

II. CLASIFICAREA ELEMENTELOR CHIMICE

Odată cu creșterea numărului de elemente chimice cunoscute au existat tendința de a le clasifica pe baza anumitor proprietăți. Cele mai remarcabile încercări de clasificare au aparținut chimistului rus Mendeleev. În anul 1869 acesta propune *sistemul periodic al elementelor*, considerat și astăzi ca fiind cea mai profundă și cuprinzătoare clasificare a elementelor chimice. Clasificarea se bazează pe legea periodicității pe care Mendeleev a enunțat-o astfel: *proprietățile elementelor (și în consecință ale substanțelor simple și ale combinațiilor acestora) sunt funcție periodică de greutatea lor atomică*. Mendeleev a înșiruit cele 63 de elemente, cunoscute la vremea sa, după masele lor atomice astfel ca elemente cu proprietăți asemănătoare să fie așezate unele sub altele, acest aranjament denumindu-l, așa cum am mai menționat tabel sau sistem periodic.

Actualmente sistemul periodic conține 118 elemente chimice, așezate în 18 coloane verticale, denumite grupe, șirurile orizontale poartă denumirea de perioade și sunt în număr de 7. În partea de jos a sistemului sunt plasate cele două serii cu câte 14 elemente denumite lantanide și respectiv actinide. Aceasta reprezintă forma lungă a sistemului periodic recomandată a se utiliza de către IUPAC¹ (International Union of Pure and Applied Chemistry). Prima reprezentare a sistemului periodic a fost forma scurtă propusă de Mendeleev și completată apoi pe măsura descoperirii de noi elemente, în care erau 8 grupe de elemente cu structură electronică exterioară $ns^{1-2}p^{1-6}$ denumite grupe principale, notate cu cifre romane și litera "a" (în forma lungă grupele 1-2 și 13-18, exemplu grupa 13 din forma lungă este grupa III-a în forma scurtă) și 8 grupe de elemente de structură electronică exterioară $(n-1)d^{1-10}ns^2$ denumite grupe secundare notate tot cu cifre romane și litera "b" (în forma lungă grupele 3-12). Lantanidele și actinidele sunt plasate de asemenea în partea de jos a sistemului. Deoarece periodicitatea multor proprietăți este mult mai evidentă

utilizând forma scurtă a sistemului periodic, ne vom referi la aceasta specificând atunci când vom face referire la forma lungă.

Poziționarea în sistem se bazează pe o variație periodică a proprietăților atât a elementelor cât și a combinațiilor acestora. Dintre aceste proprietăți periodice unele prezintă o importanță deosebită.

Spectrele de raze X, se obțin prin excitarea atomilor cu radiații X. Acestea pătrund în interiorul atomului și, cedând energia lor electronilor determină expulzarea lor din straturile inferioare ale atomului. Locul rămas liber este obligatoriu ocupat de un electron de pe un strat superior cu emiterea unui foton de energie corespunzătoare. Se obțin astfel spectrele de raze X ale atomilor. În general spectrele atomilor dintr-o perioadă sunt asemănătoare, fiind formate din aceleași linii cu deosebirea că liniile caracteristice unei familii spectrale se deplasează spre lungimi de undă mai mici pe măsură ce crește numărul de ordine. Studiind spectrele de raze X ale elementelor chimice, Moseley în 1912 a dedus relația empirică²: $\sqrt{\nu} = K(Z - a)$ în care K și a sunt constante iar ν frecvența unei linii din spectrul de raze X. Din această relație cunoscând frecvența unei linii poți calcula numărul de ordine al elementului respectiv. Astfel s-au putut prevedea unele elemente necunoscute la timpul respectiv (Tecnețiu cu $Z=43$, Prometițiu cu $Z=61$, Reniu cu $Z=75$ sau Franciu cu $Z=87$) și s-au justificat inversiunile din sistemul periodic (aranjarea în ordinea creșterii masei atomice făcută de Mendeleev) potasiu cu argonul, telurul cu iodul și cobaltul cu nichelul. Datorită descoperirii făcută de Moseley legea periodicității se enunță astfel: *proprietățile chimice și fizice ale elementelor chimice sunt funcții periodice ale numărului atomic Z*. Astfel se stabilește sensul fizic al numărului de ordine, el nefiind un simplu număr ci reprezintă o proprietate fundamentală a atomului.

Volumul și raza atomică sunt de asemenea mărimi ce variază periodic³, ele cresc în grupă de sus în jos iar în perioadă scad de la stânga la dreapta **figura II.1**.

*Potențialul sau energia de ionizare*⁴, I, reprezentând energia necesară unui electron de pe ultimul strat pentru a părăsi atomul, acesta transformându-se în ion pozitiv, prezintă periodicitate în funcție de numărul de ordine Z (**figura II.2**).

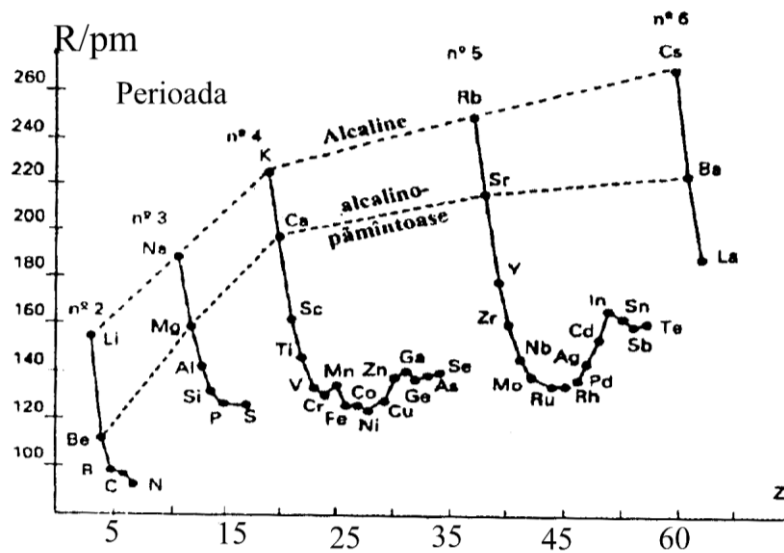


Figura II.1. Variația periodică a razelor atomice

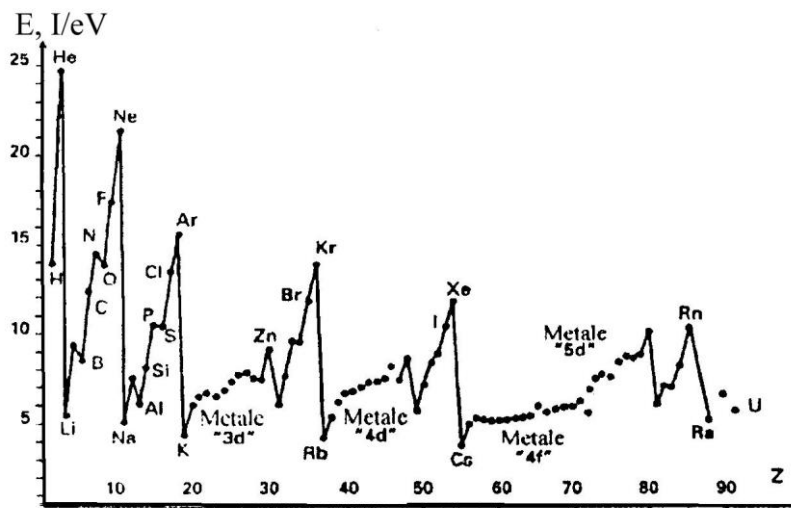


Figura II.2. Variația energiei de ionizare

În perioadă energia de ionizare crește în perioadă de la stânga la dreapta (crește forța de atracție electrostatică a nucleului manifestată pentru același strat electronic) iar în grupă scade de sus în jos (crește numărul de straturi electronice și deci scade forța de atracție a nucleului datorită creșterii distanței de la electronul exterior la nucleu).

O altă proprietate care își manifestă caracterul periodic o reprezintă *electronegativitatea*⁵ care reprezintă capacitatea atomilor, care fac parte dintr-o moleculă, de a atrage spre ei electroni. Atât din date experimentale (reactivitate chimică), cât și din date termodinamice, cea mai stabilă configurație este configurația de octet, configurația de gaz rar și în consecință toate elementele

chimice cu alt tip de configurație sunt instabile din punct de vedere termodinamic și au tendința de a realiza configurația de gaz rar prin cedare sau punere în comun de electroni. Elementele care au puțini electroni pe ultimul strat au tendința de a ceda electronii respectivi pentru a realiza configurația stabilă a gazului rar anterior lor, și vor avea o electronegativitate foarte mică. Elementele cu mai mulți electroni pe ultimul strat au tendința de a accepta electroni pentru a trece la configurația electronică a gazului rar care le urmează și deci vor avea o electronegativitate mare. Așadar electronegativitatea crește în perioadă de la stânga la dreapta (crește sarcina nucleară ce se manifestă la aceeași distanță și crește numărul de electroni de pe același strat) iar în grupă scade de sus în jos (crește raza atomului deoarece crește numărul de straturi electronice și deci scade forța de atracție a nucleului față de electronii de pe ultimul strat). Elementul cu cea mai mică electronegativitate este Fr iar elementul cel mai electronegativ este fluorul.

Ca proprietate a elementelor, parte a unei combinații chimice, electronegativitatea a fost definită în mai multe moduri⁶⁻⁷ și au fost numeroase încercări de a stabili o scară a electronegativității. Pauling este primul care determină coeficienții de electronegativitate⁸ pornind de la energia de legătură A–B. Acesta consideră că diferența de energie dintre legătura A–B și media aritmetică a energiei legăturilor A–A și B–B poate fi atribuită unui caracter ionic al legăturii covalente, stabilind o formulă de calcul pentru diferența de electronegativitate a elementelor A și B. Un inconvenient major a acestei metode îl reprezintă dependența electronegativității de starea de oxidare a elementului: electronegativitatea crește cu creșterea stării de oxidare.

O altă metodă de calcul⁹, propusă de A.L.Allred și E.Rochow, se bazează pe ipoteza că electronegativitatea este determinată de câmpul electric de la suprafața unui atom care, conform legii lui Coulomb este proporțional cu raportul Z_{ef}/r^2 (r fiind raza covalentă a atomului iar Z_{ef} sarcina nucleară efectivă calculată). Se propune de asemenea o formulă empirică pentru calculul acestei proprietăți.

A 3-a metodă de calcul este cea propusă de Robert Mulliken¹⁰. care are în vedere date obținute din spectroscopia atomică și anume energia de ionizare și afinitatea pentru electron, electronegativitatea fiind determinată ca semisuma dintre valorile celor două proprietăți. Și în acest caz atât energia de ionizare cât și afinitatea pentru electron cresc odată cu starea de oxidare de aceea în calcul se ia o valoare medie sau valorile pentru starea de valență

(configurația electronică pe care atomul o are atunci când aparține unei molecule obținută prin hibridizare și delocalizare de electroni) a atomului respectiv.

O altă proprietate, dintre cele mai importante o reprezintă capacitatea atomilor de a se unii între ei (în vederea stabilizării, a realizării structuri electronice de octet). Chimistul englez Frankland stabilește încă din 1852 că atomul oricărui element are o *valență*¹¹ determinată, înțelegând prin aceasta capacitatea de a fixa în jurul său un anumit număr de atomi ai altui element. Valența este determinată de structura electronică exterioară a elementelor chimice deoarece se cunoaște faptul că posibilitatea ca un atom să "fixeze" (prin formarea de legături chimice) în jurul său un anumit număr de atomi se poate realiza prin transfer electronic (cu transformarea în ioni pozitivi și negativi care se atrag electrostatic) sau prin punere în comun de electroni.

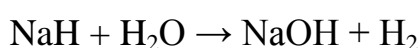
Valența maximă față de oxigen (valența pozitivă) crește în grupe de la stânga la dreapta și este egală cu numărul grupei. Fac excepție de la această regulă o serie de elemente cum ar fi fluorul, bromul, dintre gazele rare numai xenonul realizează această stare a valenței față de oxigen, iar din grupa a VIII-a secundară numai osmiu și ruteniu realizează valența maximă față de oxigen în oxizii corespunzători. Valența față de hidrogen este egală cu numărul grupei pentru primele patru grupe principale iar pentru celelalte este dată de diferența între cifra 8 și numărul grupei. Elementele din grupele secundare formează cu hidrogenul compuși interstițiali cu compoziții variabile unde nu se poate discuta despre o valență stabilă. După cum se observă, există o bună corelație între numărul de electroni pe care un atom îl are în stratul exterior (de valență), electronegativitate și valența atomului respectiv în special în grupele principale din vechiul sistem periodic.

Pentru elementele din grupele principale, de structură electronică exterioară (de valență) $s^{1-2}p^{1-6}$, valența maximă pozitivă este egală cu numărul grupei, și implic cu numărul electronilor din stratul de valență: K_2O , CaO , Al_2O_3 , Cl_2O_7 , pentru că toate elementele sunt mai puțin electronegative decât oxigenul, Excepție face fluorul al cărui oxid este F_2O , și în care fluorul este negativ (starea de oxidare

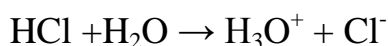
-1) și oxigenul pozitiv (starea de oxidare +2) datorită electronegativității mai mari a fluorului.

În ceea ce privește valența față de hidrogen, până la grupa a IV-a principală aceasta este egală cu numărul grupei și cu numărul de electroni din stratul de valență. Începând cu grupa a V-a, electronegativitatea hidrogenului devine mai mică decât electronegativitatea elementelor și crește tendința de realizare a octetului prin punere în comun de electroni. Astfel, în seria KH , CaH_2 , $(AlH_3)_n$, CH_4 , partenerul hidrogenului are valența pozitivă și egală cu numărul grupei principale. În seria PH_3 ($P=3s^2p^3$, $3e^-$ necuplați în substratul $3p$), SH_2 ($S=3s^2p^4$, $4e^-$ în substratul $3p$ dar numai $2e^-$ necuplați) și ClH ($Cl=3s^2p^5$, $5e^-$ în substratul $3p$ dar numai $1e^-$ necuplat), partenerul hidrogenului are valență negativă datorită electronegativității mai mari.

Caracterul legăturilor chimice pe care le formează elementele, variază de asemenea periodic în grupele principale. Ele este puternic ionic la elementele de la începutul unei perioade trecând apoi treptat prin ionic covalent până la puternic covalent pentru elementele de la sfârșitul perioadei. Comparând spre exemplu hidrurile elementelor din perioada a 3-a se observă că NaH este o hidrură în care legătura dintre sodiu și hidrogen este puternic ionică, cu caracter bazic, stabilă numai în stare solidă, în apă hidrolizează:



Urmează apoi hidruri cu caracter ionic-covalent al legăturii, $(AlH_3)_n$ și SiH_4 , pentru ca în final să avem hidrura de clor, HCl , acidul clorhidric, în care legătura clorului cu hidrogenul este puternic covalentă, acidul clorhidric este stabil și în soluție, se dizolvă în apă:



și are caracter puternic acid.

Caracterul acido-bazic al oxizilor și al compușilor de tip $E(OH)_n$ manifestă de asemenea periodicitate. Fiecare perioadă începe cu un oxid cu caracter bazic (legătură ionică între elemente), ex. Na_2O și se încheie cu un oxid cu caracter puternic acid, ex. Cl_2O_7 .

Fiind o substanță ionică, Na_2O , este alcătuită din ionii de Na^+ și O^{2-} . În soluție ionii O^{2-} sunt complet instabili și reacționează cu moleculele de apă generând anioni hidroxid:



În cazul Cl_2O_7 legăturile sunt covalente, mai puternice, pentaoxidul de diclor "adiționează" molecule de apă la dizolvare:



De asemenea o perioadă începe cu un compus cu un caracter puternic bazic, exemplul este $NaOH$ și se încheie cu un compus cu un caracter puternic acid $HClO_4$.

În primele grupe principale caracterul bazic crește de sus în jos datorită scăderii electronegativității elementelor iar în ultimele grupe principale caracterul acid crește de sus în jos pentru compușii de tipul EH_n , din același motiv. În perioadă, începând cu grupa a IV-a principală, caracterul acid al combinațiilor de tipul H_xEO_y crește de la stânga la dreapta, variație datorată tot creșterii electronegativității elementelor. Dacă vom considera spre exemplu seria H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 și $HClO_4$, acidul percloric este cel mai puternic acid anorganic, tăria acidă crescând de la acidul silicic la acidul percloric.

O serie de alte proprietăți sunt dependente de poziția elementelor în sistemul periodic și pot fi explicate prin structura atomilor neutri. Pentru a înțelege proprietățile substanțelor compuse trebuie luate în considerație pe lângă structura electronică a atomilor în stare fundamentală și toate stările de valență ale acestora.

Astfel, sarcinile ionilor, structura lor electronică, tipul legăturilor chimice, etc., influențează direct proprietăți cum ar fi solubilitatea sărurilor și a bazelor, caracterul acido-bazic, caracterul redox. Pentru a putea explica dependența proprietăților ionilor de structura lor electronică exterioară, B.V. Nekrasov împarte ionii pozitivi în următoarele categorii¹²:

- ioni cu structură electronică exterioară de tip gaz rar, cu un strat exterior complet de 2 sau 8 electroni. Exemple: ioni metalelor din grupa I, II și III principală, ioni trivalenți ai metalelor din grupa 3-a secundară

- ioni cu un strat exterior de tranziție de la 8 la 18 electroni. Exemplu: ionii metalelor tranziționale cu excepția celor din grupa 3-a secundară până la grupa 2-a secundară.

- ioni cu un strat exterior complet de 18 sau 18+2 electroni. Exemplu: cu un strat de 18 electroni sunt ionii din grupa 2-a secundară și 18+2 electroni ionii ca Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , etc.

Se introduce noțiunea de *capacitate polarizantă* și *capacitate de polarizare*. Capacitatea polarizantă reprezintă puterea unui ion de a deforma învelișul electronic al unui ion vecin, de semn contrar, de a atrage spre el electronii periferici ai ionului cel mai apropiat și de a transforma legătura ionică într-o legătură covalentă. Capacitatea de polarizare sau *polarizabilitate* reprezintă proprietatea unui ion de a se deforma el însuși sub acțiunea unui ion vecin de semn contrar. Astfel cationi care au sarcini mari și volum mic au o mare capacitate polarizantă dar o polarizabilitate foarte mică iar anioni cu sarcină mare care au și volum mare, au capacitatea de polarizare foarte mică dar o polarizabilitate avansată.

Cationi care au un strat electronic exterior de 2 sau 8 electroni complet, sunt polarizanți slabi și ei se polarizează foarte puțin. La interacțiunea lor cu alți anioni nu are loc o deformare apreciabilă a structurilor electronice exterioare (o deformare a orbitalilor atomici cu tendința de formare a unei legături covalente). O consecință importantă o reprezintă faptul că aceștia formează combinații în care legătura chimică are un puternic caracter ionic, săruri sunt în majoritate solubile iar hidroxizii au un puternic caracter bazic datorită disocierii practic totale în soluție.

Cationi cu structură electronică de tranziție de la 8 la 18 electroni, deci structură electronică exterioară incompletă, sunt polarizanți relativ puternici. Compușii formați de acești cationi au legături ionic covalente cu caracter mai mult covalent. Caracterul covalent crește cu creșterea numărului de electroni din stratul exterior. Compușii formați de acești cationi cu anioni deformabili au o solubilitate mică, dar care se deosebește de la un cation la altul. De asemenea hidroxizi sunt insolubili și au caracter amfoter. Capacitatea de polarizare este cu atât mai mare cu

cât numărul de electroni din stratul exterior este mai mare. În tabelul II.1. Este prezentată solubilitatea câtorva sulfuri ale metalelor tranziționale din prima serie.

| Sulfura | FeS | CoS | NiS | CuS | ZnS |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| $S(g\ 100g\ apă^{-1}) \cdot 10^{-4}$ | 6,2 | 4,2 | 3,6 | 1,0 | 0,65 |

Tabelul II.1. Solubilitatea unor sulfuri ale metalelor tranziționale.

Din datele prezentate se observă că solubilitatea scade pe măsură ce crește numărul de electroni din stratul exterior.

Cationii care au un strat exterior de 18 sau 18+2 electroni au o capacitate foarte mare de polarizare, ei însuși polarizându-se foarte ușor. În consecință solubilitatea compușilor cu anioni deformabili este redusă iar hidroxizii sunt de asemenea cu caracter amfoter. Dacă astfel de cationi se combină cu anioni cu structură mai puțin deformabilă ei formează compuși cu solubilitate relativ mare. Astfel $ZnCl_2$ are o solubilitate de 3,8 moli l^{-1} pe când ZnS (anionul S^{2-} are sarcina mai mare și volumul mai mare decât Cl^{-1}) are o solubilitate de $3 \cdot 10^{-13}$. Pentru o aceeași structură electronică exterioară proprietățile de polarizare se accentuează pe măsură ce crește numărul straturilor electronice interioare (adică în grupă de sus în jos). Prezența straturilor interioare de 18 sau 32 de electroni măresc puternic atât capacitatea de polarizare cât și polarizabilitatea acestor cationi.

În tabele II.2 și II.3 sunt prezentate solubilitățile clorurilor și sulfurilor metalelor din grupa I-b (grupa 11).

| Clorura | CuCl | AgCl | AuCl |
|--------------------------------------|-------|------|-----------|
| $S(g\ 100g\ apă^{-1}) \cdot 10^{-4}$ | 62,00 | 0,89 | insolubil |

Tabelul II.2. Solubilitatea clorurilor metalelor din grupa 11.

| Sulfura | Cu_2S | Ag_2S | Au_2S |
|--------------------------------------|---------|---------|-----------|
| $S(g\ 100g\ apă^{-1}) \cdot 10^{-4}$ | 1,00 | 0,14 | insolubil |

Tabelul II.3. Solubilitatea sulfurilor metalelor din grupa 11.

APLICAȚII

- II.1. Caracterul covalent al legăturii chimice element-hidrogen variază în ordinea:
a) $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{OH}_2$
b) $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 > \text{OH}_2$
c) $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{OH}_2$
d) $\text{CH}_4 \approx \text{NH}_3 \approx \text{OH}_2$
- II.2. Ordinea de creștere a tăriei acide pentru hidracizi este:
a) $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$
b) $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$
c) $\text{HF} > \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$
d) $\text{HCl} > \text{HF} > \text{HI} > \text{HBr}$
- II.3. Se consideră următoarele baze a= NaOH; b= KOH; c= $\text{Ca}(\text{OH})_2$; d= $\text{Al}(\text{OH})_3$; e= $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ordinea de creștere a tăriei bazice este:
a) $a > b > c > d < e$
b) $a < b < c < d > e$
c) $a < b > c > d = e$
d) $a < b > c > d > e$
- II.4. Electronegativitatea scade în grupă de sus în jos iar în perioadă crește de la stânga la dreapta. De ce?
- II.5. Stabiliți formulele generale ale structurii electronice exterioare pe grupe și perioade și comentați periodicitatea diverselor proprietăți pe baza ei.
- II.6. Precizați ce corespondență există între configurația electronică a atomilor și numărul grupei și perioadei din care elementul face parte.
- II.7. Care dintre grupele principale ale sistemului periodic (Mendeleev forma lungă) sunt cele mai omogene și de ce?

1. IUPAC, "Nomenclature of inorganic chemistry", Blackwell, Oxford, 1990.
2. H. G. J. Moseley, "The High Frequency Spectra of the elements". Philosophical Magazine, p. 1024, 1913.
3. A.F. Wells, "Structural inorganic chemistry", Clarendon Press, ediția 5, 1984.
4. C.E. More, "Atomic energy levels", Circular of the National Bureau of Standards 467, vol I-III, 1949, 1952, 1958.
5. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Chimie Anorganică*, Ed. Tehnică, București, p. 43-47, 1990.
6. R.G. Pearson, *Electronegativity Scale*, Account of Chemical Research., 23,1, p.1-2, 1990.
7. L.C. Allen, *Acc.Chem. Res.*, 23,175, 1990.
8. L.Pauling, *Chimie Generală*, Ed. Științifică, București, 1972.
9. A. L. Allred, E. G. Rochow, "A scale of electronegativity based on electrostatic force". Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 5, 4, p. 264-268, 1958.
10. R. S. Mulliken "A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities", Journal of Chemical Physics, 2, 11, p.782-793, 1934.
11. E. Frankland, J.F. Robert, *Inorganic Chemistry*, Ed. J&A Churchill, London, 1885.
12. B.V. Nekrasov, "General Chemistry", Ed. MIR, Moscova, 1969.