3+} . Și în aceste cazuri, datele experimentale au pus în evidență distorsiuni similare cu cele prezentate de ionul Cu^{2+} .

VI.5 Raze ionice și energii de hidratare pentru ionii M^{2+}

Variația razei octaedrice a ionilor divalenți ai elementelor tranziționale din prima serie este prezentată în Figura 6.3. Din cauza distorsiunilor Jahn-Teller razele ionilor Cr^{2+} și Cu^{2+} nu sunt cele corespunzătoare unor înconjurări perfect octaedrice. După cum se poate observa, punctele corespunzătoare ionilor Ca^{2+} ($t_{2g}^0 e_g^0$), Mn^{2+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) și Zn^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^4$) au fost unite printr-o curbă de interpolare datorită unei comportări similare. În aceste cazuri, distribuția electronilor d este sferică deoarece orbitalii sunt fie neocupați fie egal ocupați. Distribuția sferică va duce la repulsii crescute între electronii d și cei ai liganzilor și ca rezultat la creșterea razei octaedrice. Cationii până la V^{2+} vor avea electronii situați în orbitalii t_{2g} , ceea ce va duce la repulsii scăzute între aceștia și cei ai liganzilor. Liganzii se vor putea apropia mai mult

de cationul metalic, raza octaedrică scăzând. Odată cu începerea ocupării orbitalilor e_g raza ionică crește. Același fenomen apare de la mangan la zinc, minimum fiind la nichel.

Energia de scindare reprezintă practic energia necesară pentru stabilizarea ionilor aflați în stările respective. Valorile acestor **energii de stabilizare în câmp de liganzi** sunt de același ordin de mărime cu energiile majorității transformărilor chimice și prin urmare vor juca un rol important în proprietățile termodinamice ale compușilor metalelor tranziționale.

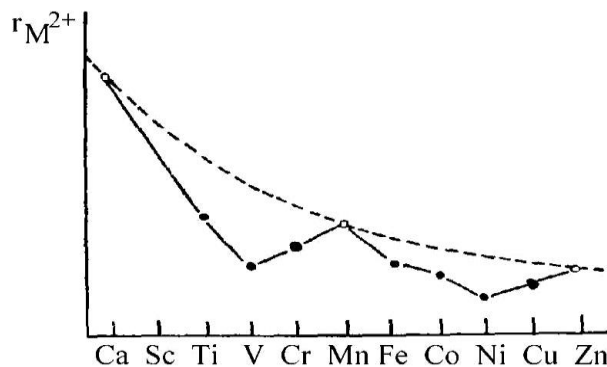
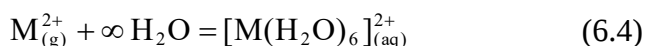


Figura 6.3 Razele ionice relative ale ionilor divalenți a primei serii de elemente tranziționale

Un complex octaedric cu spin înalt, de configurație $t_{2g}^p e_g^q$, va avea energia de stabilizare netă egală cu $(2p/5 - 3q/5)\Delta_o$. Ținând cont că valorile Δ_o pentru un anumit complex pot fi determinate din spectrul său, devine posibilă determinarea energiilor de stabilizare în câmp cristalin independent de măsurătorile termodinamice.

Entalpiile proceselor de hidratare (6.4) a ionilor divalenți din prima serie tranzițională pot fi estimate folosind cicluri termodinamice.



După cum se poate observa din Figura 6.4, ionii Ca^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+} se află din nou pe o aceeași linie. În aceste cazuri energia de stabilizare este egală cu zero. Dacă scădem valorile energiilor de stabilizare determinate din date spectrale din valorile energiilor de hidratare determinate experimental, punctele obținute se așează pe aceeași linie cu ionii de calciu, mangan și zinc. Prin urmare, dacă ținem cont de acordul care există între valorile determinate

spectroscopic și termodinamic pentru ΔO , putem spune că ideea scindării orbitalilor d este fundamentată corect.

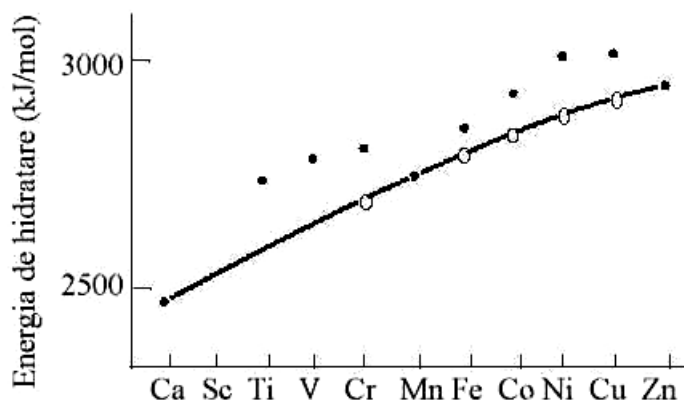


Figura 6.4 Energiile de hidratare a ionilor divalenți din prima serie de tranziționale

VI.6 Avantajele și dezavantajele teoriei câmpului cristalin

Această teorie consideră, după cum am văzut, că energia de legătură provine exclusiv din atracții electrostatice. De vreme ce nu apar legături covalente, diagramele energetice sunt simple. Acest avantaj se reflectă în calculele electrostatice care pot fi efectuate fără aproximări mari. Se pot prezice astfel energii de formare și mecanisme de reacție. Dezavantajul major este acela că neglijează evidența prezenței legăturilor covalente ce apar în unii complecși, neputând explica de exemplu legăturile în carbonili, unde elementul central este în stare zero sau negativă de oxidare iar forțele electrostatice sunt slabe sau chiar inexistente.

VI.7 Explicarea legăturii în combinații complexe prin ajustarea TCC și TOM

Descrierea structurii electronice a complecșilor folosind orbitalii moleculari este mai generală, mai completă și posibil mai acurată.

Să considerăm pentru început un complex octaedric, în care fiecare ligand are doar un orbital sigma direcționat spre atomul central. Cei șase orbitali sigma ai liganzilor vor fi notați σ_x și σ_{-x} (pentru liganzii care se află în lungul axei x), σ_y , σ_{-y} , σ_z și σ_{-z} (pentru liganzii care se află în lungul axelor y și respectiv z). Acești

Orbitali de grup	Atom central
$\Sigma_a = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$	s
$\Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_y - \sigma_{-y} - \sigma_x - \sigma_{-x})$	d_{z^2}
$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$	$d_{x^2-y^2}$
$\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z})$	p_z
$\Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y})$	p_y
$\Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x})$	p_x

Tabelul 6.2 Ecuațiile orbitalilor de grup și orbitalii corespunzători din atomul central

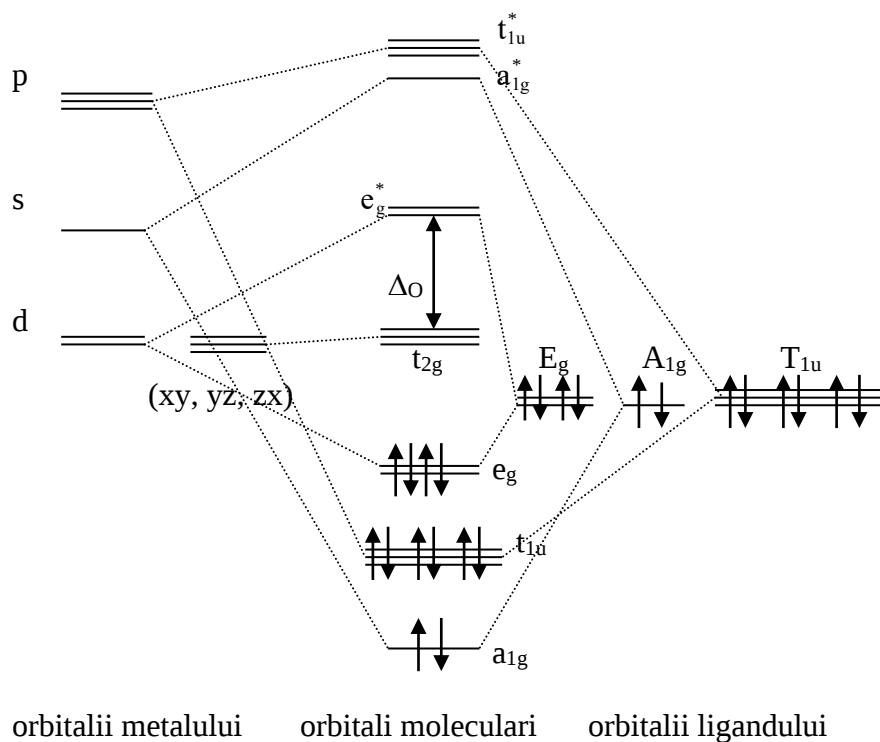


Figura 6.5 Diagrama energetică a unui complex ML_6 care conține doar legături σ

șase orbitali se pot combina astfel încât să formeze șase combinații liniare distincte sau **orbitali de grup**. Fiecare orbital de grup va avea o simetrie potrivită pentru suprapunerea cu un orbital s, p sau d al atomului central (Tabelul 6.2).

Fiecare astfel de suprapunere va duce la formarea unui OM de legătură și a unui OM de antilegătură. În Figura 6.5 este prezentată diagrama energetică a OM formați.

Trei dintre orbitalii d ai metalului (d_{xy} , d_{xz} și d_{yz}) sunt de nelegătură deoarece poziția lor spațială nu permite suprapunerea cu nici un orbital de grup. Cei șase OM (de legătură și respectiv antilegătură) derivați din orbitalii p au aceeași energie, deci sunt și ei degenerați. În mod similar, OM derivați din orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ sunt dublu degenerați.

După cum se poate observa, discuția pe baza OM a dus la același rezultat calitativ ca și TCC. Dacă fiecare dintre orbitalii σ ai liganzilor conțin câte doi electroni (singura situație de interes practic), cei 12 electroni vor ocupa șase OM de legătură (a_{1g} , t_{1u} și e_g), explicând astfel și formarea legăturilor în complex. Principala diferență va consta în faptul că orbitalii e_g^* nu vor avea un caracter pur metalic ca în TCC. Totuși, ordinea ocupării cu electroni a orbitalilor t_{2g} și e_g^* va depinde de relația dintre energia de împerechere și parametrul de scindare.

Dacă liganzii au orbitali cu simetrie π față de axa M-L, atunci ei pot forma orbitali π cu cei t_{2g} ai metalului. Efectul acestor legături π asupra parametrului Δ_0 depinde de caracterul donor sau acceptor de electroni a orbitalilor π ai liganzilor.

Liganzii π cu caracter de bază Lewis sunt acei liganzi care au orbitalii π ocupați cu electroni (Cl^- , I^- , H_2O). Acești orbitali au energia mai joasă decât orbitalii d ai metalului. Atunci când formează OM cu orbitalii t_{2g} , energia OML va fi mai scăzută decât cea a ligandului iar energia OMA va fi mai mare decât cea a metalului (Figura 6.6a). Electronii ligandului vor ocupa OML în vreme ce electronii d vor ocupa OMA. Rezultatul va fi reducerea parametrului de scindare deoarece orbitalii HOMO t_{2g} devin de antilegătură.

Liganzii π cu caracter de acid Lewis sunt liganzii care în afara orbitalilor π ocupați mai au orbitali π neocupați de antilegătură care sunt însă accesibili pentru formarea de legături. Dacă energia lor este suficient de scăzută și simetria le permite suprapunerea cu orbitalii metalici t_{2g} , acești orbitali vor avea o capacitate mai mare de a realiza OM decât orbitalii π ocupați cu electroni. Cel mai important exemplu de astfel de ligand este

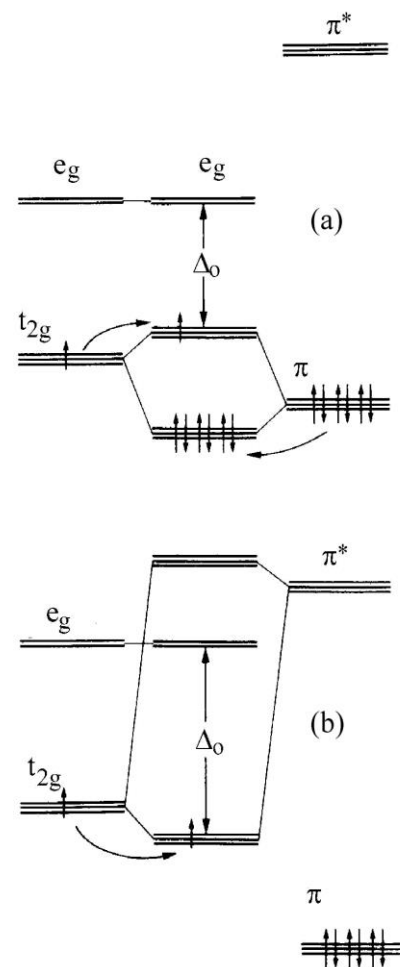


Figura 6.6 Efectul legăturii π asupra parametrului de scindare: (a) liganzii cu caracter de bază π micșorează Δ_0 ; (b) liganzii cu caracter de acid π măresc Δ_0 .

monoxidul de carbon. Orbitalul π^* al acestei molecule are amplitudinea maximă pe atomul de carbon și simetria sa îi permite suprapunerea cu orbitalii metalici t_{2g} . Ei vor avea însă energia mai ridicată decât cea a celor metalici. Prin urmare, atunci când se formează OM orbitalii t_{2g} vor căpăta caracter de OML (Figura 6.6b), rezultatul final fiind creșterea parametrului de scindare.

VII STAREA SOLIDĂ

VII.1 Cristale moleculare, solide covalente

Pentru explicarea legăturilor care apar în **cristalele moleculare** să considerăm doar două molecule A și B. Dacă funcțiile de undă corespunzătoare nu se suprapun apreciabil, energia sistemului în stare fundamentală va fi în această aproximare:

$$E_0 = E_A + E_B + J_{AB} + E_{AB}^{nuc} \quad (7.1)$$

unde E_A reprezintă energia electronilor din A în câmpul creat de ambele nuclee, similar E_B , J_{AB} este energia de repulsie dintre cei doi nori electronici iar E_{AB}^{nuc} este energia de repulsie dintre nuclee.

Energia E_A va fi compusă din doi termeni: E_A^0 (energia cinetică și potențială a electronilor din molecula A în câmpul propriei molecule) și V_{AB} (energia cinetică și potențială a electronilor din molecula A în câmpul creat de B). Același lucru este valabil și pentru E_B . Prin urmare, ecuația (7.1) devine:

$$E_0 = E_A^0 + E_B^0 + (V_{AB} + V_{BA} + J_{AB} + E_{AB}^{nuc}) \quad (7.2)$$

Termenul din paranteză reprezintă interacțiunile electrostatice calculate clasic și îl vom nota E_{elec} . Vom obține un rezultat similar și în cazul unui număr mare de molecule, termenul cel mai important al energiei de legătură în cristalul molecular va fi E_{elec} calculat ca o sumă pentru toate perechile de molecule.

În cazul în care moleculele din cristal au o simetrie înaltă și nu posedă sarcină sau un moment de dipol, valoarea termenului E_{elec} va fi mult mai mică. Pentru a îmbunătăți precizia aproximării, vom folosi în acest caz metoda variației. Funcția de undă Ψ_{AB} poate fi îmbunătățită prin adăugarea de termeni suplimentari cum ar fi: Ψ_{A^*B} , Ψ_{AB^*} și $\Psi_{A^*B^*}$, unde Ψ_{A^*B} spre exemplu, indică molecula A într-o stare excitată. Coeficienții funcției de variație (7.3) se vor obține, ca de obicei, prin rezolvarea ecuațiilor seculare.

$$\Psi = \Psi_{AB} + c_{A^*B} \Psi_{A^*B} + c_{AB^*} \Psi_{AB^*} + c_{A^*B^*} \Psi_{A^*B^*} \quad (7.3)$$

Ținând cont de faptul că funcția Ψ_{AB} ar fi destul de precisă în absența interacțiunilor dintre molecule, ne vom aștepta ca valorile

coeficienților de mai sus să fie mici. Interacțiunile vor induce deci ușoare distorsiuni în funcția de undă totală, prin intermediul unor termeni care descriu de fapt excitațiile locale. Energia va avea în final expresia:

$$E_0 = E_A^0 + E_B^0 + E_{elec} + E_{pol} + E_{disp} \quad (7.4)$$

unde E_{pol} și E_{disp} sunt energiile de polarizare și dispersie. Energia de polarizare provine din însumarea tuturor termenilor asociați excitărilor singulare (cum ar fi Ψ_{A^*B}) și are drept cauză o ușoară modificare a densității electronice în fiecare moleculă ca răspuns la câmpul produs de celelalte molecule ce o înconjoară. Energia de dispersie provine din însumarea tuturor termenilor asociați excitărilor dintre perechile de molecule (cum ar fi $\Psi_{A^*B^*}$) și este datorată “corelării” concomitente a mișcării electronilor în toate perechile de molecule.

În general, într-un cristal molecular tăria legăturilor va crește odată cu creșterea numărului de electroni din moleculă. Deci moleculele mai mari (care au mai mulți electroni în moleculă) vor avea puncte de fierbere și de topire mai ridicate decât substanțele ce au molecule mici. În cazul substanțelor cu mase moleculare mari topirea se suprapune uneori peste procesul de descompunere sau chiar descompunerea are loc înainte de topire. Acest fapt se datorează forțelor intermoleculare mari comparabile ca valoare cu legăturile chimice intramoleculare.

Legăturile în **cristalele covalente** sunt localizate între cei mai apropiați vecini și sunt aproape identice cu cele din moleculele covalente. Diferențele de electronegativitate dintre atomi sunt foarte mici în astfel de cristale și prin urmare legăturile sunt puternice și nepolare. Cristalele sunt de obicei dure, au temperaturi de topire foarte ridicate și călduri latente mari.

Siliciul, germaniul și carbonul prezintă astfel de rețele. Carborundul (SiC) are și el un aranjament tetraedric; de fapt putem spune că avem de-a face cu astfel de cristale când întâlnim unghiuri tetraedrice. Calculele au arătat totuși că există și un anumit grad de legătură ionică în cristalele cu structură tetraedrică dar gradul de covalență este suficient de mare pentru ca forțele de valență să determine stereochemia și astfel putem vorbi despre cristale covalente.

VII.2 Legătura de hidrogen

Moleculele conținând atomi de hidrogen legați de un element puternic electronegativ, prezintă proprietăți care pot fi explicate prin interacțiunile dintre atomul de hidrogen dintr-o

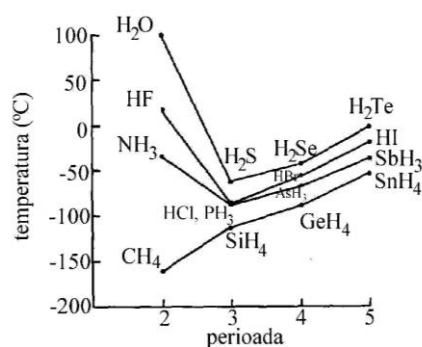


Figura 7.1 Punctele de fierbere ale hidrurilor din grupele principale

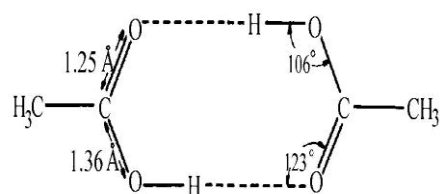


Figura 7.2 Structura acidului acetic dimer

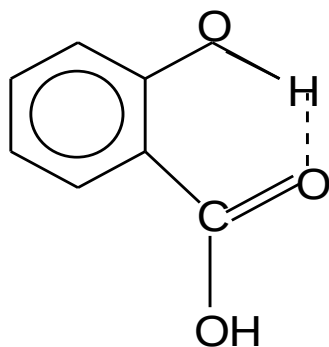


Figura 7.3 Formarea de legături de hidrogen intramoleculare

moleculă și elementul electronegativ dintr-o altă moleculă. Această legătură secundară este relativ slabă și a fost denumită **legătură de hidrogen**. În continuare vom prezenta câteva argumente în favoarea formării acestui tip de legătură.

Evidența asocierilor moleculare rezultă din valorile punctelor de topire, de fierbere, a căldurilor de evaporare și în unele cazuri din determinarea masei moleculare. Spre exemplu, hidrurile elementelor din grupa carbonului au o dependență liniară a punctelor de fierbere în funcție de masa atomică (Figura 7.1). În grupele azotului, oxigenului și fluorului comportarea amoniacului, a apei și a acidului fluorhidric este anormală. Valorile mult mai mari pentru acești compuși indică prezența unor interacțiuni suplimentare între molecule, în fază lichidă. O comportare similară apare în cazul căldurilor latente de vaporizare, a punctelor de topire și a căldurilor latente de topire, aceasta indicând că interacțiunile sunt prezente și în fază solidă.

Atunci când o grupare H-X este implicată într-o legătură de hidrogen, linia caracteristică din spectrul IR este deplasată spre frecvențe mai joase. Din studiile în infraroșu se pot determina și valorile energiei legăturilor de hidrogen. În general, ea ia valori între 4 și 40 kJ/mol, ceea ce reprezintă aproximativ o zecime din valoarea unei legături chimice dar este de câteva ori mai mare decât celelalte interacțiuni slabe dintre molecule.

Difracția de neutroni, difracția de electroni și metodele de rafinare a datelor din spectrele de raze X au dus la punerea în evidență a acestor legături. Astfel, în cazul acidului acetic s-a observat formarea unei structuri dimere (Figura 7.2) În afara legăturilor de hidrogen intermoleculare, s-a pus în evidență și formarea legăturilor intramoleculare, cum ar fi în cazul acidului salicilic (Figura 7.3).

Evidența formării legăturilor de hidrogen poate fi dată și de datele referitoare la entropia sistemului la temperatură scăzută. Una dintre ecuațiile care ne dau expresia entropiei este:

$$S = -R \ln W \quad (7.5)$$

Unde R este constanta generală a gazelor iar W este probabilitatea de stare a sistemului. Într-un cristal perfect care este răcit la zero grade Kelvin pentru a elimina mișcarea termică a atomilor, va exista un singur aranjament posibil al atomilor și prin urmare ecuația (7.5) devine:

$$S = -R \ln 1 = 0 \quad (7.6)$$

În cazul în care avem legături de hidrogen apar mai multe configurații posibile în cristal în funcție de pozițiile în care acestea se formează. Prin urmare entropia moleculelor care formează legături de hidrogen va fi diferită de zero. În cazul cristalelor de

gheață, s-a calculat o valoare a entropiei de 0,81 unități entropice iar experimental s-a măsurat o valoare de $0.81 \pm 0,05$ u.e.

VII.3 Solide ionice

Structura solidelor ionice se discută în funcție de **celula elementară**. Ea este cea mai mică unitate a cristalului și poate reproduce întregul ansamblu prin replicarea pe cele trei direcții (x, y, z). Descrierea poziției atomilor, ionilor sau a moleculelor dintr-un cristal se face pe baza unei **rețele** de puncte. Punctele pot fi situate pe elementele constitutive ale rețelei sau între acestea.

Structura multor solide poate fi descrisă prin sfere suprapuse care reprezintă atomii sau ionii constituenți. Dacă nu apar forțe specifice care să favorizeze aranjamente locale, atomii sunt liberi să se așeze unii lângă alții atât aproape cât le permite propria geometrie. Această aranjare se numește **împachetare strânsă** deoarece spațiul neocupat este minim și fiecare sferă are numărul geometric maxim de vecini.

Numărul de coordinare este numărul de vecini cei mai apropiați ai unui atom sau ion. El este mare de obicei pentru metale (8 sau 12), intermediar pentru solide ionice (de obicei șase), și mic pentru solide moleculare (de obicei patru). Acest fapt este reflectat într-o anumită măsură în densitățile solidelor. Astfel, metalele care au rețele, cel mai adesea, strâns împachetate și numere de coordinație mari au densitatea cea mai mare.

În funcție de modul de aranjare a sferelor, împachetarea strânsă poate duce la formarea a două politipuri. Aceste structuri sunt identice în două dimensiuni, dar diferite în a treia, numărul de coordinare fiind 12 în ambele cazuri. Dacă peste golurile primului strat de sfere se așează un al doilea strat, iar al treilea strat este așezat în dreptul primului strat, vom obține o celulă elementară hexagonală, adică o **împachetare strânsă hexagonală**. În al doilea caz sferele celui de-al treilea strat sunt plasate peste golurile primului strat. Astfel, al doilea strat acoperă o jumătate din golurile primului strat, iar al treilea cealaltă jumătate. Vom obține astfel o **împachetare strânsă cubică**, respectiv o celulă cubică cu fețe centrate (cfc). Golurile care se formează pot fi octaedrice sau tetraedrice (Figura 7.4) și în ele se pot așeza alți atomi sau ioni cu dimensiuni potrivite.

În continuare vom descrie câteva structuri caracteristice pentru solidele ionice. Structura **tip clorură de sodiu** poate fi privită ca o rețea cfc de ioni Cl^- în care cationii ocupă golurile octaedrice (Figura 7.5). Numărul de coordinare pentru fiecare ion este 6 și din această cauză se spune că structura are o coordinare

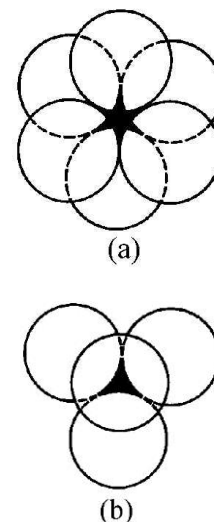


Figura 7.4 Goluri octaedrice (a) și tetraedrice (b) ce apar în cazul împachetării strânse

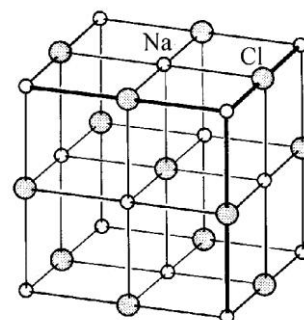


Figura 7.5 Structură tip NaCl

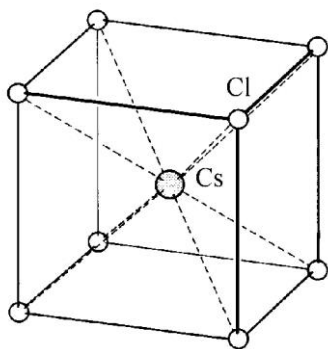


Figura 7.6 Structură tip CsCl

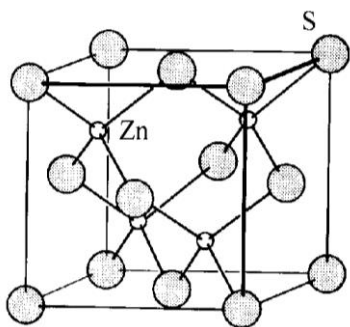


Figura 7.7 Structura sfaleritului

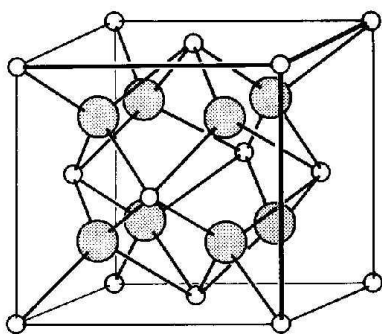


Figura 7.8 Structuri tip fluorită și anti-fluorită

(6,6). Atunci când facem bilanțul ionic într-o celulă cubică, trebuie să ținem cont că ionii din interiorul cubului participă cu 1, cei de pe fețe participă cu 1/2, cei de pe laturi participă cu 1/4 iar cei din vârfuri cu 1/8. Structura **tip clorură de cesiu** (Figura 7.6) este mult mai des întâlnită, coordinația fiind (8,8). Structura **tip sfalerit (ZnS)** (Figura 7.7) se bazează pe o rețea de anioni cfc, cationii ocupând goluri tetraedrice. Coordinația este (4,4). Structura tip **fluorită** ia numele de la fluorura de calciu (Figura 7.8) unde cationii ocupă o rețea cfc iar anionii locurile tetraedrice, coordinație (8,4). În structura tip **anti-fluorită** aranjarea este inversă iar coordinația (4,8). Mineralul **wurtzit**, este o formă polimorfă a sulfurii de zinc. Structura de bază este o celulă hexagonală strâns împachetată în care cationii ocupă, ca și în sfalerit, doar o parte din golurile tetraedrice, coordinația fiind (4,4). Structura tip **arseniură de nichel** se bazează pe o rețea anionică, hexagonal strâns împachetată, extinsă și distorsionată (Figura 7.9). Ionii de nichel ocupă locuri octaedrice iar cei de arsen se află în centrul unei prisme trigonale de atomi de nichel. **Rutilul** este forma minerală a dioxidului de titan. Structura de bază este tot hexagonală dar cationii ocupă doar o jumătate din golurile octaedrice. Fiecare cation este înconjurat octaedric de șase ioni de oxigen iar fiecare anion este înconjurat de trei cationi (Figura 7.10), deci coordinația va fi (6,3). Mineralul CaTiO_3 , numit **perovskit**, are o structură care este prototipul multor solide de formulă ABX_3 sau înrudită cu aceasta și se întâlnește mai ales la oxizi. Structura este cubică, atomul A se află în centru fiind înconjurat de 12 atomi de oxigen. Atomul B se află pe colțuri și este înconjurat de șase atomi de oxigen (Figura 7.11).

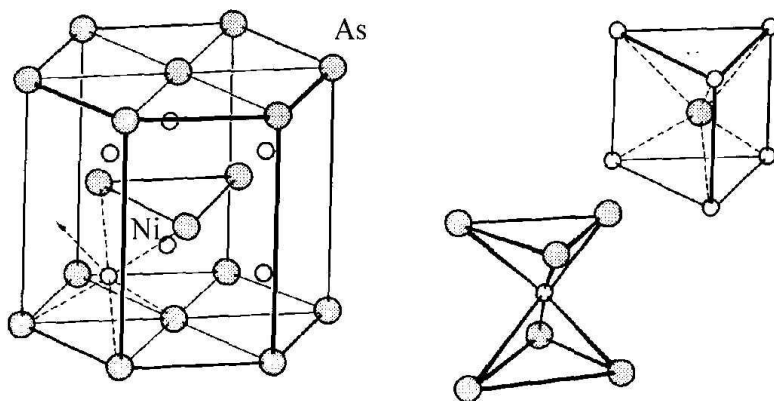
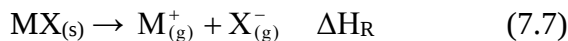


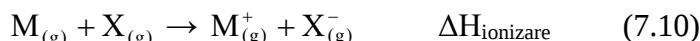
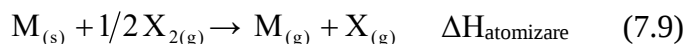
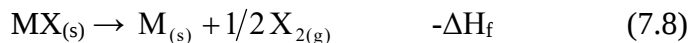
Figura 7.9 Structura NiAs

Entalpia de rețea este variația de entalpie care însoțește trecerea unui solid în stare gazoasă sub formă de ioni:



Ținând cont că ruperea unei rețele este endotermă înseamnă că ΔH_R va fi pozitivă, iar dacă neglijăm influența entropiei, rețeaua cu cea mai mare valoare pentru ΔH_R va fi cea mai stabilă.

Entalpia de rețea se poate obține din date termodinamice folosind **ciclul Born-Haber**. După cum se vede din schema de mai jos, ea este inclusă într-un ciclu de transformări în care va fi singura necunoscută.



Având în vedere că este un ciclu, prin însumarea algebrică a relațiilor de mai sus vom obține relația:

$$-\Delta H_f + \Delta H_{\text{atomizare}} + \Delta H_{\text{ionizare}} - \Delta H_R = 0 \quad (7.12)$$

Din (7.12) scoatem expresia lui ΔH_R :

$$\Delta H_R = \Delta H_{\text{atomizare}} + \Delta H_{\text{ionizare}} - \Delta H_f \quad (7.13)$$

Energia de rețea se compune din energia datorată forțelor electrostatice, energia datorată repulsiei norilor electronici și cea provenind de la interacțiunile van der Waals. În acest din urmă termen, contribuția dominantă o are energia de dispersie (**interacțiunile London**), iar pentru ionii cu polarizabilitate joasă aportul său la energia de rețea este de aproximativ 1%. Prin urmare vom lua în considerație doar primii doi termeni.

Energia potențială coulombică dintr-un cristal provine din însumarea termenilor individuali:

$$V_{AB} = \frac{(z_A e)(z_B e)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (7.14)$$

unde z_A și z_B sunt sarcinile ionilor aflați la distanță r_{AB} iar ϵ_0 este permitivitatea vidului. Dacă luăm spre exemplificare cristalul tip clorură de sodiu (Figura 7.5), ionul central (-z) va fi înconjurat de șase ioni de semn contrar (+z) aflați pe mijloacele fețelor, 12 ioni de același semn pe mijloacele laturilor și încă opt de semn contrar ce se află în colțurile celulei elementare. În mod evident există interacțiuni și cu ionii aflați la distanțe mai mari dar ponderea lor devine din ce în ce mai mică odată cu creșterea distanței. În acest caz relația (7.14) devine:

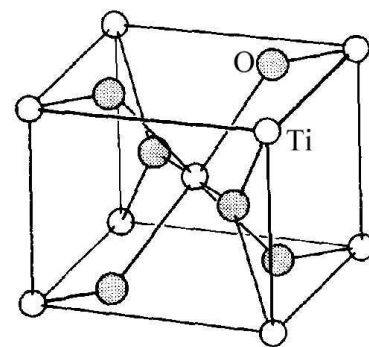


Figura 7.10 Structura rutilului

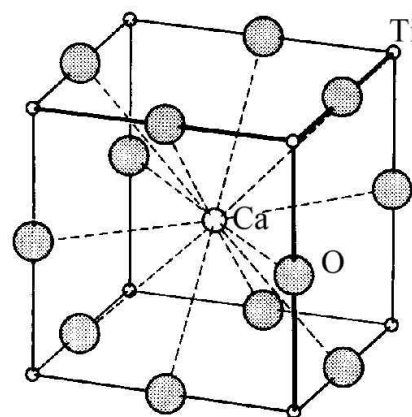


Figura 7.11 Structura CaTiO₃

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6z^2}{d} - \frac{12z^2}{d\sqrt{2}} + \frac{8z^2}{d\sqrt{3}} - \dots \right) = \frac{e^2 z^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right)$$

Termenul din paranteză va fi deci o constantă care depinde de tipul rețelei și se numește **constantă Madelung A**.

Energia potențială totală per mol într-o structură cristalină oarecare va fi:

$$V_m = \frac{N_A e^2 (z_A z_B)}{4\pi\epsilon_0 d} A \quad (7.15)$$

Deoarece orbitalii electronici scad exponențial spre zero odată cu creșterea distanței față de nucleu, vom considera contribuția repulsiei dintre norii electronici la energia potențială ca având forma:

$$V = N_A C' e^{-d/d^*} \quad (7.16)$$

unde C' și d^* sunt constante. Parametrii pot fi măsurați din măsurători de compresibilitate, deoarece acestea reflectă creșterea energiei potențiale atunci când ionii sunt presați prin aplicarea unei forțe.

Prin însumarea relațiilor (7.15) și (7.16) vom obține energia totală:

$$V = \frac{N_A e^2 (z_A z_B)}{4\pi\epsilon_0 d} A + N_A C' e^{-d/d^*} \quad (7.17)$$

La temperatura de 0K, când nu există mișcare și deci nici energie cinetică, ionii adoptă poziții în care forțele de atracție le contrabalansează pe cele de respingere iar energia potențială este minimă. Această valoare minimă o putem obține derivând expresia energiei funcție de distanță și egalând cu zero:

$$\frac{\partial V}{\partial d} = 0 \quad (7.18)$$

$$\frac{\partial V}{\partial d} = -\frac{N_A e^2 (z_A z_B)}{4\pi\epsilon_0 d^2} A - \frac{N_A C'}{d^*} e^{-d/d^*} = 0 \quad (7.19)$$

Rezultă că:

$$N_A C' e^{-d/d^*} = -\frac{N_A e^2 (z_A z_B)}{4\pi\epsilon_0 d^2} A d^* \quad (7.20)$$

Substituind în (7.17) obținem **ecuația Born-Mayer**:

$$V = \frac{N_A e^2 (z_A z_B)}{4\pi\epsilon_0 d} A \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) \quad (7.21)$$

Ținând cont că energia potențială a ionilor dispersați ca gaz este nulă la 0K, rezultă că $\Delta H_R = -V$. Acordul dintre valorile entalpiei de rețea determinate experimental și cele calculate pe un

model ionic dau măsura gradului de ionicitate a solidului. Valori apropiate duc la concluzia că avem un compus ionic pe când valorile diferite indică un grad mare de covalență.

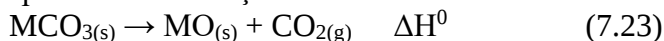
Chimistul rus A.F. Kapustinskii a observat în unele cazuri că prin împărțirea valorilor constantelor Madelung la numărul de ioni din formula moleculară, se obțin valori relativ constante, creșterea care apare fiind direct proporțională cu numărul de coordinație. Dacă ținem cont că există o proporționalitate directă și între razele ionice și numerele de coordinare, se poate spune că variația raportului A/nd (n fiind numărul de ioni din formula moleculară) de la o structură la alta va fi destul de mică. Aceste considerații l-au dus la concluzia că există o structură tip clorură de sodiu ipotetică care este energetic echivalentă cu structura reală a oricărui solid ionic. Prin urmare, entalpia de rețea se poate calcula folosind constanta lui Madelung și razele ionice pentru coordonarea (6,6). Relația poartă numele de **ecuația Kapustinskii**:

$$\Delta H_R = \frac{-nz_+z_-}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) K \quad (7.22)$$

unde $d = r_+ + r_-$ iar $K = 1,21 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ecuația Kapustinskii ne permite ca să determinăm razele ionilor moleculari nesferici, folosind entalpia de rețea determinată din ciclul Born-Haber. Razele astfel obținute se numesc **raze termochimice** și pot fi folosite pentru determinarea entalpiilor de formare pentru o gamă largă de compuși.

Ecuația Born-Mayer ne arată că pentru un anumit tip de rețea, entalpia este direct proporțională cu raportul z^2/d . Acest raport este notat cu ξ și se numește **parametru electrostatic**. Acest parametru sau alții asemănători (z^2/r^2 , z/r , z_{ef}/r) sunt folosiți în chimia anorganică pentru determinarea unor corelații între proprietățile unor compuși ce conțin ioni și structura acestora. Un exemplu ar fi **stabilitatea termică** a solidelor ionice. Să considerăm reacția de descompunere a carbonaților metalelor divalente:



Deși ar trebui să discutăm stabilitatea termică în termeni de energie liberă Gibbs, putem folosi doar termenii entalpici deoarece pentru aceste reacții entropia este neglijabilă. În aceste condiții:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^0 + \Delta H_{f(\text{MO})}^0 - \Delta H_{f(\text{MCO}_3)}^0 \quad (7.24)$$

Ceea ce este echivalent cu:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^0 - [\Delta H_{R(\text{MO})}^0 - \Delta H_{R(\text{MCO}_3)}^0] = \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^0 - R \quad (7.25)$$

Dacă plecăm de la relația de definiție a energiei libere Gibbs:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7.26)$$

rezultă că temperatura de descompunere este atinsă când:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \quad (7.27)$$

Entropia de descompunere este aproximativ constantă pentru toți carbonații deoarece ponderea cea mai mare o are entropia dioxidului de carbon gazos. Prin urmare, conform ecuației (7.27), temperatura de descompunere este direct proporțională cu entalpia de reacție. Dacă ținem cont și de ecuația (7.25) temperatura de descompunere va fi cu atât mai mare cu cât factorul R va fi mai mic. Acest factor poate fi descris conform ecuației lui Kapustinskii ca:

$$R \propto \frac{1}{r_{M^+} + r_{O^{2-}}} - \frac{1}{r_{M^+} + r_{CO_3^{2-}}} = \frac{r_{CO_3^{2-}} - r_{O^{2-}}}{(r_{M^+} + r_{O^{2-}})(r_{M^+} + r_{CO_3^{2-}})} \quad (7.28)$$

Se observă că cu cât raza cationului este mai mare R va fi mai mic iar carbonatul mai stabil termic.

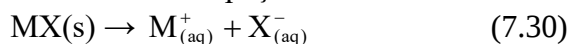
Privind dintr-un alt unghi, putem spune că o diferență mai mică între mărimea cationului și cea a anionului induce o stabilitate termică sporită.

Contribuția sarcinii cationilor la termenul R este dată de:

$$R \propto z_{M^+} \left[\frac{1}{r_{M^+} + r_{O^{2-}}} - \frac{1}{r_{M^+} + r_{CO_3^{2-}}} \right] \quad (7.29)$$

În acest caz apare o proporționalitate directă, o sarcină mare ducând la temperaturi scăzute de descompunere. Astfel, carbonații alcalino-pământoși se descompun la temperaturi mai scăzute decât cei alcalini.

Analizând **solubilitatea** unor compuși ionici:



s-a observat din nou că sărurile care au ioni cu raze similare sunt cei mai puțin solubili. Dacă luăm spre exemplificare sulfații metalelor alcalino-pământoase vom observa că solubilitatea acestora scade de la magneziu la bariu, $BaSO_4$ precipitând cantitativ. Anionul hidroxid având rază mai mică decât cel sulfat va schimba ordinea solubilității, cel mai puțin solubil compus din grupă fiind $Mg(OH)_2$.

Această similitudine între variația stabilității termice și solubilitate era oarecum de așteptat dacă ținem cont de faptul că ambele sunt procese care distrug rețeaua cristalină.

Fenomenul prin care centrul sarcinilor negative dintr-un ion nu mai coincide cu cel al sarcinilor pozitive, cu inducerea unui moment de dipol, se numește **polarizare**. Ionul în care este indus

acest fenomen se numește **polarizabil** iar cel care îl induce se numește **polarizant**. Deci după cum am spus și anterior, legătura pur ionică este o abstractizare deoarece între orice pereche de ioni apare și fenomenul de polarizare. Ionii sunt cu atât mai polarizanți cu cât au o sarcină mai mare și dimensiuni mai mici și mai polarizabili cu cât au dimensiuni mai mari și sarcini mai mici.

Este caracteristic pentru solidele ionice ca forțele să fie egale în toate direcțiile astfel încât să se obțină un aranjament simetric al ionilor. În general, îndepărtarea de legătura pur ionică este arătată de adoptarea unei rețele în care ionii nu au cele mai simetrice înconjurări posibile. Un exemplu este arseniura de nichel (Figura 7.9), care are coordinare (6,6) dar numai atomii de nichel sunt înconjurați octaedric, cei de arsen aflându-se în mijlocul unei prisme trigonale.

Trebuie totuși reținut că, deși structurile cu înconjurări de joasă simetrie indică prezența unor contribuții neionice, reciproca nu este adevărată. Cu alte cuvinte, există compuși cu structuri simetrice care nu sunt ionici. Un exemplu sunt compușii interstițiali realizați de atomii metalelor tranziționale (TiC, CrN) care au structuri tip NaCl dar nu sunt ionici.

VII.4 Teoria de benzi a solidelor. Metale, semiconductori, izolatori

Explicarea formării benzilor de energie se face pe baza TOM. Pentru aceasta să considerăm doi atomi metalici și să presupunem că ei își suprapun orbitalii s. Va rezulta prin urmare un OML și un OMA. Atunci când apare în șir un al treilea atom, se vor forma trei OM dintre care unul de nelegătură. Pe măsură ce adăugăm noi atomi care contribuie cu un OA se va forma un nou OM. Pentru N atomi, unde N poate tinde spre infinit, cei N OM vor ocupa o zonă finită de valori energetice. Lățimea acestei zone va depinde de tăria interacțiunilor dintre atomii învecinați. Dacă ținem cont că lățimea este finită, rezultă că diferențele dintre nivelele corespunzătoare celor N atomi va tinde către zero. Această zonă, care se numește **bandă**, este deci formată dintr-un număr finit dar aproape continuu de nivele energetice. Orbitalul cu cea mai joasă energie este în totalitate de legătură, pe când cel cu energia cea mai înaltă va fi în totalitate de antilegătură. Ceilalți orbitali vor avea caracter intermediar.

Banda astfel descrisă se numește bandă s. Dacă atomii au la dispoziție orbitali p se poate obține o bandă p. Deoarece orbitalii p au o energie mai mare decât cei s, cele două benzi vor fi separate de o **zonă interzisă**. În cazul în care interacțiunile sunt puternice,

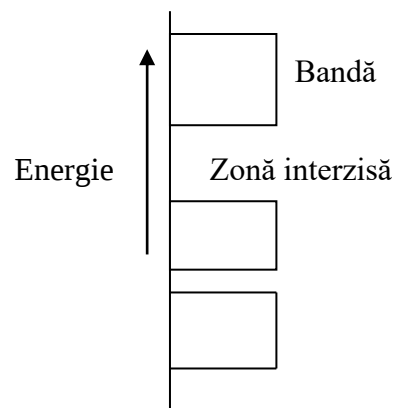


Figura 7.12 Structura electronică a unui solid

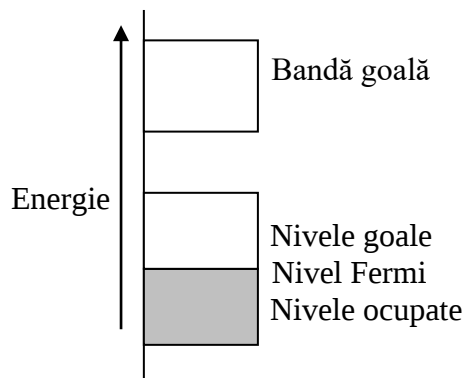


Figura 7.13 Poziția nivelului Fermi în bandă

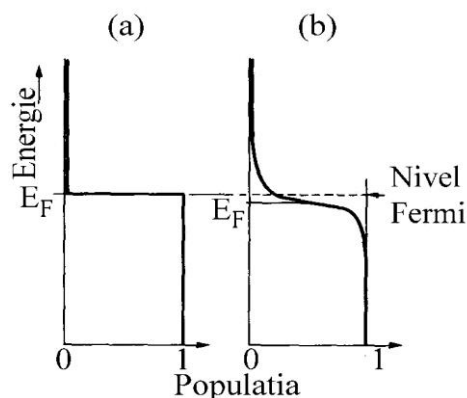


Figura 7.14 Forma distribuției Fermi la (a) $T = 0$, (b) $T > 0$

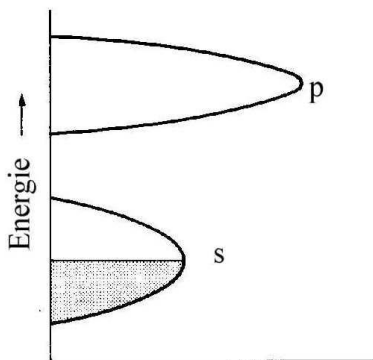


Figura 7.15 Un exemplu tipic de densitate de stări într-un metal

benzile vor fi late și se pot suprapune (Figura 7.12). În mod similar se poate construi o bandă d. Existența structurii de benzi la solide poate fi pusă în evidență prin spectroscopie de raze X.

Electronii vor ocupa orbitalii din benzi în acord cu principiul de completare. Dacă fiecare atom furnizează un electron s, atunci la temperatura de 0K, jumătate din orbitali vor fi ocupați în ordinea creșterii energetice. Orbitalul HOMO la această temperatură se numește **nivel Fermi** și se află aproape în centrul benzii (Figura 7.13). La temperaturi mai mari de 0K, populația P a orbitalilor este dată de **distribuția Fermi-Dirac**:

$$P = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (7.31)$$

unde E_F este energia Fermi. Energia Fermi depinde de temperatură iar la 0K este egală cu energia nivelului Fermi. Forma distribuției Fermi-Dirac este arătată în Figura 7.14. Pentru energii mult mai mari decât energia Fermi, expresia (7.31) devine:

$$P \approx e^{-(E-E_F)/kT} \quad (7.32)$$

populația scăzând exponențial cu creșterea energiei.

Când banda nu este ocupată complet, electronii din apropierea suprafeței Fermi pot fi promovați cu ușurință pe un nivel gol învecinat. Acești electroni sunt mobili și se pot mișca relativ liber prin solid iar substanța este un conductor electric.

Un criteriu de identificare a conducției metalice este scăderea conductivității la creșterea temperaturii. Acest fenomen se datorează vibrației termice a atomilor, care conduce la discontinuități în orbitalii moleculari și prin urmare conductivitatea metalelor va fi mai scăzută față de 0K.

Numărul de nivele pe unitatea de energie se numește **densitate de stări**. Ea nu este uniformă, ceea ce înseamnă că în anumite domenii de valori a energiei se află mai multe nivele decât în altele (Figura 7.15). Această comportare poate fi explicată prin numărul de moduri de obținere a unei anumite combinații liniare de OA. Astfel, există doar câte un mod de a obține OM de legătură și pe cel de antilegătură, dar sunt multe combinații ce conduc la OM din interiorul benzii.

Densitatea de stări este zero în zona interzisă. În anumite cazuri, nivelul energetic superior al unei benzi complet ocupate poate coincide cu cel inferior al unei benzi goale, densitatea fiind însă nulă la separație. Solidele de acest fel se numesc **semimetale**. Deoarece au puțini electroni care pot acționa ca purtători de sarcină, semimetalele au o conductivitate scăzută. Un exemplu important este grafitul, care este semimetal pe direcția paralelă cu straturile de atomi de carbon. Termenul de semimetal nu trebuie

confundat cu cel de **metaloid**, care denotă un caracter chimic intermediar între cel metalic și cel nemetalic.

Dacă solidul are o zonă interzisă mare între o bandă complet ocupată și una goală atunci substanța va fi un **izolator**. Clorura de sodiu de exemplu, va avea o bandă cu patru nivele (3s + 3p) complet ocupată pentru ionii de clor și o bandă mică și goală rezultată din suprapunerea redusă dintre ionii Na⁺. Diferența de electronegativitate dintre cele două elemente va conduce la apariția unei zone interzise de 7 eV. Deoarece kT la temperatura camerei este de doar 0,03 eV, electronii nu vor putea fi promovați în banda liberă iar substanța va fi un izolator.

Proprietatea fizică caracteristică unui **semiconductor** este creșterea puternică a conductivității cu temperatura. Conductivitatea semiconductorilor la temperatura camerei se află între cea a metalelor și a izolatoarelor.

Într-un **semiconductor intrinsec**, zona interzisă este atât de mică încât distribuția Fermi conduce la popularea cu câțiva electroni a benzii superioare neocupate (Figura 7.16). Acest fapt va introduce transportori negativi de sarcină în banda superioară și goluri pozitive în cea inferioară, transformând solidul într-un conductor. Conductivitatea va fi oricum mai scăzută decât într-un metal. Ea are o dependență tip Arrhenius în funcție de temperatură:

$$\sigma = Ae^{-E_a/kT} \quad (7.33)$$

Explicația acestei dependențe se poate face pe baza relației (7.32), în care $E - E_F$ este diferența dintre primul nivel al benzii neocupate și energia Fermi. Ținând cont că E_F se află aproximativ la mijlocul zonei interzise (Figura 7.17) rezultă că diferența de mai sus este egală cu jumătate din lățimea benzii interzise E_z . Prin urmare relația (7.32) devine:

$$P \approx e^{-E_z/2kT} \quad (7.34)$$

Energia de activare din relația (7.33) va fi egală cu aproximativ jumătate din E_z .

Numărul de electroni din banda neocupată poate fi crescut prin “impurificarea” semiconductorului intrinsec cu atomi ce au mai mulți electroni printr-un procedeu ce se numește **dopare**. Raportul dintre numărul de atomi de impuritate și numărul de atomi gazdă trebuie să fie de 1:10⁹. Se va forma astfel o **bandă donoare** foarte îngustă aflată în apropierea benzii neocupate. La temperaturi $T > 0K$, unii dintre electroni vor fi promovați în banda goală de conducție, aceasta conducând la apariția unei **semiconductivități de tip n** (unde n provine de la transportorii de sarcină care sunt negativi).

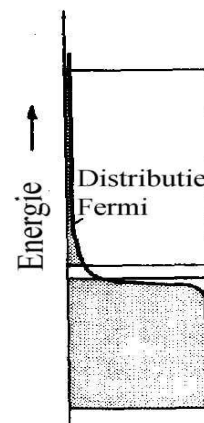


Figura 7.16 Distribuția Fermi într-un semiconductor intrinsec

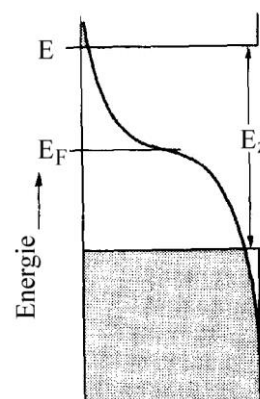


Figura 7.17 Legătura dintre distribuția Fermi și lățimea zonei interzise

O alternativă pentru procesul de mai sus este doparea cu atomi care au mai puțini electroni decât gazda. Aceasta va duce la formarea unei **benzi acceptoare** aflate în preajma benzii ocupate. La temperaturi mai mari de 0K, electronii vor trece în această bandă lăsând în urmă goluri ce vor permite mișcarea electronilor rămași. Rezultatul este o **semiconductivitate de tip p** (pozitivă).

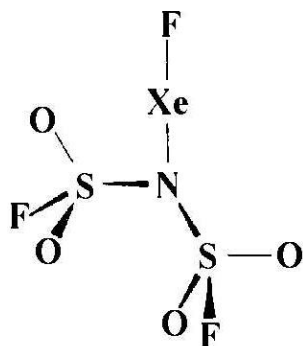
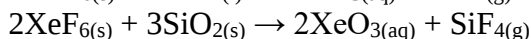
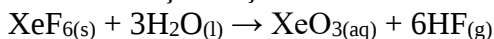


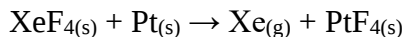
Figura 2.45
FXeN(SO₂F)₂

Structura

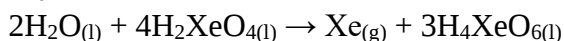
Reactivitatea fluorurilor de xenon este asemănătoare cu a unor compuși interhalogenați cu număr de oxidare mare, predominând reacțiile redox și de *metateză*. O reacție importantă a hexafluoruri de xenon este și reacția de dublu schimb cu oxizii:



De asemenea fluorurile de xenon au o mare capacitate de oxidare, chiar asupra metalelor nobile:



Trioxidul de xenon este un compus endoterm motiv pentru care este puternic exploziv. În soluție apoasă, oxoanionul HXeO_4^- se descompune lent prin disproporționare cu formare de ion perxenat XeO_6^{4-} , în care avem Xe(+8):



Au mai fost sintetizați și compuși cu legături Xe-N, Figura 2.45, ca și compuși cu legături Xe-C, cum ar fi $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$.

III CHIMIA ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE

III.1 Grupa a 4-a

Din această grupă fac parte elementele: **titan (Ti)**, **zirconi (Zr)** și **hafniu (Hf)**. Configurația electronică periferică a acestor elemente este $(n-1)d^2ns^2$. Starea de oxidare cea mai stabilă este (+4). Natura legăturilor în compușii acestor elemente este predominant covalentă deoarece energia necesară eliminării a patru electroni fiind mare, nu se pot forma cationi de tipul M^{4+} . Compușii de titan (+4) pot fi reduși relativ ușor la starea de oxidare (+3) și ceva mai greu la starea de oxidare (+2). Compușii de zirconiu (+4) și cei de hafniu (+4) se reduc mai greu la stările inferioare de oxidare decât cei de titan.

Titanul este un metal inert la temperaturi joase, dar se combină cu o serie de agenți chimici la temperaturi ridicate așa cum este redat în schema din Figura 3.1. Zirconiul și hafniul sunt foarte asemănătoare din punct de vedere chimic datorită razelor lor atomice foarte apropiate (1,45Å respectiv 1,44 Å). Comportarea chimică a zirconiului și hafniului este apropiată de cea a titanului cu excepția atacului din partea acizilor. Astfel dacă titanul se dizolvă chimic în HF, HCl, HNO₃ și H₂SO₄, zirconiul și hafniul se dizolvă numai în HF, apă regală și foarte ușor într-un amestec de

HF și HNO₃. În exces de hidracizi, metalele grupei pot forma **combinații complexe** ce conțin ionii [MX₆]²⁻ și [MX₇]³⁻.

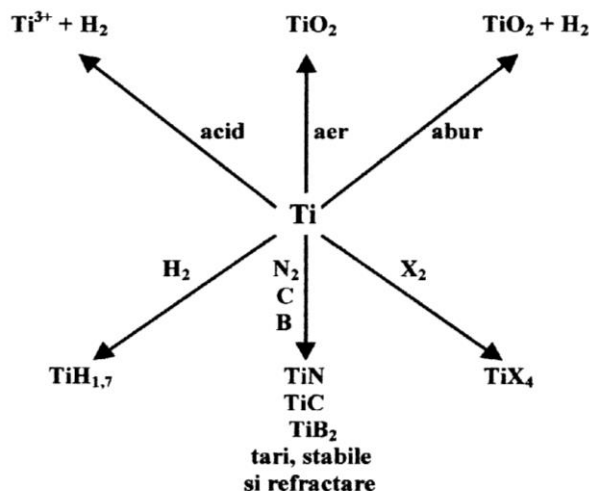


Figura 3.1 Reacțiile titanului

Oxizii TiO₂, ZrO₂ și HfO₂ se obțin fie prin reacția sărurilor solubile de metal (+4) cu hidroxizi alcalini, caz în care rezultă **oxizi hidratați** de tipul MO₂·nH₂O care ulterior sunt supuși calcinării pentru a îndepărta apa, fie prin arderea metalului în aer. **Dioxidul de titan** TiO₂ comercializat sub numele de **alb de titan** se folosește ca pigment având o putere de colorare și un grad de alb superioare pigmentilor de zinc sau plumb (ZnO respectiv PbSO₄). **Dioxidul de zirconiu** ZrO₂, solid, este un material considerat inert din punct de vedere chimic și are o temperatură de topire foarte ridicată (peste 2500°C). Din acest motiv este utilizat la construirea echipamentelor rezistente la temperaturi înalte (de exemplu la fabricarea creuzetelor). În ceea ce privește oxizii hidratați, aceștia prezintă caracter amfoter reacționând atât cu acizii concentrați cât și cu bazele concentrate conform schemei din Figura 3.2.

Sărurile de titanil, zirconil și hafnil obținute conțin ioni MO²⁺, în schimb **metatitanații** (respectiv **metazirconații** și **metahafniații**) se numesc impropriu așa deoarece nu conțin **ionul metametalic**, (MO₃)²⁻. Cercetarea cu raze X a arătat de fapt că K₂MO₃ este un oxid mixt de metal din grupa a 4-a și de potasiu (K₂O·MO₂). **Halogenurile** mai importante sunt cele de formulă MX₄ unde X = F și Cl. Ele au capacitatea de a complexa în exces de hidracid ducând la formarea de ioni complecși de tipul [MX₆]²⁻ și [MX₇]²⁻. Halogenurile simple hidrolizează cu formare de

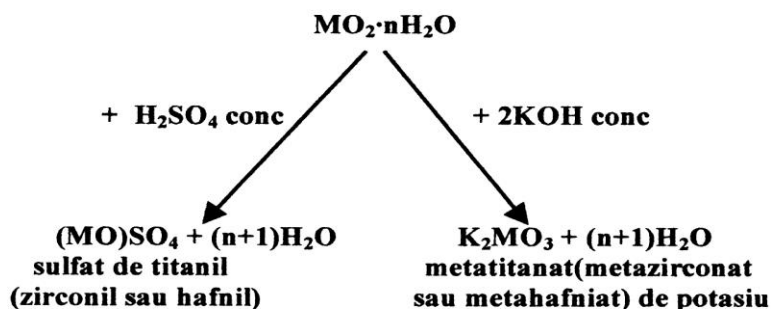


Figura 3.2 Caracterul amfoter al oxizilor hidratați

oxihalogenuri. Dacă oxihalogenurile de Zr și Hf sunt stabile, cele de Ti pot hidroliza mai departe formând dioxidul de titan hidratat.

În procesele **Ziegler-Natta**, o halogenură de metal tranzițional (cea mai des utilizată fiind TiCl_4) este adăugată la un compus organoaluminic (cel mai adesea $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) și amestecul rezultat catalizează polimerizarea alchenelor conducând la **polimeri stereoregulați** (de exemplu polipropilena la care toate grupele metil se găsesc de aceeași parte a lanțului polimeric - Figura 3.3a).

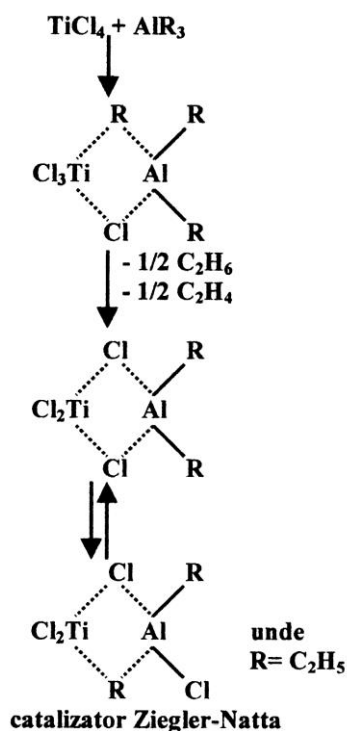


Figura 3.4 Formarea complexului catalitic $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

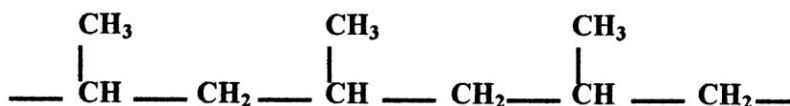


Figura 3.3(a) Polipropilenă stereospecifică

S-a constatat că acești polimeri stereoregulați sunt mai cristalini și se topesc la temperaturi mai mari comparativ cu polimerii dezordonați (de exemplu polipropilena cu grupările metil situate la întâmplare de o parte și alta a lanțului polimeric - Figura 3.3b).

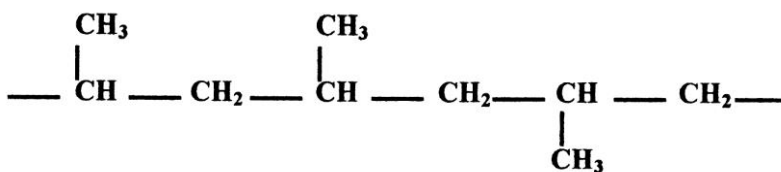


Figura 3.3(b) Polipropilenă dezordonată

Natura exactă a proceselor chimice care au loc între componentele amestecului catalitic este încă în studiu. O teorie explică formarea catalizatorului în felul următor: TiCl_4 se reduce la

TiCl_3 în prezența $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ formând complexul catalitic conform schemei din Figura 3.4. Mecanismul de polimerizare stereospecifică a polipropilenei este și mai complicat. Patat și Sinn propun următorul mecanism: la apropierea unei molecule de propenă C_3H_6 , legătura $\text{Ti}\cdots\text{Cl}$ din complexul catalitic se deschide, propena intră în complex formându-se o nouă legătură $\text{Ti}\cdots\text{C}$ și două **valențe reziduale** la doi atomi de carbon C^1 și C^3 (Figura 3.5). Pentru a explica activitatea stereospecifică a catalizatorului, legătura dublă a propenei este numai parțial desfăcută împiedicând astfel rotația în jurul legăturii dintre C^1 și C^2 . În continuare valențele reziduale se saturează prin închiderea unui ciclu de 6 atomi. Legătura $\text{Al}\cdots\text{C}$ se deschide formându-se din nou două valențe reziduale pe C^2 și Al care ulterior se saturează reciproc refăcând ciclul original din complexul catalitic. După refacerea complexului se poate adăuna o nouă moleculă de propenă.

III.2 Grupa a 5-a

În această grupă se încadrează următoarele elemente: **vanadiul (V)**, **niobiul (Nb)** și **tantalul (Ta)**. Configurația electronică periferică a acestor elemente este $(n-1)d^3ns^2$. Vanadiul este stabil în starea de oxidare (+5) dar și în starea de oxidare (+4). Compuși în care vanadiul prezintă stări de oxidare mai joase (în special halogenuri) se obțin relativ ușor, dar sunt instabili. Niobiul și tantalul formează compușii cei mai stabili în starea de oxidare (+5).

Vanadiul este inert din punct de vedere chimic la temperaturi joase, dar la temperaturi ridicate se combină direct cu o serie de elemente așa cum este indicat în Figura 3.6.

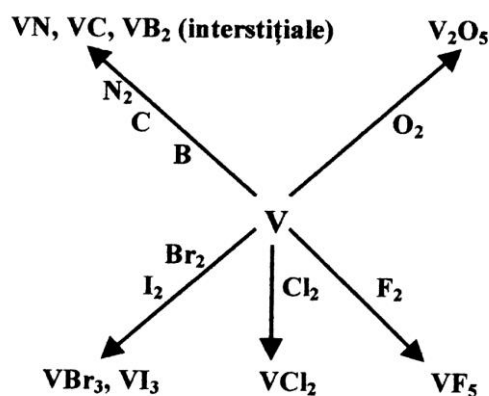


Figura 3.6 Reacțiile vanadiului

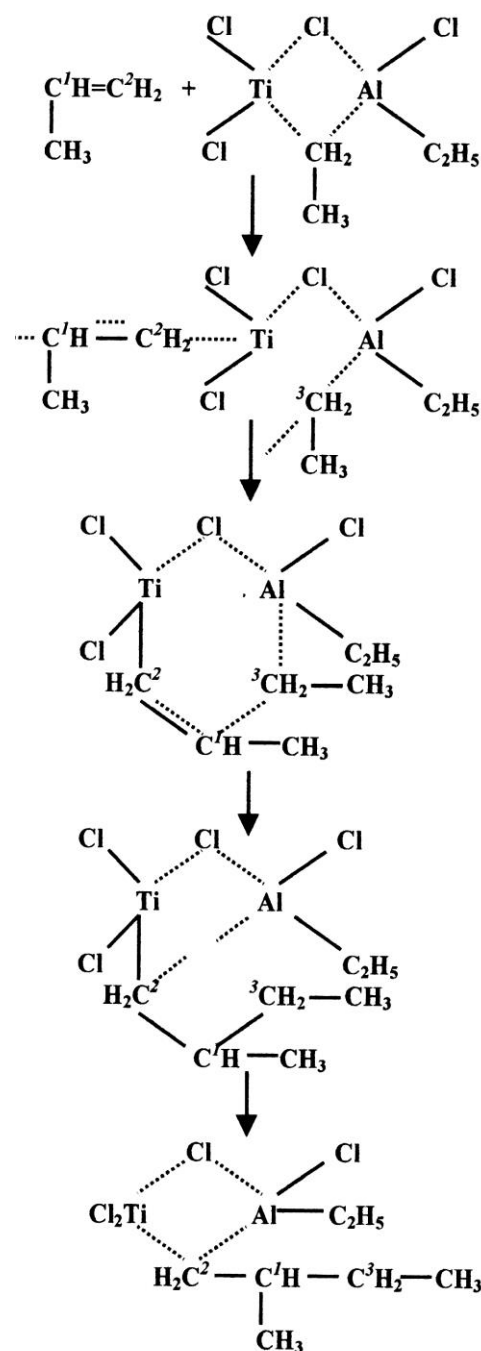


Figura 3.5 Mecanismul polimerizării stereospecifice a propenei

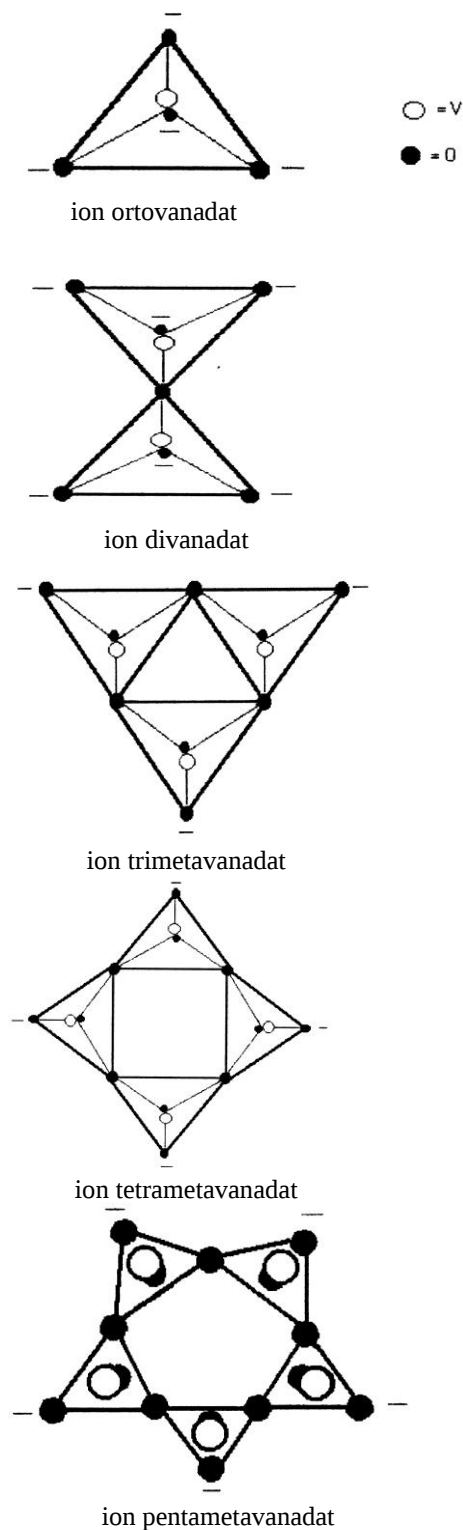
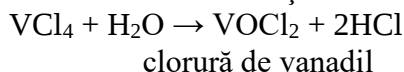


Figura 3.7. Structura izopolianionilor vanadiului

De observat este faptul că halogenii, alții decât F_2 , conduc la compuși în stări de oxidare (+4) și (+3). Acest lucru se datorează atât unor motive de ordin steric (fluorul are raza atomică cea mai mică) cât și unor motive de ordin energetic, stabilitatea halogenurilor scade în ordinea: fluoruri, cloruri, bromuri, ioduri odată cu micșorarea electronegativității. Niobiul și tantalul sunt foarte asemănători între ei din punct de vedere chimic. Comportarea Nb și a Ta este întrucâtva asemănătoare cu a V cu câteva excepții. De exemplu Nb și Ta formează pentahalogenuri și cu halogenii de volum atomic mai mare. De asemenea V se dizolvă chimic, la cald, în HNO_3 , HF și apă regală pe când Nb dar mai ales Ta nu sunt atacate decât de HF. Toate elementele acestei grupe reacționează cu topituri de hidroxizi alcalini (Nb și Ta mai lent) cu formare de ioni **ortovanadați** VO_4^{3-} respectiv ioni **metaniobați** NbO_3^- și **metatantalați** TaO_3^- .

În cazul vanadiului se cunosc mai mulți **oxizi**: VO (negru, bazic), V_2O_3 (negru, slab bazic), VO_2 (albastru închis, amfoter) și V_2O_5 (roșu brun, acid). Cei patru oxizi rezultă succesiv prin reducerea V_2O_5 cu hidrogen. Dintre oxizii vanadiului cel mai stabil și cu importanță catalitică este V_2O_5 . El este foarte puțin solubil în apă, dar în măsura în care se dizolvă, se manifestă ca un oxid acid. Un acid metavanadic, HVO_3 , sau ortovanadic, H_3VO_4 nu s-au putut izola, dar prin reacția cu hidroxizi alcalini (soluții sau topituri) ori amoniac rezultă ortovanadați respectiv metavanadați. Comparativ cu V_2O_5 , pentaoxizii de niobiu și tantal au un caracter mai slab acid. Ei reacționează numai cu hidroxizii alcalini în stare topită rezultând metaniobați, $M^I NbO_3$ respectiv metatantalați, $M^I TaO_3$.

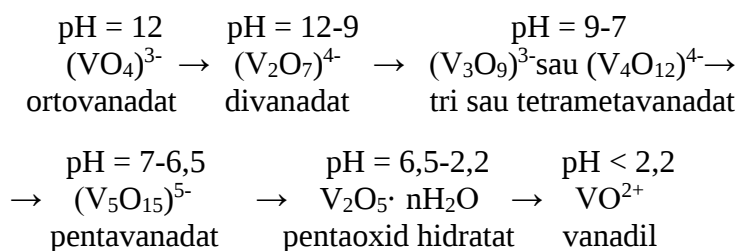
Halogenurile pentavalente de tipul MX_5 sunt caracteristice pentru Nb și Ta. Pentru V nu se cunoaște decât VF_5 . Halogenurile hidrolizează în contact cu apa formând ca produși finali pentaoxizi hidratați. Caracteristic pentru halogenurile acestor elemente este faptul că în prima fază a hidrolizei se obțin oxihalogenuri:



Se cunosc halogenuri cu valențe inferioare dar stabilitatea lor scade de la V la Ta.

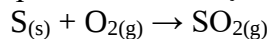
Izopolianionii vanadiului apar în cazul tratării V_2O_5 cu soluții de hidroxizi alcalini. Se cunoaște faptul că V_2O_5 are un caracter amfoter reacționând cu o serie de baze sau acizi ducând la formarea unei varietăți mari de specii chimice, funcție de pH-ul soluției. Astfel în mediu puternic bazic apare ionul mononuclear de ortovanadat VO_4^{3-} (Figura 3.7). Pe măsură ce pH-ul scade, acești ioni se leagă în specii binucleare și izopolinucleare până la un

pH = 6 la care apare un precipitat de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Scăzând și mai mult pH-ul, pentaoxidul se transformă în cationi vanadil așa cum este prezentat în schema de mai jos:

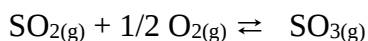


Combinățiile complexe mai importante întâlnite la elementele acestei grupe sunt: $K_4[V(CN)_6]$, $(NH_4)_3[VF_6]$, $(NH_4)_3[VOF_4]$, $K[NbF_6]$ și $Na_3[TaF_8]$ ultimul fiind fără analogie în cazul vanadiului și niobiului.

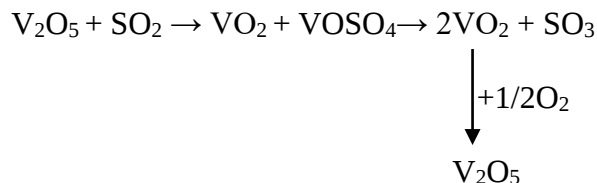
Oxidarea SO_2 la SO_3 este o fază importantă în procesul de fabricare a acidului sulfuric. Reacția sulfului cu oxigenul este o reacție ușor exotermă și produsul de reacție este SO_2 :



Reacția de mai sus este urmată de **oxidarea catalitică** a SO_2 în prezența oxigenului din aer:



Reacția este reversibilă și exotermă producându-se cu o micșorare a numărului de molecule. Deci echilibrul va fi deplasat spre dreapta dacă se mărește presiunea și se scade temperatura. Totuși mărirea presiunii este limitată de rezistența materialelor de construcție folosite în instalație. Pe de altă parte, dacă se scade temperatura, se micșorează agitația termică a moleculelor și scade numărul de ciocniri dintre moleculele reactanților, deci scade viteza de reacție. Pentru a înlătura aceste neajunsuri și a deplasa echilibrul în sensul formării SO_3 , cu randamente mari, se utilizează drept catalizator V_2O_5 . Pentru a se mări suprafața de contact între SO_2 , O_2 și catalizator, acesta din urmă trebuie să fie fin divizat și depus pe o substanță suport cu suprafață mare cum ar fi gelul de silice. Mecanismul acțiunii catalizatorului nu este pe deplin elucidat. Se presupune că are loc o adsorbție a SO_2 pe centrele active ale V_2O_5 rezultând un amestec în stare topită (la $600^\circ C$). Are loc o reacție între cele două substanțe cu formare de produși intermediari (VO_2 -dioxid de vanadiu și $VOSO_4$ -sulfat de vanadil) care reacționează mai departe ducând la formarea de SO_3 . Refacerea catalizatorului se realizează pe seama oxigenului din aer așa cum este indicată în următoarea succesiune de reacții:



Observăm cum în prima parte a schemei V^{+5} se reduce la V^{+4} . Se consideră treapta determinantă de viteză a întregului proces ultima treaptă, când se reface catalizatorul prin oxidarea V^{+4} la V^{+5} .

III.3 Grupa a 6-a

Din această grupă fac parte următoarele elemente: **cromul (Cr)**, **molibdenul (Mo)** și **wolframul (W)**. Configurația electronică periferică a acestor elemente ar trebui să fie $(n-1)d^4ns^2$. Această configurație este valabilă numai pentru wolfram, deoarece pentru crom și molibden este mai stabilă din punct de vedere energetic configurația $(n-1)d^5ns^2$ conținând orbitalii d ai penultimului strat semiocupați. Stările de oxidare cele mai importante sunt (+2), (+3) și (+6). La crom starea de oxidare cea mai stabilă este (+3) pe când la molibden și mai ales la wolfram starea de oxidare cea mai stabilă este (+6).

Cromul este destul de rezistent la acțiunea agenților chimici în condiții obișnuite. Totuși la temperaturi ridicate reacționează cu o serie de compuși așa cum se prezintă în schema din Figura 3.8.

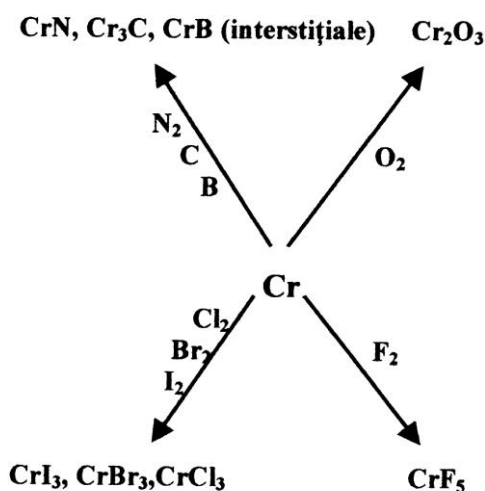


Figura 3.8. Reacțiile cromului

La rece reacționează cu $\text{HCl}_{(g)}$ și H_2SO_4 diluat (în absența O_2) formând săruri de Cr^{2+} cu degajare de H_2 . În schimb HNO_3

diluat și concentrat, H_2SO_4 concentrat precum și apa regală îl *pasivează* formându-se un strat compact și protector de oxid.

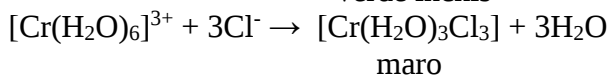
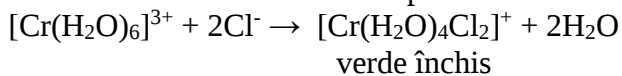
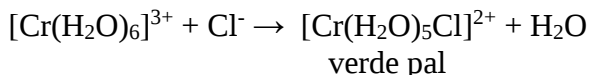
Molibdenul și wolframul reacționează numai la temperaturi ridicate cu O_2 (obținându-se MoO_3 și WO_3), cu F_2 și Cl_2 (obținându-se pentafluoruri și pentacloruri). Wolframul formează chiar cu Br_2 pentabromura corespunzătoare. De asemenea la temperaturi ridicate Mo și W reacționează cu N_2 , C și B formându-se compuși interstițiali. Spre deosebire de crom, molibdenul și wolframul sunt extrem de rezistente la atacul acizilor. Aceste două metale sunt dizolvate la cald doar de un amestec de HNO_3 și HF concentrați.

Se cunosc mai mulți **oxizi** ai cromului: CrO (negru, bazic), Cr_2O_3 (verde, amfoter), CrO_2 (negru, amfoter), CrO_3 (roșu, acid). Dintre acești oxizi, Cr_2O_3 se prepară în cantități industriale prin reducerea la cald a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cu C, S, CO sau CH_4 . Se utilizează atât ca pigment verde în pictură, industria porțelanului și sticlei (VERDE DE CROM) cât și drept catalizator într-o serie de procese chimice (sinteza amoniacului, obținerea alcoolilor din aldehide, sinteza metanolului, hidrogenarea alchenelor). Trioxidul de crom, CrO_3 , prezintă proprietăți oxidante puternice din care motiv este utilizat la oxidarea multor hidrocarburi precum și în medicină datorită acțiunii sale cauterizante. Este ușor solubil în apă și poate reacționa cu aceasta formând acid cromic H_2CrO_4 sau acid dicromic $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Cei doi acizi nu pot exista decât în soluții, neputând fi izolați prin evaporare.

Molibdenul și wolframul prezintă și ei mai mulți oxizi dintre care cei mai importanți sunt trioxizii: MoO_3 și WO_3 . Acești oxizi servesc atât la prepararea metalelor respective (prin reducerea lor la temperatură înaltă cu H_2 , CO sau CH_4) cât și la obținerea unor aliaje (feromolibdenul sau ferowolframul).

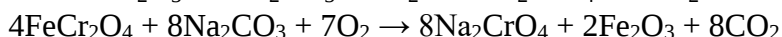
În cazul cromului se cunosc di, tri și pentahalogenuri dintre care cele mai importante sunt trihalogenurile de formulă MX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ și I). Trihalogenurile se cunosc fie sub formă anhidră, fie sub formă de cristalohidrați (exceptând triiodura). CrF_3 se poate obține prin acțiunea HF asupra Cr_2O_3 sau CrCl_3 . Celelalte trihalogenuri anhidre se obțin prin combinarea directă, la temperatură, a elementelor componente. Toate trihalogenurile sunt intens colorate, paramagnetice, greu solubile în acizi. Ele se pot reduce la temperaturi ridicate, în prezența metalelor mai active sau a hidrogenului până la crom metalic. Trihalogenurile hidratate se formulează la modul general ca hexahidrați $\text{CrX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. În realitate ele sunt aquocomplecși care au aceeași compoziție, dar structură diferită (izomeri de hidratare) funcție de temperatură. De exemplu, în cazul $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, în soluții apoase și reci există ionul

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de culoare violet alături de ionul clorură Cl^- . Acești ioni pot reacționa la cald formând ioni complecși de tipul pentaquomonocloro $\text{Cr}(\text{III})$ și tetraaquodicloro $\text{Cr}(\text{III})$ sau a moleculei complexe triaquotricloro $\text{Cr}(\text{III})$ conform următoarelor reacții:

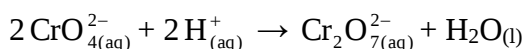


În cazul molibdenului și wolframului, stabile din punct de vedere termic sunt pentaclorurile. Acestea pot hidroliza ușor formându-se oxiclорurile corespunzătoare: MoOCl_3 și WOCl_3 .

Cromații și dicromații sunt săruri ale acizilor cromic și dicromic în care cromul prezintă starea de oxidare (+6). Ele conțin ionul cromat CrO_4^{2-} (galben), respectiv dicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (portocaliu) alături de un cation metalic. Cromatul de sodiu sau potasiu se obțin industrial prin topirea trioxidului de dicrom (Cr_2O_3) sau a mineralului cromit (FeCr_2O_4) cu carbonați alcalini în prezența oxigenului din aer conform următoarelor reacții chimice:



După răcire, se extrage cromatul de sodiu cu apă. Dacă se acidulează soluția galbenă de cromat cu acid sulfuric se obține o soluție portocalie de dicromat:



Ionul dicromat obținut conține o legătură Cr-O-Cr în care două tetraedre de ioni cromati se unesc prin câte un vârf, concomitent cu o reacție de condensare așa cum este reprezentată în Figura 3.9.

Dacă tetraedrele s-ar uni prin muchii s-ar obține structuri în care centrii metalici ar fi prea apropiați unii de ceilalți. O distanță acceptabilă între acești centrii metalici s-ar obține dacă numărul muchiilor poliedrelor de pornire ar fi mai mare (5 sau 6). În felul acesta condensarea atât prin vârfuri cât și prin muchii ar avea drept rezultat obținerea unui număr mare de izopolianioni.

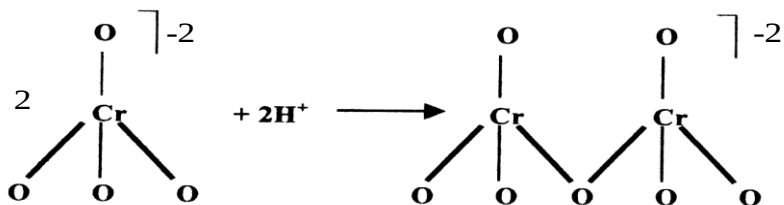
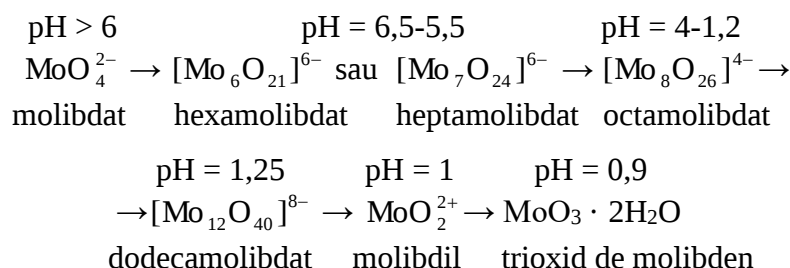


Figura 3.9 Condensarea ionului cromat în mediu acid

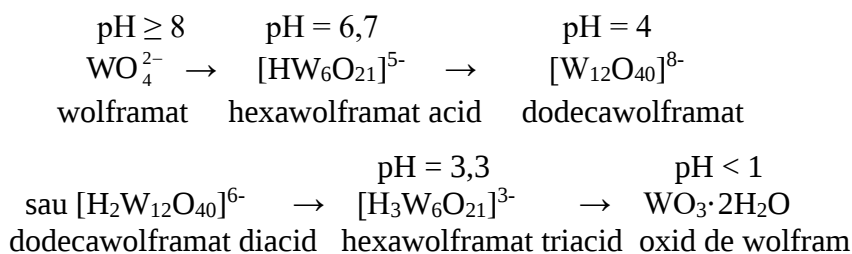
Aceste specii sunt caracteristice molibdenului și wolframului și se obțin prin condensarea octaedrelor de radicali acizi prin muchii și vârfuri. Dacă radicalii sunt de aceeași specie se obțin izopolianioni. De exemplu, prin acidularea soluțiilor ce conțin ioni molibdați se obțin o serie de izopolianioni funcție de pH, conform schemei de mai jos:



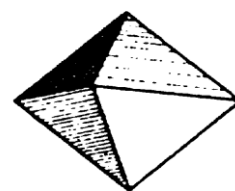
Pe lângă formele anhidre ale ionilor izopolimolibdați pot exista și formele hidratate sau parțial protonate cum ar fi: $[\text{HMo}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, $[\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{3-}$, $[\text{H}_8\text{Mo}_7\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{HMo}_8\text{O}_{26}]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Studiile prin difracție cu raze X asupra anionilor izopolimolibdați au arătat că Mo se află în centrul fiecărui octaedru înconjurat de 6 atomi de oxigen. În Figura 3.10 sunt redată câteva dintre structurile izopolimolibdaților precum și modul de unire a octaedrelor.

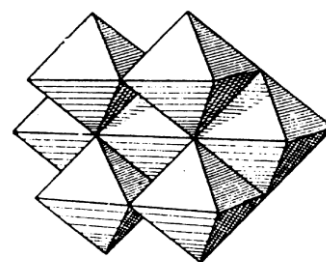
În cazul ionului wolframat funcție de pH se pot obține următorii ioni izopoliwolframați:



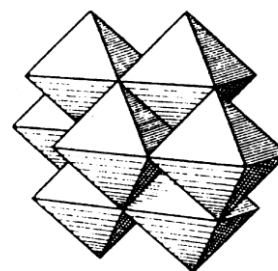
Structurile izopoliwolframaților sunt asemănătoare cu cele ale izopolimolibdaților corespunzători. La acidularea soluțiilor de molibdați sau wolframați alcalini în prezența altor oxoanioni cum ar fi de exemplu: PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , BO_4^{5-} se pot obține heteropolianioni prin condensare. Cei mai importanți sunt heteropolianionii de tipul: $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ și $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$



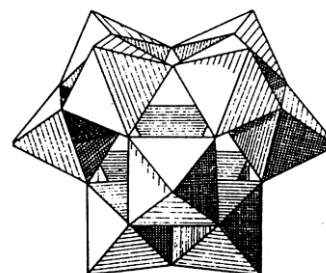
octaedru MoO_6



izopolianion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$



izopolianion $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$



izopolianion $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$

Figura 3.10 Structurile izopolimolibdaților

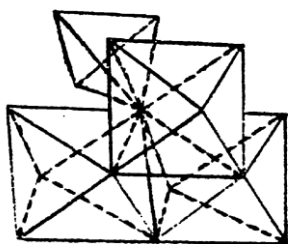


Figura 3.11 Grup de trei octaedre MoO_6

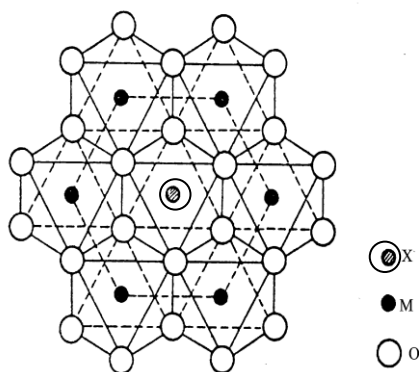


Figura 3.12 Structura heteropolianionului $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$

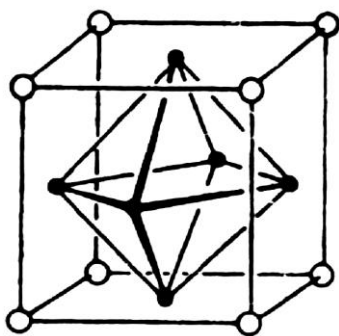


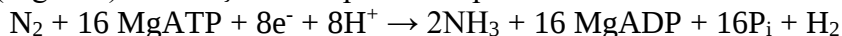
Figura 3.13 Unitate structurală Mo_6S_8

unde $\text{X} = \text{B}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}$ iar $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$. Se cunosc și alte tipuri de heteropolianioni în care raportul de combinare X/M să fie $1/11$, $1/9$ sau $1/3$. Figura 3.10 conține structura unui izopolianion de tip $[\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$ sau $[\text{H}_2\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ dar ea este corespunzătoare și heteropolianionului $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$. După cum se poate observa, această structură conține un tetraedru, în centrul căruia se plasează heteroatomul X , înconjurat de 12 octaedre de tip MO_6 aranjați în patru grupe a câte trei octaedre. Fiecare octaedru MO_6 dintr-o grupă se leagă printr-o câte o muchie cu alte două octaedre astfel încât un atom de oxigen este comun celor trei octaedre și totodată face parte din tetraedrul XO_4 (Figura 3.11). Heteropolianionii de tipul $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$ au o structură inelară de șase octaedre MO_6 unite două câte două prin câte o muchie formând un inel hexagonal în centrul căruia se află heteroatomul X (Figura 3.12).

O clasă interesantă de compuși ai molibdenului a fost obținută pentru prima dată în anul 1971 de către francezul R. *Chevrel*. Încălzind la 1000°C Mo cu S , Se sau Te , în fiole de cuarț închise s-au obținut compuși solizi de unitate structurală Mo_6S_8 , Mo_6Se_8 respectiv Mo_6Te_8 . Această unitate structurală poate fi reprezentată ca un octaedru al atomilor de molibden aflat în interiorul unui cub în vârful cărora se află de exemplu atomii de sulf (Figura 3.13). În solidul de structură tridimensională, aceste unități ocupă poziții înclinate unele față de altele pentru a apare o interacție suplimentară de tip donor-acceptor între orbitalii vacanți d_{z^2} ai molibdenului și câte un orbital donor ai atomilor de sulf ce

apartin unei unități adiacente (Figura 3.14). În această structură tridimensională se pot îngloba, prin electroincludiune, atomi metalici "oaspeți" care să aducă până la 4 electroni pe banda de nelegătură formată din orbitalii de nelegătură ai celor 6 atomi de molibden dintr-o unitate structurală. În felul acesta iau naștere compuși cu unitatea structurală de formulă $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x \leq 4$ dacă M este monovalent) numiți și faze Chevrel. În Figura 3.14 este intercalat plumbul ca atom oaspete, iar faza PbMo_6S_8 prezintă supraconductibilitate care persistă atât până la temperatura de 14K cât și în câmp magnetic de intensitate ridicată. Din acest punct de vedere, fazele Chevrel pot fi superioare supraconductorilor noi, de temperatură ridicată, cu structuri oxidice.

Se cunoaște faptul că sinteza industrială a NH_3 din H_2 și N_2 necesită temperaturi și presiuni ridicate. Natura utilizează însă o cale de obținere a NH_3 total diferită și destul de complicată. Agentul reducător utilizat de natură este Mg -adenozin trifosfatul (MgATP) iar reacția redox poate fi reprezentată astfel:



unde MgADP este Mg-adenozin difosfatul iar P_i reprezintă fosfatul anorganic. Caracteristica importantă a acestei reacții este faptul că ea are loc la temperatura și presiunea camerei, în organismele *Rhizobium* care trăiesc în nodulii de pe rădăcinile unor legume (lucernă, trifoi, fasole, mazăre). Există în aceste organisme o enzimă numită nitrogenază care catalizează reacția în condiții anaerobe, putând **activa molecula** $N \equiv N$. Nitrogenaza folosește pentru fixarea azotului o proteină ce conține molibden, fier și sulf numit cofactorul $MoFe_7S_8$ a cărei structură prezintă o zonă de captare a azotului așa cum este indicat în Figura 3.15. Una din moleculele de azot astfel captată, cea din interior, își întinde tripla legătură, fiind mai susceptibilă unui proces de reducere odată cu adăugarea de protoni.

III.4 Grupa a 7-a

În această grupă întâlnim elementele: **mangan (Mn)**, **technetiu (Tc)** și **reniu (Re)**. Configurația electronică periferică a acestor elemente este $(n-1)d^5ns^2$. Starea de oxidare (+2) este stabilă la mangan dar nu este caracteristică pentru technetiu și reniu. Starea de oxidare (+7) este cea mai stabilă la ultimele două elemente ale grupei. Astfel dacă permanganatii au proprietăți puternic oxidante, la pertechneatii și perrenatii această proprietate se diminuează.

Reactivitatea chimică scade de la Mn la Re. Ea se manifestă în special la temperaturi ridicate și este indicată schematic pentru mangan în Figura 3.16.

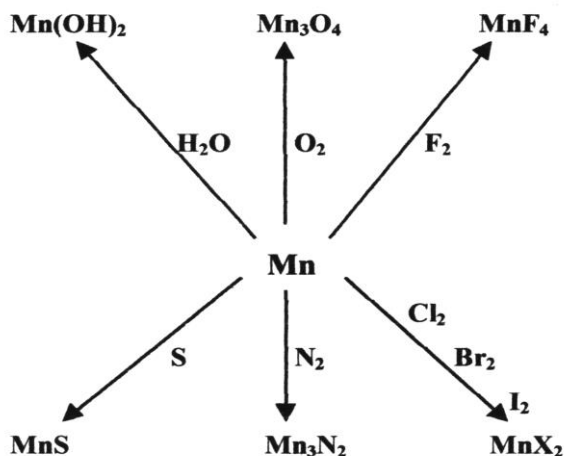


Figura 3.16 Reacțiile manganului

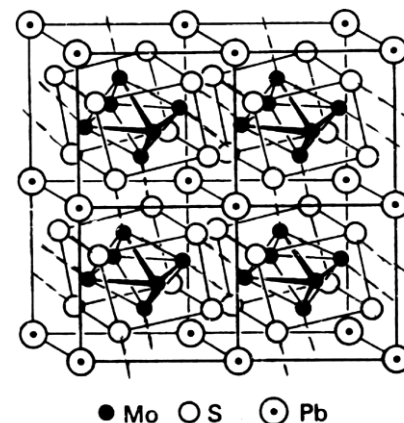


Figura 3.14 Structura compusului Chevrel $PbMo_6S_8$

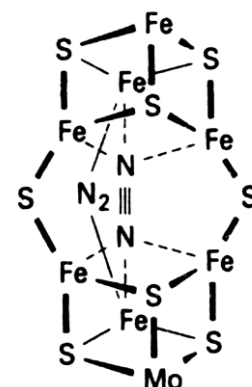


Figura 3.15 Structura cofactorului $MoFe_7S_8$

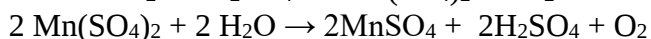
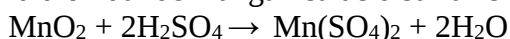
Prin tratare la cald a manganului cu acizi diluați (HX, HNO₃, H₂SO₄) se formează sărurile respective de Mn(II) cu degajare de hidrogen. Acidul sulfuric și acidul azotic concentrați reacționează cu Mn rezultând săruri și oxizii nemetalelor corespunzătoare.

Spre deosebire de mangan, tehneciū și reniu formează la cald cu oxigenul din aer heptaoxizii corespunzători. Cu clorul, Tc formează TcCl₄ (sau TcCl₆) iar Re formează ReCl₆. În reacție cu fluorul, Tc formează TcF₆ iar Re formează ReF₇. Reacțiile cu halogenii trebuie efectuate în absența oxigenului, în caz contrar obținându-se oxihalogenuri. Azotul nu reacționează direct cu Tc și Re în schimb sulfurul formează cu reniul, la cald, ReS₂. Techneciul nu se combină direct cu sulfurul. La cald, HNO₃ și H₂SO₄ concentrați precum și apa regală atacă atât Tc cât și Re. De regulă, în reacția cu oxiacizii concentrați care pot juca rol de oxidanți, metalele la care este stabilă o stare de oxidare inferioară formează sărurile acizilor respectivi pe când în cazul metalelor la care este stabilă o stare de oxidare superioară formează oxiacizi corespunzători.

Manganul formează cinci **oxizi** corespunzători stărilor de oxidare (+2), (+3), (+4) și (+7), caracterul lor chimic variind de la bazic la puternic acid: MnO (verde, bazic), Mn₂O₃ (negru, slab bazic), Mn₃O₄ formulat și MnO·Mn₂O₃ (roșu, bazic), MnO₂ (brun, amfoter), Mn₂O₇ (violet, puternic acid). Oxidul manganos, MnO, se poate obține prin încălzirea hidroxidului corespunzător, în absența aerului. Este folosit ca pigment în industria ceramică. Oxidul manganic, Mn₂O₃ există în natură în minereul numit braunit. Dioxidul de mangan, MnO₂ se găsește de asemenea în minereul numit piroluzit. Are atât rol catalitic cât și de agent oxidant în celule galvanice. Când MnO₂ este încălzit la 535°C el se transformă în tetraoxid de trimangan eliberând oxigen:



Tot din MnO₂ se poate obține Mn pur (necesar producerii oțelurilor aliate) prin reducere aluminotermică. De menționat este faptul că Scheele, independent de Priestley și Lavoisier, a descoperit oxigenul tratând dioxidul de mangan cu acid sulfuric concentrat:

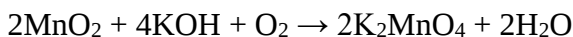


Heptaoxidul de mangan, Mn₂O₇, se poate obține prin tratarea la permanganatului de bariu cu acid sulfuric diluat urmată de deshidratarea acidului permanganic. Mn₂O₇ este un ulei de culoare negru-violet, iar prin încălzire la 40°C-60°C se descompune cu explozie în MnO₂ și O₂.

La techneciū și reniu se cunosc heptaoxizii corespunzători, Tc₂O₇ și Re₂O₇, cu caracter oxidant. Aceștia sunt mult mai stabili

din punct de vedere termic decât Mn_2O_7 . De asemenea Tc_2O_7 are un caracter mai oxidant decât Re_2O_7 .

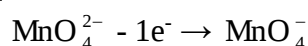
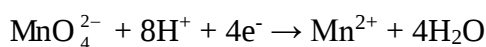
Așa cum s-a menționat, prin tratarea la cald a manganului cu acizi diluați (HX , HNO_3 , H_2SO_4) se obțin sărurile corespunzătoare de Mn(II) . Prin tratarea MnO_2 cu hidroxizi alcalini sau carbonați alcalini, în topitură și în prezența aerului sau prin tratarea MnO_2 cu alți agenți oxidanți cum ar fi cloratul de potasiu sau azotatul de potasiu se formează săruri ce conțin ionul manganat, MnO_4^{2-} , de culoare verde:



Manganatul este stabil numai în mediu bazic. Prin adăugare de apă el poate suferi o reacție de disproporționare, cu precipitarea dioxidului de mangan și formarea ionului violet de permanganat:

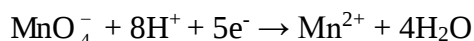


Acidul manganic, H_2MnO_4 , nu poate fi preparat și izolat deoarece este prea instabil. Ionul manganat are un caracter oxido-reducător:

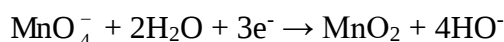


Ionul permanganat, MnO_4^- , este un agent oxidant deosebit de puternic. Puterea sa oxidantă depinde totuși de pH:

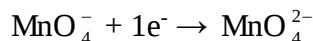
- în mediu acid



- în mediu neutru



- în mediu bazic



În cazul pertechnaților și perrenaților caracterul lor oxidant scade comparativ cu cel al permanganatului. De fapt acest caracter nu se mai manifestă în cazul perrenaților.

Manganul poate forma **combinații complexe** în: starea de oxidare 0 ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ care conține o legătură Mn-Mn între două grupe $\text{Mn}(\text{CO})_5$), starea de oxidare (+2) ($[\text{MnCl}_4]^{2-}$ tetraedric, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MnX}_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ toate octaedrice), starea de oxidare (+3) ($[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{MnX}_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ octaedrice, $[\text{MnX}_4]^-$ tetraedric) precum și în stările de oxidare (+4) și (+5) ($[\text{MnF}_5]^-$, $[\text{MnX}_6]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{MnF}_6]^-$). De asemenea se cunosc combinații complexe atât la technetiu cât și la reniu dintre care amintim: $[\text{TcX}_6]^{2-}$, $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{TcF}_6]^-$, $[\text{TcF}_8]^{2-}$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{ReF}_6]^-$, $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{2-}$.

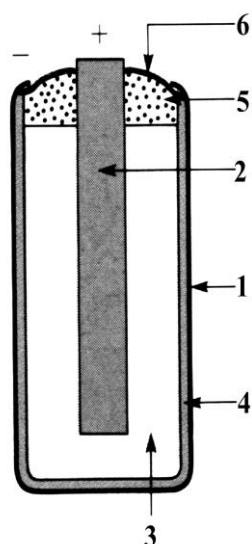
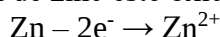
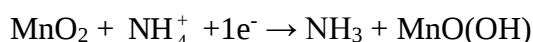


Figura 3.17 Secțiune longitudinală printr-o baterie uscată

În momentul de față cele mai utilizate surse de curent electric sunt **bateriile uscate**. În Figura 3.17 este prezentată în secțiune o astfel de baterie. Ea constă dintr-un tub de zinc (1) care joacă rol de anod și dintr-o bară de grafit (2) care joacă rol de catod. Anodul este despărțit de catod prin intermediul unei paste (3) ce conține MnO_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 , H_2O și un material inert de umplură (rumeguș). De asemenea între anodul de zinc și pastă există o câmașă de hârtie poroasă (4). La partea superioară există un capac (5) acoperit cu un material izolator (6). Când bateria furnizează curent, anodul de zinc este oxidat:



Electronii eliberați reduc MnO_2 din pasta aflată lângă catod. Acest mecanism de reducere nu este pe deplin elucidat dar o posibilă reacție este cea de trecere a $\text{Mn}(+4)$ din MnO_2 la $\text{Mn}(+3)$ din $\text{MnO}(\text{OH})$:



Amoniacul complexează cu ionii de zinc formând $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Această reacție de complexare ajută la menținerea constantă a concentrației în ioni Zn^{2+} , păstrând potențialul electrodului de zinc constant. De asemenea se evită acumularea de molecule de NH_3 pe catod, acumulare care ar putea stopa funcționarea celulei. Acest fenomen de acumulare este cunoscut în tehnică sub denumirea de polarizare a celulei.

III.5 Grupa a 8-a

Din această grupă fac parte elementele: **fier (Fe)**, **ruteniu (Ru)** și **osmiu (Os)**. Configurația electronică periferică este în general pentru elementele acestei grupe $(n-1)d^6ns^2$ cu excepția ruteniului care prezintă configurația exterioară $4d^75s^1$. Stările de oxidare cele mai stabile, în cazul fierului sunt (+2) și (+3) iar starea de oxidare maximă atinsă de acest element este (+6). În cazul ruteniului și osmiului stările de oxidare cele mai frecvent întâlnite sunt (+4), (+6) și (+8). La osmiu, starea de oxidare +8 este mult mai stabilă decât la ruteniu.

Fierul este cel mai reactiv dintre elementele acestei grupe, câteva dintre proprietățile sale chimice fiind prezentate în schema din Figura 3.18.

Reactivitatea fierului prezentată în schemă se manifestă la cald, pentru fier proaspăt preparat, în stare fin divizată. În stare compactă, fierul este stabil în aer uscat sau față de apă, în absența oxigenului. Stabilitatea în această stare se datorează unei pelicule fine, aderente și compacte de oxid. În schimb, în aer umed sau în

apă și prezență de oxigen, este atacat (rugineste). Fenomenul de ruginire mai este denumit și **corodare** și în urma acestuia fierul se transformă în oxihidroxid de fier (FeO(OH)). Cu toate că inițial se formează o peliculă de oxid, ea nu mai este așa de aderentă și fenomenul de oxidare progresează spre interiorul metalului. Față de

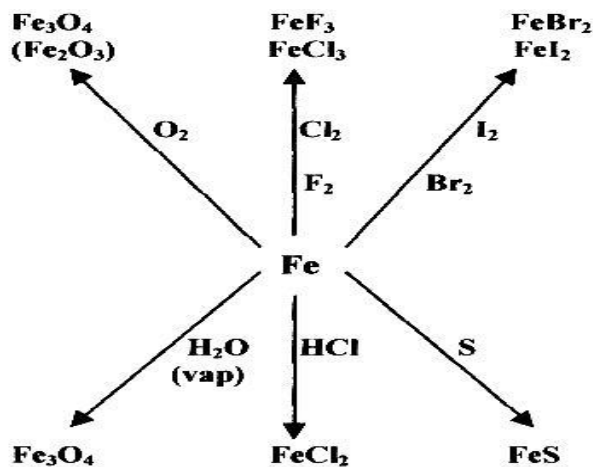
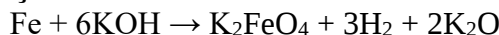
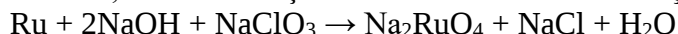


Figura 3.18 Reacțiile fierului

acizii sulfuric și azotic concentrați, fierul prezintă fenomenul de **pasivare** (se acoperă cu o peliculă protectoare de Fe_2O_3). În schimb HCl dar și H_2SO_4 diluat atacă fierul cu degajare de H_2 . La temperatură obișnuită, fierul rezistă la acțiunea soluțiilor diluate de alcalii, dar este atacat la cald de hidroxizii alcalini concentrați cu formare de **ferai**:



În reacție directă cu halogenii corespunzători, ruteniul și osmiul formează halogenuri în care metalele se găsesc în stări de oxidare mai mari decât în cazul fierului: RuF_5 , OsF_6 , RuCl_3 , OsCl_4 , RuBr_3 , OsBr_4 , RuI_3 și OsI_4 . Atât ruteniul cât și osmiul nu sunt atacate de nici un acid atât diluat cât și concentrat. Numai osmiul este atacat de apa regală cu formare de OsO_4 . În schimb cu topituri alcalin oxidante, ruteniul reacționează cu formare de **rutenați**:



Se cunosc următorii **oxizi** ai fierului: oxidul feros, FeO (negru), oxidul feric Fe_2O_3 (roșu-brun) și oxidul feroferic Fe_3O_4 , considerat un oxid mixt $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (negru). În toți acești oxizi, atomii de oxigen au o distribuție cubică compactă, iar atomii de fier ocupă un număr de goluri octaedrice (rețeaua este de tip cubic asemănătoare cu cea a NaCl). În mod real, oxidul feros este deficitar în fier. Acest proces trebuie privit ca decurgând prin

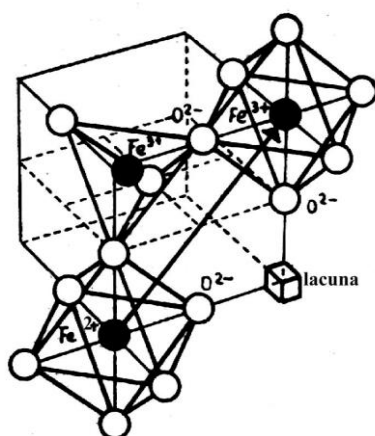


Figura 3.19 Structura Fe₃O₄

înlocuirea a trei ioni Fe²⁺ cu doi ioni Fe³⁺, menținându-se neutralitatea electrică. Compoziția reală a FeO este între FeO_{1,05} și FeO_{1,19} fiind deci un compus nestoechiometric. Continuarea procesului de înlocuire a Fe²⁺ cu Fe³⁺ duce la formarea, pe rând a Fe₃O₄ și în final a Fe₂O₃ conform Tabelului 3.1. Față de rețeaua FeO, în rețeaua Fe₃O₄ (Figura 3.19) din patru ioni Fe²⁺, unul lipsește. Doi din cei trei ioni Fe²⁺ rămași au devenit ioni Fe³⁺, unul dintre ei, printr-o ușoară deplasare trecând într-o poziție tetraedrică.

Nr. de ioni de O ²⁻	Nr. de ioni Fe ²⁺	Nr. de ioni Fe ³⁺	Oxidul
48	48	0	FeO ipotetic
48	12	24	Fe ₃ O ₄
48	0	32	Fe ₂ O ₃

Tabelul 3.1 Bilanțul ionic al rețelilor oxizilor fierului.

Săgeata din Figura 3.19 arată deplasarea de electroni Fe²⁺ → Fe³⁺, fapt ce explică conductibilitatea electrică a Fe₃O₄ (magnetitei), analogă cu cea a metalelor. Toți cei trei oxizi ai fierului au caracter bazic.

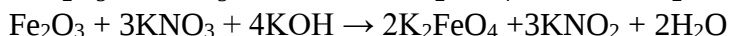
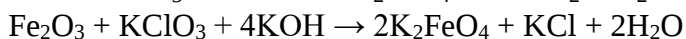
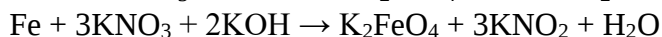
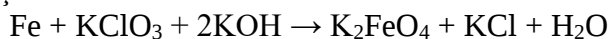
În cazul ruteniului și osmiului, în afară de cei doi oxizi (RuO₂ - albastru-negru și OsO₄ - galben) care se pot obține prin combinarea directă a metalelor cu oxigenul, se mai cunosc: RuO₄ negru (obținut prin oxidarea Ru cu oxidanți puternici: KMnO₄, KBrO₃ sau Cl₂) și respectiv OsO₂ brun (obținut prin descompunerea la cald a OsO₄).

Sărurile feroase (cele care conțin ionul Fe²⁺) pot fi solubile sau insolubile în apă. Cele solubile se obțin prin dizolvarea fierului în acizii diluați corespunzători, în absența aerului. Prin evaporarea soluțiilor, cristalizează sulfați hidratați cum ar fi: FeSO₄·7H₂O, FeCl₂·4H₂O, FeBr₂·6H₂O, toate de culoare verde. Dintre sărurile feroase insolubile în apă amintim FeS neagră (obținută prin topirea sulfurii cu fier) și FeCO₃ alb (obținut prin precipitare ionului feros cu ionul CO₃²⁻ în absența oxigenului).

Majoritatea sărurilor feroase se oxidează ușor la sărurile ferice corespunzătoare prin acțiunea oxigenului atmosferic. Mult mai stabil la acțiunea aerului este sulfatul dublu de fier și amoniu FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (**sarea Mohr**) care cristalizează din soluțiile de sulfat feros prin adăugare de sulfat de amoniu.

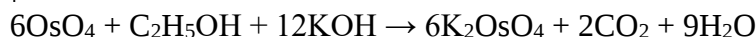
Sărurile ferice (care conțin ionul Fe³⁺) pot fi și ele solubile și insolubile. Dintre cele solubile amintim Fe₂(SO₄)₃ (obținut din

Fe_2O_3 și H_2SO_4 sau din FeSO_4 și HNO_3) care poate cristaliza din soluții sub formă de hidrați $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12, 10, 9, 7, 6, 3$). Din soluțiile apoase echimoleculare de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și M_2SO_4 ($M = \text{K}, \text{NH}_4^+, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) cristalizează o altă clasă de sulfați dubli numiți **alauni** de formulă $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. O altă sare ferică solubilă în apă este clorura ferică, FeCl_3 (obținută din Fe și Cl_2) care este higroscopică și se solvă în apă cu efect exoterm. Dintre sărurile ferice insolubile amintim: Fe_2S_3 neagră (obținută din FeS și S), FePO_4 galben (obținut prin precipitarea sărurilor de Fe^{3+} cu ionul PO_4^{3-}). În starea de oxidare (+6), fierul formează ferați în urma reacțiilor:



Ferații sunt oxidanți mai puternici decât KMnO_4 .

Pentru ruteniu, în afară de sărurile menționate la proprietățile sale chimice, se mai cunoaște RuCl_4 (obținută din RuO_4 și HCl). În cazul osmiului, se obțin **osmiați** dacă se reduce OsO_4 cu alcool etilic în mediu bazic:



În starea de oxidare (+2) se cunosc combinații ale fierului cu numerele de coordinare 4 și 6: $[\text{FeX}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ - tetraedrice, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - octaedrice. În starea de oxidare (+3) combinațiile complexe ale fierului au cel mai adesea tot numerele de coordinare 4 și 6: $[\text{FeX}_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ - tetraedrice, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - octaedrice. În cazul ruteniului și osmiului, majoritatea combinațiilor complexe au numărul de coordinare 6: $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{RuX}_6]^{3-}$, $[\text{RuX}_6]^{2-}$, $[\text{OsX}_6]^{2-}$, $[\text{OsF}_6]^-$.

Fierul este un element indispensabil vieții. Toate celulele animale conțin acest element. De exemplu, globulele roșii din sânge sunt alcătuite fiecare dintr-o membrană subțire, în care se găsește un mediu alcătuit din 60% apă, 35% proteine ce conțin fier (așa numitele **hemoproteine** din care fac parte **hemoglobina** (Hb) și **mioglobina** (Mb)) și 5% alte substanțe. Cele două hemoproteine se compun dintr-un complex al ionului feros care conține un ciclu de **porfirină** cu patru atomi de azot ce coordonează în același plan ionul Fe^{2+} (Figura 1.13). De asemenea, lanțuri laterale de proteină înconjură scheletul porfirinic astfel încât un **inel imidazolic** din cadrul acestor lanțuri coordonează suplimentar ionul Fe^{2+} printr-un atom de azot. A șasea poziție de coordinare este ocupată de o moleculă de apă, așa cum este indicat în Figura 3.20, moleculă ce

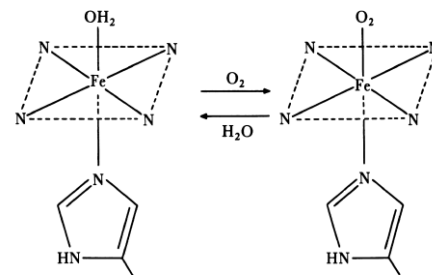


Figura 3.20 Modul de fixare a oxigenului de către hemoglobină

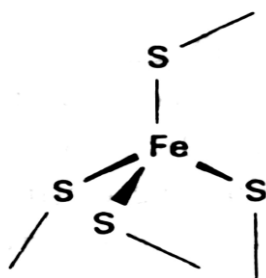


Figura 3.21 Coordinarea fierului în cisteină

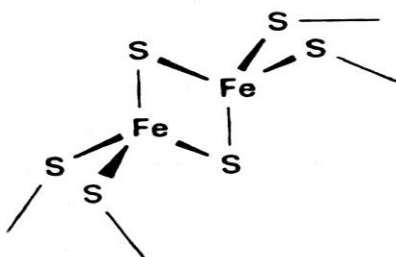


Figura 3.22 Coordinarea fierului în 2Fe ferredoxină

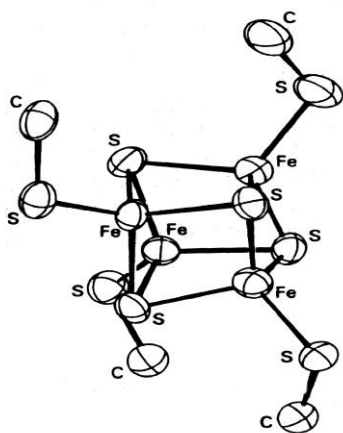
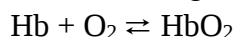
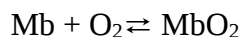


Figura 3.23 Legarea fierului în 4Fe,4S ferredoxină

poate fi înlocuită de o moleculă de oxigen. Acest proces de substituție este reversibil. Pe baza acestei reversibilități se poate explica rolul de **transportori de oxigen** al celor două hemoproteine. În prima fază, hemoglobina este cea care fixează O_2 de la nivelul celulelor pulmonare și îl transportă prin circuitul sanguin, către periferie, transformându-se în oxihemoglobină:



Tot în circuitul sanguin periferic, O_2 este eliberat mioglobinei care la rândul ei se transformă în oximioglobină:

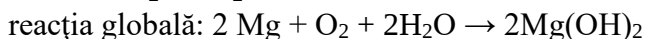
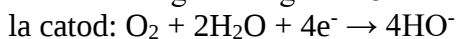
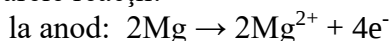


Oximioglobină este cea care transportă mai departe O_2 către țesuturi unde va fi eliberat în vederea realizării arderilor ce se produc în organism la acest nivel. Diferența de natură chimică dintre cele hemoproteine este legată atât de structura lanțurilor laterale de proteină cât și de natura substituenților de la atomii de carbon ai ciclului porfirinic. Locul O_2 ca ligand poate fi ocupat de CN^- , CO sau PF_3 caz în care coordinarea este mai puternică și ireversibilă. Aceasta este una din explicațiile acțiunii de otrăvire cu cianuri, monoxid de carbon sau trifluorură de fosfor.

Într-o celulă vie, reducerea și oxidarea nu apar într-o singură treaptă de reacție, ci într-o serie de trepte care presupun existența unor mediatori ce au același rol pe care îl au o serie de ecluze printr-un canal, făcând posibilă reacția redox în trepte. Acești mediatori se numesc **enzime redox** și ele pot fi atât hemoproteine (compuși cu fier coordinat la un ligand porfirinic) cât și o serie de **proteine non-hem** (la care ligandul nu mai este porfirinic dar care conțin fier). Între acestea din urmă sunt foarte importante cele care conțin fier într-o înconjurare tetraedrică de patru atomi de sulf. Aceste proteine fier-sulf sunt implicate în reducerea nicotin-amid-adenin-dinucleotidului (NAD) la forma sa redusă NADH, în reducerea N_2 la NH_3 ; de asemenea ele pot genera H_2 din soluțiile acide. Se cunosc mai multe tipuri de proteine fier-sulf. Una dintre acestea are un ion Fe^{2+} în înconjurare tetraedrică cu patru grupări RS^- (**cisteina**) (Figura 3.21). O altă proteină poate conține $2Fe^{2+}$ și ioni S^{2-} legați în punte numită **2Fe ferredoxină** (Figura 3.22). Mai există și o proteină **4Fe,4S ferredoxina** a cărei model structural este prezentat în Figura 3.23.

În urma trecerii $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$ ferredoxinele își modifică foarte puțin lungimea legăturii Fe-S. În consecință, transferul de electroni, funcția comună a acestor proteine, este foarte puțin împiedicată de o reorganizare structurală. În Figura 3.24 este prezentată schema reducerii NAD la NADH prin intermediul electronilor de la ferredoxină. Substratul SH care conține ionul H^+

oțel inoxidabil. Rezervorul joacă rol de catod. Se trece prin acest sistem un mic curent electric în mod continuu. Sărurile naturale din apă fac posibilă conducția curentului electric. Pe peretele rezervorului se va observa o ușoară degajare de H_2 care protejează astfel peretele împotriva coroziunii. Protecția catodică este utilizată de asemenea în cazul conductelor de fier sau oțel, îngropate în sol. Dacă fierul este conectat printr-o sârmă cu un metal mai activ cum ar fi Zn, Al sau Mg atunci fierul devine mai degrabă catodul la care oxigenul se va reduce în loc de anod, la care ar avea loc reacția de oxidare a fierului. Diferența de activitate dintre cele două metale induce producerea unui curent ce se scurge între cele două metale, producându-se astfel coroziunea metalului mai activ și protejarea fierului. În cazul în care magneziul este metalul mai activ au loc următoarele reacții:



Se observă că fierul nu se oxidează. Oricum, metalul mai activ se consumă încet în acest timp și trebuie înlocuit periodic, dar acest lucru este mai puțin costisitor decât înlocuirea conductei de fier.

III.6 Grupa a 9-a

Această grupă cuprinde elementele: **cobalt (Co)**, **rodiu (Rh)** și **iridiu (Ir)**. Configurația electronică periferică este în general $(n-1)d^7ns^2$ cu excepția rodiului la care configurația exterioară este $4d^85s^1$. Stările de oxidare cele mai stabile în cazul cobaltului sunt (+2) și (+3), starea (+2) fiind mai stabilă decât (+3). În cazul rodiului starea de oxidare (+3) este cea mai stabilă iar în cazul iridiului stările de oxidare cele mai stabile sunt (+3) și (+4) (starea de oxidare (+4) fiind cea mai stabilă).

Ca și în cazul grupei a 8-a, cobaltul este cel mai reactiv dintre elementele acestei grupe, dar este mai puțin reactiv decât fierul. Câteva dintre proprietățile chimice ale cobaltului sunt prezentate schematic în Figura 3.26. Reactivitatea cobaltului se manifestă la temperaturi ridicate. La temperatură obișnuită, cobaltul este atacat de HNO_3 și H_2SO_4 concentrați formându-se sărurile corespunzătoare de Co (2+) cu degajare de NO_2 și respectiv SO_2 . Bazele alcaline nu au nici o acțiune asupra cobaltului.

Spre deosebire de cobalt, rodiu în reacție cu oxigenul formează Rh_2O_3 , iar iridiul IrO_2 . În reacție directă cu halogenii corespunzători, aceste ultime două elemente din grupa 9 formează următoarele halogenuri: RhF_3 , IrF_6 , RhCl_3 , IrCl_3 , RhBr_3 , IrBr_3 , RhI_3 și IrI_3 . Atât rodiul cât și iridiul nu sunt atacate de HCl diluat sau

concentrat. Spre deosebire de iridiu care este deosebit de stabil la acțiunea acizilor oxidanți (chiar și a apei regale), rodium, în stare fin divizată este atacat de H_2SO_4 concentrat și de apa regală cu formare de $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ și respectiv $\text{H}_2[\text{RhCl}_6]$. În schimb, iridiul reacționează cu topituri alcalin oxidante cu formare de Ir_2O_3 :

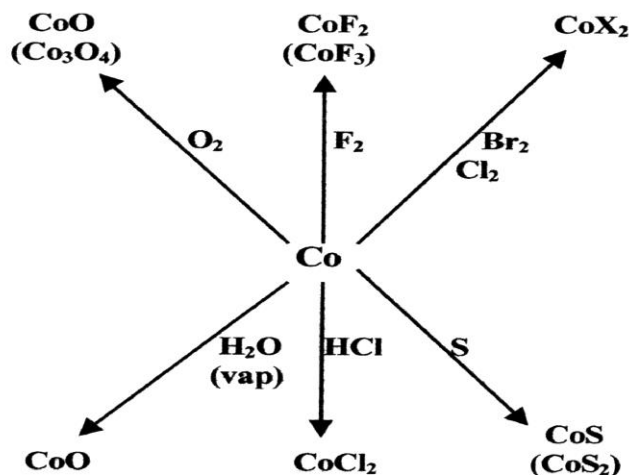
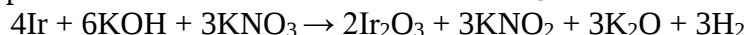


Figura 3.26 Reacțiile cobaltului

Cobaltul formează același fel de **oxizi** ca și fierul cu excepția oxidului cobaltic a cărei existență nu a fost încă confirmată. Se cunosc oxidul cobaltos, CoO (verde măsliniu) și oxidul cobalto-cobaltic, Co_3O_4 (negru). Oxidul cobaltos, în afară de sinteza sa direct din elemente se mai poate obține prin descompunerea termică a Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCO_3 sau $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Încălzit în oxigen, CoO trece în Co_3O_4 de structură asemănătoare cu cea a Fe_3O_4 . În cazul rodiumului, în afară de Rh_2O_3 obținut prin sinteză directă se mai cunoaște dioxidul de rodium, RhO_2 , care se poate obține prin oxidarea anodică a sărurilor de $\text{Rh}(+3)$. La iridiu, în afară de IrO_2 se cunoaște și Ir_2O_3 obținut prin topirea alcalin oxidantă a iridiului metallic.

Dintre **sărurile cobaltoase** solubile în apă se cunosc: sulfatul $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (roșu), azotatul $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (roșu) și clorura $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (roz). Așa cum s-a arătat în Figura 3.26, prin tratarea Co cu Cl_2 se obține CoCl_2 anhidră de culoare albastră. Dacă însă peste Co se adaugă soluție de HCl și apoi se concentrează soluția prin evaporare, se pot obține o serie de cristalohidrați, diferit colorați: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (roz), $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (roșiatic), $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (roz-violet), $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (albastru-violet). O

hârtie îmbibată cu clorură cobaltoasă, este colorată în albastru intens în aer uscat, devenind roz în aer umed, putând astfel servi pentru aprecierea gradului de umiditate al atmosferei. Dintre sărurile cobaltoase insolubile în apă amintim sulfura CoS și cianura $\text{Co(CN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se cunosc foarte puține săruri cobaltice simple. De altfel sărurile de $\text{Co}(+3)$ au o mare tendință de a trece în starea de oxidare $(+2)$ fiind astfel oxidanți foarte puternici (pot descompune apa cu degajare de oxigen). Dintre sărurile cobaltice, cea mai cunoscută este sulfatul cobaltic, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, obținut prin oxidarea anodică a sulfatului cobaltos. Starea de oxidare $(+3)$ se poate stabiliza la cobalt prin complexare.

Dintre sărurile de rodiiu, în afară de halogenuri, cel mai cunoscut este sulfatul, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, care împreună cu sulfații metalelor alcaline sau de amoniu formează alauni $\text{MRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Iridiul formează alauni $\text{MIR}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dar sulfatul de iridiu se obține în prealabil prin atacul H_2SO_4 asupra Ir_2O_3 și nu asupra iridiului metalic.

Se cunosc un mare număr de combinații complexe ale cobaltului în stările de oxidare $(+2)$ și $(+3)$. Cele mai multe dintre ele au configurații tetraedrice și octaedrice dar există și combinații cu configurație de bipiramidă triunghiulară. Dintre combinațiile complexe ale cobaltului în starea de oxidare $(+2)$ menționăm: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ tetraedrice, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ octaedrice, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ bipiramidală triunghiulară. Câteva dintre combinațiile complexe ale cobaltului în starea de oxidare $(+3)$ sunt: $[\text{CoX}_4]^-$ tetraedrică, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ octaedrice. Se cunosc și complecși ai rodiiului sau iridiului în stările de oxidare $(+3)$ și $(+4)$ dintre care amintim: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{RhF}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ octaedrice.

Un catalizator se definește ca fiind un compus care determină creșterea vitezei de reacție fără a se consuma în timpul desfășurării procesului chimic. Catalizatorul este considerat omogen dacă se află în aceeași fază cu reactanții, ceea ce înseamnă că el este prezent ca solut în mediul de reacție. Un catalizator este eterogen dacă se află într-o fază diferită de cea a reactanților.

Obținerea alcanilor prin adiția hidrogenului la alchene este un proces favorizat din punct de vedere termodinamic, totuși în absența unui catalizator și în condiții obișnuite, viteza de reacție este mică. Pentru a înlătura acest neajuns, procesul se poate conduce în cataliză omogenă sau eterogenă. Unul dintre sistemele catalitice cele mai studiate este complexul tris(trifenilfosfan) clororodiiu (I) de formulă $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ cunoscut și sub denumirea

de **catalizatorul Wilkinson**. Acesta este un catalizator utilizat pentru hidrogenarea alchenelor cu hidrogen la presiuni scăzute (chiar mai mici de 1 atm). În Figura 3.27 se prezintă mecanismul

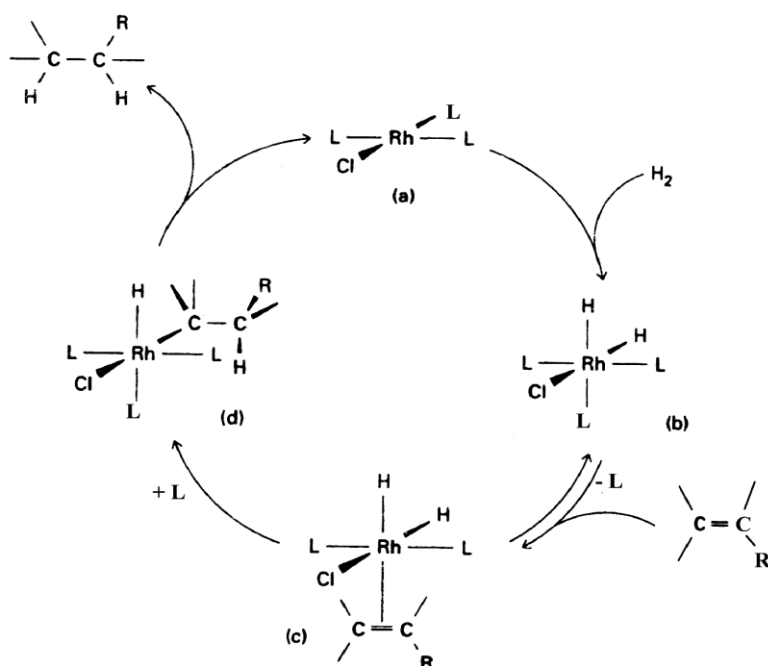
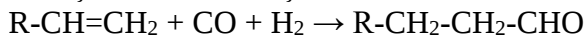


Figura 3.27 Mecanismul de hidrogenare catalitică a unei alchene

ciclic propus pentru procesul de **hidrogenare catalitică**. Ciclul cuprinde o primă etapă în care are loc adiția oxidativă a unei molecule de hidrogen la complexul de Rh(I) (a). În urma acestei adiții starea de oxidare a rodiului se modifică la Rh(III) iar configurația noului complex format (b) devine octaedrică. În a doua etapă, care este de echilibru, are loc o reacție de substituție a ligandului mai slab L, (PPh_3), cu o moleculă de alchenă, rezultând complexul dihidruro-alchenic de Rh (III) (c). Urmează o a treia etapă în care are loc o reacție de inserție a hidrogenului prin migrare la alchenă, în urma căreia se formează un ligand de tip alchilic. Locul hidrogenului este luat de vechiul ligand L, obținându-se un alchil-hidruro-complex de Rh (III) (d). În ultima etapă are loc o reacție eliminare reductivă a unei molecule de alcan în urma căreia se reface complexul inițial (a) care reîntră în ciclul catalitic. Importanța hidrogenării cu un astfel de catalizator constă în faptul că procesul de adiție are ca rezultat obținerea de alcani cu atomii de hidrogen de aceeași parte a legăturii C—C (adiție stereospecifică în poziție cis).

Prin definiție, reacția de **hidroformilare** este reacția prin care dintr-o alchenă, CO și H₂O rezultă o aldehydă cu un atom de carbon în plus față de alchena inițială:



Pentru reacțiile de acest tip se folosesc sisteme catalitice bazate pe complecși ai rodiului sau cobaltului. Introducerea termenului de “hidroformilare” a fost legată de ideea că produsul final ar rezulta prin adiția formaldehidei la alchenă. Denumirea s-a păstrat, deși datele experimentale au confirmat că procesul decurge după un alt mecanism. Conform noului mecanism propus (Figura 3.28) se stabilește mai întâi o reacție de echilibru, prin care complexul octacarbonildicobalt (0) se combină cu hidrogenul aflat sub presiune și formează complexul tetracarbonilhidruocobalt (I):

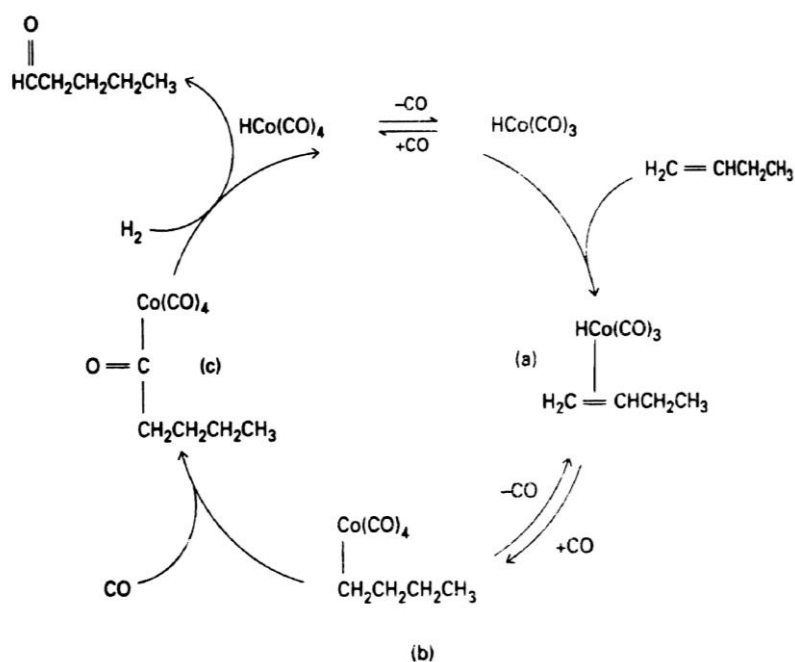
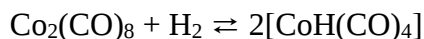


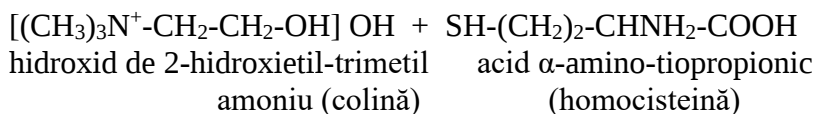
Figura 3.28 Mecanismul de hidroformilare catalitică a 1-butenei

Se consideră că, în continuare, are loc o reacție de desprindere a unei molecule de ligand CO din complex când se formează complexul tricarbonilhidruocobalt (I), [CoH(CO)₃]. Acest complex coordonează o moleculă de alchenă ducând la formarea complexului tricarbonilhidruoalchenic de Co(I) (a). Complexul (a) suferă o reacție de inserție a hidrogenului prin migrare la alchenă și coordinarea unui ligand CO rezultând complexul tetracarbonilalchilcobalt (I) (b). În prezența CO, sub presiune,

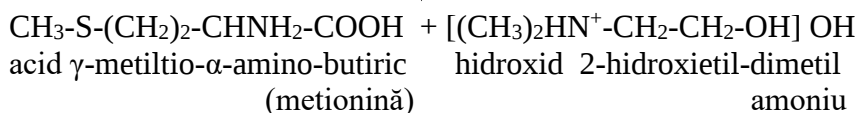
complexul (b) este supus unei reacții de inserție când se obține complexul tetracarbonilacilcobalt (I) (c). În urma atacului H_2 asupra complexului (c) se regenerează complexul $[CoH(CO)_4]$ și se elimină aldehida ca produs de reacție.

Vitamina B_{12} este un complex al $Co(+3)$ hexacoordinat cu structura prezentată în Figura 3.29. Ionul $Co(+3)$ se află în planul celor patru atomi de azot al unui ligand ciclic, asemănător cu porfirina, numit **corină** (Figura 3.30). A cincea poziție de coordinare provine de la un atom de azot al unui inel imidazolic. Cea de a șasea poziție de coordinare, notată cu X, diferențiază tipul vitaminelor B_{12} după cum urmează: X = -CN (vitamina B_{12}); H_2O (vitamina B_{12a}); -OH (vitamina B_{12b}); $-NO_2$ (vitamina B_{12c}); coenzima B_{12} (Figura 3.31).

Descoperirea rolului de catalizator jucat de **coenzima B_{12}** în reacția de metilare a homocisteinei la metionină, a determinat sinteza grupului de vitamine B_{12} și tratarea anemiei pernicioase, a unor tulburări metabolice de creștere precum și la menținerea integrității celulei. Coenzima B_{12} este singurul compus organometalic care apare în natură. Se pare că este sintetizată exclusiv de bacterii și nu de plantele superioare, animale sau om, dar pătrund în organismul animal sau uman prin intermediul hranei. Organismul uman nu poate sintetiza grupări metil transferabile, necesare desfășurării procesului metabolic. Acest transfer se face prin intermediul unei substanțe numită metionină, care la rândul său se obține din metilarea catalitică a homocisteinei de către colină (un hidroxid sau sare cuaternară de amoniu existentă în hrană).



↓ Coenzimă B_{12}



De fapt transferul unei grupări metil nu se face direct de la colină la homocisteină, ci de la colină la coenzimă, prin înlocuirea ligandului X cu o grupare $-CH_3$. De la coenzimă, gruparea metil trece la homocisteină pentru a rezulta metionina. În sprijinul acestui mecanism vin următoarele caracteristici ale grupului de vitamine B_{12} :

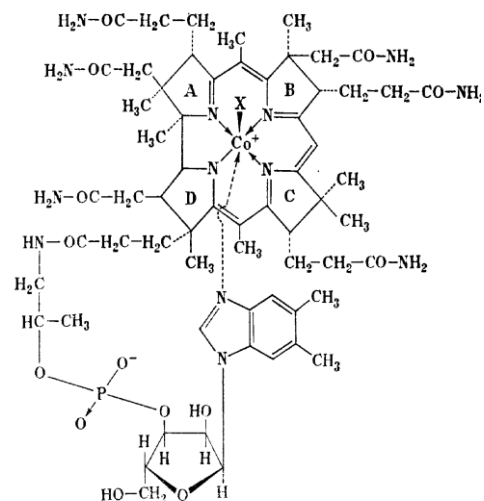


Figura 3.29 Structura vitaminei B_{12}

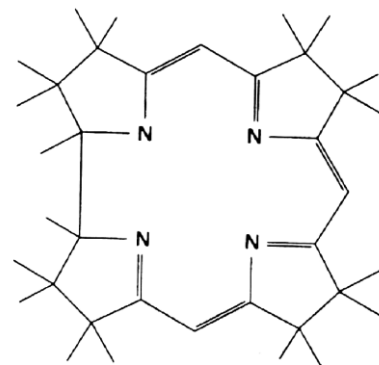


Figura 3.30 Ciclul de corină

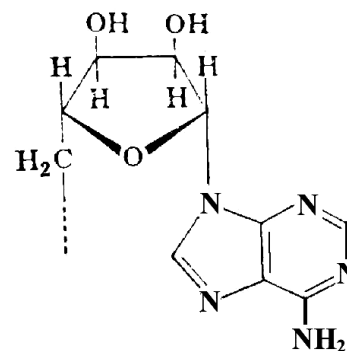


Figura 3.31 Coenzima B_{12}

- al cincilea ligand fiind voluminos, face ca cel de-al șaselea ligand să fie slab legat, putând fi ușor dezlocuit;
- ciclul de corină este flexibil și poate lua un număr de conformații care să se potrivească înconjurării ionului metalic la un anumit moment dat.

III.7 Grupa a 10-a

Această grupă cuprinde următoarele elemente: **nichel (Ni)**, **paladiu (Pd)** și **platină (Pt)**. Configurația electronică periferică generală a acestei grupe ar trebui să fie $(n-1)d^8ns^2$. Ea se respectă numai în cazul nichelului ($3d^84s^2$), în timp ce la celelalte două elemente ale grupeii apar tranziții electronice de pe substratul ns pe substratul $(n-1)d$ care tind să completeze acest din urmă substrat: Pd ($4d^{10}5s^0$) respectiv Pt ($5d^96s^1$). Starea de oxidare cea mai stabilă este în cazul nichelului (+2). La paladiu și platină stările de oxidare stabile sunt (+2) și (+4).

Nichelul se aseamănă, în ceea ce privește comportamentul său chimic, cu fierul și cobaltul drept pentru care aceste trei elemente sunt incluse în aceeași familie denumită **familia fierului**. Celelalte elemente ale grupeii a 10-a împreună cu Ru, Rh, Os și Ir, având un comportament chimic asemănător, se încadrează într-o singură familie denumită **familia platinei**.

Nichelul este cel mai reactiv dintre elementele grupeii 10. Reactivitatea sa chimică se manifestă la încălzire așa cum este ilustrat în schema din Figura 3.32.

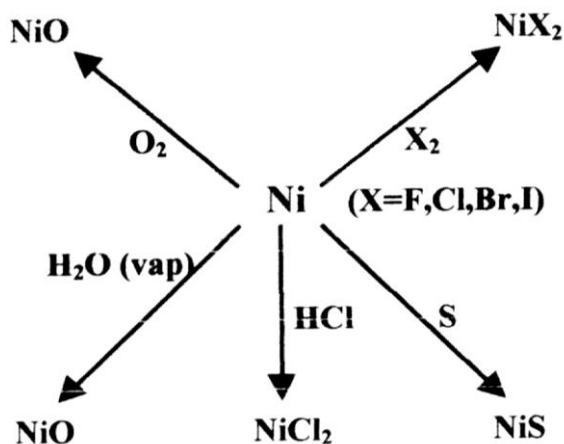
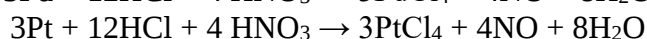
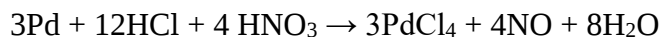


Figura 3.32 Reacțiile nichelului.

Față de HNO_3 concentrat, nichelul prezintă analog fierului fenomenul de **pasivare**. În schimb este atacat de H_2SO_4 concentrat formându-se NiSO_4 cu eliberare de SO_2 . Hidracizii diluați precum

și HNO_3 sau H_2SO_4 diluați atacă nichelul la cald cu eliberare de H_2 și formare de săruri corespunzătoare. Față de soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini sau față de topiturile acestora, nichelul este rezistent chiar la temperatură ridicată (până la 500°C).

Paladiul reacționează cu oxigenul la 400°C formând PdO , iar cu halogenii formează la încălzire dihalogenuri PdX_2 . Platina, în stare pulverulentă, se poate combina cu oxigenul, la cald, formând PtO_2 iar cu halogenii formează tot la temperaturi înalte, tetrahalogenuri PtX_4 . Paladiul se dizolvă în HNO_3 concentrat chiar dacă este în stare compactă și reacționează cu H_2SO_4 concentrat numai dacă este sub formă pulverulentă. Platina nu se dizolvă în nici un acid. Atât paladiul cât și platina se dizolvă în schimb în apă regală:



În fiecare din reacțiile de mai sus se obține mai întâi câte o combinație complexă de natură acidă $\text{H}_2[\text{MCl}_6]$ (unde $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) care se poate descompune ulterior prin încălzire în tetraclorurile respective.

Oxidul de nichel (+2), NiO , se obține prin calcinarea hidroxidului, carbonatului sau azotatului și are aspectul unei pulberi de culoare verde. Se cunoaște și oxidul de nichel (+3), Ni_2O_3 , care se obține sub formă de pulbere de culoare neagră prin încălzirea carbonatului sau azotatului de nichel, în contact cu aerul, la o temperatură de 300°C . Dacă se tratează $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cu oxidanți puternici se obține dioxidul de nichel hidratat care se descompune ușor în NiO . În cazul paladiului și platinei se cunosc: monoxidul de paladiu, PdO , obținut prin sinteză directă din elemente la 400°C și respectiv dioxidul de platină, PtO_2 , obținut din Pt sub formă de pulbere oxidată termic.

Sărurile solubile de $\text{Ni}(+2)$ cum ar fi azotatul, clorura, sulfatul sunt de culoare verde deoarece conțin ionul complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dintre sărurile insolubile de $\text{Ni}(+2)$ cele mai importante sunt NiS și $\text{Ni}(\text{CN})_2$. Ele se pot solubiliza în exces de KCN trecând în combinația complexă $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$. Sărurile de $\text{Pd}(+2)$ cum ar fi clorura azotatului și sulfatul sunt solubile în apă în timp ce PdBBr_2 , PdI_2 și PdS sunt insolubile. În cazul platinei se cunosc PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ solubile în apă precum și PtX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), PtS insolubile în apă.

În cazul nichelului se cunosc **combinații complexe** în care metalul se află în starea de oxidare 0 ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ - tetracarbonilul de nichel), în starea de oxidare (+2) ($[\text{NiX}_4]^{2-}$ - cu structură tetraedrică, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ - cu structură plan pătratică, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - cu structuri octaedrice) precum și în starea de

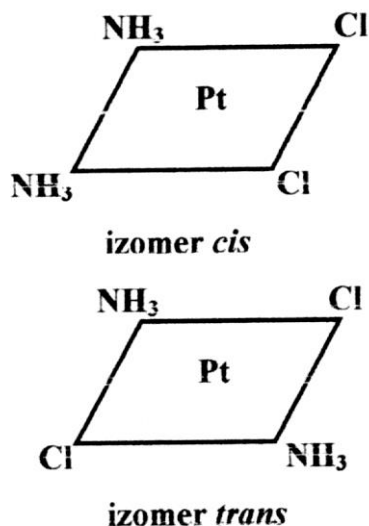


Figura 3.33 Izomerii diclordinaminoplatinei (II).

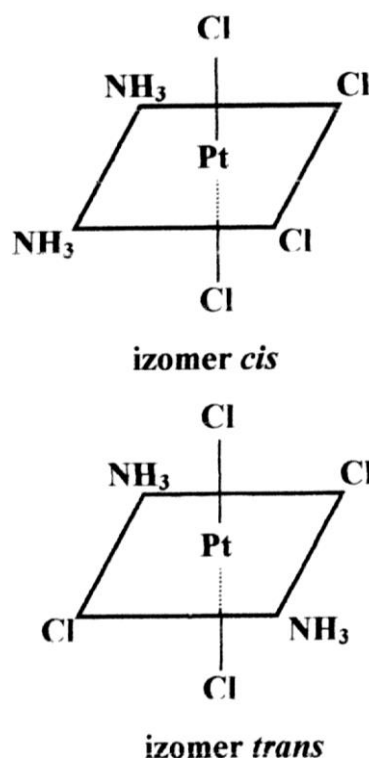


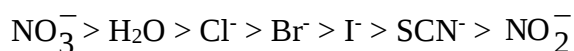
Figura 3.34 Izomerii tetrachlorordinaminoplatinei (IV).

oxidare (+4) ($[\text{NiF}_6]^{2-}$ - cu structură octaedrică). În cazul paladiului și platinei nu se cunosc carbonilii corespunzători, dar se cunosc combinații complexe în starea de oxidare (+2) ($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ - cu structuri plan pătratice) precum și în starea de oxidare (+4) ($[\text{PdCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ - cu structuri octaedrice).

O serie de compuși coordinativi ai platinei cum ar fi cei de tip $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ (A_2 = doi liganzi amminici monodentați sau unul bidentat; X_2 = doi liganzi anionici monodentați sau unul bidentat) au fost testați ca **agenți antitumorali**. Într-o primă fază s-a stabilit doza care poate fi tolerată de animalele cărora li s-au transferat tumori și apoi dacă la aceste doze sunt sau nu inhibitate tumorile. Primul test a avut ca obiectiv SARCOMUL 180, o tumoare standard folosită în cercetarea cancerului la șoarecii albi. S-a stabilit că izomerul cis al diclordinaminoplatinei (II) (Figura 3.33), injectat în doză de 8 mg/kg, oprește aproape complet dezvoltarea tumorii transplantate, iar în cazul unei tumori lăsate să se dezvolte 8 zile, tratamentul provoacă regresia completă după 11 zile în cazul tuturor animalelor îmbolnăvite. Nu același efect s-a obținut cu izomerul trans al aceluiași complex (Figura 3.33). Un alt compus coordinativ utilizat în testele contra leucemiei la șoareci a fost izomerul cis al tetrachlorordinaminoplatinei (IV) (Figura 3.34), doza terapeutică fiind aceeași (8 mg/kg).

În studiile de evaluare a eficienței agenților antitumorali, în afară de tumorile transplantate s-au făcut încercări și pe tumori provocate de substanțe carcinogene. Astfel s-a putut constata completa regresie a tumorii mamare provocată de dimetilbenzenantracen la șoareci, în urma injectării cu cis-dicloroamminoplatină (II). Urmărind distrugerea tumorii cât mai rapid și cu cât mai puține efecte secundare, s-au făcut încercări cu medicamente combinate. Astfel o combinație între cis-dicloroamminoplatină (II) și un agent de alchilare au dus la o mai rapidă și eficientă vindecare a tumorilor decât în cazul în care cele două componente au fost folosite individual (**efect sinergetic**).

Activitatea antitumorală a izomerilor cis comparativ cu cei trans este asociată cu procesul de chelatizare față de ADN (acidul dezoxiribonucleic) pe care-l poate exercita complexul, după eliminarea liganzilor labili de tip X. Viteza cu care liganzii X pot fi substituiți de către bazele existente în ADN scade în ordinea:



Cu toate că liganzii NO_3^- sau H_2O pot fi substituiți mai rapid, odată introduși în organism ei prezintă o mare toxicitate cu efect

instantaneu. Doza necesară de răspuns în cazul compușilor cu brom este mai mare, atingând un nivel toxic mai pronunțat comparativ cu compușii similari la care ligandul este clorul. Derivații care conțin ca liganzi I^- , SCN^- sau NO_2^- , deși pot fi tolerați în doze mari de către organismele animale, sunt inactivi din punct de vedere biologic. Acești liganzi fiind puternic legați de ionul central al complexului fac imposibilă reacția de substituție. Deocamdată cea mai mare problemă a acestor combinații complexe o reprezintă compromisul dintre 3 factori care trebuie corelați: viteza cu care acționează, specificitatea acțiunii (acțiune numai asupra celulelor bolnave) și limitele de la care se manifestă toxicitatea lor. Complecșii cu liganzi X labili reacționează rapid, dar fără specificitate, chiar dacă sunt suportați bine de organism. Lipsa specificității reprezintă o piedică în atingerea concentrației active la nivelul tumorii. Compușii inerți, deși ajung în concentrații mari la țesutul bolnav, au reactivitate scăzută, răspunsul antitumoral lăsându-se așteptat.

În ceea ce privește ligandul de tip aminic A, majoritatea studiilor au arătat că tipul aminei (mono sau bidentate, substituită sau nu) nu influențează activitatea antitumorală. În schimb complecșii de Pd (II) analogi cu cei ai Pt (II) prezintă activitate antitumorală minoră. Explicația trebuie căutată în marea reactivitate a paladiului, care reacționează de 10 ori mai repede decât platina dar fără specificitate. Complecșii de Pd (II) nu reușesc să ajungă la nivelul tumoral fiind eliminați mai rapid din organism.

Mecanismul acțiunii antitumorale ai complecșilor de platină prezentați se poate rezuma astfel: distanța dintre cei 2 liganzi de clor labili din cis-diclorodiamminoplatină (II) sau din cis-tetraclorodiamminoplatină (IV) este de 3,33 Å. De asemenea, distanța dintre bazele existente într-un lanț din spirala de ADN tumoral este de 3,4 Å. Datorită acestor distanțe apropiate ca valoare, acțiunea principală a acestor complecși constă în formarea unui chelat intralanț, după eliminarea liganzilor labili X (Figura 3.35). În acest fel este blocată reproducerea unui astfel de lanț din spirala dublă de ADN. În schimb, cealaltă spirală dacă nu este și ea complexată, se poate reproduce deoarece distanța dintre două lanțuri de ADN legate prin legături de hidrogen este de circa 8 Å. Această distanță nu permite formarea unui chelat interlanț. Pentru a înlătura acest neajuns se folosește alături de complexul de platină un derivat alchilic bifuncțional care este capabil să formeze o punte interlanț cu dimensiunea de 8 Å, stopând definitiv mecanismul de reproducere a dublei spirale de ADN tumoral. Încă nu poate fi explicată atacarea preferențială a ADN-ului tumoral față de ADN-

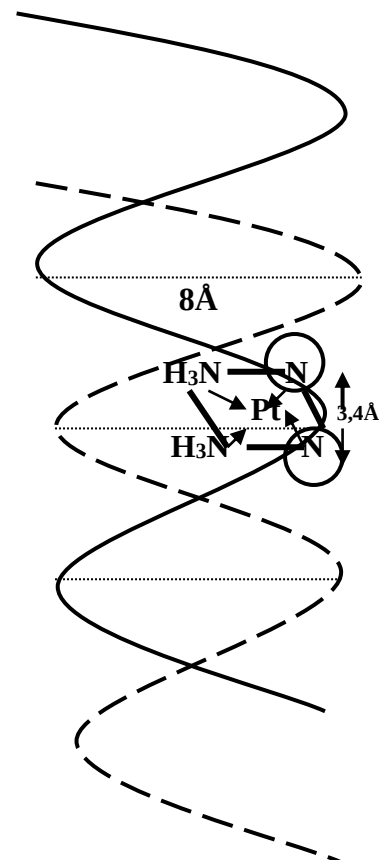


Figura 3.35 Blocarea multiplicării unui lanț AND tumoral de către un complex diamminic de Pt (II)

ul normal, dar există o teorie virală care susține că o serie de viruși atacă ADN-ul normal provocându-i leziuni și transformându-l în ADN tumoral. Compușii de Pt menționați identifică tocmai aceste leziuni și acționează în felul acesta în mod specific. Această teorie este posibilă dar nu este suficient fondată experimental. Rămâne însă important faptul că acești complecși de platină prezintă activitate antitumorală, ceea ce încurajează cercetările în direcția găsirii altor complecși ai metalelor tranzitionale, în special din grupele 8, 9 și 10 care să prezinte o activitate similară.

III.8 Grupa a 11-a

În grupa 11 se încadrează elementele: **cupru (Cu)**, **argint (Ag)** și **aur (Au)**. Configurația electronică exterioară a elementelor acestei grupe este $(n-1)d^{10} ns^1$. Orbitalii d fiind complet ocupați ar fi de așteptat ca aceste elemente să formeze combinații într-o singură stare de oxidare (+1), la fel ca metalele alcaline. În realitate, la formarea combinațiilor participă și electronii din orbitalii d astfel încât la cupru, întâlnim combinații în starea de oxidare (+2), care în soluții apoase sunt mai stabile decât cele în starea de oxidare (+1), iar în cazul aurului întâlnim combinații stabile în starea de oxidare (+3). În cazul argintului, cea mai stabilă stare de oxidare rămâne (+1).

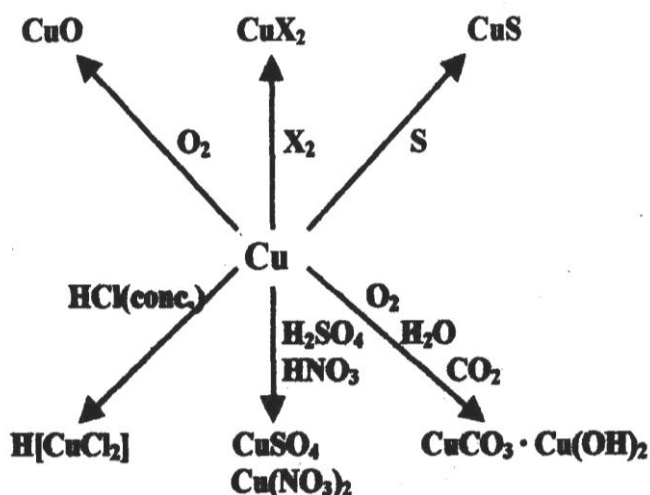
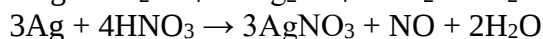
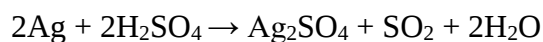


Figura 3.36 Reacțiile cuprului.

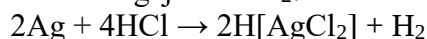
Metalele din grupa 11 prezintă reactivitate chimică redusă care scade în grupă de la Cu la Au. Reactivitatea cuprului se

manifestă în special la cald, principalele reacții chimice fiind prezentate în schema din Figura 3.36.

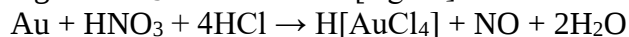
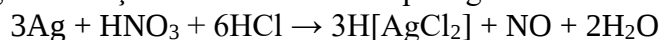
Spre deosebire de cupru, argintul și aurul nu se combină cu oxigenul nici chiar la temperaturi înalte. Toți halogenii reacționează la temperatură cu argintul și aurul formând halogenurile corespunzătoare AgX și AuX_3 sau AuX . Cu sulful, se combină la cald numai argintul, formând Ag_2S , dar nu și aurul. Atât argintul cât și aurul sunt stabile față de acțiunea combinată a O_2 și CO_2 din aerul umed. Aurul nu este atacat de acizii oxidanți concentrați, în schimb argintul se poate dizolva în aceștia conform reacțiilor:



Cu HCl concentrat, argintul poate reacționa la cald formând o combinație complexă cu degajare de H_2 :

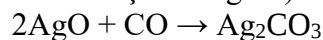


Atât argintul cât și aurul se dizolvă în apă regală:



La cupru se cunosc doi **oxizi**: CuO - oxidul cupric și Cu_2O - oxidul cupros. Primul oxid, de culoare neagră, se obține fie prin sinteză directă din elemente, fie prin calcinarea sărurilor cuprice ale oxiacizilor (azotat, carbonat sau chiar sulfat). La 1000°C , oxidul cupric degajă oxigen trecând în Cu_2O . De asemenea CuO se dizolvă ușor în acizi cu formare de săruri cuprice. Oxidul cupros, de culoare roșu-arămie, este insolubil în apă la fel ca și oxidul cupric, dar se poate dizolva în soluții apoase de amoniac sau în HCl concentrat formând ioni complecși $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ respectiv $[\text{CuCl}_2]^-$.

În cazul argintului se cunosc doi oxizi: Ag_2O și AgO . Primul se poate obține ca un precipitat brun negricios prin tratarea sărurilor de argint (+1) cu hidroxizi alcalini. Este insolubil în apă și la încălzire ușoară se descompune în elemente. Cel de-al doilea oxid se obține în urma oxidării unei sări de argint cu persulfați în mediu bazic. Deși are formula AgO , el nu este un oxid de $\text{Ag}(+2)$ ci un oxid mixt de $\text{Ag}(+1)$ și $\text{Ag}(+3)$ cu formula $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$. Are proprietăți puternic oxidante, oxidând CO la ionul carbonat (reacție utilizată la reținerea CO în măștile de gaze):

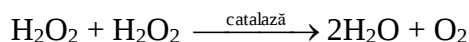
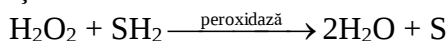


În cazul aurului se cunoaște oxidul auric Au_2O_3 care s-a putut izola dar sub formă hidratată deoarece o completă deshidratare, la temperatură ridicată duce la descompunerea sa. Acest oxid se poate obține prin încălzirea lentă a $\text{Au}(\text{OH})_3$ în intervalul $140\text{-}150^\circ\text{C}$.

Se cunosc **săruri** cuprice solubile în apă cum ar fi clorura, sulfatul și azotatul, dar și săruri insolubile în apă, atât de Cu (+1) cât și de Cu(+2) cum ar fi Cu₂S, CuS și halogenurile cuproase. În cazul argintului, sulfura, halogenurile (cu excepția AgF), sulfatul și carbonatul sunt săruri insolubile în timp ce azotatul de argint este ușor solubil în apă. Dintre sărurile de aur solubile în apă menționăm: AuCl₃, Au₂(SO₄)₃, Au(NO₃)₃, iar dintre cele insolubile fac parte: Au₂S, Au₂S₃, AuCl și AuCN.

Toate cele trei elemente ale grupei 11 formează **combinații complexe** care conțin ionii M⁺, M²⁺ și M³⁺. Dintre combinațiile complexe ale cuprului menționăm: [Cu(NH₃)₂]⁺ - liniară, [CuX₃]²⁺ - tetraedrică, [Cu(NH₃)₄]²⁺ - plan pătratică, [Cu(CN)₄]²⁺ - plan pătratică, M₂[CuX₄] (X = Cl, Br) - plan pătratică dacă cationul M⁺ este relativ mic ca dimensiune cum ar fi NH₄⁺ sau tetraedrică dacă cationul M⁺ are dimensiuni mari ca de exemplu Cs⁺, [Cu(TeO₆)₂]⁹⁻ - plan pătratică, [CuF₆]³⁻ - octaedrică. În cazul argintului și aurului menționăm următoarele combinații complexe: [Ag(NH₃)₂]⁺ - liniară, [Ag(py)₄]²⁺ - plan pătratică, [Ag(IO₆)₂]⁷⁻ și [Ag(TeO₆)₂]⁹⁻ ambele plan pătratice, [Au(CN)₂]⁻ liniară, [AuX₄]⁻ (X = F, Cl, Br), [Au(NO₃)₄]⁻ ultimele fiind plan pătratice.

Enzimele sunt proteine cu proprietăți de catalizatori biologici, foarte specifici, eficiente în cantități mici. Ele fac posibilă desfășurarea unor reacții în condițiile de temperatură, presiune și pH din cadrul celulelor vii. Obişnuit, denumirea unei enzime se face după substratul asupra căruia acționează, la care se adaugă sufixul ază. Astfel **cuproenzimele** care catalizează reacțiile de dehidrogenare, oxigenare, hidroxilare a unui substrat fac parte din clasa dehidrogenazelor, oxigenazelor și respectiv hidroxilazelor. În cele ce urmează vom aborda o clasă de cuproenzime numite peroxidaze și catalaze. Peroxidazele pe bază de cupru sunt proteine heminice care catalizează oxidarea H₂O₂ în timp ce catalazele catalizează disproporționarea H₂O₂ conform următoarelor reacții:



Activitatea catalazei poate fi privită ca un exemplu special de activitate a peroxidazei în care substratul oxidat de apă oxigenată este o altă moleculă de apă oxigenată. Au fost elaborate mai multe modele de acțiune ale peroxidazelor și catalazelor pe baza structurii complexelor de cupru. Unul dintre acestea, emis de H. Siegel, are la bază măsurarea efectelor produse de complexii de cupru asupra vitezei de descompunere a H₂O₂. S-a ajuns la concluzia că acești complecși vor avea activitate catalitică numai dacă posedă centre

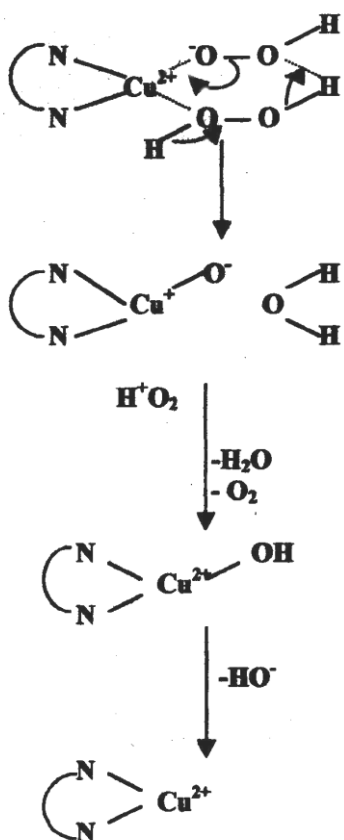


Figura 3.37 Mecanismul activității catalazei

capabile să coordoneze H_2O_2 sau grupări HOO^- , lucru care tinde să confirme ideea că actul catalitic decurge înăuntrul sferei de coordinație a metalului, metalul înlesnind transferul de electroni de la grupele oxidabile la peroxid. Mecanismul activității catalitice a unui complex de cupru este prezentat în Figura 3.37. După cum se poate observa, activitatea catalitică a unei cuproproteine este asociată cu posibilitatea de modificare a stării de oxidare a cuprului precum și cu posibilitatea de modificare a aranjamentului spațial al liganzilor.

III.9 Grupa a 12-a

Elementele din această grupă, **zincul (Zn)**, **cadmiul (Cd)** și **mercurul (Hg)** au configurația electronică exterioară $(n-1)d^{10}ns^2$. Starea de oxidare stabilă a elementelor acestei grupe, în compușii lor este (+2), deși mercurul apare și în starea de oxidare (+1) în compușii mercuruși (sub formă de ioni Hg_2^{2+}).

Dintre cele trei elemente ale acestei grupe, zincul este cel mai reactiv, iar mercurul cel mai puțin reactiv. Reactivitatea chimică a zincului este prezentată în schema din Figura 3.38.

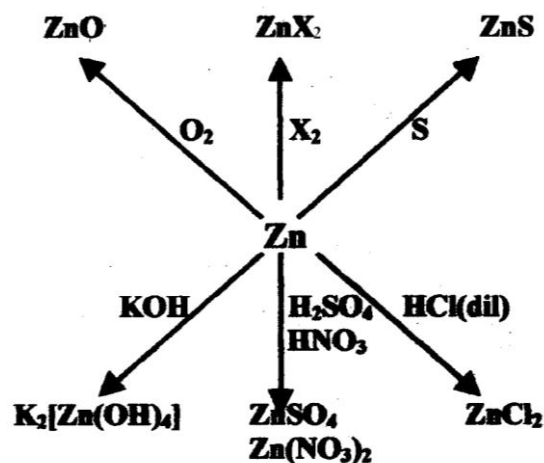
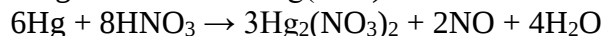
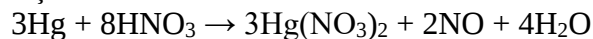


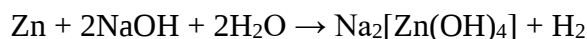
Figura 3.38 Reacțiile zincului.

Zincul și cadmiul se combină cu oxigenul din aer, chiar la temperatura obișnuită, formând o peliculă aderentă de oxid (MO) care împiedică înaintarea oxidării. Mercurul se acoperă cu un strat de oxid (HgO) numai în aer umed. Prin încălzire în aer, toate cele trei metale se aprind și formează oxizii respectivi. În reacție cu halogenii, chiar la temperatură obișnuită, elementele grupei formează dihalogenuri MX_2 . Zincul și cadmiul, în stare de pulbere,

reacționează energetic cu pulberea de sulf, la aprindere, rezultând ZnS (albă) și CdS (neagră). Mercurul, la rece și prin mojarare, formează cu sulful HgS (neagră). Atât zincul cât și cadmiul sunt situate înaintea hidrogenului în seria activității metalelor. În reacție cu acizi diluați (HCl, HNO₃, H₂SO₄) aceste două metale vor elibera H₂, formând sărurile corespunzătoare. Mercurul fiind situat după hidrogen în seria activității metalelor nu va reacționa cu acizii diluați. Totuși HNO₃ și H₂SO₄ concentrați vor dizolva mercurul conform reacțiilor:



Atât zincul cât și cadmiul, reacționează cu acizii oxidanți concentrați menționați anterior formând sărurile corespunzătoare și eliberând oxizii corespunzători de azot (N₂O, NO sau NO₂) respectiv de sulf (SO₂). Dintre cele trei metale ale grupe 12 numai zincul se dizolvă și în hidroxizi alcalini cu degajare de H₂, ceea ce demonstrează caracterul său amfoter:



În cazul zincului și cadmiului se cunosc următorii **oxizi**: ZnO (alb), insolubil în apă, cu caracter amfoter și CdO (brun), insolubil în apă, cu caracter bazic. În cazul mercurului se cunosc doi oxizi HgO (roșu sau galben funcție de gradul de dispersie al particulelor solide) puțin solubil în apă și Hg₂O (negru) instabil, care disproporționează în timp, trecând în HgO și Hg.

Se cunosc **săruri** ale acestor trei elemente, atât solubile în apă cum ar fi: ZnX₂ (cu excepția ZnF₂), Zn(NO₃)₂, ZnSO₄, CdX₂ (cu excepția CdF₂), Cd(NO₃)₂, CdSO₄, Hg₂(NO₃)₂, HgCl₂, HgBr₂, HgSO₄, Hg(NO₃)₂, precum și săruri insolubile în apă ca de exemplu: ZnS, ZnF₂, CdS, CdF₂, toate sărurile mercurioase cu excepția azotatului și HgS.

Metalele din grupa a 12-a formează **combinații complexe** de preferință cu numerele de coordinație 4 și 6. Deoarece orbitalii (n-1)d sunt ocupați, atât la zinc cât și la congenerii săi, în complexii tetracoordinați sunt implicați orbitali hibridi sp³, ducând la o structură tetraedrică. Dintre ionii complecși cu numărul de coordinație 4 amintim: [Zn(CN)₄]²⁻, [Cd(CN)₄]²⁻, [Hg(CN)₄]²⁻, [Zn(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺, [Hg(NH₃)₄]²⁺, [ZnX₄]²⁻, [CdX₄]²⁻, [HgX₄]²⁻. Complexii hexacoordinați prezintă o structură octaedrică datorită unei hibridizări de tip sp³d². Dintre acești complecși amintim: [Zn(H₂O)₆]²⁺, [Zn(NH₃)₆]²⁺, [CdX₆]⁴⁻, [Cd(SCN)₆]⁴⁻, [Hg(en)₃]²⁺.

Una dintre enzimele care conține ioni Zn²⁺, existentă în sângele uman și care este esențială în procesul respirator este

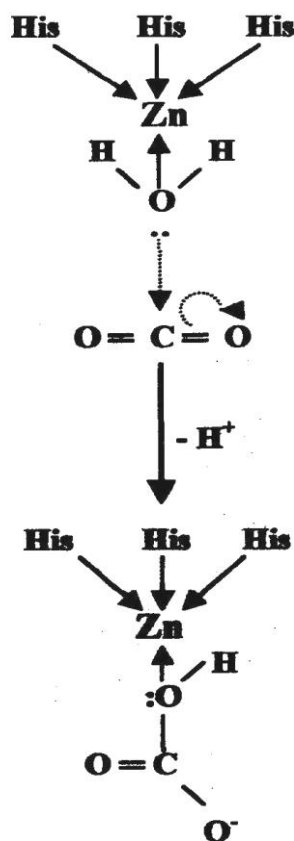


Figura 3.39 Mecanismul de hidratare a CO₂ prin intermediul anhidrazei carbonice

carbonicoanhidraza. Această enzimă, care este un complex tetraedric de Zn^{2+} , catalizează reacția de interconversie a CO_2 la HCO_3^- în condițiile pH-ului fiziologic. Reacția necatalizată decurge într-un timp de ordinul milisecundelor, în timp ce reacția catalizată decurge de o mie de ori mai rapid. Enzima conține ionul Zn^{2+} coordonat de trei liganzi puternici, proveniți de la grupele imidazolice din resturile de histidină (His). Cea de a patra poziție este expusă legării unei molecule de apă (Figura 3.39). Această moleculă de apă este cea răspunzătoare de hidratarea CO_2 , prin atacul nucleofil, a perechii de electroni neparticipante de la oxigenul apei, asupra carbonului pozitivat în urma decuplării unei legături π de la CO_2 .

IV CHIMIA LANTANIDELOR ȘI ACTINIDELOR

IV.1 Proprietăți fizice

Proprietățile magnetice ale lantanidelor se datorează existenței electronilor necuplați din substratul 4f. Acești electroni sunt bine ecranați de electronii din substratul 5s și 5p, astfel încât interacțiunea cu câmpurile exterioare ale liganzilor este aproape nulă. Din acest motiv, ionii lantanidelor prezintă proprietăți magnetice în aproape toți compușii lor. Dimpotrivă, la elementele tranziționale de tip d, datorită participării electronilor din substratul (n-1)d la formarea de legături chimice cu diferiți liganzi, momentul magnetic al ionilor variază în diferiți compuși, depinzând de tăria ligandului. Ionii de La^{3+} și Lu^{3+} , deoarece nu posedă electroni necuplați sunt diamagnetici, momentul magnetic fiind nul, $\mu = 0\mu_B$. Ceilalți ioni trivalenți ai lantanidelor, care posedă 1 până la 7 electroni necuplați în substratul 4f, prezintă proprietăți paramagnetice ($\mu \neq 0 \text{ MB}$). O substanță se numește paramagnetică dacă este atrasă de un câmp magnetic exterior. Atracția va fi proporțională cu intensitatea câmpului magnetic exterior perturbator. În Figura 4.1 sunt prezentate valorile momentelor magnetice calculate teoretic (linia continuă) și cele determinate experimental (cerculețele) pentru substanțele care conțin ionii trivalenți ai lantanidelor. După cum se observă din Figura 4.1, prezența unui număr mare de electroni necuplați nu este singura responsabilă de valoarea ridicată a momentului magnetic total μ . Astfel Gd^{3+} , care are 7 electroni necuplați, are un moment magnetic mai mic decât Dy^{3+} și Ho^{3+} , care au 5 și respectiv 4 electroni necuplați. Explicația constă în faptul că la lantanide, momentul magnetic total nu se datorează numai momentelor magnetice apărute ca urmare a mișcării electronilor în jurul axelor proprii ci și

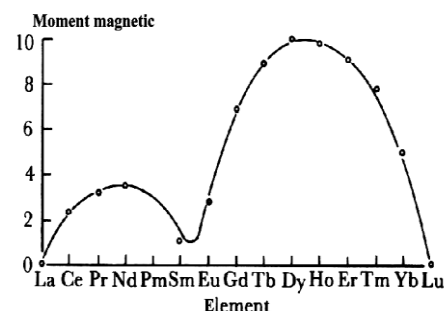


Figura 4.1 Momentele magnetice ale lantanidelor

unei contribuții a momentelor magnetice datorate mișcării electronilor în jurul nucleului. Ținând cont de această contribuție, s-au putut calcula, cu ajutorul unor formule bazate pe mecanica cuantică, momentele magnetice totale în concordanță cu cele determinate experimental cu excepția Sm^{3+} și a Eu^{3+} . La acești ioni, există o serie de stări energetice excitate care au o valoare energetică mai mare dar foarte apropiată de starea energetică fundamentală. Din acest motiv, aceste stări excitate pot fi ocupate cu electroni, chiar la temperatura camerei, ceea ce modifică valoarea momentului magnetic calculat din punct de vedere cuantic.

Proprietățile magnetice ale actinidelor sunt mai dificil de interpretat decât cele ale lantanidelor și aceste proprietăți nu sunt nici astăzi pe deplin lămurite. Momentele magnetice experimentale au de obicei valori mai mici decât cele calculate pe baza relațiilor mecano-cuante și acestea se datorează influenței câmpului liganzilor asupra electronilor din 5f, mai puțin concentrați în vecinătatea nucleului și ecranați într-o măsură mai mică de electronii din substraturile 6s și 6p. Acest lucru demonstrează faptul că orbitalii substratului 5f pot participa într-o anumită măsură la formarea de legături covalente. Din acest punct de vedere, actinidele, în special în stări de oxidare superioare, ocupă o poziție intermediară între elementele tranzitionale de tip d și lantanide. Și în cazul ionilor Pu^{3+} și Am^{3+} apare fenomenul descris la ioni Sm^{3+} și Eu^{3+} .

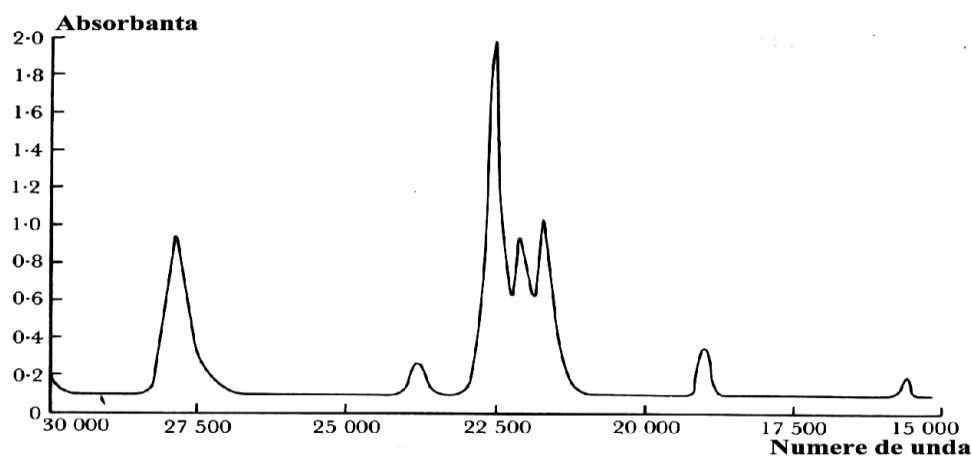


Figura 4.2 Spectrul în vizibil și ultraviolet al holmiului (Ho)

Toți ioni trivalenți ai lantanidelor sunt colorați cu excepția La^{3+} care nu are electroni în substratul 4f și a Lu^{3+} care are

substratul 4f complet ocupat cu electroni. Ionii lantanidelor care conțin 7 electroni în substratul 4f sunt mai slab colorați ca urmare a unor tranziții electronice care apar în domeniul ultraviolet. Culoarele care apar se datorează unor tranziții electronice interne între orbitalii f (*tranziții f-f*). Deoarece orbitalii 4f pătrund adânc în atom, nu vor fi perturbați de ligandul exterior și ca urmare tranzițiile care au loc în domeniul vizibil și ultraviolet determină *spectre de absorbție* ce conțin benzi de intensitate redusă dar foarte înguste (Figura 4.2).

Spre deosebire de acestea, benzile de absorbție datorate *tranzițiilor d-d* de la metalele tranziționale sunt largi datorită influenței câmpului de liganzi. Revenind la benzile de absorbție ale lantanidelor, ele sunt atât de caracteristice și înguste încât sunt adesea utilizate în determinările cantitative ale fiecărui lantanid în parte. Deoarece nu există influență din partea ligandului, spectrele de absorbție ale compușilor lantanidelor nu diferă într-o măsură importantă de la un compus la altul și de asemenea rămân aproape aceleași atât în stare solidă cât și în soluție. Pozițiile picurilor de absorbție în domeniul vizibil, funcție de numărul de electroni din orbitalii 4f, dau naștere la culori ale ionilor lantanidelor așa cum sunt indicate în Tabelul 4.1. Se observă că, în general, ionii cu n respectiv 14-n electroni în substratul 4f au aceeași culoare sau culori asemănătoare.

f^1 sau f^{13}	Ce III, Yb III	slab colorat
f^2 sau f^{12}	Pr III, Tm III	verde
f^3	Nd III	albastru-violet
f^4 sau f^{10}	Pm III, Ho III	roz sau galben
f^5 sau f^9	Sm III, Dy III	crem
f^6, f^7 sau f^8	Eu III, Eu II, Gd III, Tb III	slab colorat (absorb în UV)
f^{11}	Er III	roz

Tabelul 4.1 Culorile tipice pentru compușii lantanidelor

Spre deosebire de spectrele compușilor lantanidelor, spectrele de absorbție ale compușilor actinidelor sunt sensibile la influența ligandului. Totuși influența ligandului nu este așa de mare ca la compușii metalelor tranziționale astfel că benzile de absorbție ale ionilor actinidelor, datorate tranzițiilor electronice f-f, seamănă cu cele ale lantanidelor (benzi înguste și de intensitate slabă, chiar dacă ele sunt de 10 ori mai intense decât la lantanide). Pozițiile picurilor acestor spectre sunt însă influențate de natura ligandului, ceea ce conduce la diferențieri ale culorilor aceluiași cation actinidic funcție de natura ligandului.

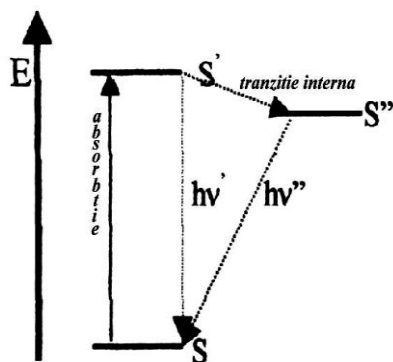


Figura 4.3 Stări de energie fundamentală S și excitate S' respectiv S''

Datorită proprietăților magnetice și optice specifice prezenței electronilor din substratul 4f, o serie de compuși ai lantanidelor și-au găsit numeroase **aplicații** optice, magnetice și electronice. Ne vom opri asupra a două dintre aceste aplicații optice: **ecranele TV** și **laserii**. Ambele aplicații au la bază fenomenul de **luminiscentă**. Se spune că un compus este luminiscent dacă emite lumină, după ce a fost excitat electronic prin absorbția unei radiații și după ce sursa de excitare și-a încetat activitatea. Pentru ca să apară fenomenul de luminiscentă este necesar ca nivelul energetic excitat să fie mai mare decât un nivel energetic corespunzător pierderii de căldură în exterior. Revenirea către nivelul energetic de bază se face prin emisie de fotoni. Dacă emisia se face rapid (de ordinul nanosecundelor) luminiscenta se numește **fluorescență**. Dacă ea se produce după câteva microsecunde se numește **fosforescență**. Totuși criteriul timpului nu este relevant pentru această clasificare și de aceea cele două tipuri de luminiscentă se definesc modern pe baza mecanismelor diferite de producere. Fluorescența apare atunci când o stare S' excitată prin absorbție de lumină este populată cu electroni iar trecerea acestora din nou în starea energetică fundamentală S se face prin emisie de fotoni de aceeași lungime de undă cu cea a luminii absorbite (Figura 4.3). De obicei această revenire se face rapid. Revenirea se poate realiza și prin intermediul unei stări energetice S'', apropiată ca energie de starea S'. Electronii din S' pot ajunge în starea S'' fără emisie de fotoni (așa numita tranziție internă), după care pot reveni în starea energetică fundamentală S dar emițând fotoni de altă lungime de undă decât cea a luminii absorbite. Această a doua cale se realizează într-un timp mai lung iar luminiscenta corespunzătoare poartă denumirea de fosforescență.

Câțiva chelați ai Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} și Dy^{3+} , introduși în ecranele TV sunt răspunzători de apariția fenomenului de fosforescență. De exemplu, chelații de Eu^{3+} provoacă o fosforescență de culoare roșie. Datorită ecranării electronilor din substratul 4f față de câmpurile externe, timpul de viață a electronilor de pe starea energetică S'' este suficient de lung pentru a apare fenomenul de fosforescență și din acest motiv chelații menționați sunt puternic fosforescenți și pot fi utilizați, la fel ca fosforul, la construcția ecranelor TV.

Dacă prin intermediul unui dispozitiv optic se face în așa fel încât emisia de fotoni de energie $h\nu''$ să se reflecte între două oglinzi, intensitatea emisiei crește foarte mult. Această emisie (numită și stimulată) realizată într-o cavitate de rezonanță a fost folosită de către T. Maiman la construirea primului laser în 1960.

Astăzi se utilizează laseri pe bază de neodim (Nd). Neodimul poate fi încorporat într-o sticlă sau într-un cristal rubiniu de ytriu și aluminiu în care se află un lichid laser compus din Nd_2O_3 dizolvat în oxiclorură de seleniu. Această soluție este de fapt al doilea tip de sistem lichid care s-a utilizat în construcția laserilor, aceștia devenind mult mai puternici. Explicația constă în folosirea unui solvent care să nu conțină atomi ușori, cum ar fi hidrogen, astfel încât energia să fie emisă în fascicolul laserului și nu transferată soluției pentru a o încălzi.

IV.2 Separarea chimică a elementelor

În cadrul acestui capitol, ne vom ocupa mai întâi de separarea chimică a lantanidelor și apoi de separarea actinidelor. Asemănarea mare a lantanidelor între ele, din punct de vedere al proprietăților fizice și chimice, face aproape inevitabilă prezența lor în aceleași minereuri și explică dificultățile considerabile întâlnite la separarea lor. Datorită acestui fapt, obținerea lantanidelor din minereurile lor sub formă de indivizi chimic puri reprezintă o operație laborioasă și complexă care presupune mai multe etape: concentrarea mineralului, prelucrarea sa chimică, separarea grupei lantanidelor și separarea lantanidelor între ele. O importanță deosebită revine ultimei etape și ea trebuie privită ca una dintre cele mai dificile probleme ale chimiei anorganice clasice. Timp de mulți ani, singurele tehnici utilizate pentru **separarea lantanidelor** între ele au fost: cristalizarea fracționată a sărurilor duble (în special azotați) de lantanid și amoniu, precipitarea fracționată a hidroxizilor de lantanide precum și descompunerea fracționată a oxalaților lor. Aceste tehnici sunt deosebit de anevoioase în sensul că necesită un număr foarte mare de operații (peste 20000) pentru a obține elementele pure. Aceste metode considerate clasice au fost abandonate prin utilizarea a două noi tehnici: **cromatografia cu schimbători de ioni** și **extracția cu solvenți**.

În general, cromatografia este un proces de separare a componentelor unui amestec care se bazează pe redistribuirea elementelor unei faze mobile pe o fază staționară. Componentele pot fi adsorbite pe faza staționară sau pot fi legate chimic, în mod specific. Faza mobilă care conține amestecul ce trebuie separat (aflată în stare gazoasă sau lichidă) este obligată să străbată faza staționară solidă din coloana cromatografică. Una dintre formele de cromatografie implică utilizarea ca fază staționară a rășinilor schimbătoare de ioni (acide RH, dacă conțin ioni H^+ sau bazice ROH dacă conțin ioni HO^-). Să presupunem cazul a doi cationi A și B aflați în faza mobilă (lichidă), care au proprietăți asemănătoare,

care străbat un cationit RH ce constituie faza staționară. Ei nu vor putea fi separați unul de celălalt deoarece interacționează la fel cu cationitul, ambii componenți fiind aproape la fel de bine reținuți de rășină în urma schimbului cu ionii H^+ . Dacă ei sunt reținuți în capul coloanei cromatografice și apoi sunt tratați cu un agent de complexare (care să aibă afinitate pentru cationi) atunci echilibrul:

$R\text{-cation} + \text{agent de complexare} \rightleftharpoons \text{cation complex în soluție} + RH$ va depinde sensibil de natura cationului. Dacă banda, care reprezintă amestecul celor doi cationi A și B reținuți de rășină, este străbătută de o soluție de agent de complexare (numită eluant) atunci cationul care formează complexul cel mai puternic (B) va trece mai rapid în soluție și va ajunge mai repede la baza coloanei decât complexul mai slab (cel care îl conține pe A) (Figura 4.4).

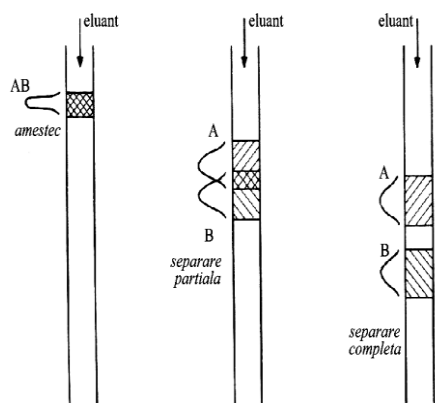


Figura 4.4 Separarea unui amestec pe o coloană cromatografică

Separarea cationilor trivalenți ai lantanidelor pe această cale se bazează pe următoarea teorie: descreșterea volumului ionic odată cu creșterea lui Z determină o mai puternică hidratare a cationilor. Astfel raza cationilor trivalenți hidratați crește odată cu creșterea lui Z. Deoarece fixarea cationilor pe rășină se realizează prin atracția electrostatică a ionilor hidratați de către pozițiile negative ale acesteia, este de așteptat ca afinitatea lantanidelor pentru rășină să scadă odată cu creșterea razei ionului hidratat. Ca urmare, scade tendința de reținere pe rășină. La contactul cu eluantul are loc eliminarea moleculelor de apă (care jucau anterior rolul unor liganzi) și formarea unui complex cu atât mai puternic și mai stabil cu cât raza cationului nehidratat este mai mică. Va exista totdeauna o relație invers proporțională între puterea de reținere a cationului pe rășină și tăria (stabilitatea) complexului care se va forma. Deci un complex de La^{3+} va fi eliminat (eluat) ultimul dintr-o astfel de coloană pe când cel de Lu^{3+} va fi eluat primul. În Figura 4.5 este prezentat rezultatul unei cromatografii cu schimbători de ioni tip DOWEX 50 utilizând ca fază mobilă o soluție apoasă de cloruri de lantanide ($LnCl_3$), iar ca eluant acidul citric ($HCit$). La formarea complexelor a avut loc următoarea reacție de echilibru:

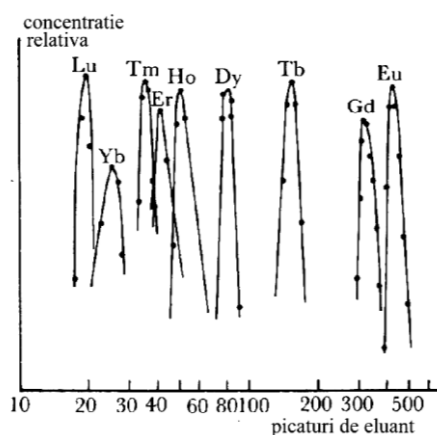
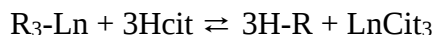


Figura 4.5 Diagramă de eluție pentru lantanide

Rezultatul cantitativ și calitativ al formării complexelor $LnCit_3$ în soluție apoasă se prezintă sub forma unor curbe de eluat, separate funcție de natura cationului Ln^{3+} . Pentru obținerea fiecărui element se procedează la concentrarea fiecărei fracții de eluat, culeasă separat, sub formă de oxalați supuși apoi descompunerii termice.

Principiul extracției cu solvenți constă în captarea unui element, dintr-un lichid A, în care acesta se găsește dizolvat sub forma unei sări, într-un lichid S, nemiscibil cu lichidul A. Datorită caracterului pronunțat ionic al sării elementului, lichidul A este în

general o soluție apoasă, iar lichidul S este un solvent sau amestec de solvenți organici din care unul are rolul de extractant. Schimbul lichid-lichid se poate realiza fie în mod discontinuu, prin agitarea și decantarea celor două faze, fie continuu, prin circulația în contracurent a celor două faze (apoasă și organică). La echilibru, sarea elementului metalic este distribuită între cele două faze, într-un mod determinat de solubilitatea sării în fiecare fază. Orice echilibru de distribuție de tipul $M_{(aq)} \rightleftharpoons M_{(org)}$ este caracterizat printr-un **factor de distribuție** dat de raportul dintre concentrația sării în faza organică și concentrația ei în faza apoasă. Pentru un amestec de două săruri, se definește și un **factor de separare** care este dat de raportul factorilor de distribuție al fiecărei sări. În cazul separării lantanidelor, lichidul A este o soluție apoasă de azotați iar extractantul este tri-n-butilfosforul. S-a constatat că extrahibilitatea lantanidelor crește odată cu creșterea numărului atomic Z. Utilizând această tehnică, a fost posibil să se obțină cantități de ordinul kilogramelor de gadoliniu (Gd) de puritate 95% dintr-un amestec de lantanide. Dacă se adaugă HNO_3 în soluția de azotați de lantanide, acesta fiind miscibil cu apa va deplasa echilibrul descris anterior către faza organică, măbind astfel factorul de distribuție. De asemenea, s-a observat că factorii de separare pentru două lantanide adiacente, la concentrații mari de HNO_3 introdus în amestecul de azotați, au valori cuprinse între 2 și 2,5.

Separarea prin schimbarea valenței are la bază utilizarea reacțiilor de oxidare sau de reducere pentru a obține un compus stabil dintr-un element într-o stare de oxidare care nu este stabilă pentru celelalte elemente cu care se află în amestec. Proprietatea unor lantanide de a funcționa în alte stări de valență decât cea caracteristică grupei (+3), a fost exploatată pentru separarea acestora de lantanidele pentru care trivalența reprezintă singura stare de oxidare stabilă. Separarea prin această metodă este cantitativă și calitativă în sensul că este în general suficientă o singură operație de separare sau cel mult repetarea de două ori a acesteia pentru a se obține produși puri. Din păcate, separarea lantanidelor pe această cale este însă limitată practic la ceriu (Ce) și europiu (Eu) care dau compuși stabili în starea de oxidare (+4) respectiv (+2). În schimb această metodă de separare poate fi asociată cu celelalte două metode prezentate pentru a obține rezultate mai bune în separare. Ceriul în starea de oxidare (+4), de puritate 99% poate fi separat din soluția conținând ionii trivalenți ai celorlalte lantanide. Oxidarea ceriului în soluție apoasă se poate realiza chimic sau electrochimic. Dacă se oxidează chimic, se pot utiliza ca oxidanți următoarele substanțe: bromatii, permanganatii,

hipocloriții alcalini sau ozonul. Din această soluție, Ce^{4+} poate fi separat de celelalte lantanide prin mai multe metode:

- precipitarea selectivă a $\text{Ce}(\text{OH})_4$ la $\text{pH} = 3-4$;
- cristalizarea selectivă a combinației $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ din soluție concentrată în acid azotic.

De menționat este faptul că prin această metodă se obține o separare completă a ceriului de celelalte lantanide, lucru imposibil dacă se aplică alte metode de separare. Europiul în stare divalentă, obținut prin reducere electrolitică, poate fi separat prin precipitare sub formă de sulfat EuSO_4 .

Separarea actinidelor între ele ca și de elementele care le însoțesc prezintă unele aspecte diferite față de separarea lantanidelor. Această diferență este generată de faptul că dintre actinide numai toriul (Th) și uraniul (U) se găsesc în natură în diverse minereuri, pe când celelalte actinide sunt obținute prin reacții nucleare în cantități care variază în limite foarte largi, de la câteva tone (plutoniul-Pu) la câteva sute sau zeci de atomi (actinidele mai grele). Separarea unui actinid ca individ chimic pur, presupune atât separarea lui de celelalte actinide cât și de produșii de fisiune. Datorită acestui fapt, problema separării actinidelor nu poate fi tratată pentru întreaga serie de elemente funcție de tehnicile folosite (așa cum s-a procedat în cazul lantanidelor) ci pe grupe mai mici de elemente funcție de proveniența lor. Din acest ultim punct de vedere distingem patru categorii de separări:

- separarea toriului de uraniu din minereurile lor;
- separarea actiniului (Ac) și protactiniului (Pa) de uraniu;
- separarea plutoniului (Pu), neptuniului (Np) și americiului (Am) din uraniul iradiat;
- separarea actinidelor grele (transplutoniul).

Principala sursă de obținere a toriului este minereul numit **monazit** care poate conține până la 30% ThO_2 . Problema separării toriului din acest produs se reduce la separarea de uraniu și lantanidele conținute în monazit. După prelucrarea minereului, urmează transformarea în azotați prin tratare cu HNO_3 după care se aplică tehnica cromatografiei cu schimb de ioni. Eluarea se poate realiza cu un agent de complexare convenabil ales (mai întâi soluție de HCl când se îndepărtează cationii de uraniu și lantanide, după care pentru eluarea toriului se utilizează ca agent de complexare o soluție ce conține anionul oxalat). În cazul uraniului, principalul minereu este **pehblenda** care conține lantanide, actiniu și protactiniu. După prelucrarea sa mecanică minereul concentrat este tratat cu soluție de HNO_3 pentru transformarea elementelor în azotați. Din soluția apoasă de azotați, uraniul în starea de oxidare

(+6) corespunzătoare $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ este separat de ceilalți componenți prin extracție cu solvenți specifici (în special compuși organo-fosforici). Fracția apoasă rămasă, se supune tehnicii cromatografice cu schimbători de ioni separându-se celelalte componente în ordinea actiniu, protactiniu și lantanidele cu Z din ce în ce mai mare.

În ceea ce privește a treia categorie de separare, trebuie de menționat că Np, Pu și Am apar ca elemente în urma iradierii combustibilului nuclear pe bază de uraniu. Există numeroase procedee de separare ale acestora care combină o serie de tehnici cum ar fi: precipitări, extracții cu solvenți, volatilizări diferențiale ale compușilor lor etc. În continuare vom prezenta schematic un procedeu de separare a plutoniului de uraniu cu mențiunea că utilizând tehnici similare se pot separa și neptuniul și americiul apărute în produsele de fisiune nucleară. Materialul de plecare este o soluție în acid azotic care conține ioni UO_2^{2+} , Pu^{4+} și alte specii de fisiune (notate SF) (Figura 4.6). Drept extractant se poate utiliza metil-izobutil cetona sau tri-n-butilfosfor.

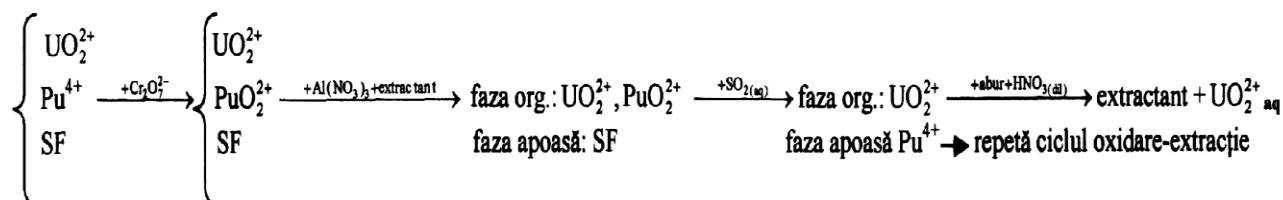


Figura 4.6 Schema de separarea plutoniului de uraniu

Actinidele mai grele (transplutoniul), pentru care trivalența reprezintă starea de oxidare caracteristică în soluție apoasă, pot fi separate de produșii de fisiune lantanici și apoi între ele utilizând tehnica cromatografiei cu schimb de ioni. Separarea actinidelor de produșii de fisiune lantanici se realizează utilizând soluție concentrată de HCl ca eluant. Ionii trivalenți de actinide formează cloruri complexe mult mai rapid decât cei de lantanide și astfel vor fi desorbiți primii de pe rășina de schimbători de ioni (DOWEX 50). În felul acesta se efectuează separarea lor ca grup. Ionii actinici grei, sunt separați între ei prin utilizarea ca eluant a acidului citric. Compoziția diagramei de eluție a actinidelor este prezentată în Figura 4.7. După separarea lor pe coloană, ionii actinici sunt colectați fiecare și precipitați sub formă de fluoruri insolubile.

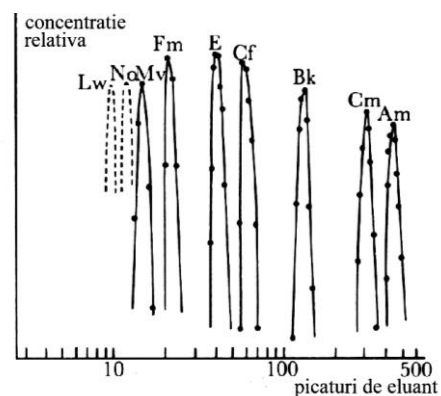


Figura 4.7 Diagramă de eluție pentru actinide

IV.3 Combustibil pentru reactoarele nucleare

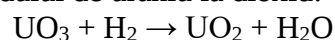
Dintre actinide, uraniul este cel mai important combustibil nuclear. El prezintă trei izotopi ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,72%) și ^{234}U (0,01%).

Cea mai importantă sursă de **obținere a uraniului** folosit drept **combustibil nuclear** este pehblendă care conține un amestec de oxizi de uraniu. După separarea impurităților mecanice, urmează o schemă chimică de obținere a uraniului care cuprinde mai multe etape:

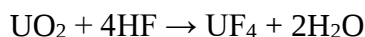
1. Transformarea oxizilor de uraniu din pehblendă în azotat de uranil;
2. Separarea azotatului de uranil de azotații lantanidelor și de actiniu prin extragere cu solvenți specifici;
3. Descompunerea termică a azotatului de uranil:



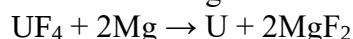
4. Reducerea trioxidului de uraniu la dioxid:



5. Transformarea dioxidului în tetrafluorură de uraniu (sare verde):



6. Reducerea metalotermică cu magneziu a UF_4 :



După obținerea din pehblendă, urmează separarea izotopilor în vederea extragerii uraniului fisionabil ^{235}U .

Dintre cei trei izotopi, numai ^{235}U este fisionabil și pentru a-l separa de izotopul ^{238}U s-au utilizat mai multe metode: difuzia gazoasă, separarea electromagnetică, gaz-centrifugarea și separarea laser. În cele ce urmează vom prezenta o scurtă descriere a fiecărei metode de separare a actinidelor.

Difuzia gazoasă. Uraniul este transformat în UF_6 și aceasta difuzează, la 70-80°C, prin bariere metalice de nichel sau aluminiu cu mărimea porilor cuprinsă între 10-25 nm. Prin dispunerea a peste 3000 de bariere în “cascadă” s-a reușit o separare a ^{235}U în proporție de peste 90%. Procesul necesită utilizarea materialelor fluorurate pentru confecționarea valvelor, lubrifianți și metale rezistente la acțiunea fluorului. De asemenea, este necesară o atenție sporită în ceea ce privește prevenirea scurgerilor și penetrarea lor în ape. Separarea eficace reclamă, ca pe întreaga suprafață a barierelor metalice, mărimea porilor să fie identică (toleranță minimă). Un dezavantaj îl constituie faptul că energia necesară pompării UF_6 este considerabilă.

Separarea electromagnetică este prima metodă de separare utilizată și ea astăzi are mai mult o importanță istorică. Separarea s-a efectuat într-un ciclotron alimentat cu UCl_4 .

Separarea laser se poate realiza în două moduri. Un mod utilizează vapori de uraniu și fotoionizarea lor selectivă. Vaporii de uraniu sunt excitați simultan cu radiație UV și fascicul laser. Ionizarea selectivă transformă atomii de ^{235}U în ioni $^{235}\text{U}^+$ care vor fi colectați pe un electrod negativ. Un al doilea mod utilizează vapori de compuși volatili cum ar fi UF_6 . Vibrația de întindere a legăturii U-F din $^{235}\text{UF}_6$ este selectiv excitată cu un surplus de energie provenit de la un laser IR reglabil. Apoi, o altă iradiere provenită de la un laser UV de mare intensitate descompune $^{235}\text{UF}_6$ în $^{235}\text{UF}_5$, cealaltă fluorură $^{238}\text{UF}_6$ rămânând neafectată. Solidul $^{235}\text{UF}_5$ este separat de $^{238}\text{UF}_6$ gazoasă într-un dispozitiv sonic (Figura 4.8).

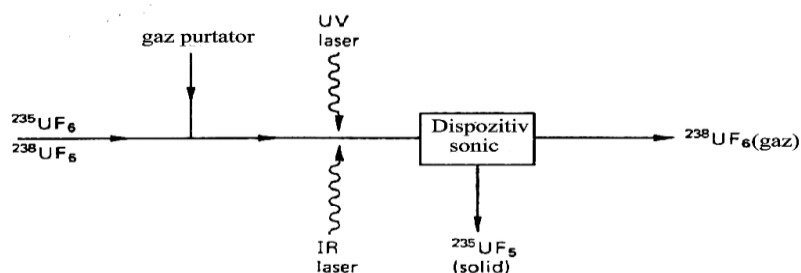


Figura 4.8 Separarea laser a izotopului de uraniu ^{235}U .

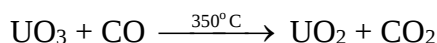
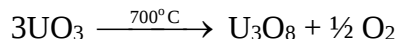
Gaz-centrifugarea. Principiul metodei se bazează pe faptul că dacă un compus volatil al uraniului, cum ar fi UF_6 , este introdus într-o gaz-centrifugă, $^{238}\text{UF}_6$ tinde să ocupe predominant pozițiile periferice în timp ce $^{235}\text{UF}_6$ ocupă predominant pozițiile din jurul axului. Rezultatele separării se îmbunătățesc la viteze mari ale gaz-centrifugei și la temperaturi joase.

Oxizii uraniului constituie unul dintre cele mai complexe sisteme de oxizi cunoscuți, pe de o parte datorită mulțimii stărilor de oxidare, iar pe de altă parte datorită stabilității lor chimice foarte apropiate. În cadrul acestui sistem există multe devieri de la regula stoechiometriei ceea ce face ca formulele chimice atribuite să fie considerate ideale. De exemplu la dioxid (UO_2) se poate acomoda un exces de până la 10% atomi de oxigen înainte de a se observa o modificare structurală. De aceea, formula acestui oxid este una cuprinsă între UO_2 și $\text{UO}_{2.5}$. Principalii oxizi ai uraniului sunt UO_2 (maro închis), U_3O_8 (verde închis) și UO_3 (galben-portocaliu). Fiecare dintre acești oxizi prezintă o mulțime de modificări cristaline, cu stabilități termice și termodinamice diferite, având

diferite culori. Trioxidul UO_3 se obține prin descompunerea la 350°C a azotatului de uranil sau mai ușor prin descompunerea diuranatului de amoniu:



Ceilalți oxizi se pot obține conform următoarelor reacții:

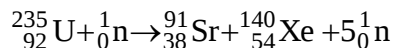


Toți acești oxizi se dizolvă rapid în HNO_3 și dau azotatul de uranil $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Prin adăugarea de H_2O_2 la o soluție ce conține ioni uranil, la un $\text{pH} = 2,5-3,5$, se obține un precipitat galben pal de formulă aproximativă $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

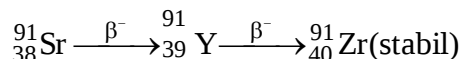
Captarea unui **neutron lent** (cu energie cinetică mică - circa $0,025\text{eV}$) de către un nucleu, urmată de eliminarea unui electron, conduce la formarea unui nucleu nou, cu număr atomic Z mai mare cu o unitate decât nucleul inițial. Pornind de la această observație, E. Fermi a încercat în 1934 transformarea uraniului ($Z = 92$), ultimul element chimic cunoscut la acea dată, în elementul cu $Z = 93$ necunoscut încă. Rezultatul a fost următorul: uraniul dobândește radioactivitate de tip β^- dar nu s-a obținut un singur nucleu, cu $Z = 93$, ci alte două nuclee care au fost identificate ca fiind bariul ($Z = 56$) și kriptonul ($Z = 36$) destul de instabile. Acest lucru a însemnat spargerea nucleului de uraniu în două fragmente, reacție denumită de O. Hahn **fisiune nucleară** (vezi capitolul 1.5). Dintre izotopii uraniului, numai ^{235}U suferă fisiune în timp ce izotopul ^{238}U captează neutroni lenți trecând în elementul cu $Z = 93$ (transmutație). În fisiunea nucleară se formează, pe lângă cele două nuclee noi, un număr de neutroni și se degajă o energie imensă (de aproximativ 200 MeV/atom-g) într-un timp foarte scurt. Rezultatul va fi o explozie extrem de puternică. Energia de 200 MeV/atom-g este echivalentă cu $4,6 \cdot 10^9 \text{ kcal/atom-g}$ sau $2 \cdot 10^{10} \text{ kcal/kg}$ de ^{235}U ($1 \text{ eV} = 2,3 \text{ kcal}$). Admițând că o bombă conține 30 kg de ^{235}U și că acesta fisionează în întregime, energia degajată ar fi egală cu cea eliberată la explozia a $6 \cdot 10^5$ tone trinitrotoluen, iar temperatura atinsă ar fi de 10^7 °C. După cum se observă în reacția anterioară, la fisiunea unui nucleu de izotop ^{235}U se degajă 3 neutroni liberi. Aceștia pot fi captați de tot atâtea nuclee de ^{235}U provocând fisiunea lor și astfel procesul de fisiune ia amploare. Dacă se admite că la fiecare repetiție a fisiunii unui nucleu numărul neutronilor se triplează, după n repetiții numărul neutronilor și deci al atomilor fisionați va fi de 3^n . Pentru $n = 50$, numărul atomilor fisionați va fi circa $7 \cdot 10^{23}$ atomi = $1,16 \text{ atomi-g}$ $^{235}\text{U} \approx 27\text{g}$ ^{235}U . Timpul scurs dintre formarea și captarea unui neutron fiind de 10^{-10}

secunde rezultă că cele 27g ^{235}U vor fisiona în $5 \cdot 10^{-9}$ secunde, timp extraordinar de scurt.

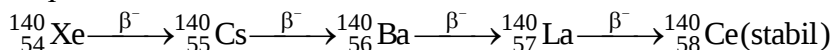
Printre **produsele de fisiune** ai ^{235}U au fost identificate și alte două perechi de câte două nuclee din rândul elementelor cu Z variind de la 30 (Zn) la 64 (Gd) și numere de masă variind între 72 și 160. Din curba reprezentând randamentul fisiunii în funcție de numerele de masă (Figura 4.9) se observă că abundența cea mai mare în amestecul produșilor de fisiune o au nucleele cu masele 90-100 și 135-145. Un alt exemplu de fisiune nucleară a ^{235}U este următoarea:



Izotopul stabil cel mai bogat al stronțului este $^{88}_{38}\text{Sr}$ iar al xenonului $^{136}_{54}\text{Xe}$. Primul conține 50 de neutroni, iar al doilea 82 de neutroni. Deci nucleele care iau naștere în urma fisiunii ^{235}U din exemplul anterior sunt excedentare în neutroni și de aceea sunt nestabile. Ele vor suferi atâtea dezintegrări β^- (adică transformări intranucleare de neutroni în protoni, cu expulzare de electroni) până dau naștere la nuclee stabile:

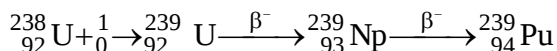


și respectiv:



În afară de ^{235}U , izotopul plutoniului ^{239}Pu este fisionabil cu ajutorul neutronilor lenți, în timp ce izotopii ^{238}U , ^{231}Th și ^{231}Pa sunt sensibili la atacul neutronilor rapizi.

Reacțiile de fisiune nucleară controlată au loc în așa numitele **reactoare** sau **pile nucleare**. Neutronii liberi care iau naștere în urma fisiunii izotopului ^{235}U sunt captați de izotopul ^{238}U care se găsește inevitabil în reactor. Dar acești **neutroni** numiți **rapizi**, au o energie de circa 1 MeV iar izotopul ^{238}U captează preferențial neutroni cu o energie de 25eV (**neutroni moderați**). Prin captarea unui neutron moderat, izotopul ^{238}U poate trece în izotopul ^{239}Pu care este și el fisionabil prin captare de neutroni lenți. Schema acestor transformări nucleare este următoarea:



Deci pentru buna funcționare a reactorului este necesar ca energia neutronilor să fie micșorată repede sub valoarea de 25 eV (așa numita energie de rezonanță). Pentru aceasta se adaugă în reactor așa numiții **moderatori**, adică substanțe care fără să absoarbă neutroni îi frânează prin ciocniri elastice. Cei mai buni moderatorii sunt apa grea și grafitul foarte pur.

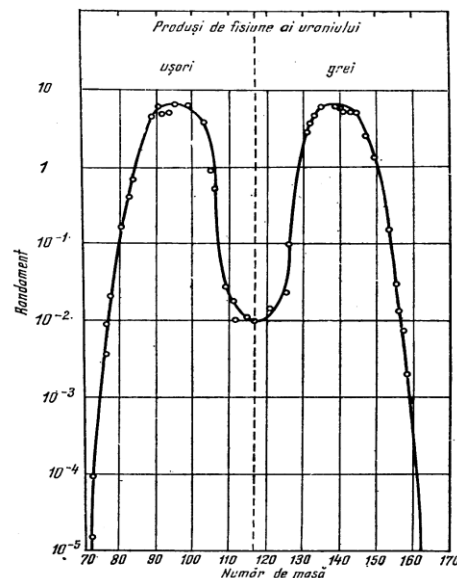


Figura 4.9 Produșii de fisiune ai uraniului

Pentru ca să aibă loc o reacție înlănțuită, reactorul trebuie să conțină o cantitate de material fisionabil, care depășește o anumită masă numită și **masă critică** (masa critică pentru ^{235}U și ^{239}Pu este de ordinul 10-30 kg). Această masă minimă este determinată de pierderile de neutroni prin scăpări în afară sau prin absorbție de către materialul din care este construit reactorul. Se definește și un **factor de multiplicare** ca fiind:

$$k = \frac{\text{neutroni formați} - \text{neutroni pierduți}}{\text{neutroni utilizați}} \quad (4.1)$$

Dacă $k < 1$ reacția se întrerupe și reactorul încetează a funcționa. Dacă $k > 1$ reacția nucleară ia un mers accelerat, putând ajunge la explozie nucleară. Pentru buna funcționare a reactorului $k = 1$. Această condiție este realizată prin alegerea judicioasă a masei de material fisionabil funcție de proprietățile moderatorului și caracteristicile constructive ale reactorului. Pentru reglarea fină astfel încât $k = 1$ se introduc sau se scot din reactor, în cursul funcționării, bare de control confecționate din materiale care absorb neutroni (cadmiu sau bor). Pentru îndepărtarea enormei călduri de fisiune se circulă, printre barele de uraniu, apă grea (dacă ea se utilizează și ca moderator) sau un gaz de răcire (dacă moderatorul este confecționat din bare de grafit). Căldura astfel extrasă din reactor servește la punerea în mișcare a unor turbine necesare generării curentului electric. Schema unui astfel de reactor este prezentată în Figura 4.10.

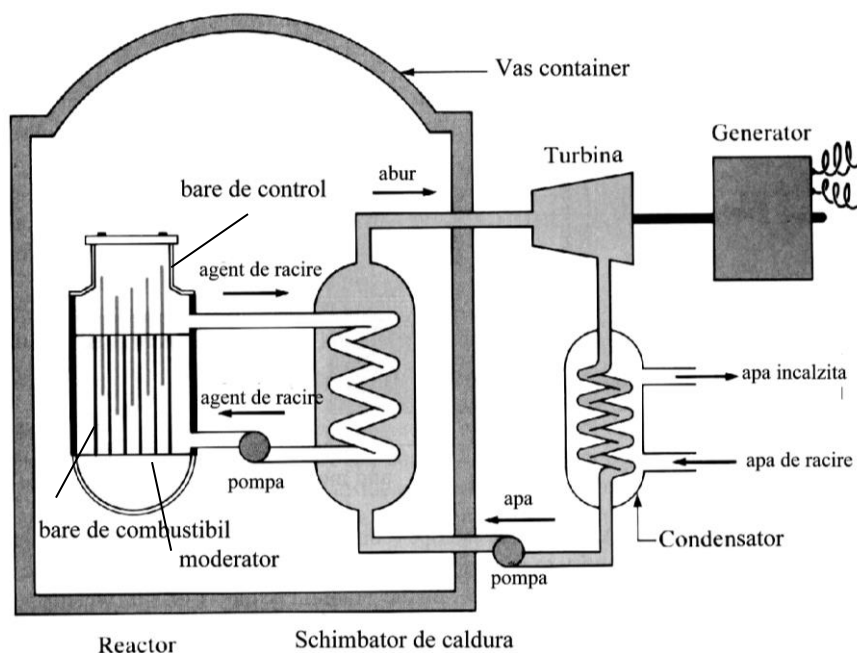


Figura 4.10 Schema unui reactor nuclear

IV.4 Proprietățile chimice și compuşii lantanidelor și actinidelor

Grupa a 3-a a sistemului periodic cuprinde elementele: *scandiu (Sc)*, *ytriu (Y)*, *lantan (La)* și *actiniu (Ac)*. Toate aceste elemente au configurația electronică exterioară $(n-1)d^1ns^2$. Întreaga lor chimie se bazează pe starea de oxidare (+3) care implică pierderea celor trei electroni de valență. După al treilea membru al grupei, lantanul, substratul 4f urmează a se ocupa pe rând cu 14 electroni dând naștere la o clasă de 14 elemente numite lantanide. Comportarea chimică a acestora este bazată tot pe starea de oxidare (+3) și deci vor prezenta proprietăți similare cu cele ale Sc și Y. Din acest motiv este convenabil ca aceste 14 elemente să fie incluse tot în grupa 3. După actiniu, ocuparea cu încă 14 electroni a substratului 5f dă naștere la o nouă serie de 14 elemente numite actinide. Diferența energetică mică dintre substratul 5f și 6d dă naștere la o varietate considerabilă a proprietăților chimice ale actinidelor comparativ cu cele ale celorlalte elemente din grupa 3 și din acest motiv ele vor fi tratate oarecum separat.

Elementele grupei a 3-a sunt electropozitive și reactive, având proprietăți asemănătoare cu cele ale calciului cu excepția scandiului care are o comportare chimică similară cu cea a aluminiului. Scandiu, ytriu, lantan și actiniu se pot obține fie prin reducerea halogenurilor cu metale mai active (Ca, Mg, K, Na), fie prin electroliza clorurilor lor în stare topită. Toate aceste patru elemente sunt metale de culoare albă-cenușie, sunt rezistente în aer uscat, dar în aer umed se acoperă cu un strat de oxid, excepție făcând lantanul care trece în hidroxid. Elementele grupei a 3-a se dizolvă în acizi diluați cu formarea sărurilor respective, dar nu se dizolvă în baze. Se combină relativ ușor, în condiții de temperatură ridicată, cu alte nemetale cum ar fi: azot, sulf, fosfor și oxigen formând MN, M_2S_3 , MP, respectiv M_2O_3 . Cu halogenii se combină chiar la temperatura camerei formând trihalogenuri MX_3 .

Referitor la combinațiile acestor elemente, menționez faptul că oxizii M_2O_3 sunt substanțe cristaline, greu solubile în apă, cu puncte de topire foarte ridicate și călduri de formare dintre cele mai mari cunoscute până în prezent la oxizi. Hidroxizii lor sunt produse gelatinoase, albe, a căror bazicitate crește de la $Sc(OH)_3$ la $La(OH)_3$ (primul fiind amfoter iar ultimul o bază puternică). Clorurile, azotații, sulfații sunt solubili în apă, în timp ce fluorurile, carbonații și fosfații sunt greu solubili. Azotații și sulfații acestor metale formează cu sărurile corespunzătoare de metale alcaline

complecși de tipul $M_2^I[M^{III}(\text{NO}_3)_5]$, $M^I[M^{III}(\text{SO}_4)_2]$ și $M_3^I[M^{III}(\text{SO}_4)_3]$.

Deoarece proprietățile și combinațiile chimice ale lantanidelor se aseamănă cu cele ale lantanului le vom prezenta schematic în Figura 4.11 unde prin simbolul Ln se identifică oricare din cele 14 lantanide inclusiv lantanul.

Compușii lantanidelor sunt asemănători cu cei ai elementelor din grupa a 3-a. Trebuie totuși să facem o serie de observații. Europiul (Eu) și yterbiul (Yb) se dizolvă în amoniac lichid formând soluții albastre la fel ca metalele alcaline și alcalino-pământoase. Bazicitatea hidroxizilor $\text{Ln}(\text{OH})_3$ scade odată cu creșterea numărului atomic datorită descreșterii razelor ionice (contractia lantanidelor). Solubilitatea sulfatilor variază de la foarte solubil în cazul în cazul $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ la greu solubil în cazul $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$. Se cunosc câteva lantanide care pot forma combinații și în alte stări de oxidare (+2) sau (+4). Cinci dintre lantanide (Nd, Sm, Eu, Tm și Yb) formează combinații în starea de oxidare (+2). Stabilitatea ionilor Ln^{2+} descrește în ordinea:

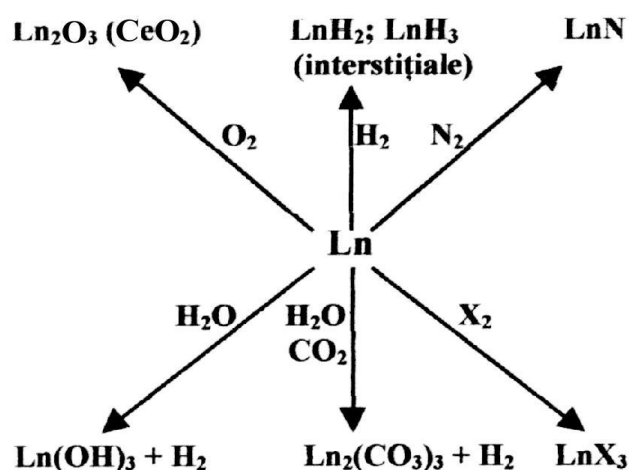
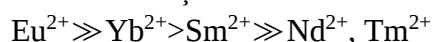


Figura 4.11 Reacțiile lantanidelor

În aceeași ordine se accentuează caracterul reducător. Ionul Eu^{2+} este un agent blând de reducere. Ionii Yb^{2+} și Sm^{2+} sunt puternic reducători dar au o existență limitată în apă deoarece reacționează cu aceasta degajând H_2 :



Combinățiile care conțin ioni Nd^{2+} și Tm^{2+} sunt foarte instabile și reacționează violent cu apa. Halogenurile acestor lantanide LnX_2 se obțin fie prin reducerea trihalogenurilor lor solide cu hidrogen fie prin electroliza soluțiilor apoase de trihalogenuri. Din EuCl_2 se pot obține și alte săruri de Eu^{2+} cum ar fi de exemplu EuSO_4 care este insolubil în apă și izomorf cu BaSO_4 . De altfel chimia Eu^{2+} este asemănătoare cu cea a Ba^{2+} .

Ceriul (Ce) este singurul dintre lantanide care formează combinații stabile, atât în stare solidă cât și în soluție, în starea de oxidare (+4). Hidroxidul ceros, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, prezintă o tendință pronunțată de a se oxida. În contact cu aerul, formează oxidul ceric hidratat, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se cunoaște și un oxid ceric anhidru care se obține fie prin reacția directă a ceriului metallic cu oxigenul, fie prin calcinarea sărurilor ceroase ale acizilor volatili. Oxidul ceric hidratat se combină ușor cu HNO_3 , H_2SO_4 sau HClO_4 pe când cel anhidru este inert față de acțiunea acizilor sau bazelor tari cu excepția H_2SO_4 cu care reacționează la cald formând sarea respectivă de $\text{Ce}(+4)$. Fluorura cerică, CeF_4 , care se obține prin fluorurarea CeF_3 la temperatura camerei, este singura halogenură cerică cunoscută. Combinațiile ce conțin $\text{Ce}(+4)$ sunt agenți oxidanți puternici (de exemplu CeO_2 este un oxidant mai puternic decât PbO_2). Elementele Pr, Nd, Tb și Dy formează și ele combinații în starea de oxidare (+4) numai că aceste combinații sunt mult mai puternic oxidante decât cele similare de ceriu și în consecință sunt stabile numai în stare solidă dar nu și în soluție.

Studiul actinidelor a întâmpinat unele dificultăți din cauză că toți izotopii acestor elemente sunt radioactivi și foarte toxici. La actinide, electronii exteriori sunt atrași mai slab de către nucleul lor decât la lantanide, ca urmare a existenței unui număr mai mare de substraturi interioare ocupate cu electroni. În cazul actinidelor, substraturile 5f și 6s se stabilizează din punct de vedere energetic odată cu creșterea numărului atomic Z (Figura 4.12).

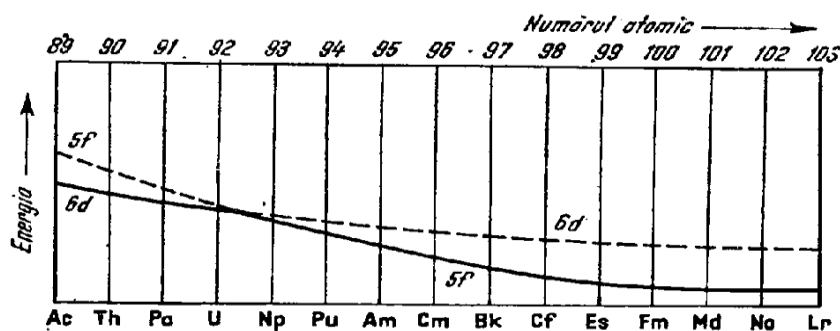


Figura 4.12 Stabilizarea substraturilor 5f și 6d la actinide în funcție de Z

Starea de oxidare caracteristică pentru actinide este (+3). Ionii An^{3+} (An = actinid) cei mai stabili sunt: Cm^{3+} , Bk^{3+} , Cf^{3+} , Es^{3+} , Fm^{3+} , Md^{3+} , No^{3+} și Lr^{3+} care conțin orbitalii 5f stabilizați și din această cauză ionii nu pot fi nici reduși nici oxidați în soluții apoase. Stabilitatea sării de oxidare (+3) crește odată cu creșterea numărului de ordine Z al actinidelor.

Starea de oxidare (+4) este mai des întâlnită decât la lantanide și este cea mai caracteristică stare pentru Th. În soluție există ioni tetravalenți ai actinidelor: U^{4+} , Pa^{4+} , Pu^{4+} . Această stare de oxidare există de asemenea în săruri solide de Th^{4+} și Bk^{4+} . Începând de la curiu (Cm) singura stare de oxidare stabilă este (+3) cu excepția berkeleului Bk care are starea de oxidare stabilă (+4). Acest lucru se datorează faptului că substratul 5f se comportă ca un strat interior ($5f^{7-17}$).

Starea de oxidare (+5) este cea mai importantă la protactiniu, Pa , dar se întâlnește și în compuși ai U , Np , Cm , Am . Ea există și în cationii: UO_2^+ , NpO_2^+ , CmO_2^+ , AmO_2^+ stabili în soluție apoasă.

Starea de oxidare (+6) este reprezentată în halogenuri de U , Np , Pu , în cationii AnO_2^{2+} ai acestor trei actinide la care se mai adaugă Am precum și în anionii $U_2O_7^{2-}$, UO_4^{2-} , UO_5^{4-} . Starea de oxidare (+6) este cea mai stabilă la uraniu.

Th , Pa , U , Np , Pu și Am în stare metalică au culoarea albă cenușie cu luciu caracteristic metalelor. Th și U sunt metale moi și se pot prelucra mecanic cu ușurință. U , Np și Pu au 3 până la 6 stări alotropice. Uraniul în condiții obișnuite este oxidat superficial, pierzându-și luciul metalic.

Puținele actinide cărora li se cunosc proprietățile, se aseamănă parțial cu unele metale tranziționale. De exemplu, toriu se aseamănă cu lantanidele și cu zirconiu. Protactiniu se aseamănă cu tantalul, dar se deosebește de acesta prin proprietățile bazice asemănătoare cu cele ale titanului și zirconului. Americiul se aseamănă cu lantanidele și în special cu europiul.

Th și Pa se oxidează în aer și apă, la temperaturi de peste $250^\circ C$, iar la $500^\circ C$ se combină cu H_2 , Cl_2 și S . Cu carbonul și azotul formează la temperatură ridicată ThC_2 și Th_3N_4 . Toriul nu este atacat de acizii diluați dar se dizolvă în HCl concentrat și apă regală. Np și Pu reacționează de asemenea cu N_2 , H_2 și C .

Uraniul este mult mai activ decât toriu, reacționând lent cu apa la rece iar la $100^\circ C$ violent, cu degajare de H_2 . Deoarece uraniul este puternic electropozitiv reacționează aproape cu toate elementele. Reacționează ușor cu oxigenul la $150^\circ C$ formând U_3O_8 .

Cu halogenii formează tetrahalogenuri prin reacție directă, la diferite temperaturi. Reacționează la temperaturi ridicate cu S, N₂ și H₂ formând US₂, US₃, U₃N₄, UN, UN₂, UN₃ UH₃. Uraniul metalic reacționează cu HCl, H₂SO₄ și HNO₃ formând UCl₃ și sulfatul respectiv azotatul de uranil.

Deși seria actinidelor este numeroasă, combinațiile lor sunt puține și insuficient studiate. Toate **combinațiile actinidelor** sunt formate din izotopi radioactivi naturali sau artificiali. Combinațiile în starea de oxidare (+3) ale U, Np și Pu sunt foarte nestabile, oxidându-se repede în aer. Ele există în special în soluții colorându-le în roz (U³⁺), roz-purpuriu (Np³⁺) sau albastru (Pu³⁺). Combinațiile Am (+3) sunt cele mai stabile și caracteristice acestui element, asemănându-se cu combinațiile trivalente ale lantanidelor. Ionii Am³⁺ în soluție sunt colorați în roz și complexează cu ușurință formând complecși ca [Am(C₂O₄)₂]⁻, [Am(tartrat)₂]⁻, [Am(SCN)₂]⁺, [Am(SCN)₄]⁻. Practic, elementele de la curiu la laurențiu, la care se cunosc combinații chimice, se găsesc numai în soluții și numai în starea de oxidare (+3). Combinațiile în starea de oxidare (+4) sunt caracteristice pentru Th, U, Np și Pu. Compușii uraniului (+3) sunt puțin stabili în aer, oxidându-se la compuși de uranil. Combinațiile în starea de oxidare (+6) sunt caracteristice pentru U și Pu, ele putând fi întâlnite și la Np și Am sub formă de ioni de uranil UO₂²⁺, neptunil NpO₂²⁺, plutonil PuO₂²⁺ și americil AmO₂²⁺.

Un aspect relativ nou în chimia coordinativă a lantanidelor și actinidelor îl constituie sinteza unor **compuși organometalici** cu rol de catalizator selectiv în unele sinteze organice și macromoleculare. Dintre aceștia, mult studiați sunt compușii ciclopentadienilici (Cp) care aparțin următoarelor tipuri principale: Ln(C₅H₅)₂ (Ln = Eu, Yb, Sm), Ln(C₅H₅)₃ (Ln = toate lantanidele), Ln(C₅H₅)₂Cl (Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), An(C₅H₅)₃ (An = U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf), An(C₅H₅)₃X (An = Th, U, Np, Bk; X = F, Cl, Br, I), An(C₅H₅)₄ (An = Th, Pa, U, Np). Recent au fost obținute combinații ciclooctatetraenice (COT) de forma Eu(C₈H₈) și An(C₈H₈)₂ (An = U, Th, Np, Pu). Natura legăturii dintre metal și grupările ciclopentadienil și ciclooctatetraenil a fost mult timp neclară, proprietățile compușilor sugerând o structură ionică. Recent, studii roentgenografice au stabilit că, în stare solidă, grupele Cp și COT sunt legate ca donori π de metal. În ceea ce privește configurația acestor compuși menționăm că cei diciclo au un aranjament spațial de tip “sandwich”, cu metalul intercalat între cele două cicluri dispuse paralel, iar cei tetraciclo prezintă un aranjament de tip tetraedric. În solvenți nepolari, combinațiile de forma Ln(C₅H₅)₂Cl prezintă o structură dimeră, clorul funcționând

ca punte. Momentele magnetice ale tuturor acestor compuși sunt acelea ale ionilor liberi corespunzători. Această comportare a fost interpretată ca indicând neparticiparea orbitalilor f la legătură.

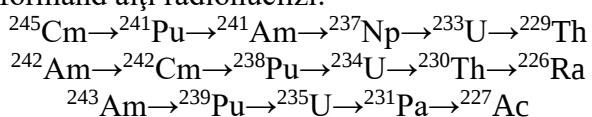
IV.5 Radioactivitatea actinidelor și efectele sale chimice

În primii ani ai secolului XX s-a observat că o serie de elemente chimice precum și compușii lor posedă proprietatea de a emite spontan (fără o influență din exterior) radiații de mare energie. Fenomenul a fost denumit radioactivitate naturală. O serie de actinide prezintă acest tip de radioactivitate. Dintre ele, uraniul și toriul se găsesc în stare solidă, într-o serie de minerale, în cantități destul de mari în litosferă. De fapt uraniul și toriul se găsesc în scoarța terestră în cantități chiar mai mari decât o serie de elemente familiare cum ar fi: mercurul, bismutul, staniul, argintul și în cantități aproximativ egale cu cea de plumb. Concentrația uraniului este estimată la 1-10 $\mu\text{g/g}$ în rocile vulcanice din scoarță iar cea de toriu este ceva mai mare fiind estimată la 5-20 $\mu\text{g/g}$. Conținutul de uraniu în apa mărilor este de 0,01-10 $\mu\text{g/l}$ și deoarece concentrația variază funcție de salinitate, poate ajunge până la 500 $\mu\text{g/l}$ în apele foarte sărate. Concentrația de toriu în apele mărilor și oceanelor este în general mică, sub 1 $\mu\text{g/l}$. Se estimează că, până la o adâncime de 20 km, crusta Pământului conține 10^{14} tone de uraniu iar alte 10^{10} tone de uraniu se găsesc în apele mărilor și oceanelor. Alte actinide radioactive se găsesc în litosferă și în apa mărilor și oceanelor în cantități extrem de mici. Totuși concentrația lor poate crește în urma reacțiilor nucleare provocate (radioactivitate artificială). În termeni cantitativi, plutoniul este de departe cel mai important element actinic artificial. Centralele nucleare din întreaga lume produc, prin fisiunea uraniului, aproximativ 50 tone/an amestec de izotopi ai plutoniului. Se estimează a exista în întreaga lume, la ora actuală (anul 2000), circa 2000-2400 tone de plutoniu. Plutoniul utilizat de armele nucleare este în principal izotopul ^{239}Pu , dar plutoniul obținut ca produs energetic secundar conține cantități de ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu precum și cantități mici de ^{238}Pu . Plutoniul existent în mediul înconjurător se datorează, în ordinea descreșterii importanței lor, următoarelor cauze:

1. testarea armelor nucleare în atmosferă;
2. reintrarea în atmosferă și dezintegrarea sateliților echipați cu combustibil nuclear pe bază de ^{238}Pu ;
3. prelucrarea combustibililor de uraniu iradiat de la reactoarele nucleare.

În perioada 1950-1963, când testarea armelor nucleare în atmosferă era privită ca o practică acceptabilă de URSS și SUA, au fost evacuate în atmosferă 4,2 tone de amestec de ^{239}Pu și ^{240}Pu , majoritatea sub formă de oxid. În jur de 90% din această cantitate s-a reîntors pe Pământ. Alte 1,4 tone de plutoniu au fost depozitate în scoarță ca deșeu provenit de la testele nucleare. Prezența ^{238}Pu în atmosferă este rezultatul dezintegrării sateliților (dotați cu sursă de combustibil nuclear) în special deasupra oceanului Indian în 1964. În general cantitatea de plutoniu existentă în mediul înconjurător ca rezultat al operațiilor de reprocesare a combustibililor nucleari este mică.

Ceea ce complică situația din mediul înconjurător este faptul că plutoniul nu este singurul element transuraniu produs în reactoarele nucleare. Curiul și americiul sunt de asemenea formați prin captură multiplă de neutroni. Acestea se dezintegrează radioactiv formând alți radionuclizi:



Efectul dezintegrării radioactive a Am și Cm îl reprezintă o creștere a intensității radioactivității funcție de timp, după înlocuirea combustibilului din reactor. După o perioadă de timp de 10^{-10^3} ani de la descărcare din reactor, pericolele care apar în mediu se vor datora preponderent prezenței ^{241}Am . După $10^4\text{-}10^5$ ani de la descărcare, nucleele de ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{243}Am vor fi principalele actinide artificiale întâlnite în mediu iar după 10^6 ani nucleele de ^{237}Np și ^{229}Th vor fi responsabile de creșterea radioactivității. Depozitarea în mare a deșeurilor rezultate din reprocesarea combustibilului nuclear va aduce o cantitate suplimentară de circa 0,1 kg/an plutoniu la zestrea deja existentă în mediu.

Printr-o experiență foarte simplă, E. Rutherford a identificat trei **tipuri de radiații** care pot fi emise într-un proces radioactiv. El le-a numit raze α , β și γ . **Razele α** au viteze mari ($1,45\text{-}1,7 \cdot 10^7$ m/s) și energia dată de energia lor cinetică ($mv^2/2$) poate ajunge până la valoarea de 9 MeV. Puterea lor de penetrare este mică, ele putând străbate foițe extrem de subțiri de metale și sunt oprite chiar și de o foaie de hârtie. Atunci când trec prin aer sau alte gaze pot ioniza moleculele gazului îndepărtându-le electronii din regiunile exterioare ale atomilor din care sunt compuse. Ca urmare, gazul sau aerul din vecinătatea unei substanțe radioactive devine bun conducător de sarcină electrică. Atunci când radiațiile străbat gazele sau chiar substanțe lichide ori solide, pentru a produce o pereche de ioni (un ion pozitiv și unul negativ) este necesară în medie o energie de aproximativ 35 eV. Prin urmare, o particulă α ,

cu energia medie de 3,5 MeV va produce cel puțin 10^5 perechi de ioni înainte ca viteza să scadă la 0.

Razele β sunt particule cu masă foarte mică, încărcate negativ cu o sarcină, deci sunt electroni ${}^0_{-1}e$. Au viteze mari, apropiate de viteza luminii ($1,3 \cdot 10^8$ m/s). Energia radiațiilor β , determinată tot de energia lor cinetică, este variabilă de la 0,017 MeV până la 16 MeV. Prezența acestui larg domeniu de energie a determinat postularea existenței a încă unei particule, denumită neutrino, cu masa aproape nulă și fără sarcină ${}^0_0\nu$. Se presupune că aceste particule sunt emise simultan cu particulele β și că ei sunt purtătorii unor cantități variabile de energie. Ca urmare, și energia razelor β va fi distribuită într-un larg interval de valori. Radiațiile β au putere de pătrundere mai mare decât a celor α (de 100 de ori mai mare) dar sunt totuși oprite de foi relativ subțiri de metale. Capacitatea de ionizare este mai mică decât a radiațiilor α .

Razele γ sunt unde luminoase, de natură electromagnetică, asemănătoare cu radiațiile X dar cu lungimi de undă mai mici decât acestea ($\lambda_{\max} = 6 \cdot 10^{-10}$ m). Energia razelor γ , dată de relația lui Planck ($h\nu$), este mai mică decât a particulelor α (aproximativ 1 MeV) dar viteza lor de propagare este de $3 \cdot 10^8$ m/s. Puterea de penetrare este mult mai mare (de 100 mai mare decât a radiațiilor β), putând fi detectate chiar și după traversarea unui strat de plumb gros de 20-25 cm. Nu produc ionizare decât în materia în care ele sunt absorbite și această ionizare se produce numai prin intermediul unor particule secundare, încărcate electric. Deci în mediu gazos, fenomenul de absorbție a razelor γ de către moleculele gazului fiind aproape nul, nu se produce ionizare.

Deoarece radioactivitatea este o proprietate legată de nucleul atomic, ea nu este influențată de nici un agent chimic și nici de prezența altor atomi. Prin **dezintegrare radioactivă**, nucleul instabil, adesea denumit **nucleu părinte**, poate da naștere la **nuclee fiice**. Un nucleu fiică poate fi stabil sau se poate dezintegra radioactiv la rândul său. Diferitele tipuri de dezintegrări pot fi clasificate în funcție de radiația pe care o produce. Înainte de a face o clasificare a dezintegrărilor radioactive, trebuie să menționăm faptul că stabilitatea unui nucleu este legată de raportul dintre numărul de neutroni și numărul de protoni din nucleu (N/Z). Graficul din Figura 4.13 ne indică variația numărului de neutroni N funcție de numărul de protoni Z . După cum se observă, izotopii stabili ai elementelor chimice se grupează într-o bandă numită **bandă de stabilitate**. Nucleele mai ușoare, stabile, au în general un număr egal de protoni și neutroni. Nucleele stabile mai grele au în general mai mulți neutroni decât protoni și banda de stabilitate se

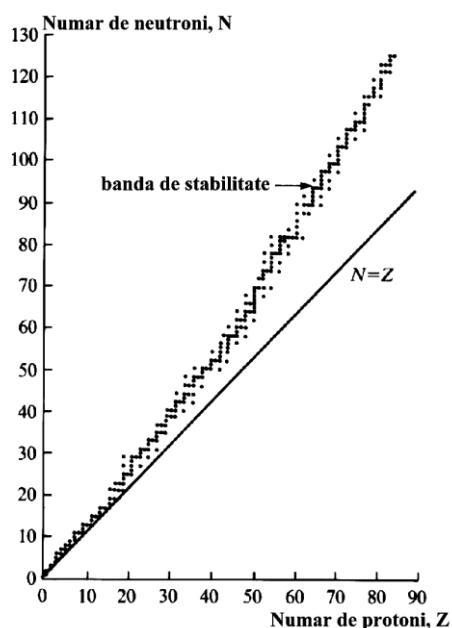


Figura 4.13 Variația numărului de neutroni funcție de numărul de protoni pentru diferiți izotopi

îndepărtează de dreapta $N = Z$. Izotopii care se află fie deasupra fie dedesubtul benzii de stabilitate au nuclee instabile și sunt radioactive. Diferitele tipuri de dezintegrări pot fi clasificate astfel:

- **Dezintegrări α .** Pierderea unei particule α , apare de obicei în cazul nucleelor grele ($A \geq 200$, $Z > 83$) și dă naștere unui nucleu fiică cu numărul de masă A mai mic cu 4 unități și cu numărul de protoni Z mai mic cu 2 unități decât nucleul părinte (legea de deplasare Soddy–Fayans). În consecință, nucleul fiică are un raport N/Z mai mare decât nucleul părinte și dacă inițial nucleul părinte se afla sub banda de stabilitate, nucleul fiică se va apropia de această bandă (Figura 4.14).
- **Dezintegrări β .** Un nucleu care are un raport N/Z mare, deci plasat deasupra benzii de stabilitate, își poate reduce valoarea acestui raport prin emisie de electroni (dezintegrare β^-). Un neutron din interiorul nucleului se dezintegrează într-un proton care rămâne în nucleu, un electron și un neutrino care sunt emise: ${}_0^1n \rightarrow {}_1^1H + {}_{-1}^0e + \nu$. Nucleul părinte în acest caz se va dezintegra într-un nucleu fiică care are numărul de masă A neschimbat dar numărul atomic Z mai mare cu o unitate. În consecință raportul N/Z va scăde și nucleul fiică se va apropia mai mult de banda de stabilitate. Pe de altă parte, dacă un nucleu are un raport N/Z mic, deci este plasat sub banda de stabilitate, poate suferi o dezintegrare pozitronică β^+ prin eliminarea unui pozitron ${}_{+1}^0e$ (particulă care are aceeași masă cu cea a unui electron, dar este încărcată cu o unitate de sarcină pozitivă (+1)). În cazul acesta un proton din interiorul nucleului se dezintegrează într-un neutron care rămâne în nucleu, un pozitron și un neutrino care sunt emise: ${}_1^1p(\text{sau } {}_1^1H) \rightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^0e + \nu$. Deci nucleul părinte se va dezintegra într-un nucleu fiică care are numărul de masă A neschimbat dar cu numărul atomic Z mai mic cu o unitate: ${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z-1}^AY + \beta^+$. Ca urmare a acestui tip de dezintegrare raportul N/Z va crește apropiind nucleul fiică de banda de stabilitate.
- **Dezintegrare prin captură de electroni (captură K).** Acest tip de dezintegrare poate să apară atunci când un nucleu este situat sub banda de stabilitate (N/Z mic). El se poate stabiliza prin absorbția de către nucleul părinte a unuia din cei doi electroni de pe stratul K : ${}_1^1p(\text{sau } {}_1^1H) + {}_{-1}^0e \rightarrow {}_0^1n + \nu$. Nucleul fiică va avea numărul de masă A neschimbat și numărul de ordine Z micșorat cu o unitate, întocmai ca în cazul dezintegrării β^+ .

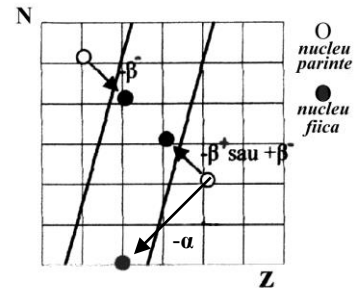


Figura 4.14 Tipuri de dezintegrări

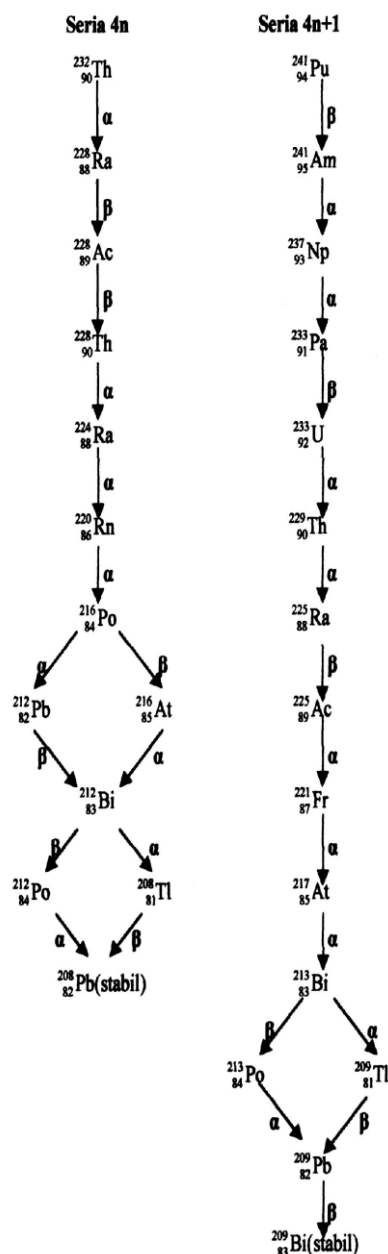


Figura 4.15 Seriile radioactive 4n și 4n+1

- **Dezintegrare γ** (emisie de radiații γ). Însotind unele procese de dezintegrare α și β , emisia γ rezultă în urma trecerii unui nucleu atomic dintr-o stare excitată într-una stabilă, trecere care nu este însoțită de modificarea numărului de masă sau a celui de ordine.

Izotopii radioactivi ai actinidelor grele se descompun într-un lanț de dezintegrări succesive și toate speciile dintr-un lanț constituie o familie sau o **serie radioactivă**. Trei dintre aceste serii includ elementele care prezintă cea mai ridicată radioactivitate naturală. Acestea sunt seria toriului sau 4n (masele izotopilor sunt multiplii de 4), seria uraniului ^{238}U sau 4n+2 (masele atomice corespund formulei 4n+2) și seria uraniului ^{235}U sau 4n+3. Fiecare dintre aceste serii este caracterizată prin câte un nucleu părinte, cu timpi de înjumătățire mari și de o serie de procese de dezintegrare de tip α și β care conduc la un nucleu final stabil, izotop care se află inclus în banda de stabilitate. Toate aceste trei serii au ca produs final câte un izotop al plumbului: ^{208}Pb , ^{207}Pb și respectiv ^{206}Pb . Ar fi de așteptat să mai existe și o a patra serie de elemente radioactive grupate după formula 4n+1, corespunzătoare maselor izotopilor lor, dar inițial termenii acestei serii nu au fost găsiți în natură. În schimb au fost obținuți pe cale artificială și seria 4n+1 a fost numită seria neptuniului după termenul cu viața cea mai lungă deși se consideră nucleul părinte izotopul $^{239}_{94}\text{Pu}$. Acest izotop se formează prin intermediul izotopului de uraniu ^{238}U ($t_{1/2} = 23$ min - vezi subcapitolul IV.3), care la rândul său se transformă repede prin radiație β^- într-un element nou $^{239}_{93}\text{Np}$. Acesta are o durată de viață relativ scurtă ($t_{1/2} = 2,3$ zile) și trece în $^{239}_{94}\text{Pu}$ considerat părintele seriei 4n+1. În ultimul timp, izotopul $^{237}_{93}\text{Np}$ a fost identificat în cantități mici în minereurile de uraniu din Congo. Acest izotop are perioada de înjumătățire ($t_{1/2}$) de 2,2 milioane ani, cam de 1000 ori mai mică decât vârsta probabilă a planetei și cam de 100-10000 ori mai mică decât elementele cu viața cea mai lungă din celelalte trei serii. Din această cauză, ceilalți izotopi mai puțin stabili ai seriei 4n+1 nu pot fi găsiți în natură. De asemenea, izotopul ultim al acestei serii este $^{209}_{83}\text{Bi}$ și nu unul din izotopii plumbului. În Figurile 4.15 și 4.16 sunt prezentate pe larg cele patru serii de radioactivitate și tipul radiațiilor emise.

Numărul atomilor de elemente radioactive care se dezintegrează pe unitatea de timp este o fracțiune constantă din numărul total de atomi prezenți. Timpul necesar ca $\frac{1}{2}$ din atomii prezenți într-o probă să se dezintegreze este denumit **timp de**

Înjumătățire. Dezintegrarea radioactivă este un proces de ordinul 1. Astfel, fracțiunea constantă k cu care se dezintegrează nucleele radioactive poate fi exprimată în funcție de $t_{1/2}$ cu ajutorul relației:

$$k = 0,693 / t_{1/2} \quad (4.2)$$

Legătura dintre cantitatea inițială de izotopi radioactivi și cantitatea rămasă după o perioadă de timp t dată, este exprimată cu ajutorul unei expresii logaritmice care se aplică tuturor reacțiilor de ordinul întâi:

$$\log(c_0/c) = kt / 2,303 \quad (4.3)$$

unde c_0 este cantitatea inițială iar c este cantitatea rămasă după scurgerea timpului t .

Din cauza marii lor energii, radiațiile substanțelor radioactive produc modificări chimice ale substanțelor prin care trec. Ioni formați inițial se transformă în radicali liberi care se stabilizează în diferite moduri. Sticlele care conțin mangan se colorează în violet, cele care conțin fier se colorează în brun. La fel se încheie la culoare bromura de radiu, emițând totodată o lumină slabă. Oxigenul este transformat de radiațiile radiului parțial în ozon, iar hidrogenul este activat (cu formare de atomi liberi) astfel încât poate reacționa la rece cu diferite substanțe, de exemplu cu S, As, P dând H_2S , AsH_3 și respectiv PH_3 . Vaporii de apă sunt descompuși în H_2 și O_2 , radioliza apei fiind considerată ca o posibilă alternativă energetică în viitor, iar substanțele organice sunt distruse în scurt timp. Razele emise de substanțe radioactive au o puternică influență asupra organismelor, omorând celulele în care pătrund. De aceea manipularea substanțelor radioactive necesită precauții speciale. Totuși acțiunea radiațiilor asupra celulelor vii se utilizează în tratamentul cancerului. Celulele țesutului canceros sunt mai sensibile față de radiațiile substanțelor radioactive în comparație cu celulele normale ale organismului și deci sunt distruse selectiv de aceste radiații. Acestea trebuie firește dozate cu multă grijă.

IV.6 Toxicitatea actinidelor

Elementele ale căror doze letale sunt considerate a fi de ordinul microgramelor au fost tratate cu multă atenție. Dintre actinide, plutoniul a fost subiectul celor mai numeroase studii. La fel ca alți emițători de particule α cu durată mare de viață (a căror radiație α poate fi ecranată de o foaie subțire de hârtie) **plutoniul** devine un mare pericol prin inhalare și **ingerare**. Plutoniul ingerat trece mai întâi în fluidele corpului uman cum ar fi sângele, dar tinde apoi să se concentreze în ficat și oase, conducând la neoplasm (1 mg de ^{239}Pu emite peste 10^6 particule α pe secundă). Tratamentul

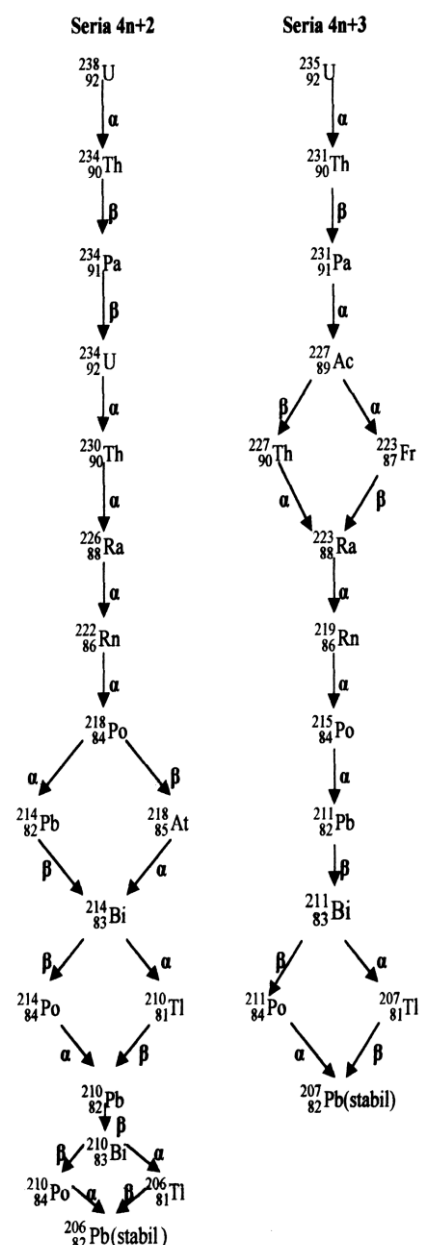


Figura 4.16 Seriile radioactive $4n+2$ și $4n+3$

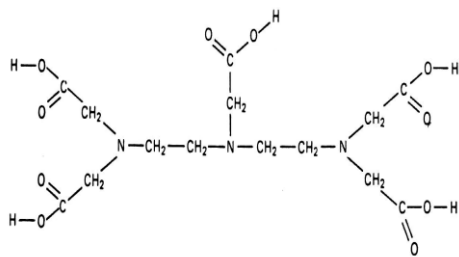


Figura 4.17 Structura DTPA

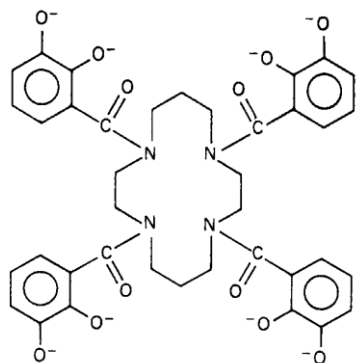


Figura 4.18 Agent de complexare catecolic

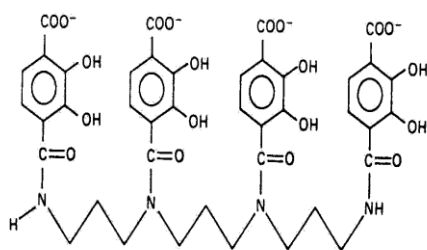


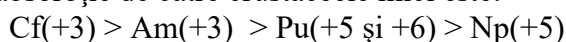
Figura 4.19 Agent de complexare flexibil

pentru otrăvirile cu plutoniu trebuie să scoată plutoniul din organismul uman atât timp cât el se găsește într-o formă solubilă și de asemenea trebuie să fie capabil să scoată și plutoniul rămas imobilizat în organism. Pu^{4+} în sânge este legat în principal de transferină (agentul care transportă fierul). Datorită raportului său sarcină/rază asemănător cu al fierului, el tinde să înlocuiască Fe^{3+} . Plutoniul se acumulează în ficat și este legat de feritină precum și de alte proteine de stocare a Fe^{3+} . Eliminarea plutoniului prin excreție se realizează foarte încet deși el poate fi trecut, prin intermediul rinichilor, în urină sub formă de complex de citrat de plutoniu sau din ficat prin intermediul bilei. Plutoniul inhalat de plămâni intră în sistemul circulator. Cu cât particulele sunt mai mici, cu atât mai ușor vor pătrunde în sistemul circulator. Mărimea particulelor afectează de asemenea cantitatea care se va depune pe plămâni. În mod evident, înainte de a se dizolva, o parte din plămân va fi iradiată de plutoniul emițător de particule α .

Agentul de legare al plutoniului trebuie să formeze complecși solubili în apă, multe studii făcându-se asupra unor agenți chelatici cum ar fi hexadentatul EDTA (acid etilen-diaminotetraacetic) utilizat în mod obișnuit la tratarea otrăvirilor cu metale grele. Cel mai bun efect l-a demonstrat totuși acidul dietilen-triaminopentaacetic (DTPA - Figura 4.17) care este un agent octadentat, fiind capabil să satisfacă coordonarea "normală" cerută de plutoniu. Dacă DTPA este administrat la mai puțin de 30 minute de la ingerarea plutoniului, peste 90% din plutoniu va fi eliminat prin excremente în mai puțin de o săptămână. Întârzierea aplicării acestui tratament face ca acțiunea DTPA-ului să devină mai puțin eficientă deoarece acest compus nu poate scoate plutoniul care se acumulează în sistemul osos. Trebuie totuși să menționăm faptul că asemenea agenți de complexare tind să scoată din organism și alte metale cum ar fi zincul, importante din punct de vedere biologic. Cercetările pentru găsirea unor agenți mai eficienți de legare a actinidelor s-au direcționat pe studiul complecșilor catecolici, datorită capacității mari de complexare a cuprului observată la un catecolat natural (siderocrom). O moleculă cu patru grupe catecolice (Figura 4.18) va fi capabilă să asigure coordonarea 8 pentru plutoniu. Molecula rigidă de complex catecolic al Pu^{4+} are o constantă mare de stabilitate 10^{52} . Agenții de coordonare flexibili, sunt chiar mai eficienți. Cei care conțin grupe anionice $-\text{COO}^-$ duc la îmbunătățirea stabilității în apă. Studii făcute pe câini și șoareci asupra complexului de Pu^{4+} cu agentul de complexare flexibil din Figura 4.19 au demonstrat cel mai bun efect netoxic a sistemului complex agent de chelatizare-plutoniul.

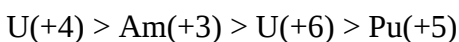
Elementele transuraniu în *mediul înconjurător* marin, tind să formeze compuși insolubili. În condițiile redox oferite de oceanul planetar, stările de oxidare ale plutoniului, americiului și curiului sunt (+4), (+3) și respectiv (+3). În condiții reducătoare, neptuniul se găsește în starea de oxidare (+4) și se comportă la fel ca Pu(+4). În condiții oxidante, vor fi stabile speciile actinil (+5) (PuO_2^+ , AmO_2^+ , CmO_2^+ și respectiv NpO_2^+). Aceste specii prezintă o tendință mai mică de a hidroliza sau de a forma complecși stabili decât ionii din starea de oxidare (+4) sau alți ioni actinil în stările de oxidare superioare (+5) sau (+6). Plutoniul și alte elemente transplutoniu în stările de oxidare (+3) sau (+4) suferă reacții de hidroliză în condițiile pH-ului marin formând hidroxizi și oxizi insolubili în apă. Oricum ionii în stările de oxidare (+3) și (+4) tind să formeze complecși stabili cu liganzii care conțin oxigen. Efectul formării compușilor în stările de oxidare mai mari și a ionilor complecși îl reprezintă o creștere a solubilizării în apă. Ionul carbonat, în particular, este important deoarece el este prezent în apele naturale, formează complecși care stabilizează stările de oxidare mai înalte ale Np, Pu, Am și carbonato-complecșii acestor actinide devin solubili în apă. S-au făcut analize detaliate a interacțiunii elementelor transuraniu cu agenți naturali de complexare, funcție de concentrație și de pH, și s-au calculat solubilitățile în apă ale acestor complecși. Actinidele transuraniu, în cele mai multe condiții formează specii insolubile ca rezultat al interacțiunii lor cu sedimentele marine. Tendința de a forma complecși stabili, insolubili, cu liganzi naturali ce conțin oxigen (de exemplu exoscheletele organismelor marine) reprezintă o cale de a scoate actinidele transuraniu din apă. Predispoziția elementelor transuraniu pentru organismele marine a beneficiat de o atenție sporită. Plutoniul este acumulat eficient de o serie de alge de adâncime, de nevertebrate și de plancton. Transferul plutoniului din apă la steaua de mare are loc prin ingerarea hranei, dar poate de asemenea să apară prin absorbție pe suprafața acestei vietăți marine. Concentrația ridicată de plutoniu găsită la steaua de mare pare a se datora în mare măsură puternicei afinități din partea învelișului de mucus, care acoperă acest organism, asupra hidrosolilor polimerici de plutoniu sau asupra ionilor simpli de plutoniu. Neptuniul (ca ionii NpO_2^+) este rapid acumulat și eliminat prin excreție de zooplanctonul marin, dar se pare că el este în cantități mai mici decât ionii PuO_2^+ sau AmO_2^+ . Viteza de transfer a americiului din sedimentele care-l conțin în formă insolubilă către organismele marine este mică și se pare că cea mai mare parte este absorbită pe suprafața exterioară a moluștelor cu

două valve, a viermilor marini și a crustaceelor. În prezența unei concentrații ridicate de carbonați (sedimentele din oceanul Atlantic conțin 83% carbonați în comparație cu cele din oceanul Pacific care conțin numai 8%) transferul americiului către organisme marine crește de mai mult de două ori. Experimentele în care a fost simulat mediul marin, arată că acumularea de ^{241}Am de către crustaceele mici apare în principal prin absorbția pe exoschelet și că numai o mică cantitate de americiu a fost reținut după topirea exoscheletului. Americiul ingerat de aceste crustacee nu a fost asimilat și a fost eliminat prin excremente în scurt timp. Pe baza datelor limitate culese din Marea Irlandei, lângă fabrica de reprocesare a combustibilului nuclear de la Sellafield, Anglia, s-a constatat că vertebratele și algele acumulează o mai mare concentrație de curiu. Californiul în starea de oxidare (+3) este rapid absorbit atât de particulele materiale cât și de sedimentele marine. De asemenea el este acumulat și de zooplancton. Ordinea relativă de absorbție de către crustaceele mici este:

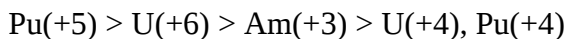


Asimilarea și încorporarea $\text{Cf}(+3)$ de către zooplancton în țesuturile interne este extrem de redusă și se datorează în principal adsorbției pe suprafața organismelor. Actinidele adsorbite pe suprafață sunt răspunzătoare de introducerea lor în circuitul alimentar chiar dacă ele nu sunt încorporate în țesuturile interne ale organismelor.

Ionii polimerici de actinide poartă sarcină pozitivă și sunt ușor atrași de suprafețe încărcate negativ. Deoarece depolimerizarea este un proces foarte lent, chiar și în soluții puternic acide, polimerul de $\text{Pu}(+4)$ reprezintă un model pentru explicarea ușurinței cu care ionul $\text{Pu}(+4)$ este scos din polimer și a ușurinței cu care este reținut de către argile și soluri. Multe minerale, în special argile, au proprietate de schimbător de ioni. Schimbătorul de ioni va lega mai tare ionii de actinide aflați în stările de oxidare (+3) și (+4). Legarea ionilor în stările de oxidare (+5) și (+6) va fi considerabil mai slabă. Plutoniul este puternic reținut de multe minerale, la un pH întâlnit în mediul înconjurător, atât în condiții oxidante cât și în condiții reducătoare. Efectul schimbului de ioni precum și alte procese de absorbție de către faza solidă este scoaterea actinidelor la concentrații foarte mici (urme) din faza apoasă. Absorbția pe solid se petrece în aceeași ordine cu cea a hidrolizei:



Asimilarea scade de obicei în ordinea:



Aceste două fenomene sunt evident posibile pentru speciile formate în urma hidrolizei. Speciile imobilizate mai ușor vor fi deci mai

dificil de asimilat de către plante. Absorbția actinidelor de către organismele vii care trăiesc în sol este minoră și ea se datorează elementelor actinice imobilizate în plante. Din cele 4,2 tone de plutoniu care au căzut pe pământ după testarea armelor nucleare în atmosferă, cantitatea totală fixată de populația lumii este estimată la mai puțin de 1g. Această constatare a dus la concluzia că plutoniul existent în mediul înconjurător nu este concentrat în lanțul alimentar. Tendința de creștere a actinidelor în hrana omului este contrabalansată de absorbția deosebită a actinidelor de către alte organisme existente în lanțul alimentar. De asemenea este puțin probabil ca creșterea concentrației în plutoniu în organismul uman să se datoreze creșterii concentrației de plutoniu în apele naturale.

Particulele organice și anorganice de care actinidele sunt atașate constituie un mod major de împrăștiere în mediul înconjurător. Apele naturale conțin măr și materii organice. Transportul actinidelor adsorbite pe particulele unor astfel de materii vor depinde de mărimea particulelor, curenții de apă și de alți factori care nu țin de proprietățile chimice ale actinidelor. Organismele cu viață pot juca de asemenea rol de transportori chiar dacă elementele actinidice nu sunt încorporate în țesuturile interne ale acestor organisme.

Depozitarea deșeurilor radioactive provenite din industria energetică nucleară a devenit o problemă publică majoră. Pentru fiecare 1000 kg combustibil de uraniu iradiat într-un reactor nuclear timp de 3 ani, se consumă 50 kg de uraniu. În afara energiei degajate sub formă de căldură, se mai obțin 35 kg produse radioactive de fisiune și 15 kg de plutoniu sau elemente transplutoniu. Multe dintre nucleele rezultate din fisiune sunt stabile dar altele prezintă o radioactivitate ridicată. Plutoniul este fisionabil și poate fi reciclat drept combustibil nuclear, dar elementele transplutoniu nu sunt fisionabile într-o asemenea măsură încât să suporte o reacție nucleară în lanț și oricum ele sunt produse în cantități prea mici. Elementele transplutoniu trebuie deci stocate în siguranță. Forma exactă sub care sunt extrase produsele de fisiune și elementele grele din combustibilul consumat este determinată de procesele chimice utilizate la tratamentul acestui combustibil. În trecut, cea mai utilizată metodă de prelucrare a combustibilului a fost extracția cu solvenți și va rămâne probabil în continuare cea mai utilizată metodă cel puțin până când se va utiliza un nou tip de reactor. Extracția cu solvenți este eficientă pentru separarea uraniului, a produselor de fisiune și a elementelor transuranice. O mare cantitate de curent lichid este utilizat în proces, lichid care are o radioactivitate joasă dar care nu poate fi neglijată. Plutoniul este separat de elementele transplutoniu, lăsând

în urma sa un amestec complex de produse de fisiune precum și elemente ca americiu, curiu și alte elemente transcuriu care, în urma dezintegrărilor suferite, formează izotopi de neptuniu, uraniu și izotopi ai elementelor radioactive naturale. Acestea trebuie să fie depozitate într-un loc în care nici o catastrofă geologică sau de alt ordin să nu permită contactul cu mediul înconjurător al materialului radioactiv, pentru o perioadă enormă de timp. Multe scheme au fost luate în considerare pentru depozitarea atât a produselor de fisiune cât și a elementelor actinidice. **Incinerarea nucleară** ar fi una dintre posibilități. În cazul actinidelor care sunt surse de radioactivitate și după 600 ani, iradierea prelungită cu neutroni într-un reactor nuclear sau de preferință într-un reactor rapid, va transmuta americiul și curiul în izotopi cu viață scurtă sau izotopi stabili, într-un interval de timp mult mai scurt decât într-un reactor care folosește drept combustibil plutoniul. Actinidele supuse incinerării nucleare trebuie să nu conțină produși de fisiune lantanici deoarece câțiva dintre aceștia au o afinitate foarte mare pentru neutroni și pot micșora numărul de neutroni din reactorul nuclear. Deși incinerarea cu neutroni pare să nu fie o posibilitate practică în acest moment, din motive de ordin tehnic, economic și politic, ea reprezintă o alternativă care trebuie reținută fiind o cale, dacă nu totală cel puțin parțială, de eliminare a elementelor transplutoniu care se acumulează în timp într-un reactor nuclear. Trimiterea deșeurilor în spațiul cosmic a fost o altă alternativă luată în considerare. Tehnologia pentru a realiza acest lucru există, dar ținând cont de jocul hazardului ea prezintă riscuri inacceptabile. Depozitarea prin îngropare în formațiuni geologice corespunzătoare este una dintre metodele care se bucură în prezent de cea mai mare atenție. Primul pas îl constituie transformarea deșeurilor din curentul de lichid radioactiv, rezultat în urma procesării combustibilului consumat, într-un solid uscat prin evaporare sau prin diferite alte procedee de uscare. Reziduul uscat este calcinat pentru a fi transformat într-un amestec de oxizi metalici. În această formă, oxizii se pot aprinde ușor în aer. Din acest motiv ei trebuie să fie încapsulați. Deoarece conductivitatea lor termică este scăzută și un bun transfer de căldură este neapărat necesar pentru a disipa căldura eliberată în urma dezintegrărilor ulterioare, au fost luate în considerare drept materiale de încapsulare o varietate de sticle sau matrici cristaline. Prima cerință a unor astfel de materiale este stabilitatea lor la radiații și la atacul chimic al apei sau umidității din sol. Sticlele care conțin în special borosilicați dar și cele care conțin fosfați sunt preferate pentru postul de matrici sticloase. S-a încercat și încapsularea deșeurilor solidificat în alte materiale rezistente la coroziune cum ar fi: grafitul, titanul, plumbul, aurul

sau diferite materiale ceramice (structura de tip pyroclor fiind preferata in dese cazuri). Locul de îngropare a acestor deșeuri este una dintre problemele importante. El trebuie să fie situat într-o regiune de mare stabilitate geologică, fără cutremure sau activitate vulcanică. Stratul de pământ ales nu trebuie să aibă ieșiri către suprafață și de asemenea să nu fie străbătut de ape. Este important ca formațiunea geologică unde se face depozitarea să fie bună conducătoare de căldură pentru a fi capabilă să preia și să elimine căldura provenită din dezintegrările radioactive. În felul acesta se evită distrugerea capsulelor cu material radioactiv prin creșterea temperaturii. Rocile sărate, granitul și argilele sunt indicate în acest scop. De asemenea a fost luată în considerare și varianta depozitării în gheața arctică.

I CHIMIA COMPUȘILOR ORGANOMETALICI

Compuși organometalici reprezintă o clasă foarte importantă a combinațiilor complexe. Primul compus organometalic al unui metal d a fost un complex al platinei (II) cu etena, sintetizat în 1827 de către W.C.Zeise, iar în 1890 este sintetizat primul carbonil metalic, tetracarbonilul nichelului (II) de către L. Mond, C. Langer și F. Quinke.

Prin definiție un compus organometalic conține cel puțin o legătură metal-carbon (M-C) cu specificarea că ciano-complecșii se comportă asemănător complecșilor Werner și nu sunt considerați organometalici spre deosebire de carbonili, care conțin ligandul CO izoelectronic cu ionul cianură, CN^- , care diferă atât prin proprietăți fizice și chimice de complecșii Werner și sunt considerați compuși metalorganici.

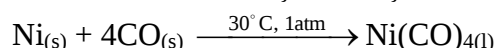
I.1 Metal carbonili

Carbonilii metalici reprezintă una dintre cele mai importante clase de compuși organometalici.

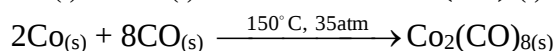
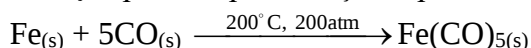
Sinteza carbonililor binari, poate fi diferențiată în două metode:

- combinarea directă a monoxidului de carbon cu metalul respectiv în stare fin divizată.
- acțiunea reducătoare a monoxidului de carbon, sub presiune, asupra unei sării a metalului.

Primul carbonil metalic a fost descoperit practic întâmplător de chimiștii anterior menționați în timp ce studiau influența monoxidului de carbon asupra coroziunii valvelor de nichel, folosite în industrie. Descoperirea a fost aplicată imediat la separarea nichelului de cobalt. Reacția de obținere este următoarea:

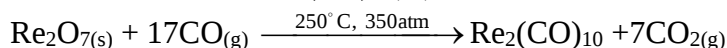
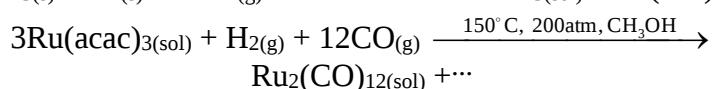
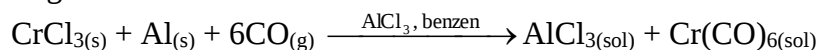


Acest compus se obține cu randamente foarte bune, fiind carbonilul cel mai ușor de obținut prin această metodă. Alți carbonili metalici necesită însă condiții speciale, presiuni și temperaturi ridicate:



Această metodă este însă inaplicabilă pentru foarte multe din metalele blocului d. În această situație se preferă **carbonilarea reductivă**, metodă care constă în reducerea unui compus, sare sau complex al metalului, în prezența monoxidului de carbon. Ca

agenți de reducere se pot folosi metale, derivați de alchilaluminiiu, hidrogen sau chiar monoxid de carbon.



Ca **structură**, moleculele carbonililor metalici au forme geometrice simple, simetrice și bine definite, care corespund regulilor modelului VSEPR. Astfel hexacarbonilii metalelor din grupa a 6-a adoptă structuri octaedrice (Figura 1.1) iar pentacarbonilul de fier și tetracarbonilul de nichel, structuri de bipiramidă trigonală (Figura 1.2) și respectiv tetraedrică (Figura 1.3). Există însă și structuri mai complicate, cum ar fi, spre exemplu, decacarbonildimangan(0), pentru care modelul structural prevede existența a două unități $\text{Mn}(\text{CO})_5$, cu geometrie de piramidă pătrată, unite printr-o legătură metal-metal, sau octacarbonildicobalt(0) la care unul din izomeri conține o legătură metal-metal și o grupa CO în punte (Figura 1.4).

Pentru determinarea structurii acestor compuși se folosesc cu precădere datele spectroscopiei IR și ^{13}C -RMN. Frecvențele de vibrație specifice grupării CO se află în domeniul $2100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ și, în general, nu sunt perturbate de benzi caracteristice grupărilor organice. Structura carbonililor se stabilește în funcție de domeniul frecvențelor vibrației de întindere a grupării CO și de numărul de benzi CO.

În cazul moleculelor care nu acceptă un centru de simetrie sau o axă de simetrie de ordinul trei sau mai mare, se obține câte o singură frecvență de vibrație pentru liganzi CO. Astfel un fragment OC-M-OC, cu o singură axă de simetrie de ordinul doi, va avea două vibrații în infraroșu, deoarece atât vibrațiile simetrice cât și cele asimetrice determină modificarea momentului de dipol electric și sunt deci active în IR. Moleculele cu un grad de simetrie mai mare determină apariția unui număr mai mic de benzi. Astfel pentru un fragment liniar OC-M-CO se observă apariția unei singure benzi IR deoarece vibrația simetrică nu modifică momentul de dipol electric al grupului de atomi respectivi. Este posibilă și precizarea pozițiilor pe care le ocupă o grupare CO în moleculă. Un ligand CO poate ocupa o poziție marginală (MCO), dar poate fi plasat între doi atomi metalici (punte dublă $\mu_2\text{-CO}$) sau între trei atomi de metal (punte triplă $\mu_3\text{-CO}$). Frecvențele de întindere a ligandului se deplasează la valori mai joase pe măsură ce crește numărul de atomi de metal legați (Figura 1.5).

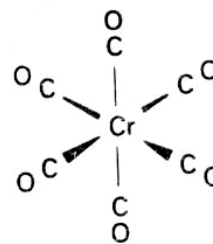


Figura 1.1 Structura hexacarbonilului de cobalt

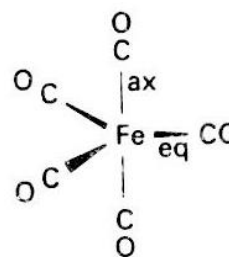


Figura 1.2 Structura pentacarbonilului de fier

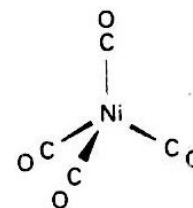


Figura 1.3 Structura tetracarbonilului de nichel

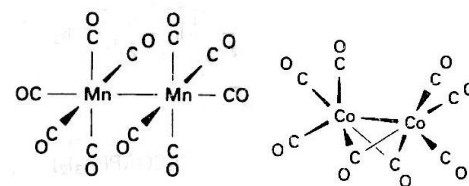


Figura 1.4 Structurile carbonililor complecși de Mn și Co

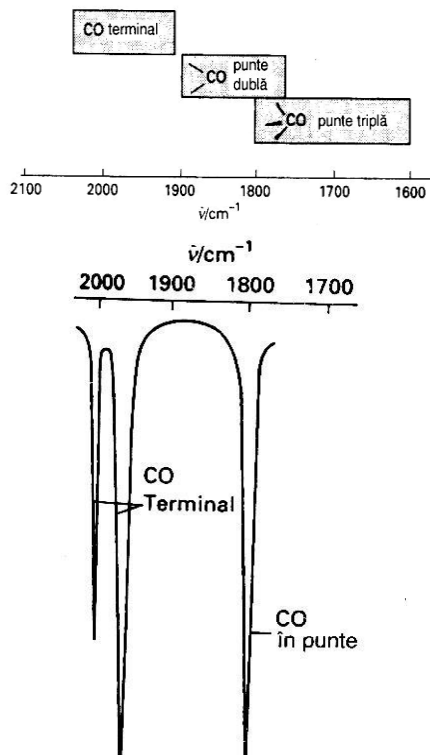


Figura 1.5 Deplasarea frecvențelor de întindere a ligandului

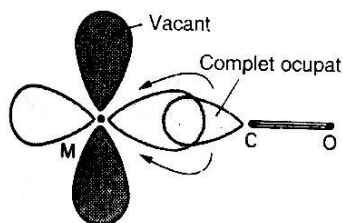


Figura 1.6 Acțiunea retrodonoare a ligandului CO

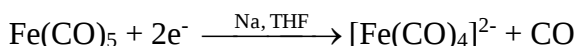
Monoxidul de carbon este cel mai cunoscut ligand cu proprietăți π -acceptoare în care legătura cu atomul metalic se realizează prin atomul de carbon. Din schema orbitalilor moleculari reiese că orbitalul HOMO are simetrie σ și se reprezintă printr-un lob care pornește de la atomul de carbon. La stabilirea unei legături cu un atom metalic, acesta acționează ca ligand prin intermediul acestui orbital cu proprietății σ -donoare slabe (Figura 1.6). Orbitalii LUMO sunt orbitali de antilegătură π^* care se pot întrepătrunde cu orbitali d, cei de simetrie π cum sunt orbitalii t_{2g} dintr-un complex octaedric, ai metalului. Interacțiunea π duce la delocalizarea electronilor din orbitalii d complet ocupați ai atomului metalic către orbitalii de antilegătură π^* , vacanți, ai monoxidului de carbon. Această capacitate de a funcționa ca π -acceptor explică existența carbonililor metalici atât ca specii neutre cât și ca specii cu stări de oxidare negative. Spectrele de vibrație în IR și determinările de distanțe interatomice din complexii carbonilici ai metalelor tranziționale confirmă acest model, cu legături σ -donoare și π -acceptoare. Un exemplu în acest sens este faptul că în cazul unor carbonili cu liganzi micști, care pe lângă CO mai conțin și liganzi σ -donori puternici, lungimea legăturii C—O devine mai mare, iar frecvențele de vibrație specifice grupării carbonilice se deplasează spre valori mai mici. Aceasta se datorează creșterii densității electronice pe atomul metalic care determină o deplasare de sarcină de la atomul metalic în orbitalii π^* ai grupării carbonilice, în consecință creșterea densității electronice pe atomul de carbon și deci slăbirea legăturii C—O. Creșterea frecvențelor de vibrație, specifice grupării carbonilice, în ordinea $MCO > M_2CO > M_3CO$ (Figura 1.5) arată creșterea densității de electroni în orbitalului π^* pe măsură ce crește numărul de atomi de metal legați de ligand.

Toți carbonilii metalici sunt solizi în condiții normale de temperatură și presiune, excepție făcând cei de fier și nichel care sunt lichizi. O altă **proprietate fizică** importantă a acestor compuși o reprezintă volatilitatea, care este foarte mare în general, și care variază de la 350 torr pentru tetracarbonilul de nichel până la 0,1 torr pentru hexacarbonilul de wolfram. $Ni(CO)_4$ este de asemenea și foarte toxic, iar volatilitatea combinată cu toxicitatea lui extrem de puternică impun precauții speciale la manipularea acestuia. Deși ceilalți carbonili sunt poate mai puțin toxici este complet neindicată inhalarea sau contactul direct cu aceștia. Toți carbonilii mononucleari ca și mulți dintre cei polinucleari sunt combinații nepolare și deci sunt solubili în hidrocarburi. Marea majoritate a carbonililor mononucleari sunt incolori sau slab colorați în timp ce carbonilii polinucleari sunt colorați, intensitatea culorii crescând odată cu creșterea numărului de atomi de metal din moleculă.

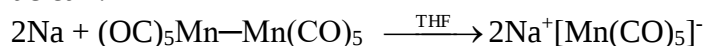
Culoarea carbonililor polinucleari este rezultatul tranzițiilor electronice care au loc între orbitalii localizați în rețeaua metalului.

Prin **substituția** unor grupări carbonilice se poate obține o mare varietate de compuși organometalici cu liganzi diferiți. Cel mai simplu exemplu îl oferă reacția de înlocuire a unui singur ligand CO cu fosfan, o moleculă donoare de doi electroni. Studiile cinetice referitoare la reacția de substituție a unei molecule de CO arată că acestea decurg printr-un mecanism disociativ. Ca și în cazul complexilor convenționali, existența unei repulsii sterice între liganzi va determina accelerarea proceselor de disociere și va favoriza procesele asociative ale speciilor moleculare.

Cei mai mulți carbonili metalici pot fi reduși la anioni ai acestora. În cazul carbonililor mononucleari procesul de reducere, prin câștig de electroni, este însoțit de pierderea unei molecule de CO:

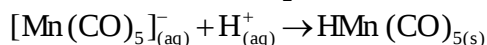


Anionul metal-carbonil rezultat, în care fierul este la starea de oxidare (-2), este metastabil și se oxidează rapid în prezența aerului. Modificarea poziției frecvenței de vibrație de întindere din spectrul IR în jurul valorii de 1730 cm^{-1} arată existența unui proces de delocalizare a sarcinii negative pe liganzi. Carbonilii polinucleari, cu legături metal-metal sunt reduși cu reducători puternici, cu ar fi metalele alcaline cu formarea de carbonili mononucleari:



I.2 Hidruri metal carbonil

Mulți compuși organometalici pot fi protonați la atomul metalic central formând **hidruri complexe**:



Afinitatea pentru proton a anionilor metal-carbonilici variază în limite largi, așa cum se poate observa din valorile pKa ale unor astfel de compuși (Tabelul 1.1). Astfel, o sarcină negativă mare a anionului este similară cu o bazicitate Brønsted mai ridicată și o aciditate mai mică a acidului conjugat respectiv, adică hidrura metal-carbonilică.

Complecșii metalelor blocului d cu hidrogenul sunt în general considerați ca hidruri pentru a scoate în evidență starea de oxidare (-1) a hidrogenului legat de atomul metalic central.

Hidrurile carbonililor simpli se obțin prin tratare cu acizi concentrați în atmosferă inertă, iar cele ale carbonililor cu legături M—M chiar în condiții de reacție mai severe. Dacă presupunem că

Hidrura	pKa(MH)
HCo(CO) ₄	8,3
HCo(CO) ₃ P(OPh) ₃	11,3
CpCr(CO) ₃ H	13,3
HMo(CO) ₅	15,1
CpW(CO) ₃ H	16,1
H ₂ Ru(CO) ₄	18,7
CpRu(CO) ₂ H	20,2
HRe(CO) ₅	21,1
Cp*Fe(CO) ₂ H	26,3

Tabel 1.1 Valori ale constantelor de aciditate pentru unele hidruri complexe
Cp = ciclopentadienil, C₅H₅
Cp* = ligand pentametilciclopentadienil, C₅Me₅

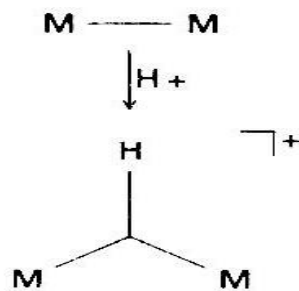
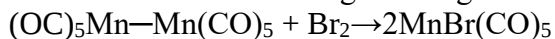


Figura 1.7 Formarea unei legături tricentrice la protonare

aciditatea Brönsted a unui metal în stare zero de oxidare se datorează prezenței electronilor d în orbitalii de nelegătură, atunci tendința de protonare a compușilor cu legături metal-metal se poate explica prin transformarea unei legături normale într-o legătură de trei centre (Figura 1.7).

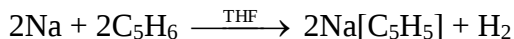
Carbonilii metalici sunt sensibili la aerul atmosferic și se oxidează cu formare de monoxid, dioxid de carbon și oxidul metalic respectiv. Un interes deosebit îl reprezintă procesele de oxidare controlată cu formarea de halogenuri organometalice:



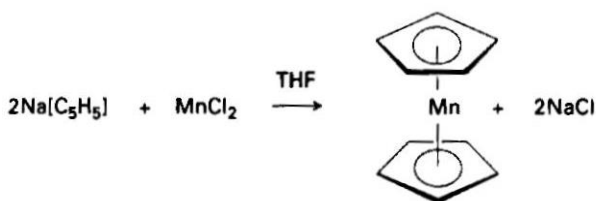
în care starea de oxidare a metalului crește de la (0) la (+1).

I.3 Complecși ciclopentadienilici

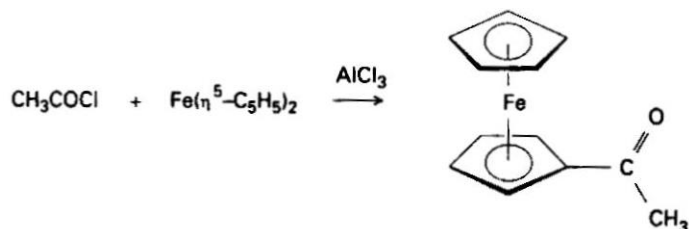
Radicalul **ciclopentadienil**, C_5H_5 , (notat prescurtat Cp), a avut un rol extrem de important în dezvoltarea chimiei compușilor organometalici și continuă să fie cel mai reprezentativ ligand polienic. Sinteza acestor compuși se bazează pe utilizarea derivatului ciclopentadienilsodiu, care este produsul dintre sodiu și ciclopentadienă, reacția defășurându-se în absența apei, de obicei în hidrofuran:



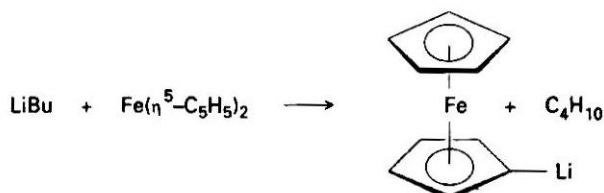
Metalocenii se obțin prin reacția dintre ciclopentadienil și halogenuri ale metalelor d:



Datorită configurațiilor stabile de 18 electroni, unii compuși ciclopentadienilici ai metalelor din grupa 8-a, ca fier, ruteniu sau osmiu, prezintă legături metal-ligand foarte stabile care se mențin chiar în condiții foarte energice, ceea ce permite efectuarea de reacții pe nucleul ciclopentadienilic. Reacțiile de substituție Friedel-Crafts pe metaloceni, ca și pe hidrocarburi aromatice simple, decurg în condiții similare și dau produși de substituție asemănători:



Substituția se poate realiza și cu litiu:



Produsul de reacție obținut fiind un compus organolitic obișnuit și care prezintă o bază excelentă pentru realizarea altor sinteze în urma cărora se obține o mare varietate de derivați metal-ciclopentadienilici substituiți la nucleu.

Între compușii bis(ciclopentadienilici) și cei bis(arenici) există multe asemănări structurale (Figura 1.8). Aceștia se denumesc: **sandwich îndoit** (Figura 1.8a), **jumătate de sandwich** sau **scaun de pian** (Figura 1.8b), respectiv **punte triplă** (Figura 1.8c) și au un rol extrem de important în chimia compușilor organometalici ai elementelor situate la sfârșitul blocului d.

Una dintre cele mai importante proprietăți ale complexelor cu poliene ciclice este absența rigidității stereochemice adică posibilitatea rotirii ciclurilor (Figura 1.9). Fenomenul este denumit **rotație internă** și se mai întâlnește la etan. Atunci când metalul este legat de un singur atom de carbon din ciclul cu legături duble conjugate, atunci acesta se poate deplasa în jurul ciclului la fiecare din atomii de carbon, proprietate ce se numește **fluxionalitate**.

I.4 Complecși arenici

Compușii **metal-arenici** au ca ligand benzenul sau derivați ai acestuia în care toți cei șase electroni π sunt implicați în legătura chimică. Primul compus metal-arenic a fost obținut în anii '30 de Hein prin reacția dintre CrCl_3 și $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ în mediu acid. Actualmente introducerea unor liganzi polienici ciclici neutri în sfera de coordinare a unui metal se poate realiza prin **activarea fotochimică** sau **termică** a carbonililor metalici. Spre exemplu hexacarbonilul de crom, sub refluxare cu o arenă, formează un complex aren-tricarbonilic:

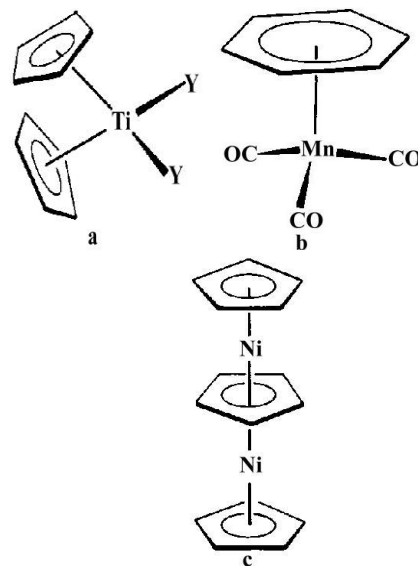
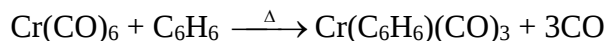


Figura 1.8 Compuși cu structuri sandwich

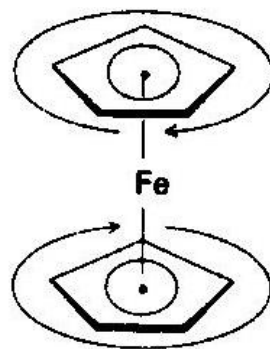
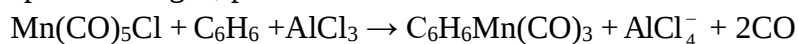


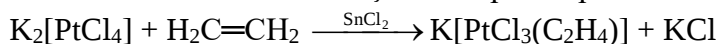
Figura 1.9 Posibilității de rotire a ciclurilor la ferocen

Sau pentru mangan, printr-o cataliză Friedel-Crafts:



I.5 Complecși alchenici

Legătura π , $\text{C}=\text{C}$ din alchene, poate funcționa ca donor a doi electroni cu formarea de **compuși metal-alchenici**, cum ar fi sarea lui Zeise (Figura 1.16 – Partea a doua). Acest compus se poate prepara prin trecerea unui curent de etenă printr-o soluție de tetrachloroplatinat(II), în prezența clorurii de staniu(II), care are rolul de a bloca ionii de Cl^- eliberați de complexul platinei:



Eliminarea unui ion hidrură dintr-un ligand alchilic coordonat este o altă metodă de obținere a unor astfel de complecși:

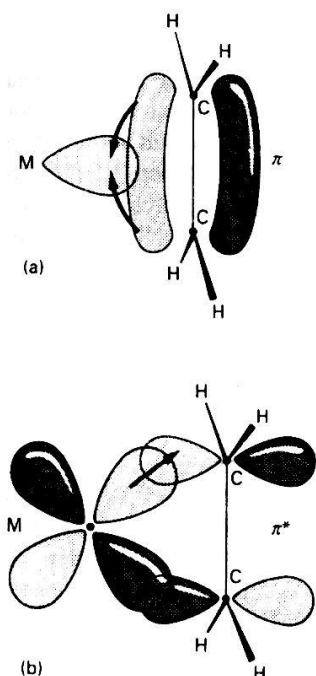
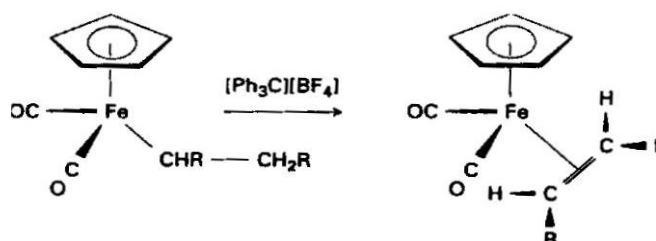


Figura 1.10 Formarea legăturilor: (a) directe și (b) retrodonare la complecșii cu liganzi alchenici



La formarea legăturii în compuşii metal-alchenici participă doi electroni din orbitalul π de la ligand, care sunt orientați spre acei orbitali de la metal care au o dispunere favorabilă (s , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) (Figura 1.10a). O parte din densitatea electronică acumulată în jurul atomului metalic poate fi transferată prin orbitali asemănători ca simetrie, către orbitalul π^* al ligandului (Figura 1.10b). Acest tip de legătură, caracterizat de un proces de donare ligand $\rightarrow$ metal, contrabalansat de unul de acceptare ligand $\leftarrow$ metal, este comun tuturor compuşilor olefinici ai metalelor d , dar raportul dintre caracterul donor și cel acceptor este puternic influențat de natura substituenților din olefină. Un exemplu tipic îl reprezintă tetracianoetena $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, care datorită efectului puternic atrăgător de electroni al celor patru grupări cian, CN^- , devine un ligand cu proprietăți π -acceptoare dominante.

Dacă procesul de retrodonare de la metal la ligand este slab distanța $\text{C}-\text{C}$ nu se modifică iar substituenții de la atomii de carbon olefinici ocupă aproximativ aceleași poziții în spațiu ca și în alchena liberă. Caracterul retrodonor devine extrem de important atunci când atomul metalic are mulți electroni în substratul d sau dacă substituenții de la atomii de carbon olefinici sunt puternic atrăgători de electroni. În acest caz legătura $\text{C}-\text{C}$ se mărește,

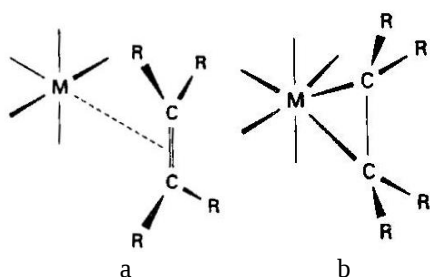
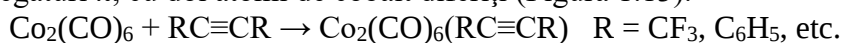


Figura 1.11 Complecși π (a) și metalocicluri (b)

apropiindu-se de lungimea unei legături simple, iar substituenții se depărtează, în spațiu de atomul metalic. Compușii din prima categorie sunt considerați complecși π simpli (Figura 1.11a) iar ceilalți sunt cunoscuți ca metalocicluri cu legături simple M—C (Figura 1.11b).

I.6 Complecși alchinici

Complecșii alchinici au ca ligand acetilena sau derivați ai acesteia. Acetilena, având două legături π este un ligand potențial donor de două perechi de electroni, deși nu întotdeauna există dovezi experimentale pentru procesul de cedare a patru electroni. Derivații substituiți ai acetilenei formează complecși polimerici foarte stabili, în care totuși acetilena este donor de patru electroni. De exemplu difenilacetilena(hexacarbonil)dicobalt(0) (Figura 1.12), se formează prin interacțiunea ligandului, prin cele două legături π , cu doi atomi de cobalt diferiți (Figura 1.13).



Derivatul difenilacetilenei are o structură în care există o legătură intermetalică Co—Co de care sunt legați și atomii de carbon din acetilenă. Unghiul dintre atomii de cobalt și axa celor doi atomi de carbon este de aproximativ 90° .

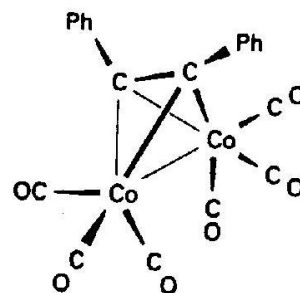


Figura 1.12 Structura $\text{Co}_2(\text{PhC}_2\text{Ph})(\text{CO})_6$

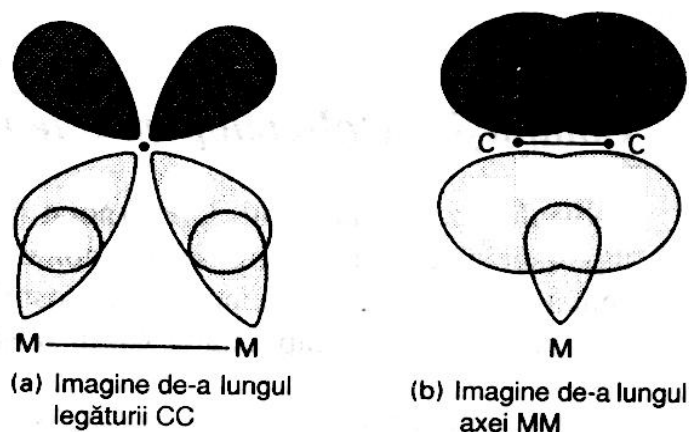


Figura 1.13 Formarea legăturilor chimice în difenilacetilena(hexacarbonil)dicobalt(0)

Natura legăturii M—C poate fi diferită în acești complecși. Astfel poate exista complexul platinei prezentat în Figura 1.14a, în care atomii de carbon sunt legați de un singur atom metalic cu formarea unui ciclu de trei atomi, un complex al Co (Figura 1.14b) în care avem o legătură σ obișnuită între un atom de carbon și un atom metalic, fără formarea unui ciclu, sau un complex al

wolframului (Figura 1.14c) în care avem trei liganzi acetilenici aranjați simetric în jurul atomului metalic și în care legătura este formată prin intermediul electronilor din legătura π din acetilenă.

Prin reacția acetilenei cu carbonili metalici, în special cu fierul se obține o foarte largă gamă de complecși, structura acestora depinzând în mare măsură de condițiile de reacție. În Figura 1.15 este prezentată structura a doi din acești compuși.

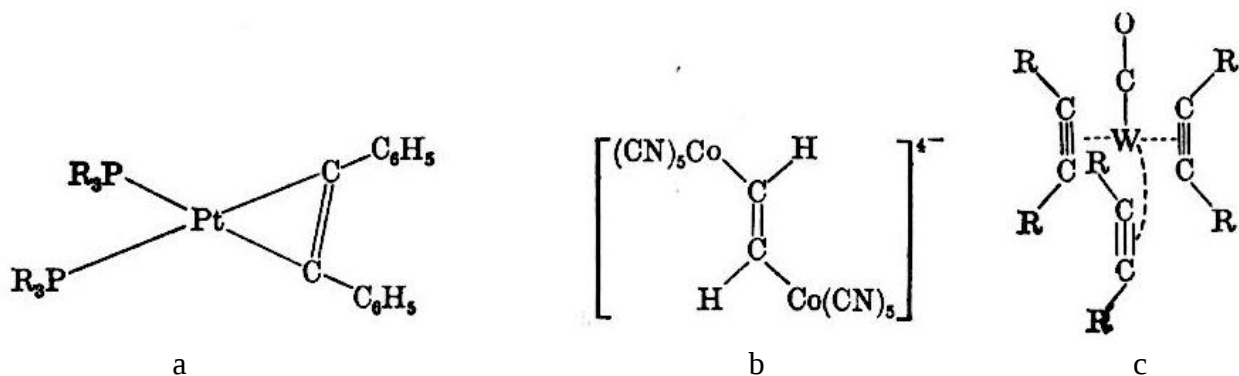


Figura 1.14 Legătura M-C într-un complex cu Pt (a)

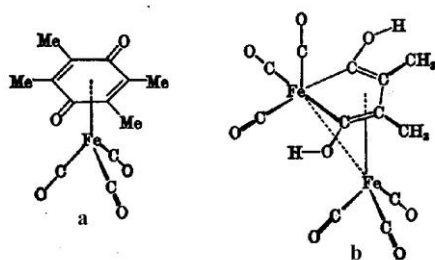


Figura 1.15 Structura unor complecși derivați ai Fe cu chinone (a), cu tropone (b)

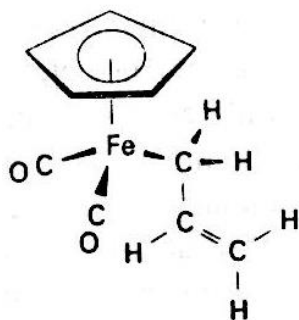


Figura 1.16 Complex cu radical alil donor de un singur electron

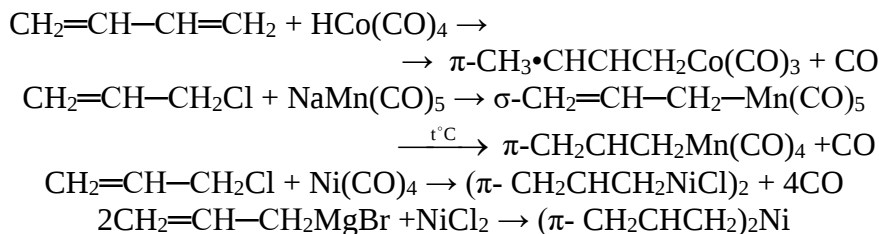
Stabilitatea complecșilor alchinelici cu derivați ai acetilenei este puternic influențată de natura substituenților organici. Efectul acestor substituenți se poate observa prin reducerea activității acetilenei coordonate, de exemplu scăderea caracterului acid al hidrogenului acetilenic.

I.7 Complecși metal-alilici

Radicalul alil se poate lega de un atom metalic în două moduri diferite: în care este donor de un singur electron (Figura 1.16), sau în care este donor de trei electroni (Figura 1.17). În acest ultim caz substituenți aflați la atomii de carbon terminali ai grupului alilic sunt depărtați în spațiu față de planul format de cei trei atomi de carbon. Acești substituenți pot avea față de metal **poziții exo** sau **endo** (Figura 1.18). Modificările structurale ale acestor compuși se produc atât de repede încât uneori ele nu pot fi remarcate nici de studiile RMN. Reactivitatea ridicată a **complecșilor alilici** se datorează, în mare măsură, acestei flexibilități în modul de legare a ligandului π -alilic.

Dacă funcționează ca anion, sistemul alilic poate fi considerat ca donor de patru electroni.

Metodele de preparare ale complecșilor alilici sunt următoarele:



Studiile de raze X arată însă uneori structuri diferite de cele ideale prezentate în Figura 1.18. Astfel în complexul $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ planul celor trei atomi de carbon alilici nu este perpendicular pe planul punților formate de $(\text{PdCl})_2$, fiind astfel orientat încât atomul central de carbon, C_2 , deși cel mai aproape de metal nu este colinear cu acesta (Figura 1.19). De asemenea legătura grupului alilic poate fi descrisă ca fiind similară celor din compușii tip sandwich, în care electronii π sunt delocalizați în orbitalii hibridi dsp^2 ai paladiului.

La trecerea complexelor σ -alil în π -alil, studiile RMN și de raze X arată existența unei specii intermediare care conține o legătură σ simplă a carbonului terminal de la grupul alilic și o legătură donoare de tip olefinic.

1.8 Compuși metal-alchilici

O importantă clasă de compuși organometalici o reprezintă **compușii metal-alchilici**. O grupare alchil are un singur electron pentru formarea legăturii $\text{M}-\text{C}$ și deși se cunosc mai mulți compuși cu astfel de liganzi, aceștia nu sunt caracteristici metalelor d ci mai multe metalelor s sau p. Acest fapt se datorează valorilor mici ale energiei de legătură $\text{M}-\text{C}$, undeva în jur de 90 kJ/mol pentru radicali alchilici. În general sunt complecși instabili la temperatură obișnuită și care se descompun în prezența aerului și a apei. Reacțiile de descompunere sunt favorizate cinetic, explicându-se astfel ușurința de eliminare a β hidrogenului, de inserție a CO sau cele prin care radicalii alchil sunt transformați în alte grupări.

Într-o reacție de eliminare a β hidrogenului, adică a unui atom de hidrogen aflat la un atom de carbon din poziția β față de metal, acesta este transferat la atomul metalic și se elimină o moleculă de alchenă:



În anumite condiții are loc și reacția inversă, de adiție a unei alchene la legătura $\text{M}-\text{H}$, cu obținerea unui derivat alchilic. Se consideră că ambele reacții au loc cu formarea unui intermediar ciclic care conține o legătură de trei centre $\text{M}-\text{H}-\text{C}$, etapă denumită **interacție agostică**.

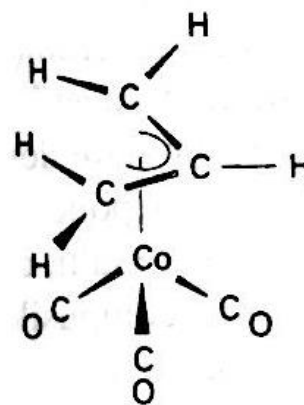


Figura 1.17 Ligand alil donor de trei electroni

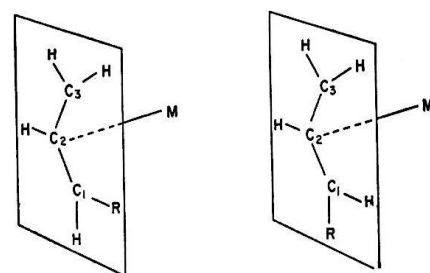


Figura 1.18 Pozițiile endo și exo față de metal

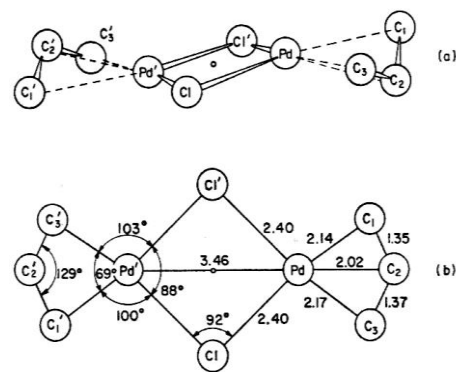
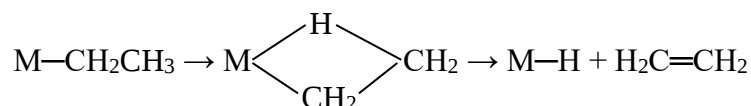


Figura 1.19 Structura dimerului clorură de alilpaladiu (II)



Dacă ligandul nu conține atomi de hidrogen la atomul de carbon din poziția β , reacția nu are loc și, în același context, absența atomilor de hidrogen β reprezintă un factor de stabilitate pentru compuşii organometalici cu metil față de derivații cu liganzi etil.

Acești complecși se stabilizează dacă hidrogenul din radicalul alchil este înlocuit cu fluor, când are loc o scurtare a legăturii $\text{M}-\text{C}$, dovedită prin studii de raze X și spectroscopie IR. Modificarea lungimii legăturii se datorează, pe de o parte caracterului puternic electronegativ al fluorului care determină scurtarea în lanț a legăturilor, iar pe de altă parte formării de legături retrodonoare de la metal la carbon prin intermediul electronilor d ai metalului și orbitalii de antilegătură ai legăturii $\text{C}-\text{F}$.

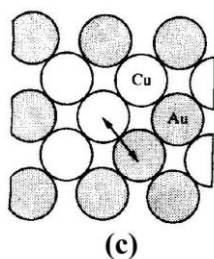
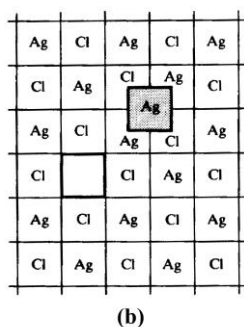
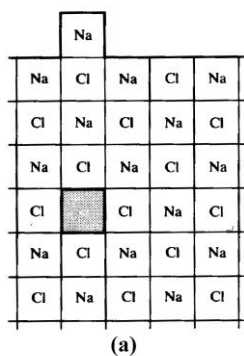


Figura 2.1 Exemple de defecte punctuale: (a) Schottky, (b) Frenkel, (c) interschimb ionic

II CHIMIA STĂRII SOLIDE

II.1 Defecte de rețea

Defectele de rețea sunt imperfecțiunile de structură sau compoziție care se întâlnesc într-un solid. **Defectele punctuale izolate** sunt acele defecte care se întâlnesc în locuri izolate iar **defectele intrinseci** sunt defectele care apar doar în substanțe pure. Cele mai obișnuite defecte punctuale, care apar în solidele ionice, sunt **defectele Schottky și Frenkel**. Un defect Schottky este de fapt o vacanță într-o rețea altfel perfectă (Figura 2.1(a)) iar un defect Frenkel presupune deplasarea unui atom sau a unui ion într-o poziție interstițială (Figura 2.1(b)). În ambele cazuri stoechiometria solidului nu este afectată. Un alt exemplu de defect este **interschimbul ionic** (Figura 2.1(c)).

Numărul de defecte Schottky sau Frenkel (n), dintr-un solid ionic cum ar fi NaCl se estimează prin intermediul unui **model statistic termodinamic**. În cazul defectelor Schottky el are expresia:

$$n = N e^{S_f / 2k} e^{-E_f / 2kT} = N \left(\frac{v}{v'} \right)^{3Z} e^{-E_f / 2kT} \quad (2.1)$$

unde N – numărul total de locuri din rețea;
 v și v' - frecvențele de vibrație în cristale perfecte și respectiv defecte;

S_t – entropia termică;

E_f – energia de formare a unui defect.

Ținând cont de importanța interacțiunilor dintre defectele punctuale, chiar la o concentrație mică a acestora, asupra proprietăților generale ale solidului, s-a găsit folositor a se reprezenta toate procesele implicate prin intermediul unui set de reacții cvasichimice cuplate. Aceste reacții de echilibru sunt prelucrate prin intermediul legii acțiunii maselor. Energia liberă Gibbs și constantele de echilibru ale fiecărui proces pot fi obținute dacă știm entalpiile și entropiile reacțiilor, din teorie sau experiment.

Defectele punctuale sunt greu de observat direct. Difrakția de raze X, de exemplu, analizează structura periodică a unui solid pe zone de ordinul miilor de angstromi, astfel încât micile deviații aleatoare de la periodicitate pot trece neobservate. Ocazional, măsurătorile spectroscopice indică prezența unui ion într-o poziție neobișnuită sau a unui electron capturat într-un anumit loc al rețelei. Prezența unui număr apreciabil de vacanțe sau a unui exces de atomi poate fi dedusă uneori din diferențele dintre densitățile măsurate experimental și cele obținute din analiza de raze X. Conductivitatea electrică a probei este și ea folosită uneori pentru a pune în evidență defectele dar microscopia de înaltă rezoluție este cea care a îmbunătățit considerabil rezultatele în această direcție, defectele putând fi observate direct.

Defectele extrinseci sunt inevitabile deoarece este imposibil de a obține un cristal cu o puritate perfectă. Astfel, prezența ca impuritate într-un solid ionic a unui cation cu o sarcină diferită de cea a cationului majoritar poate duce fie la apariția unei vacanțe anionice, fie la o modificare a stării de oxidare a cationului majoritar pentru a echilibra sarcina electrică a cristalului.

Un alt exemplu de defect punctual extrinsec este **centrul colorat** sau **centru F** (Farbenzenter în germană). Acest termen generic se referă la defectele responsabile de modificările caracteristicilor de absorbție în IR, UV și vizibil a solidelor iradiate sau supuse tratamentelor chimice. Colorarea poate rezulta din excitarea unui electron prins într-o vacanță anionică (Figura 2.2) sau datorită prezenței unor impurități, cum ar fi ionii de Tl^+ , care sunt responsabile de absorbție și luminescență în domeniul vizibil.

Un **compus nestoechiometric** este o substanță cu o compoziție variabilă dar care reține esențial aceeași structură de bază. Formula celulei elementare poate fi complexă, cu rapoarte ciudate între atomii constituenți cum ar fi $NbO_{2,4906}$, $NbO_{2,4681}$ sau $NbO_{2,41677}$, deși acești oxizi sunt compuși cristalografici bine definiți: $Nb_{53}O_{132}$, $Nb_{47}O_{116}$ și respectiv $Nb_{12}O_{29}$. Astfel de faze

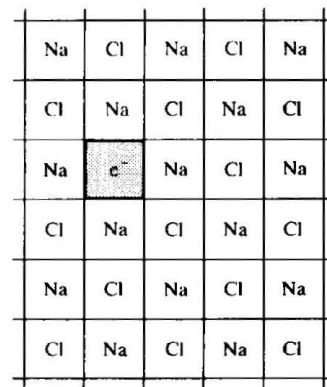


Figura 2.2 Centru F

strâns împachetate sunt înrudite structural și aruncă lumină asupra naturii nestoechiometriei.

Compușii nestoechiometrici sunt compuși cu valență mixtă. În compușii ionici nestoechiometrici pot avea loc rearanjări structurale datorită interacțiunilor coulombice dintre defecte și cationii cu valență diferită prezenți în rețea.

Tranzițiile ordine-dezordine sunt în general asociate cu:

1. dezordonări poziționale;
2. dezordonări orientaționale;
3. dezordonări ale stărilor spinului electronic sau nuclear.

Entropia configurațională datorată dezordonării este dată de relația:

$$\Delta S = R \ln(\Omega_f/\Omega_i) \quad (2.2)$$

unde Ω_f și Ω_i sunt numărul total de configurații (sau orientări) în faza finală și respectiv inițială.

Defectele se pot orienta și ele conducând la suprastructuri.

II.2 Agregări de defecte

Dislocațiile sunt **defecte extinse liniare**. Cea mai simplă dislocație este **dislocația muchie**. În acest caz două porțiuni dintr-un cristal au alunecat una peste alta cu o diferență de un strat de atomi. Atomii de pe muchie nu au coordonarea complet satisfăcută. O **dislocare spirală** transformă plane succesive de atomi în suprafața unui helix. Dislocațiile sunt investigate prin microscopie electronică sau prin atac chimic combinat cu microscopie optică.

Suprafața sau interfața unui cristal constituie un **defect planar** bidimensional. Există o diferență considerabilă între înconjurarea atomilor, ionilor sau a moleculelor de la suprafață și cea a atomilor din cristal. Schimbarea poate conduce la o distorsiune a poliedrelor atomilor de la suprafață. În materialele policristaline există grăunțe separate prin **marginile de grăunțe**.

Dacă există o potrivire perfectă între distanțele interatomice a planelor în contact se spune că avem o **interfață coerentă**. De exemplu, precipitatul de MgFe_2O_4 în MgO formează interfețe coerente, deoarece ambele materiale au ionii de oxigen strâns împachetați cubic și astfel atât precipitatul cât și matricea sunt continui.

Când nepotrivirea dintre distanțele interatomice este destul de mare și se formează **interfețe semicoerente**. Interfețele corespunzătoare **creșterii epitaxiale** sunt în general semicoerente și conțin rețele de dislocații. Marginile de grăunțe cu unghi mic sunt și ele interfețe semicoerente. O astfel de margine constă dintr-o

rețea ordonată periodic de dislocații muchie (Figura 2.3). O margine răsucită cu unghi mic este făcută dintr-o rețea de dislocații spirale.

Alte defecte bidimensionale sunt domeniile de antifază, ocuparea subrețelelor fiind în acest caz interschimbată. Într-un aliaj AB de exemplu, de o parte a marginii, A ocupă locuri α și B doar locuri β , iar de cealaltă parte invers.

Datele experimentale dovedesc existența ordonării în **suprastructuri** a locurilor vacante sau a atomilor interstițiali ca rezultat al interacțiunii dintre ei. O astfel de situație apare în cazul monoxidului de titan care are o mare concentrație de defecte (până la 20%). Acesta prezintă două modificări cristaline în funcție de temperatură: la 1500°C o structură tip NaCl în domeniul de compoziții $\text{TiO}_{0,65}$ – $\text{TiO}_{1,25}$, iar sub 1000°C o structură monoclinică. Suprastructura corespunzătoare celei monoclinice (Figura 2.4a) pare să se mențină pentru domeniul de compoziții $\text{TiO}_{0,9}$ – $\text{TiO}_{1,1}$. Pentru deviații mai mari de la stoechiometrie, suprastructura corespunde unei distorsiuni ortorombice (Figura 2.4b). Elementele ortorombice și monoclinice pot intercrește în structura de bază tip NaCl (Figura 2.4c).

Un alt exemplu este cel al oxidului feros care prezintă nestoechiometrie de formulă Fe_{1-x}O . Datorită caracterului ionic al oxidului, efectele coulombice vor fi puternice iar distribuția defectelor punctuale este modificată considerabil, favorizând formarea de ciorchini (clusteri) bine definiți de vacanțe în locul ordonării defectelor simple. Wüstita are compoziția $\text{Fe}_{0,85}\text{O}$ – $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, reacția de formare având forma:

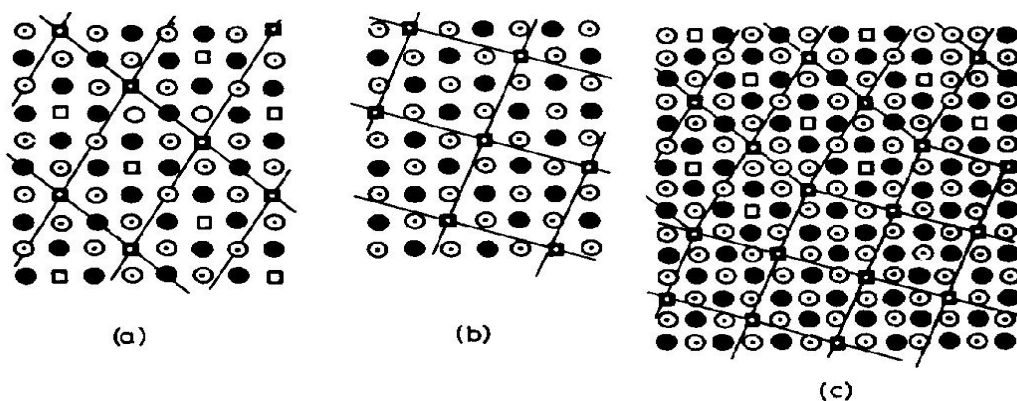
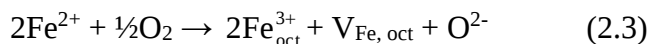


Figura 2.4 Defecte ordonate în: TiO monoclinic (a), $\text{TiO}_{1,2}$ ortorombic nestoechimetric (b) și intercreșteri coerente a primelor două tipuri (c). Liniile indică fețele celei elementare ale suprastructurilor

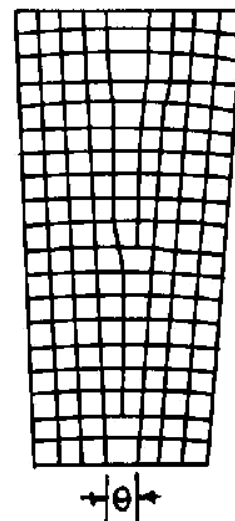
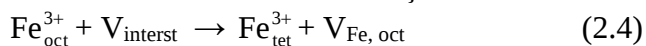


Figura 2.3 Margine de grăunte cu unghi mic

Deoarece wüstita are o structură tip NaCl, ne așteptăm ca ionii Fe^{3+} și vacanțele formate să rămână în locuri octaedrice. Studiile de difracție de neutroni au arătat însă că o mare parte a ionilor Fe^{3+} ocupă locuri tetraedrice conform reacției:



Studiile cristalografice de raze X pe probele călite $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ sugerează că defectul complex este mare cât celula elementară de FeO , constând în patru ioni tetraedrici Fe^{3+} în locuri alternative și 13 vacanțe în locurile Fe^{2+} (Figura 2.5). Astfel clusterul corespunde formulei chimice FeO . Deoarece împachetarea ionilor de oxigen rămâne nemodificată, aceste defecte cluster pot exista având interfețe coerente cu matricea.

Oxizii de formulă MO_{2+x} conținând oxigen în exces par să situeze excesul O^{2-} în poziții interstițiale de simetrie înaltă când nivelul nestoechiometriei este scăzut. Dar când nestoechiometria este mare, apar distorsiuni considerabile iar oxigenul interstițial nu mai ocupă poziții $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ în structura tip fluorită. Astfel din studiile de difracție de neutroni pe oxidul U_4O_9 , s-a stabilit că ionii suplimentari de oxigen dintr-o celulă UO_2 sunt deplasați considerabil din poziția $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ în direcția (110). Mai mult, doi oxigeni fluoritici cei mai apropiați de oxigenul interstițial sunt și ei deplasați în direcția (111), creând două vacanțe. Clusterul de două vacanțe, una interstițială de un fel și două interstițiale de alt fel este cunoscut drept cluster Willis 2:1:2. Un cluster mai comun 2:2:2 implică alt oxigen interstițial într-un loc octaedric fluoritic neocupat, astfel încât sunt două vacanțe, două interstițiale fiecare de două feluri (Figura 2.6).

Un mod important prin care se realizează nestoechiometria deficientă în anioni în unii oxizi ai metalelor tranzitionale, este eliminarea defectelor punctuale prin așa numita **unire cristalografică** (UC, în engleză - crystallographic shear). De vreme ce defectele punctuale sunt eliminate de către UC, procesul este "neconservativ" față de locurile rețelei și va apărea o scădere a numărului locurilor anionice comparativ cu structura de bază.

Principiile UC pot fi înțelese mai bine dacă ne referim la structura ReO_3 . Aceasta se bazează pe octaedre ReO_6 unite prin vârfuri. O proiecție a structurii ReO_3 dealungul uneia dintre axele ei cristalografice este prezentată în Figura 2.7(a). Când apare o deficiență de anioni în structură, vacanțele anionice sunt eliminate prin unirea unei părți din structura relativă cu cealaltă, dealungul unei anumite direcții cristalografice. În Figura 2.7(b) este arătat cum se elimină un plan de atomi de oxigen, din structura de bază, rezultând un grup de octaedre unite pe muchii în planul UC.

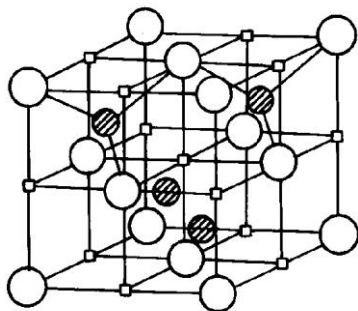


Figura 2.5 Defecte în Fe_{1-x}O . Cercurile albe sunt anionii, cele hașurate atomii de fier tetraedrici iar pătratele vacanțele octaedrice de fier

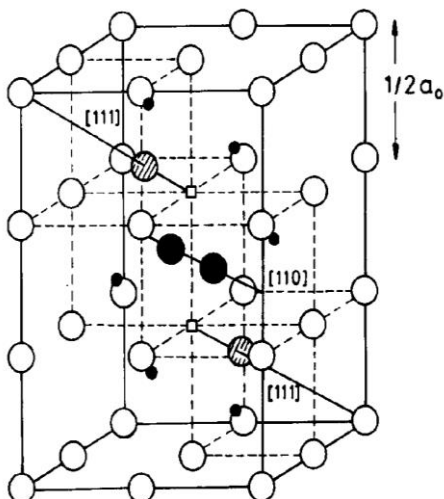


Figura 2.6 Clusteri Willis în UO_{2+x} . Cercurile albe sunt oxigenii, cele negre mici sunt atomii de uraniu din structura UO_2 , cele negre mari sunt atomii de oxigen interstițial. Cercurile hașurate sunt ionii de oxigen deplasați de la pozițiile lor ideale (pătratele)

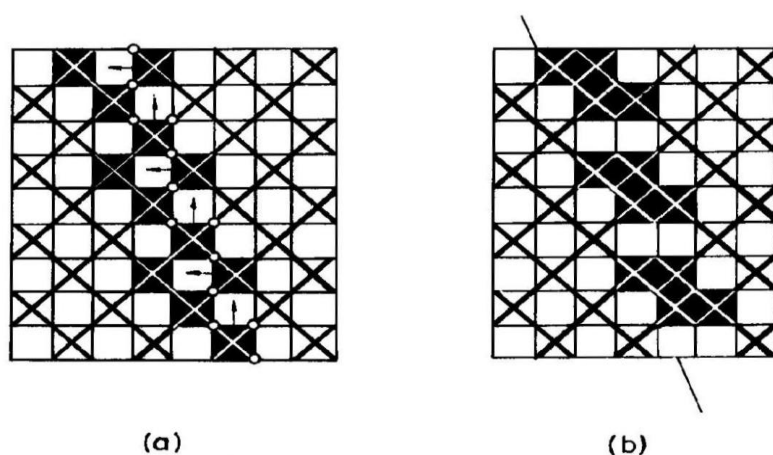


Figura 2.7 Unirea cristalografică în structura tip ReO_3

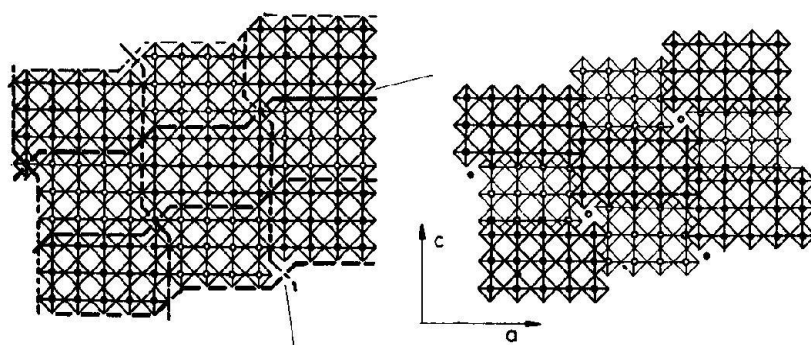


Figura 2.8 Generarea de structuri bloc în $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ dintr-o structură ReO_3

Anumiți oxizi binari și ternari de niobiu adoptă noi principii structurale pentru a găzdui diferite rapoarte metal-oxigen. Structura acestor oxizi poate fi derivată din ReO_3 prin două operații aproape ortogonale UC (Figura 2.8). Două seturi de plane comune, care străbat întregul cristal, împart structura ReO_3 în **blocuri** rectangulare de $m \times n$ octaedre în secțiune verticală și cu lungime infinită în cealaltă dimensiune. Blocurile cu structură ReO_3 au muchii comune cu blocuri similare sau identice. Atomii metalici ai structurii rezultate rețin coordonarea octaedrică dar cei din blocurile adiacente se află la două nivele pe axa z ($z = 0$ și $z = \frac{1}{2}$), fiind deplasați cu o jumătate din diagonală unui octaedru. Subrețeaua oxigenului structurii obținute rămâne aceeași ca în ReO_3 dar numărul de coordonare a atomilor este diferită în funcție de poziția pe care o au în bloc. Compoziția unei suprastructuri bloc formată din p blocuri $m \times n$ va fi în loc de MO_3 ,

$M_{mnp} + 1O_{3mnp} - p(m+n) + 4$. Pentru o structură implicând două sau mai multe blocuri distincte, formula chimică se obține prin însumarea formulelor blocurilor respective. Este astfel posibil să ai diferite structuri bloc pentru una și aceeași compoziție. Nb_2O_5 , de exemplu, există în patrusprezece modifi cații polimorfice diferite, dintre care zece par să posede structuri bloc.

II.3 Oxizi metalici

Pentru corelarea structurii cu proprietățile fizice ale unui solid sunt disponibile două descrieri limită a electronilor exteriori ai atomilor: teoria de benzi și **teoria electronilor localizați** sau **teoria câmpului de liganzi**. Teoria de benzi a solidelor se aplică atunci când există o suprapunere apreciabilă între orbitalii atomilor învecinați. Teoria electronilor localizați se aplică atunci când interacțiunile dintre atomi sunt slabe iar electronii sunt puternic legați de nucleul atomic. Electronii s și p care sunt legați slab de nucleul atomic și interacționează puternic cu atomii învecinați sunt descriși bine prin modelul de benzi rețelei. Electronii 4f ai lantanidelor sunt ecranați de atomii învecinați de către electronii 5s și 5p, fiind astfel localizați în solid și descriși foarte bine de teoria câmpului de liganzi. Electronii d exteriori ai compușilor metalelor tranziționale sunt intermediari. Totuși în complecși, electronii d sunt localizați.

Oxizii metalelor netranziționale au structuri electronice constând într-o bandă de valență complet ocupată (derivată în principal de la oxigenul 2p) și o bandă de conducție goală (derivată din straturile exterioare ale atomilor metalici) separate de o zonă interzisă largă. În condiții normale ei sunt izolatori diamagnetici.

În cazul metalelor tranziționale se disting ionii metalici cu structură d^0 și cei cu banda d parțial ocupată. Prima categorie are o bandă de valență 2p de la oxigen complet ocupată și o bandă d goală de conducție. Zona interzisă este mai mică decât în cazul metalelor netranziționale și la temperaturi mari prezintă conducție electronică intrinsecă. Oxizii metalelor cu banda d parțial ocupată pot avea caracter metalic sau semiconductor. Caracterul metalic apare atunci când suprapunerea dintre orbitalii de valență ai atomilor constituenți este mare. Pot fi distinse două tipuri de comportări metalice: una din cauza interacțiunii puternice cation-cation, provenind din separări mici între aceștia, iar cealaltă datorită **interacțiunii** puternice **cation-anion-cation**, provenind din amestecare covalentă puternică a orbitalilor 2p de la oxigen cu orbitalii d (Figura 2.9). Din diagramă se poate observa că benzile de legătură, în principal anionice 2s și 2p, sunt ocupate cu electroni

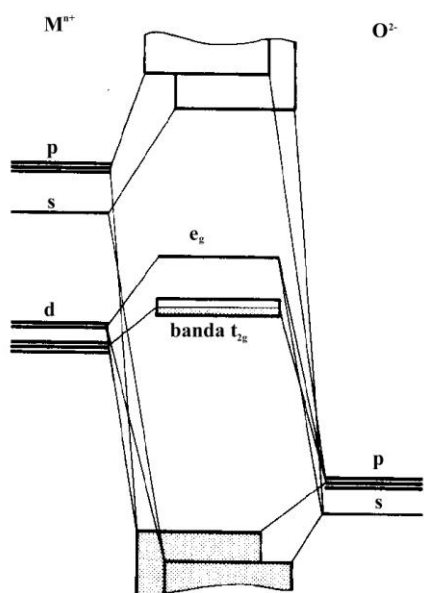


Figura 2.9 Diagrama energetică a unui oxid metalic în cazul interacțiunii puternice cation-anion-cation

iar cele de antilegătură, în principal cationice ns și np, sunt goale. Stările cationice (n-1)d, care sunt de antilegătură față de stările 2s și 2p, se află în zona interzisă. În cazul în care amestecarea covalentă este slabă stările t_{2g} și e_g vor fi localizate.

Oxizii metalelor 3d au structuri tip NaCl, prezentând proprietăți caracteristice atât **electronilor localizați** cât și **itineranți**. Interacțiunile directe cation-cation prin suprapunerea orbitalilor t_{2g} pe diagonala structurii cubice (Figura 2.10). Când această interacțiune este puternică, orbitalii cationici t_{2g} se transformă într-o bandă a **subrețelei cationice** t_{2g}^* ; dacă această bandă este parțial ocupată, materialul va fi metalic. Odată cu înaintarea în perioadă, razele ionice scad până la vanadiu, aceasta conducând la o suprapunere redusă a orbitalilor d și prin urmare electronii t_{2g} vor fi localizați în VO.

Unii **dioxizi ai metalelor tranziționale** cristalizează în structura tip rutil. Structura tip rutil dă posibilitatea unei interacțiuni cation-anion-cation la 135° între octaedrele unite prin colțuri și la 90° între octaedrele unite prin muchii. În plus este posibilă și o interacțiune cation-cation directă în lungul direcției c. Astfel structura rutilului este unică, dând posibilitatea materialului de a deveni metalic prin ambele tipuri de interacțiuni.

Unii dioxizi ai metalelor tranziționale prezintă o structură tip rutil distorsionată (monoclinică) în care distanțele metal-metal alternează în lungul lanțului, indicând formarea de legături metal-metal. S-a găsit o corelație directă între raportul c/a a parametrilor celulei elementare și formarea acestor legături.

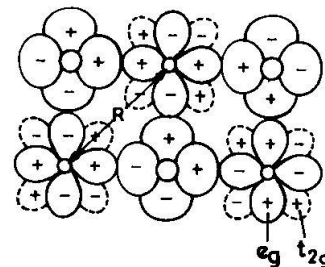


Figura 2.10 Interacțiuni cation-cation și cation-anion-cation într-o structură tip NaCl

II.4 Supraconductivitatea la temperatură înaltă (HTS – High Temperature Superconductivity)

Supraconductivitatea este fenomenul prin care un material prezintă rezistență electrică zero până la o anumită temperatură, numită temperatură critică de tranziție (T_c). Materialele supraconductoare prezintă pe lângă dispariția rezistenței electrice și **efectul Meissner**, respectiv de respingere a câmpului magnetic aplicat probei (Figura 2.11). Se cunosc două tipuri de **supraconductori**. Cei de **tipul I** prezintă o pierdere bruscă a supraconductivității când li se aplică un câmp magnetic care depășește valoarea critică H_c caracteristică materialului. Supraconductorii de **tipul II**, care includ și HTS, prezintă o pierdere progresivă a supraconductivității peste o valoare a câmpului care variază de la o substanță la alta.

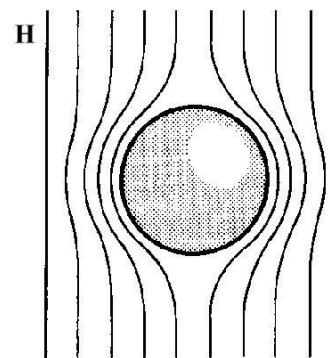


Figura 2.11 Efectul Meissner

Fenomenul de supraconductivitate a fost descoperită pentru prima dată în 1911, la Universitatea din Leida, de către Kamerlingh Onnes în timpul experimentelor legate de lichefierea heliului. Prima substanță la care a fost remarcată această comportare este mercurul (la aproximativ 4,2K). În 75 de ani de la data descoperirii, s-a reușit creșterea temperaturii critice la doar 23K. Cercetările experimentale au început pe elemente și aliaje binare. În aceste studii s-a observat o dependență între valoarea T_c și numărul de electroni de valență per atom iar aliajele cu structură cristalină cubică sunt potențiali candidați la HTS. Ulterior s-a ajuns la concluzia că și oxizii metalici pot prezenta supraconductivitate. Majoritatea oxizilor studiați pot fi clasificați din punct de vedere structural în spineli, tip NaCl și perovskiți. Toate aceste trei categorii structurale posedă simetrie cubică în starea lor cea mai idealizată dar numai perovskiții au dus la rezultate încurajatoare.

Formula generală a perovskiților ABX_3 este capabilă să reprezinte sute de compoziții chimice diferite. Cu mici distorsiuni de structură sau cu scăderea simetriei, prin acest tip de structuri se înțeleg miriade de compuși anorganici. S-au analizat perovskiți cu nestoechiometrie anionică, cationică ca și materiale cu structură dublă ($A_2BB'O_6$) dar cercetările s-au axat mai ales pe oxizii și sărurile care conțineau cupru. Alegerea acestui element a fost determinată și de capacitatea acestuia de a forma cationi +1, +2 și +3, cu geometrii diferite în funcție de starea de oxidare. În 1986, **Bednorz și Müller** de la IBM Zürich Research Laboratories au încercat să repete sinteza oxidului $BaLa_4Cu_5O_{3,4}$, propus de Raveau și colaboratorii (Mater. Res. Bull., 20, 1985, 667). Ei au variat însă concentrația ionilor de bariu pentru a obține termeni ai seriei $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$. Una din probele sintetizate a prezentat supraconductivitate la 35K. Ea conținea o fază cu o structură tip K_2NiF_4 (Figura 2.12) care a fost “acuzată” de apariția fenomenului la o temperatură așa de ridicată pentru acea vreme. Impulsionați de aceste rezultate, care au și fost răsplătite cu premiul Nobel, Paul Chu și colaboratorii, de la Universitatea Huston, au remarcat că T_c pentru acest compus crește odată cu creșterea presiunii. Plecând de la această observație, au încercat substituirea ionilor de lantan cu alți ioni mai mici care ar conduce la o creștere a presiunii “cristalografice” interne. Astfel, în februarie 1987 a fost descoperit cel mai studiat material supraconductor **$YBa_2Cu_3O_7$** (denumit și **123** după proporția cationilor din formulă) cu temperatura critică de 95K.

Conform formulei starea de oxidare medie pentru ionii de cupru ar trebui să fie 2,33, ceea ce înseamnă că materialul are cuprul în două stări de oxidare diferite +2 și +3. Structura este

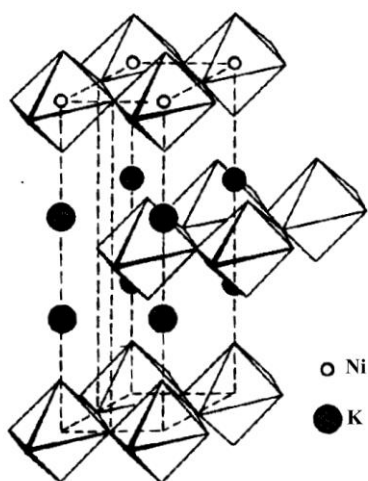


Figura 2.12 Structura K_2NiF_4

similară cu cea a perovskitelor (Figura 2.13), atomii A fiind ytriul și bariul iar B cei de cupru dar spre deosebire de structura perovskitică ideală, locurile B nu sunt înconjurate octaedric de atomii de oxigen. Ioni trivalenți au înconjurare plan pătrată iar cei divalenți piramidală. În mod similar nici locurile A nu au înconjurarea 12.

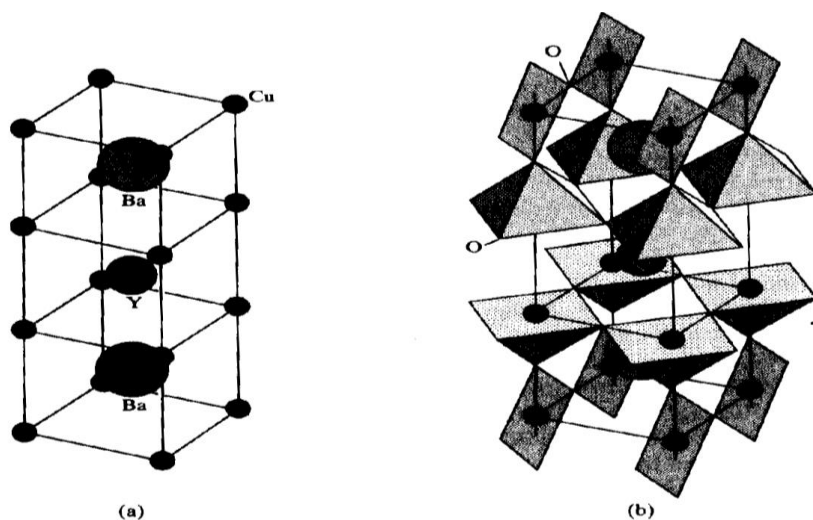


Figura 2.13 Structura supraconductorului '123': (a) poziția cationilor, (b) înconjurarea cu oxigen a ionilor metalici

Cercetările ulterioare au dus la descoperirea și altor sisteme oxidice supraconductoare pe bază de cupru. Seriile pe bază de bismut și taliiu au formula generală $(A^{3+}O)_x B_x^{2+} Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+2}$ cu $A^{3+} = Tl, Bi, Bi + Tl, Bi + Pb, Tl + Pb$ iar $B^{2+} = Ba, Sr$. Compuși cu taliiu formează două serii omoloage $x = 1$ și $x = 2$, iar cei cu bismut o singură serie $x = 2$. Toate structurile sunt formate din blocuri tip perovskit conținând 1, 2 sau 3 plane CuO_2 separate prin 1, 2 plane TlO . Înconjurarea cuprului este octaedrică pentru primul termen al seriei și devine piramidală pentru următorii termeni datorită separării octaedrelor de către plane CaO .

Similitudinea structurală a compușilor seriei explică tendința de creștere simultană a mai multor structuri în același monocristal. Condițiile de realizare a unor cristale monofazice sunt sensibil dependente de parametrii de sinteză și de tratamentele termice ulterioare. Dificultatea realizării probelor monofazice este amplificată de prezența structurilor modulate.

Compuși din seria $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ aparțin clasei de **supraconductori cu fermioni grei**. Structura perovskit se păstrează,

între straturile CuO_2 formându-se pachete de plane $(\text{Nd, Ce})\text{-O}_2\text{-(Nd, Ce)}$. Cuprul este înconjurat octaedric în seria ceriului și piramidal în seria $\text{Ce} + \text{Sr}$. T_c este joasă (aproximativ 40K), dar caracterul de fermioni grei prezintă interes științific deosebit. Altă familii de cuprați stratificați cu T_c înalte sunt $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Acu}_3\text{O}_{8+\delta}$ și $(\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{R}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$.

Trebuie să menționăm apariția supraconductivității și în sisteme oxidice care nu conțin cupru. Acestea conțin în general bismut și metale alcaline sau alcalino-pământoase, un exemplu fiind $\text{K}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{BiO}_3$ ($T_c = 29,8\text{K}$).

Conceptul central în supraconducția la temperatură joasă este existența unei **perechi Cooper**, o pereche de electroni care există pe baza interacțiunii lor indirecte datorată deplasării vibraționale a atomilor rețelei. Astfel, dacă un electron este într-o anumită zonă a unui solid, nucleele de acolo se mișcă spre el conducând la o structură locală distorsionată (Figura 2.14). Deoarece distorsiunea este bogată în sarcini pozitive, ea favorizează atragerea unui al doilea electron. Astfel, apare o atracție virtuală între cei doi electroni, care se vor mișca ca o pereche. Distorsiunea locală poate fi ușor întreruptă de mișcarea termică a ionilor, prin urmare atracția virtuală are loc doar la temperaturi foarte scăzute. O pereche Cooper circulă mai puțin împrăștiat decât un singur electron deoarece distorsiunea creată de primul electron îl atrage pe cel de-al doilea dacă este deviat de pe drumul său. Deoarece perechea Cooper este stabilă la împrăștiere, va transporta sarcina liber prin solid conducând la supraconducție.

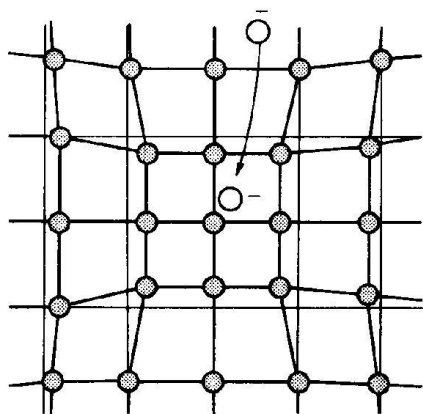


Figura 2.14 Formarea unei perechi Cooper

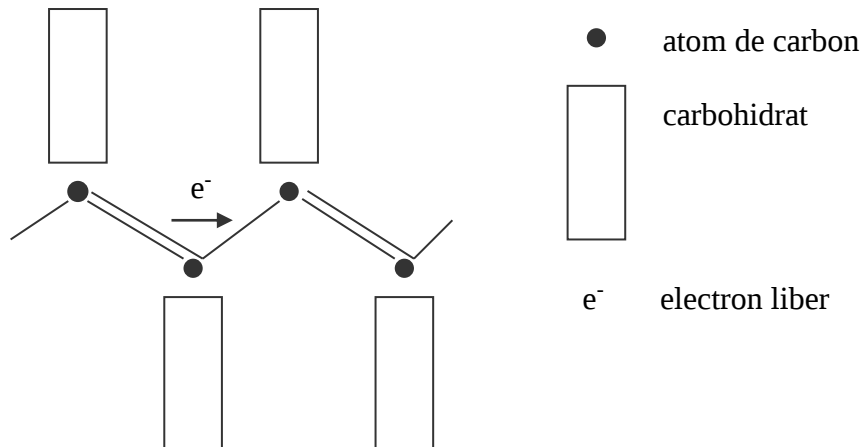


Figura 2.15 Mecanismul Little al supraconductivității în compușii organici

În 1964, Little a propus un alt mecanism de formare a perechilor Cooper în compușii organici, care nu se bazează pe deformările rețelei cristaline. Astfel, miezurile atomilor de carbon dintr-un lanț molecular organic vor forma calea de conducție, iar moleculele organice, legate covalent de miezurile de carbon, vor juca rolul rețelei cristaline elastice în formarea perechilor Cooper (Figura 2.15).

Relativ recent s-a descoperit că și **fulerenele** (moleculele C_{60}) care au intercalați donori, cum ar fi metalele alcaline sau chiar unități moleculare complexe, prezintă proprietăți supraconductoare. Oricum, temperaturile critice sunt scăzute iar mecanismul nu este elucidat.

II.5 Difuzie și conductivitate

Difuzia particulelor prin orice mediu este guvernată de legea difuziei:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

unde c este concentrația speciei care difuzează iar D este **coeficientul de difuzie**. Acest din urmă crește cu temperatura, deoarece migrarea particulelor este un proces activat și îl putem scrie ca o expresie tip Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.6)$$

E_a fiind energia de activare a procesului. Coeficienții de difuzie în solide depinde accentuat de prezența defectelor (Figura 2.16).

Mișcarea ionilor printr-un solid conduce pe lângă fenomenul de transport de masă și la cel de **conductivitate ionică** în urma aplicării unui câmp electric. Pentru un solid prezentând doar conducție ionică, conductivitatea poate fi scrisă ca:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i e u_i \quad (2.7)$$

unde suma este făcută pentru toate speciile i ; n_i reprezintă concentrația ionilor de tip i cu sarcină $q_i e$ și având mobilitatea u_i . În halogenurile alcaline de exemplu, unde defectele Schottky dau naștere conductivității electrice, n se referă concentrația vacanțelor în subrețelele cationice (n_c) și anionice (n_a). pentru un cristal pur, $n_c = n_a$ dar mobilitatea cationică este mult mai mare decât cea anionică.

Oricare celulă electrochimică, cum ar fi de exemplu o baterie, are nevoie de un electrolit. În ultimii ani a început să se pună un accent deosebit pe studierea **electrolitelor solizi** folosiți în astfel de aplicații. Tetraiodomercuriatul (II) de argint Ag_2HgI_4 și

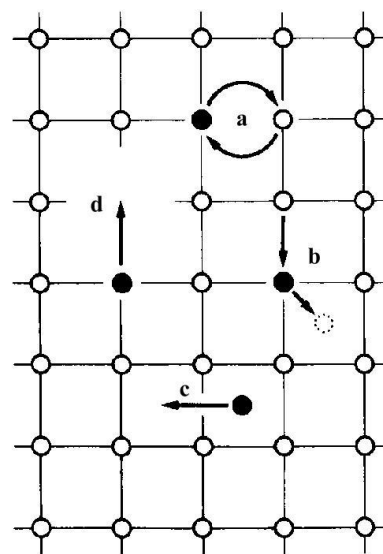


Figura 2.16 Unele mecanisme de difuzie pentru ioni sau atomi într-un solid: (a) schimb, (b) interstițialitate, (c) interstițial, (d) vacanță

β -alumina ($\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x-2}$) sunt două exemple de solide diferite cu cationi foarte mobili. Primul este un material moale cu o rețea având o rigiditate scăzută iar ultimul este un solid refractar dur.

Sub 50°C , Ag_2HgI_4 are o structură ordonată în care cationii sunt coordinați tetraedric și există și vacanțe tetraedrice. La această temperatură conductivitatea sa electrică este scăzută. Peste 50°C , cationii de argint și mercur sunt distribuiți dezordonat în toate locurile tetraedrice. La această temperatură materialul este un bun conducător electric pe baza mobilității ionilor de argint. Rețeaua strâns împachetată de ioni I^- este slabă și ușor deformabilă conducând la o energie de activare joasă pentru migrarea ionilor dintr-un loc în altul.

Sodiu β -alumina este un exemplu de material dur din punct de vedere mecanic care prezintă o bună conductivitate ionică. În acest caz, straturile dense de Al_2O_3 sunt legate de o rețea împrăștiată de ioni O^{2-} . Planul care conține acești ioni de legătură conține și ioni Na^+ care se pot mișca dintr-un loc în altul deoarece nu sunt îngustări majore care să le împiedice mișcarea. Materialele rigide similare având plane și canale prin care se pot mișca ionii se numesc **electroliți cadru**, un exemplu fiind $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$. Un alt material apropiat este sodiu β'' -alumina. Mișcarea ionilor este și mai liberă în acest caz și s-a găsit că ionii de sodiu pot fi substituiți cu ioni divalenți chiar cu dimensiuni mari. Aceste exemple ilustrează o strategie comună de formare a unor noi solide prin procese de difuzie la temperaturi mult sub temperatura de topire a materialului gazdă.

Caracteristica comună a electroliților solizi o reprezintă deci concentrația mare de ioni mobili și vacanțe, cât și existența căii dintre vacanțe care permite mișcare ionilor cu o energie de activare joasă.

II.6 Magnetismul în solide

Spre deosebire de proprietățile para și diamagnetice care sunt specifice atomilor izolați și complexilor, **feromagnetismul** și **antiferomagnetismul** depind de interacțiunile dintre spinurile electronilor din mai mulți atomi și provine din comportarea cooperativă a mai multor celule elementare într-un cristal.

Într-o substanță feromagnetică spinurile diferitor centre metalice sunt cuplate într-o aliniere paralelă într-un **domeniu magnetic** desfășurat pe mii de atomi. Momentul magnetic net poate fi foarte mare deoarece momentele magnetice ale spinurilor individuale se măresc unele pe celelalte. Feromagnetismul este prezentat de materiale conținând electroni d sau f neîmperecheați

care se cuplează cu electronii impari din orbitalii similari ai atomilor înconjurători. Trăsătura esențială este că această interacțiune este destul de puternică pentru a alinia spinurile dar nu destul pentru a forma legături covalente cu electroni împerecheați. Magnetizarea I a unui feromagnet nu este direct proporțională cu valoarea câmpului magnetic H aplicat, ci prezintă fenomenul de histerezis. Curba închisă $I = f(H)$ din Figura 2.17 are ca valori caracteristice **câmpul de saturație (H_s)**, **magnetizarea de saturație (I_s)**, **magnetizarea remanentă (I_r)** și **câmpul coercitiv (H_c)**. Pentru **feromagneții tari** curba de histerezis este largă iar magnetizarea rămâne mare chiar și atunci când câmpul aplicat a fost redus la zero. Feromagneții tari sunt folosiți drept magneți permanenți. Un **feromagnet slab** are o curbă de histerezis îngustă, magnetizarea scăzând destul de repede cu câmpul aplicat. Ei sunt folosiți în transformatoare, unde trebuie să răspundă la un câmp oscilant rapid.

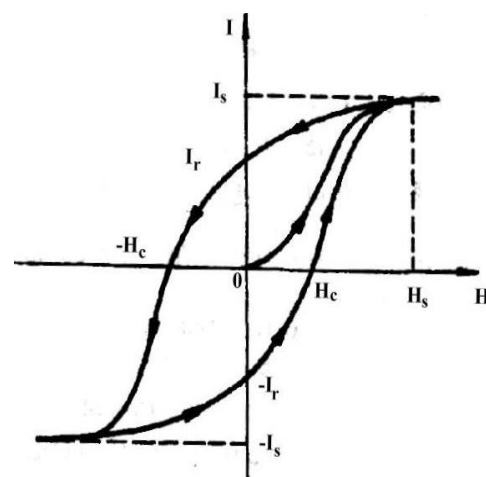


Figura 2.17 Curbă de histerezis magnetic

Într-o substanță antiferomagnetic, spinurile sunt antiparalele iar momentul magnetic al probei este scăzut.

Al treilea tip de interacțiune magnetică colectivă este **ferimagnetismul**. Spre deosebire de feromagneți, ferimagneții au ioni cu momente locale diferite. Acești ioni se ordonează cu spinul opus ca în antiferomagneți dar deoarece momentele de spin individuale au valori diferite, ele nu se anulează total iar proba are un moment magnetic total.

Temperatura peste care dispare feromagnetismul se numește **temperatură Curie** iar cea peste care dispare antiferomagnetismul se numește **temperatura Néel** (Figura 2.18).

Difracția cu neutroni este un instrument major de studiu al proprietăților magnetice a materialelor. Aceasta se datorează faptului că neutronii pot interacționa din cauza spinului lor cu spinul electronilor impari ca și cu spinurile nucleelor. În cazul rețelelor aproape aleatoare a materialelor paramagnetice apare o împrăștiere difuză a neutronilor, care scade ca intensitate la unghiuri mari mai rapid decât cea a razelor X deoarece aceasta este datorată doar electronilor impari care se află în mod normal doar în stratul exterior al atomilor. Atunci când spinurile electronilor sunt ordonate în rețele paralele sau antiparalele ca în materialele feromagnetice sau antiferomagnetice difracția de neutroni va duce la apariția de maxime.

Superschimbul descrie interacțiunea dintre momentele localizate ale ionilor în izolatori, care sunt prea depărtați unii de alții pentru a interacționa prin schimb direct. În acest caz se operează prin intermediul unui ion nemagnetic. Superschimbul provine din faptul că stările localizate electronice, așa cum sunt ele

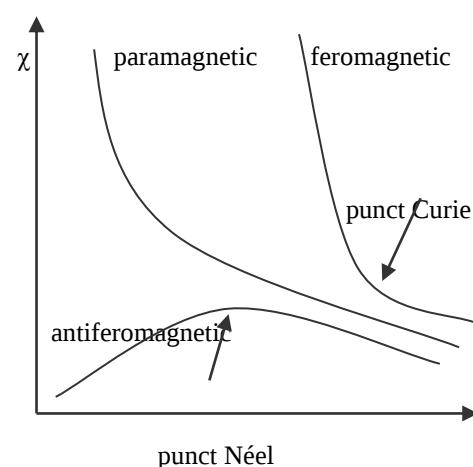


Figura 2.18 Dependența susceptibilității paramagnetice, feromagnetice și antiferomagnetice cu temperatura

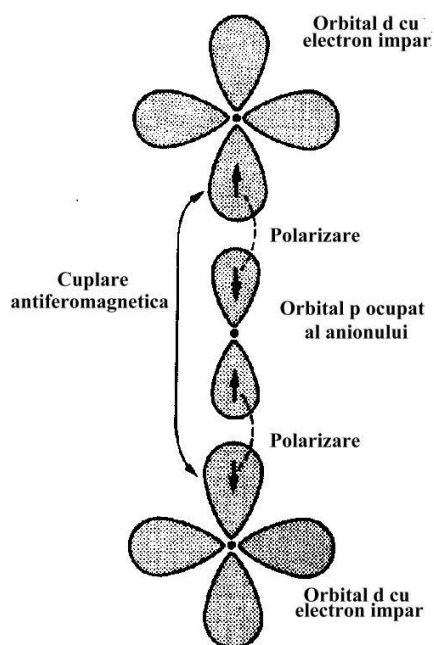


Figura 2.19 Cuplare antiferomagnetică a două centre metalice prin interacțiunii cation-anion-cation

descrise de stările de valență formale, sunt stabilizate printr-o amestecare de stări excitate implicând transfer electronic între cation și anion. Un exemplu tipic este interacțiunea la 180° cation-anion-cation din oxizii cu structură tip NaCl, unde orientarea antiparalelă a spinurilor cationilor vecini este favorizată de amestecarea covalentă orbitalilor p ai anionului cu cei d ai cationilor (Figura 2.19). Superschimbul poate fi **corelat** atunci când este restrâns doar la interacțiunile cation-anion-cation sau **delocalizat** când implică și interacțiuni cation-cation. Superschimbul implicând legături σ este mai puternic decât cel implicând legături π . Astfel în seria monoxizilor metalelor 3d T_N crește de la mangan la nichel deoarece și interacțiunile σ cresc în același sens. Pentru cationii cu aceeași configurație electronică superschimbul este mai puternic pentru cationii cu valență superioară, fiind de exemplu mai puternic pentru Fe^{3+} decât la Mn^{2+} .