

### III. LEGĂTURA CHIMICĂ

Din cele 90 de elemente naturale, un număr foarte mic sunt întâlnite în natură, în condiții obișnuite, sub formă de atomi liberi și anume numai gazele rare, inclusiv heliul. Toate celelalte se găsesc sub formă de combinații simple sau compuse în care atomii sunt legați între ei, și pot fi aduse în stare de atomi liberi numai prin aport exterior de energie, creșterea temperaturii. De exemplu, metalele pot trece în atomi liberi numai în stare de vapori; oxigenul poate fi adus la oxigen atomic din molecula biatomică, la temperaturi de peste 2000°C, etc. Deci atomii elementelor chimice, în condiții obișnuite nu sunt stabili din punct de vedere termodinamic, ei se stabilizează prin interacțiuni cu alți atomi, se leagă unii cu alți formând molecule sau cristale. Atomii interacționează prin intermediul învelișului electronic exterior, deoarece structurile electronice exterioare nu sunt stabile, realizându-se astfel legături între ei ca urmare a modificării acestor structuri electronice exterioare. Cu cât structura electronică exterioară a unui atom este mai stabilă cu atât se va modifica mai greu, atomii cu astfel de structuri sunt stabili și vor fi obținuți mai ușor în stare liberă. Din multitudinea de date experimentale se constată că structura electronică exterioară cea mai stabilă este structura de octet, structura electronică a gazelor rare. Instabilitatea configurației electronice a atomilor liberi se manifestă prin tendința de a realiza configurația stabilă de octet<sup>1-3</sup>. Aceasta se poate realiza numai prin intermediul învelișurilor exterioare ale altor atomi prin cedare, acceptare sau punere în comun de electroni.

Studiindu-se marea varietate a compușilor chimici, s-a ajuns la concluzia că există trei moduri principale, distincte, prin care atomi se unesc între ei și care corespund la următoarele tipuri de legături chimice:

- legătura ionică sau electrovalența
- legătura covalentă sau covalența
- legătura metalică

În afara acestor legături între atomi și ioni, care sunt foarte puternice, se realizează și alte tipuri de legături mai slabe, între molecule și care sunt:

- legături prin forțe Van der Waals
- legături (punți) de hidrogen

### **III.1. Legătura ionică sau electrovalența<sup>4-6</sup>.**

Legătura ionică se realizează datorită atracției electrostatice între ionii de semn contrar, care în corpurile solide formează rețele cristaline.

Atomii își realizează structura stabilă prin acceptare sau cedare de electroni cu formarea ionilor negativi, respectiv pozitivi, care se atrag reciproc generând legătura ionică, prin care se realizează compușii ionici cristalini. Legătura ionică este deci o forță de natură electrostatică și prin natura ei nu este rigidă, ionii având o mobilitate destul de mare în jurul unor poziții de echilibru. Modificările învelișurilor electronice ale atomilor care se transformă în ioni, se reflectă în modificare dimensiunilor acestora; astfel ionul pozitiv va avea o rază mai mică decât atomul din care provine (aceeași forță de atracție  $Z$  față de un număr mai mic de electroni) iar ionul negativ va avea o rază mai mare decât atomul din care provine (aceeași forță de atracție  $Z$  față de un număr mai mare de electroni). Anionii monoatomici au întotdeauna configurație de octet, dar cationii au foarte rar această configurație; configurația de octet o au doar cationii de la începutul perioadelor.

Deoarece interacțiunea electrostatică prin care se realizează legătura ionică nu este dirijată în spațiu înseamnă că un ion într-o rețea cristalină ionică se atrage în aceeași măsură cu toți ionii de semn contrar, aflați la aceeași distanță, dar și cu ioni de semn contrar mai îndepărtați (până unde se manifestă câmpul de atracție al ionului respectiv) dar manifestă și forță de respingere față de ionii de același semn. Condiția fundamentală ca o rețea cristalină să fie stabilă este ca în prima vecinătate a unui ion (la distanța cea mai apropiată) să fie ioni de semn contrar. În figura III.1 este prezentat un cristal de clorură de sodiu, NaCl.

Din figură se observă că un ion de  $\text{Cl}^-$  este atras simultan de 6 ioni de  $\text{Na}^+$  aflați la distanța cea mai mică  $d$  = latura cubului, iar un ion de  $\text{Na}^+$  este atras tot de

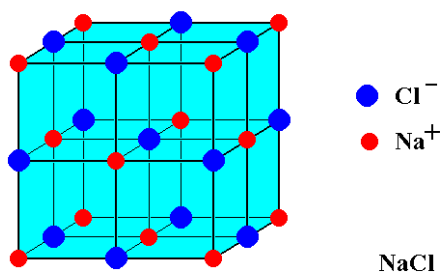


Figura III.1. Celula elementară a unui cristal de clorură de sodiu.

6 ioni de  $\text{Cl}^-$  aflați la aceeași distanță. În cristal există și alte forțe de atracție, între ioni de semn contrar aflați la distanțe mai mari, și forțe de respingere între ionii de același semn. *Bilanțul ionic*<sup>4</sup> care reprezintă *totalitatea ionilor ce aparțin unei celule elementare*, având în vedere faptul că celula aparține cristalului, este în cazul cristalului de NaCl, următorul:

- 1 ion de  $\text{Cl}^-$  (din centrul cubului) aparține în întregime celulei elementare
- 12 ioni de  $\text{Cl}^-$  (cei din mijlocul muchiilor) aparțin  $\frac{1}{4}$  celulei elementare deoarece o muchie este comună la alte patru cuburi. Celula are  $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$  ioni de  $\text{Cl}^-$
- 6 ioni de  $\text{Na}^+$  (cei din mijlocul fețelor) aparțin  $\frac{1}{2}$  celulei elementare, deoarece o față este comună la două cuburi. Celula are  $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$  ioni  $\text{Na}^+$
- 8 ioni de  $\text{Na}^+$  (cei din vârfurile cubului) aparțin  $\frac{1}{8}$  celulei elementare, deoarece un vârf este comun la opt cuburi. Celula are  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  ion  $\text{Na}^+$ .

Deci celulei elementare de NaCl aparțin 4 ioni de  $\text{Cl}^-$  și 4 ioni de  $\text{Na}^+$ , raportul este 1:1, formula moleculară a clorurii de sodiu fiind  $\text{Na}_1\text{Cl}_1$  adică NaCl.

### Energia de rețea

*Energia de rețea* a unui solid cristalin care are o structură ionică reprezintă energia eliberată sau căldura degajată când se formează un cristal care conține o moleculă gram de substanță, pornind de la ionii aflați la distanță infinită și aduși la poziția pe care ei o ocupă în cristal. Energia de rețea se compune din patru termeni:

- energia electrostatică
- energia de repulsie la distanță mică
- energia Van der Waals
- energia de zero absolut

Primii doi termeni, datorită valorilor lor prezintă importanță în calculul energiei de rețea.

## 1. Energia electrostatică

Energia electrostatică este dată de atracția ionilor de sarcină de semn contrar cu a ionului considerat (se notează cu semnul +) și de respingere a ionilor de același semn (se notează cu -). Așa cum se observă din figura III.1 clorura de sodiu cristalizează în sistem cubic, nodurile rețelei fiind ocupate pe rând de ionii de clor și de sodiu, distanța dintre ioni fiind de 2,81Å. Ionul de  $\text{Cl}^-$  se găsește în centrul rețelei cristaline și energia electrostatică este compusă din:

- atracția celor 6 ioni de  $\text{Na}^+$  aflați la distanța  $d$  = latura cubului adică  $E_1 = +6e^2/d$
- respingerea a 12 ioni de  $\text{Cl}^-$  aflați la distanța  $d\sqrt{2}$  adică  $E_2 = -12e^2/d\sqrt{2}$
- atracția cu cei 8 ioni de  $\text{Na}^+$  aflați la distanța  $d\sqrt{3}$  adică  $E_3 = +8e^2/d\sqrt{3}$

Dacă se ia în considerare faptul că celula aparține cristalului, atunci există și alte interacțiuni:

- respingerea cu 6 ioni de  $\text{Cl}^-$  aflați la distanța  $2d$  adică  $E_4 = -6e^2/2d$
- atracția cu cei 24 de ioni de  $\text{Na}^+$  aflați la distanța  $d\sqrt{5}$  adică  $E_5 = +24e^2/d\sqrt{5}$

Pentru a determina energia totală electrostatică facem suma tuturor termenilor:

$$E_e = \frac{6e^2}{d} - \frac{12e^2}{d\sqrt{2}} + \frac{8e^2}{d\sqrt{3}} - \frac{6e^2}{2d} + \frac{24e^2}{d\sqrt{5}} - \dots = \frac{e^2}{d} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) = \frac{Ae^2}{d}$$

în care  $A$  reprezintă constanta lui Madelung specifică fiecărui tip de rețea. Pentru rețeaua cubică, așa cum este la  $\text{NaCl}$ ,  $A=1,7475$ .

Pentru o moleculă gram de  $\text{NaCl}$  se obține valoarea expresia energiei electrostatice:  $E_e = \frac{NAe^2}{d}$  și o valoare de 861,08 kJ.

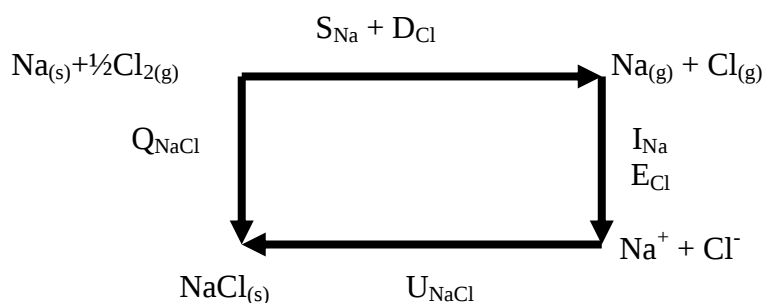
## 2. Energia de repulsie

Datorită atracției electrostatice ionii ajung foarte aproape unii de alți, iar de la o anumită distanță încep să acționeze forțele de respingere dintre învelișurile lor electronice. Born a apreciat această respingere ca fiind:  $E_r = -\frac{B}{d^n}$  în care  $n$  este o constantă ce depinde de coeficientul de compresibilitate al cristalului. Energia de rețea este dată de suma algebrică a celor două energii, neglijând, așa cum am mai menționat, energia Van der Waals și energia de zero absolut datorită valorilor lor

foarte mici:  $U = \frac{NAe^2}{d} - \frac{B}{d^n}$ . Când se realizează echilibrul (forțele de atracție devin egale cu forțele de respingere și cristalul este stabil) ionii sunt la distanță minimă posibilă unii de alți iar energia de rețea devine minimă, numai așa cristalul fiind stabil. Asta înseamnă că:

$\frac{\partial U}{\partial d} = 0 \Rightarrow -\frac{NAe^2}{d^2} + \frac{nB}{d^{n+1}} = 0 \Rightarrow B = \frac{NAe^2 d^{n-1}}{n} \Rightarrow U = \frac{NAe^2}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ , ecuația *Mayer-Born*<sup>4</sup>.

Un alt mod de calcul al energiei de rețea o reprezintă cel din date experimentale, atunci când acestea sunt accesibile, prin utilizarea *ciclului Haber-Born*<sup>7</sup>:



în care:

- $S_{Na}$  = energia de sublimare a sodiului 108,68 kJ
- $D_{Cl}$  = energia de disociere a moleculei de clor 121,22 kJ
- $I_{Na}$  = potențialul de ionizare a sodiului 495,33 kJ
- $E_{Cl}$  = afinitatea pentru electron a clorului -363,66 kJ
- $Q_{NaCl}$  = căldura de formare a clorurii de sodiu din sodiu solid și clor gazos 98 kcal

Efectuând calculele se obține pentru energia de rețea  $U = 98 + 26 + 29 + (118,5 - 87) = 771,21$  kJ iar valoarea experimentală este de 777,06 kJ, adică o eroare de 0,75%.

### III.2. Legătura covalentă

În prezent se consideră că formarea legăturii covalente se datorează interacțiunii norilor electronici exteriori ai atomilor care se combină, din care rezultă o redistribuire a electronilor și o scădere a energiei lor, adică a electronilor care formează legătura covalentă. Deoarece electronul este o particulă în continuă

mișcare, cu caracter ondulator-probabilistic, la formarea legăturii covalente, trebuie găsită funcția de undă care să reflecte distribuția electronilor în molecula nou formată. În prezent se aplică două teorii de determinare a funcției de undă a electronilor în moleculă:

- teoria legăturii de valență T.L.V.
- teoria orbitalilor moleculari T.O.M.

### **III.2.1. Teoria legăturii de valență**

În 1916 G.N. Lewis propune formarea legăturii covalente prin interacțiunea a doi electroni, iar legătura formată să fie reprezentată printr-o linie, structurile Lewis H—H. Mai târziu, în 1927, W.Heitler și F. London, dezvoltă o teorie care permite, pe baza ecuației de undă Schrödinger, să se calculeze o ecuație de undă a electronilor în molecula de H<sub>2</sub>. În anul următor Linus Pauling combină teoria Lewis cu teoria lui Heitler-London pentru a dezvolta cele două concepte-cheie în teoria legăturii de valență și anume rezonanța (1928) și hibridizarea orbitalilor atomici (1930).

Această teorie<sup>9</sup> presupune formarea legăturii covalente prin întrepătrunderea orbitalilor atomici, fără deformarea lor, cu cuplarea de spin a electronilor necuplați pe care îi conțin orbitalii atomici care participă la formarea legăturii.

Cauza energetică a suprapunerii orbitalilor atomici o reprezintă compensarea de spin cu formarea perechilor de electroni de legătură. Un atom poate forma atâtea legături covalente câți electroni necuplați are pe ultimul strat electronic. Electronii din straturile interioare nu participă la formarea legăturilor. Atracția dintre atomi, produsă de suprapunerea orbitalilor atomici prin cuplarea de spin se echilibrează în moleculă prin respingerea electrostatică dintre nucleele atomice. Distanța internucleară astfel realizată reprezintă suma razelor covalente ale atomilor legați. Variația de energie a unui sistem format din doi atomi, fiecare cu un electron necuplat în stratul de valență, cu distanța dintre nuclee este prezentată în figura III.2.

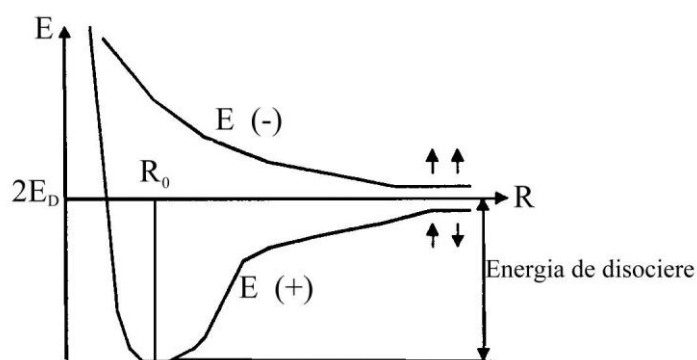


Figura III.2. Variația energiei la apropierea a doi atomi ce conțin câte un electron necuplat.

Dacă electronii celor doi atomi au același spin energia crește continuu, la apropierea lor, nerealizându-se legătura covalentă (curba 1). Dacă cei doi electroni sunt de spin opus atunci la distanța  $R_0 = r_{ab}$  dintre nuclee, există un minim de energie corespunzător formării legăturii covalente (curba 2). Valoarea minimului de energie reprezintă practic energia de legătură egală și de semn contrar cu energia de desfacere a moleculei în atomi, adică a energiei de disociere.

Să aplicăm, spre exemplificare, TLV la formarea moleculei de hidrogen<sup>10</sup>.

În mișcarea electronilor în jurul nucleului se consideră patru situații limită, patru poziții extreme ale electronilor, reprezentate în figura III.3.

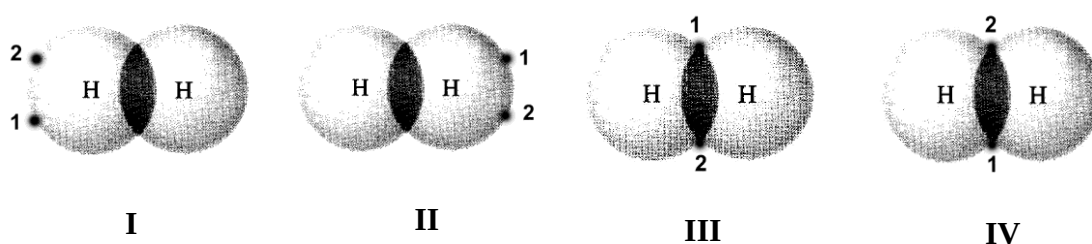


Figura III.3. Pozițiile extreme ale electronilor în molecula de hidrogen.

TLV numește aceste situații extreme ale mișcării electronilor în jurul celor două nuclee, structuri de valență sau de rezonanță, limită sau canonice. Este esențial de subliniat că moleculele cu aceste structuri au energii calculate mai mari decât molecula reală și deci toate sunt mai instabile.

Funcția de undă a moleculei se determină prin însumarea funcțiilor de undă electronice a celor doi atomi, la care se atribuie coeficienți de participare la realizarea funcției de undă moleculare:

$\Psi_{\text{mol}} = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b$ ; în care  $C_a$  și  $C_b$  sunt coeficienți care reprezintă proporția în care norul electronic al legăturii se distribuie în jurul fiecăruia dintre cele două nuclee.

În cazul moleculei de hidrogen, sau a altor molecule diatomice homonucleare, acești coeficienți sunt egali, având valoarea de 0,5. În cazul în care legătura se realizează între atomi diferiți ca electronegativitate, coeficienții sunt diferiți în sensul că atomul cu electronegativitate mai mare va avea un coeficient mai mare deoarece el atrage mai puternic norul legăturii.

$\Psi_a$  și  $\Psi_b$  sunt funcțiile de undă ale celor doi electroni în jurul nucleului a și respectiv b.

Pentru a stabili densitatea de sarcină electronică în jurul celor două nuclee, probabilitatea de existență a electronilor în jurul celor două nuclee și practic forma norului electronic al legăturii, trebuie să calculăm pătratul amplitudinii undei:

$$\Psi_{\text{mol}}^2 = C_a^2 \Psi_a^2 + 2C_a \Psi_a C_b \Psi_b + C_b^2 \Psi_b^2$$

Primul termen din această relație corespunde structurii limită I iar ultimul structurii limită II. Iar termenul  $2C_a \Psi_a C_b \Psi_b$  reprezintă structurile limită III și IV și are semnificația că electronii 1 și 2 nu se pot distinge între ei adică:  $C_a \Psi_a C_b \Psi_b = C_a \Psi_b C_b \Psi_a$ .

În porțiunea comună a orbitalilor suprapuși densitatea de sarcină electronică este mult mărită. Cu cât porțiunea comună este mai mare, cu atât este mai mare densitatea de sarcină electronică între nuclee, cu atât nucleele sunt mai apropiate și cu atât este mai puternică legătura dintre atomi. Mărimea întrepătrunderii este dată de integrala de suprapunere  $2C_a \Psi_a C_b \Psi_b$ . Formarea moleculei de hidrogen, în TLV este reprezentată în figura III.4. Denumirea legăturii chimice conține tipul orbitalilor care se suprapun și atunci când legătura se realizează pe direcția axelor de simetrie a orbitalilor atomici pe care se găsesc și nucleele celor doi atomi, iar pentru orbitalii multilobați întrepătrunderea are loc printr-un singur lob, avem o legătură simplă sau o legătură  $\sigma$ , în cazul moleculei de hidrogen avem o legătură  $\sigma_{ss}$ .



Figura III.4. Formarea moleculei de hidrogen în TLV.

Se pot realiza și alte legături simple, cu participarea altor tipuri de orbitali atomici. Spre exemplu în hidracizilor, legătura simplă este realizată între un orbital atomic 2p de la un atom de halogen și un orbital atomic 1s de la un atom de hidrogen, obținându-se o legătură simplă  $\sigma_{sp}$ . În figura III.5. este prezentată formarea unei legăturii  $\sigma_{sp}$ .

În molecula de clor,  $\text{Cl}_2$ , legătura chimică este realizată între doi orbitali de tip p care se unesc pe direcția celor două nuclee printr-un singur lob (figura III.6) și formează o legătură de tip  $\sigma_{pp}$ .

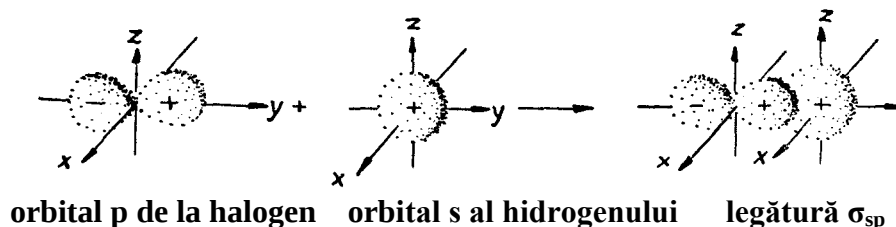


Figura III.5. Formarea unei legături  $\sigma_{sp}$ .

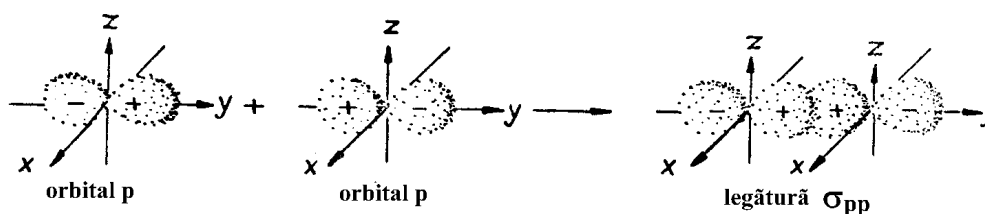


Figura III.6. Formarea unei legături  $\sigma_{pp}$ .

Tot o legătura simplă  $\sigma$  se realizează prin întrepătrunderea unui orbital de tip s cu un orbital de tip d (în cazul unor hidruri ale metalelor tranziționale) sau atunci când un orbital de tip p se unește printr-un singur lob cu un orbital de tip d cum ar fi în halogenurile unor metale tranziționale. În concluzie, întrepătrunderea orbitalilor de tip s cu orice alt tip de orbital generează formarea numai de legături simple și de

asemenea întrepătrunderea orbitalilor de tip p, d sau f printr-un singur lob generează formarea de legături simple. Legătura simplă  $\sigma$  este prima legătură ce se formează între doi atomi, cea mai puternică, și între doi atomi nu se poate forma decât o singură legătură simplă.

În afară de legătura simplă, TLV admite și formarea legăturii duble sau legătura  $\pi$ . Această legătură se formează atunci când întrepătrunderea orbitalilor atomici multilobați se realizează pe o direcție perpendiculară pe planurile lor de simetrie, adică prin doi lobi. Un exemplu de formare a unei legături  $\pi_{pp}$  și  $\pi_{dd}$  este prezentat în figura III.7.

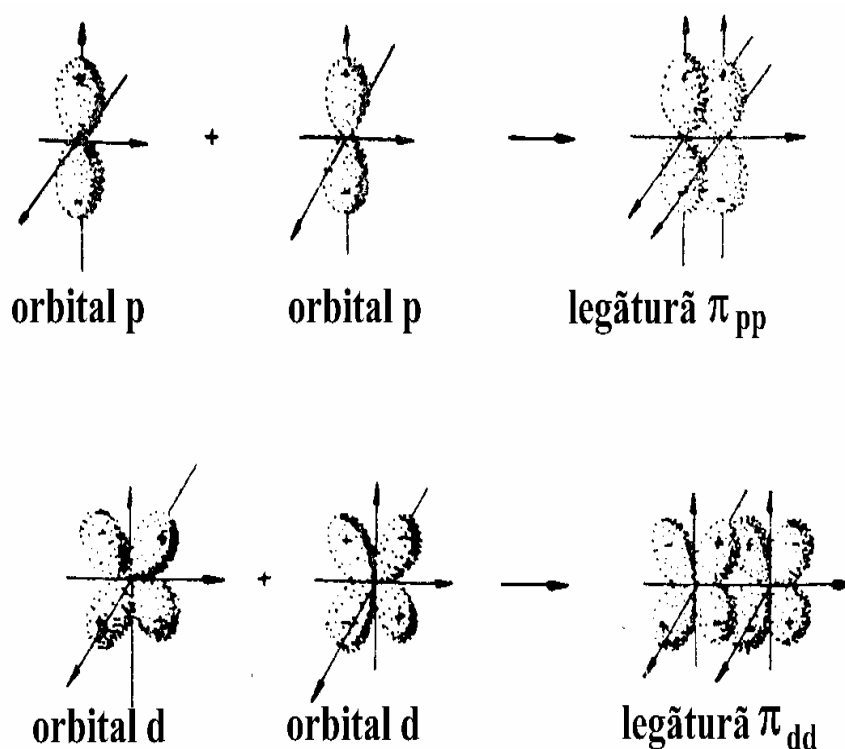


Figura III.7. Formarea legăturilor duble  $\pi_{pp}$  și  $\pi_{dd}$ .

Se observă că densitatea de sarcină electronică a legăturii este dispersată în două zone spațiale, deasupra și sub planul care cuprinde cele două nuclee și legătura simplă. În consecință această legătură este mai slabă decât legătura simplă.

Pe lângă legăturile  $\sigma$  și  $\pi$  TLV admite și formarea legăturilor de tip  $\delta$ <sup>13</sup> care se formează prin întrepătrunderea orbitalilor d prin toți cei patru lobi, adică cei doi orbitali care se întrepătrund au planurile de simetrie paralele. Această legătură are densitatea de sarcină electronică dispersată în patru zone spațiale, și în consecință este mai slabă decât cele două legături discutate anterior. De exemplul anionul  $\text{Re}_2\text{Br}_8^{-4}$  (sau  $(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)^{2-}$  constă din doi ioni  $\text{Re}^{+2}$  de configurație electronică exterioară  $5d^5$  și din 8 ioni  $\text{Br}^-$ . Ionii de reniu sunt puternic legați între ei (distanța dintre nuclee lor este mai mică de 2,24 Å) ionul  $\text{Re}_2\text{Br}_8^{-4}$  este diamagnetic (deoarece

electronii  $d$  sunt cuplați pe orbitali lor) iar nucleele atomilor de brom se află în poziții eclipsate, ceea ce de asemenea constituie un semn pentru tăria legături Re-Re, figura III.8. Considerând ca axă a legăturii, axa  $Oy$  și admitând ca primă aproximație că pentru legăturile Re-Br metalul își utilizează orbitali săi  $s$  și  $p$ , legăturile intermetalice se formează prin întrepătrunderea orbitalilor de tip  $d$  ai celor doi atomi de Re în felul următor:

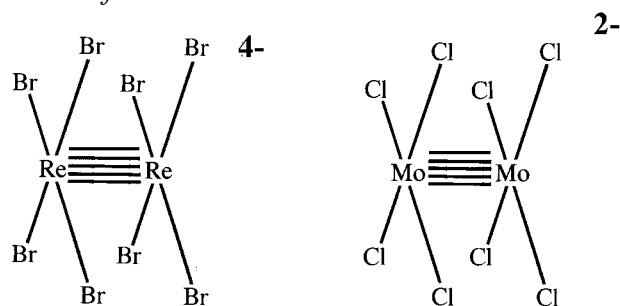


Figura III.8. Ionii cu legături  $\delta$ .

- din doi orbitali  $d_{x^2-y^2}$  se formează o legătură  $\sigma$
  - din orbitalii  $d_{xy}$  se realizează legătura  $\pi$  din planul  $xOy$  iar din orbitali  $d_{yx}$  legătura  $\pi$  din planul  $yOz$
  - orbitalii  $d_{z^2}$  formează una din legăturile  $\delta$
  - orbitalii  $d_{xz}$  dau naștere celei de a doua legături  $\delta$ , înclinată cu un unghi de  $45^\circ$  față de cea dintâi.
- În felul acesta se realizează totalul de 5 perechi de electroni de legătură și anume  $\sigma^2 \pi^4 \delta^4$ .  
Același tip de legături prezintă și ionul  $Mo_2Cl_8^{2-}$ .

### Hibridizarea orbitalilor atomici<sup>4,6,9,11,12</sup>

Conform TLV, legătura chimică se realizează prin întrepătrunderea orbitalilor atomici, fără deformarea lor, cu compensarea de spin a electronilor necuplați pe care îi conțin orbitalii atomici care se suprapun pentru formarea legăturii chimice covalente. Numărul de legături covalente pe care îl poate realiza un atom este egal cu numărul de electroni impari, necuplați, pe care îi are în stratul de valență. În acest context, beriliul, cu structura stratului de valență  $2s^2$ , ar trebui să fie zero valent, borul, cu structura stratului de valență  $2s^2p^1$ , ar trebui să fie monovalent iar carbonul, cu structura exterioară  $2s^2p^2$  ar trebui să fie divalent, valori ale valenței care nu se confirmă practic deoarece beriliul este divalent, borul trivalent iar carbonul este, în majoritatea combinațiilor lui, tetravalent. Pentru a putea justifica aceste valori ale valenței stabilite experimental, ca și multe alte date experimentale, TLV adoptă ideea **hibridizării** orbitalilor atomici, idee emisă pentru prima dată<sup>14</sup> de L. Pauling în 1931 în încercarea de a justifica structura  $CH_4$ . Prin hibridizare se înțelege procesul de amestecare a orbitalilor atomici de energii diferite dar apropiate

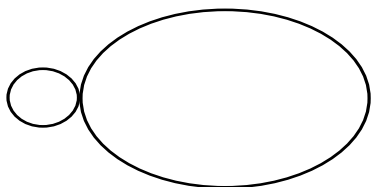


Figura III.9. Forma unui orbital hibrid.

și geometrii compatibile, cu formarea de orbitali noi, **orbitali hibrizi**, de forme și energii diferite de a orbitalilor atomici de proveniență. Numărul orbitalilor hibrizi este identic cu numărul orbitalilor atomici care participă la hibridizare iar pe orbitalii hibrizi electroni se dispun conform regulii lui Hund. Orbitali hibrizi seamănă, ca formă, cu orbitali p dar au un lob mult mărit, figura III.9, în felul acesta tăria la formarea legăturii prin suprapunere este mult mai mare, volumul suprapunerii fiind mult mai mare.

Astfel în atomul de beriliu cei doi electroni se repartizează, după hibridizare, câte unul pe cei doi orbitali hibrizi. Acest tip de hibridizare la care participă un orbital s și un orbital p, este denumită hibridizare sp. Orbitali hibrizi se dispun spațial după cel mai simetric aranjament posibil. În cazul hibridizării sp ei se dispun liniar formând între ei un unghi de  $180^\circ$ . Variația de energie a orbitalilor în cursul procesului de hibridizare și dispunerea spațială sunt prezentate în figura III.10.

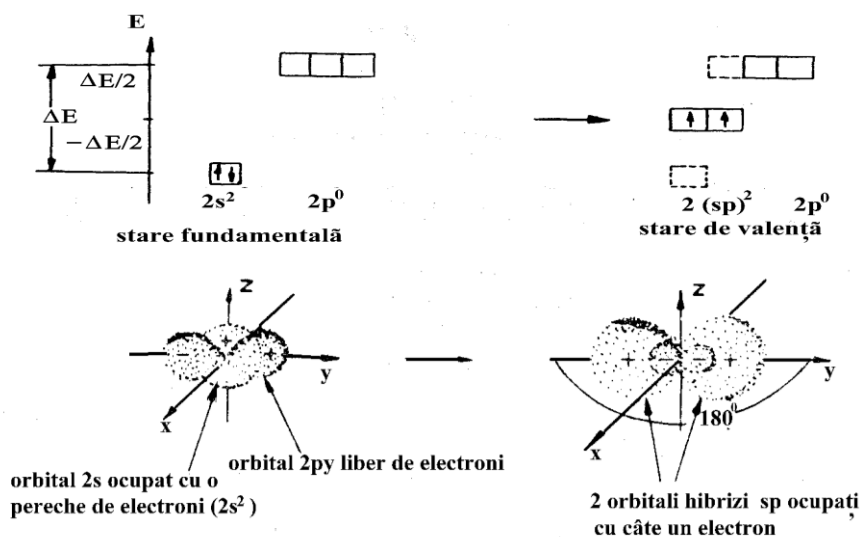


Figura III.10. Hibridizarea sp a orbitalilor atomici; variația de energie, și dispunerea spațială a orbitalilor hibrizi.

Cei doi orbitali hibrizi au o energie intermediară între cea a orbitalului s și respectiv p, astfel că starea energetică a atomului, pe ansamblu, nu se modifică. Cei doi electroni din stratul de valență își modifică starea, decuplându-se, ei trec în starea de valență, adică devin disponibili pentru realizarea a două legături covalente.

Energia de decuplare este compensată de scăderea în energie a orbitalilor hibridi pe care aceștia se distribuie.

În cazul atomului de bor, figura III.11, în hibridizare sunt implicați un orbital de tip s și doi orbitali de tip p, adică hibridizare  $sp^2$ , orbitalii hibridi fiind dispuși spre vârfurile unui triunghi echilateral, formând între ei un unghi de  $120^\circ$ .

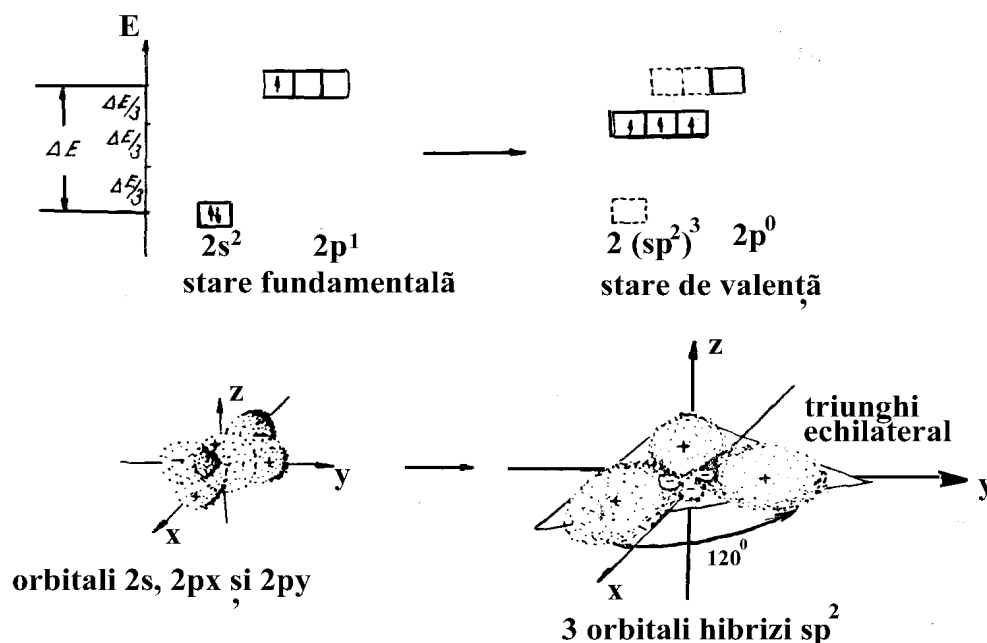


Figura III.11. Hibridizarea  $sp^2$ , variația energetică și dispunerea orbitalilor hibridi.

Atomul de carbon își hibridizează toți cei patru orbitali din stratul de valență, hibridizare  $sp^3$ , figura III.12, orbitalii hibridi fiind orientați spre vârfurile unui tetraedru formând între ei un unghi de  $109^\circ 28'$ .

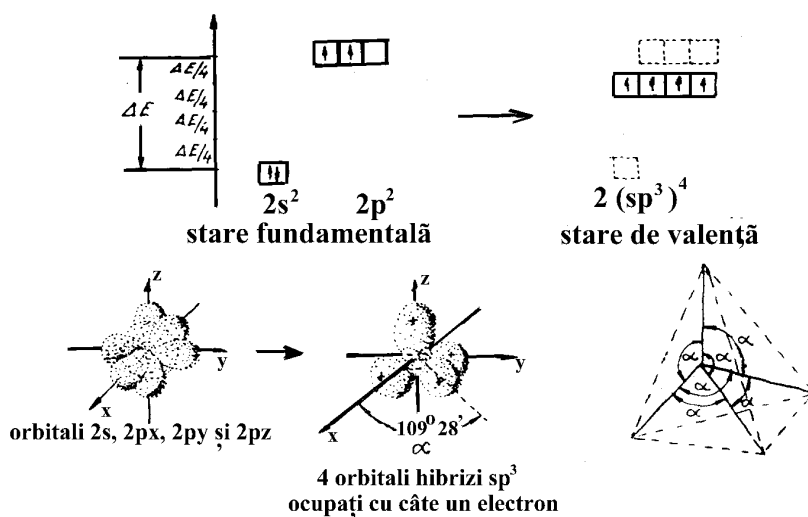


Figura III.12.  $sp^3$ , variația energetică și dispunerea orbitalilor hibridi.

Aceeași orientare a orbitalilor hibridi se realizează dacă la hibridizare participă trei orbitali  $(n-1)d$  și un orbital  $ns$ , adică hibridizarea  $d^3s$  care este caracteristică mai ales metalelor din blocul d. Un alt tip de hibridizare la care participă un orbital  $(n-1)d$  un orbital  $ns$  și doi orbitali  $p$ , adică hibridizarea  $dsp^2$ , în care orbitali hibridi sunt orientați spre vârfurile unui pătrat, motiv pentru mai este denumită și hibridizare plan-pătrată și la fel ca hibridizarea  $d^3s$  este caracteristică metalelor din blocul d în combinații coordinative.

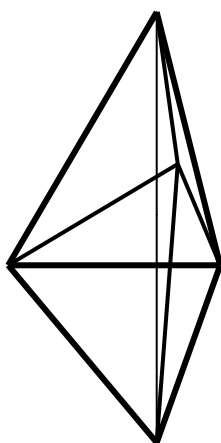


Figura III.13. Bipiramidă trigonală, forma geometrică de orientare a orbitalilor hibridi  $dsp^3$ .

Un alt tip de hibridizare la care participă 5 orbitali atomici este hibridizarea  $sp^3d$ , orbitalii  $d$  putând avea același număr cuantic cu cel al orbitalilor  $s$  și  $p$  sau cu o unitate mai mic. Orbitalii hibridi sunt dispuși spre vârfurile unui bipiramide triunghiulare, figura III.13, orbitali din bază având ca axă de simetrie înălțimile triunghiului echilateral, iar cei orientați spre vârfuri, înălțimile piramidelor.

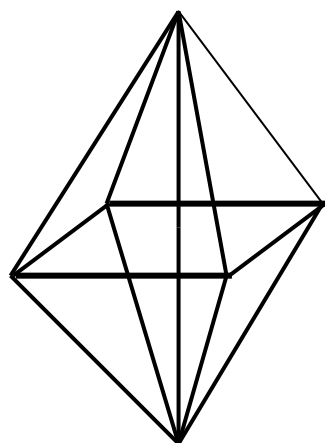


Figura III.14. Bipiramidă tetragonală, octaedru, forma geometrică de orientare a orbitalilor hibridi  $sp^3d^2$ .

Hibridizarea la care participă 6 orbitali atomici este tip  $sp^3d^2$  (sau  $d^2sp^3$ ) la care participă orbitali  $d$  cu același număr cuantic principal cu cel al orbitalilor  $s$  și  $p$  sau cu o unitate mai mic. Orbitali hibridi se orientează spre vârfurile unei bipiramide pătratice, formă geometrică, figura III.14, care obișnuit se numește octaedru. Pentru același tip de atom partener, adică aceeași lungime a legăturilor, jumătate din diagonala pătratului de bază este egală cu înălțimea fiecărei piramide.

În concluzie, din cele discutate anterior, TLV interpretează formarea legăturii chimice covalente astfel:

- covalența se realizează prin împerecherea sau cuplarea de spin a electronilor necuplați;
- orbitalii atomici care conțin electroni necuplați se suprapun, se întrepătrund fără deformare, mărimea întrepătrunderii fiind măsură pentru tăria legăturii;
- starea reală a moleculei este descrisă prin structuri limită, numite și structuri de rezonanță;
- un atom realizează un număr de covalențe egal cu numărul electronilor săi necuplați din stratul de valență. Acest număr poate crește prin trecerea atomului în starea de valență, prin hibridizare.

Una dintre cele mai importante probleme o reprezintă stabilirea hibridizării atomului central și formeii geometrice a moleculei, implicit structura moleculei, pentru că de structură depind majoritatea proprietăților fizice și chimice.

*Algoritmul stabilirii hibridizării atomului central și formeii geometrice a moleculei este următorul:*

- se scrie configurația electronică exterioară (de valență) a atomului central.
- pe baza numărului de atomi cu care este legat atomul central și a numărului de legături pe care îl realizează fiecare atom partener se stabilește numărul de electroni necuplați pe care trebuie să îi aibă în stratul de valență atomul central.
- se scrie noua configurație electronică exterioară (în stare de valență) cu numărul de electroni necuplați stabiliți anterior.
- se simbolizează legăturile atomului central cu ceilalți din moleculă, mai întâi cele  $\sigma$  și apoi legăturile  $\pi$ .
- la hibridizare participă orbitalii atomici care conțin perechi de electroni neparticipanți la formarea legăturilor chimice și orbitalii atomici care conțin electroni ce participă la formarea legăturilor  $\sigma$ .
- Forma geometrică spațială a moleculei, este dată de poliedrul determinat de orbitalii atomici menționați anterior din care se elimină vârfurile formate de perechile de electroni neparticipante. Asta presupune că nu întotdeauna poliedrul ce reprezintă hibridizarea atomului central coincide cu poliedrul ce reprezintă structura moleculei. Spre exemplu în amoniac,  $\text{NH}_3$ , atomul de azot este hibridizat  $sp^3$ , deci orbitalii hibridi sunt orientați spre vârfurile unui tetraedru, structura moleculei este de piramidă trigonală, sau la apă hibridizarea oxigenului este tot  $sp^3$  dar structura moleculei este unghiulară.

### III.2.2. Teoria orbitalilor moleculari<sup>4-6,11,15-16</sup>

Teoria orbitalilor moleculari, TOM, a fost dezvoltată, începând din anul 1927, de F. Hund, R. Mulliken<sup>17</sup>, J.C. Slater și J. Lennard-Jones. Legătura covalentă se interpretează ca rezultat al mișcării electronilor în câmpul tuturor nucleelor atomice din moleculă<sup>18</sup>. Ca urmare, orbitalii atomici se contopesc, se deformează, dând naștere la orbitali noi, *orbitali moleculari*, care cuprind întreaga moleculă. Orbitalii

moleculari nou formați sunt diferiți de orbitalii atomici din care provin atât ca formă cât și ca energie. Numărul orbitalilor moleculari nou formați este egal cu numărul orbitalilor atomici din care aceștia provin: doi orbitali moleculari sunt formați din doi orbitali atomici, unul prin însumarea funcțiilor de undă celălalt prin scăderea funcțiilor de undă, ale orbitalilor atomici din care provin:

$$\psi_{\text{mol}} = C_a \psi_a + C_b \psi_b \quad \text{orbital molecular de legătură OML}$$

$$\psi_{\text{mol}} = C_a \psi_a - C_b \psi_b \quad \text{orbital molecular de antilegătură OMA}$$

Variația densității de probabilitate a norului electronic al legăturii cu distanța dintre nuclee, pentru o legătură  $\sigma_{ss}$  este prezentată în figura III. 15 unde se observă că densitatea de probabilitate la orbitalul molecular de legătură prezintă valori mai ridicate în spațiul dintre nuclee, pe când la orbitalul molecular de antilegătură aceasta se anulează în spațiul dintre nuclee.

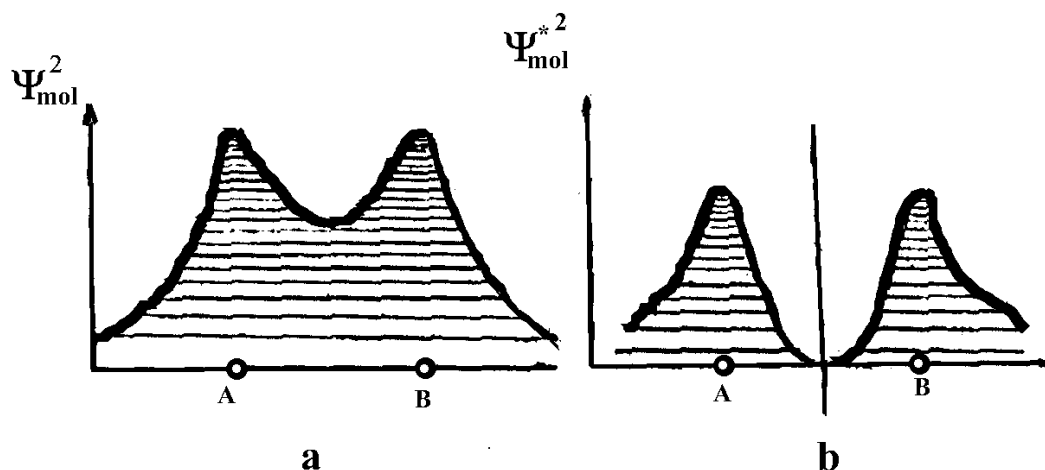


Figura III.15. Variația densității de probabilitate a norului electronic în orbitalul molecular de legătură (a) și antilegătură (b).

Așa cum orbitali atomici p care conțin un plan nodal (plan în care densitatea electronică se anulează) sunt mai bogați în energie decât orbitali s fără plan nodal, orbitalul molecular de antilegătură este mai bogat în energie decât orbitalul de legătură.

Orbitalii moleculari se ocupă cu electroni respectând aceleași reguli ca la ocuparea cu electroni a învelișului electronic: principiul energetic, regula lui Hund, principiul excluziunii a lui Pauli.

La formarea legăturii covalente în TOM participă toți electronii atomului. Pentru a putea interpreta legăturile covalente din moleculele mai complicate această metodă recurge la simplificări dintre care cea mai importantă este aceea în care se neglijează nivelele energetice din interiorul atomului, complet ocupate cu electroni, și care rămân *orbitali moleculari de nelegătură monocentrici* OMNM (practic orbitali atomici nemodificați ca formă și energie), adică au ca centru nucleul atomului de care aparțin inițial. În cazul în care, la combinarea liniară, participă un număr impar de orbitali atomici, pe lângă OML și OMA se formează și *orbitali moleculari de nelegătură*, de formă și energie diferită de a orbitalilor atomici de proveniență

Ansamblu legăturilor  $\sigma$  și atomii pe care aceștia îi leagă formează scheletul, structura moleculei considerate. Această structură nu se modifică fundamental dacă în moleculă mai există și alte legături, cum ar fi legăturile  $\pi$ . Forma spațială a moleculei depinde de tipul orbitalilor atomici, puri sau hibridi, prin contopirea cărora ia naștere molecula, în conformitate cu *principiul contopirii maxime*, pentru că orbitalul molecular se formează în acea regiune a spațiului în care densitatea de probabilitate a norului electronic este maximă.

Forma orbitalilor moleculari de legătură și antilegătură obținuți prin contopirea orbitalilor atomici de tip s este prezentată în figura III.16

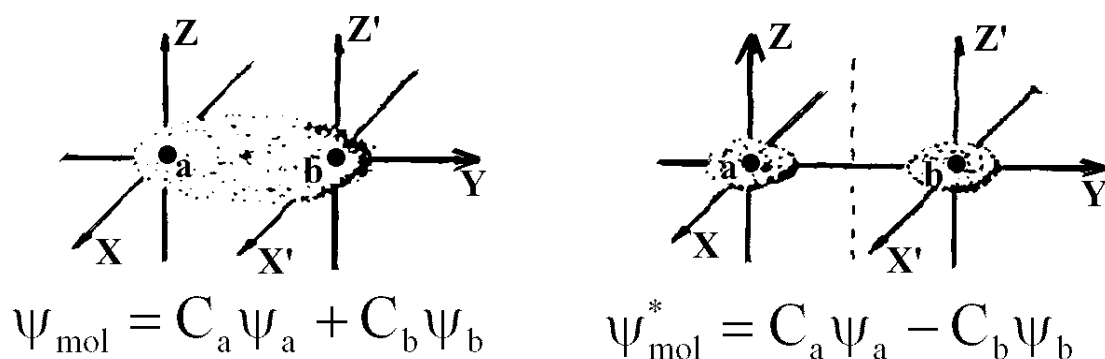


Figura III.16. Forma OML și OMA obținuți prin contopirea orbitalilor atomici de tip s.

TOM adoptă ca și TLV ideea hibridizării orbitalilor atomici care participă la formarea legăturii covalente.

Formarea moleculei de hidrogen, în T.O.M. este prezentată în figura III.17.

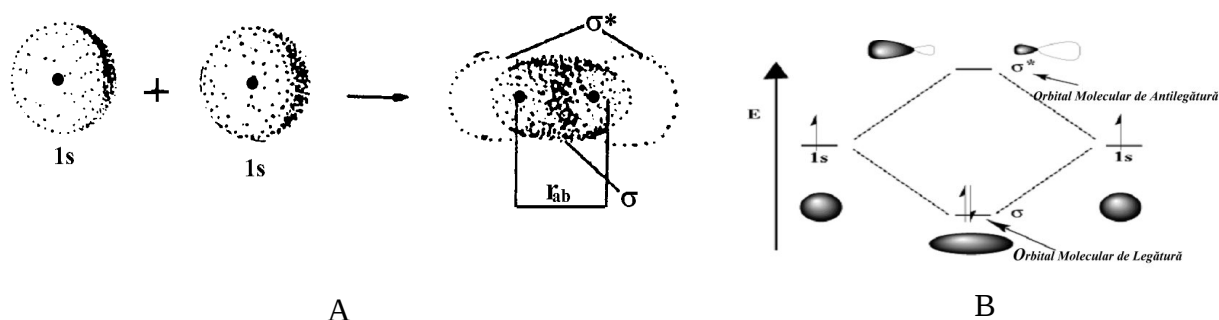


Figura III. 17. Formarea moleculei de hidrogen în T.O.M.

La formarea legăturii covalente în molecula de hidrogen participă câte un orbital de tip s. Forma B de reprezentare a formării moleculei de hidrogen este denumită *diagramă moleculară* și este foarte folosită la interpretarea structurii moleculelor diatomice. Multiplicitatea legăturii sau *ordinul de legătură*, O.L. este dată de semidiferența dintre numărul de electroni de pe orbitalii moleculari de legătură și numărul de electroni de pe orbitalii moleculari de antilegătură și ne arată, practic, numărul de legături chimice covalente ce se formează între cei doi atomi. În cazul moleculei de hidrogen cei doi electroni ocupă orbitalul molecular de legătură, orbitalul molecular de antilegătură rămânând gol:  $O.L. = \frac{2-0}{2} = 1$ , deci în molecula de hidrogen există o singură legătură covalentă.

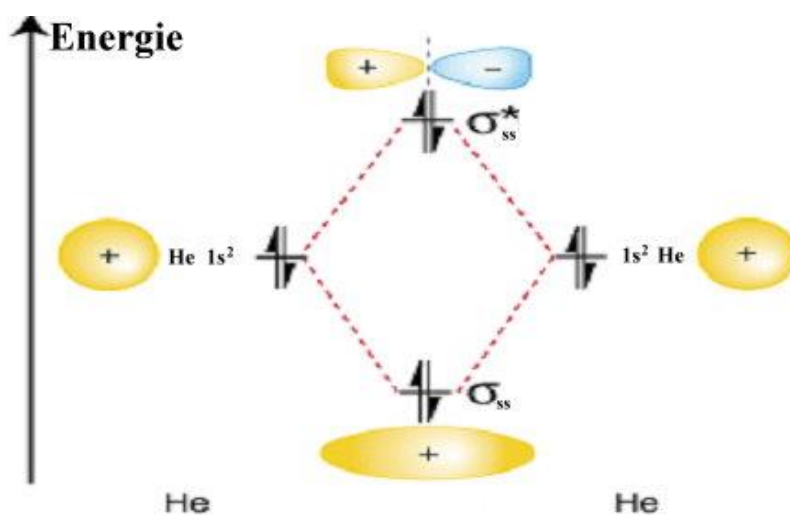
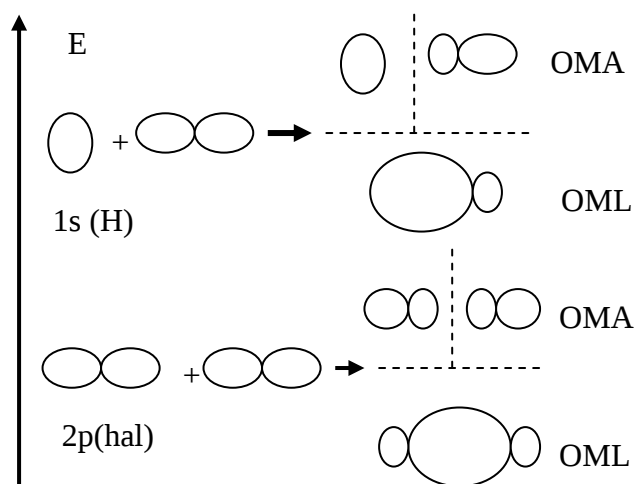


Figura III.18. Diagrama moleculară a moleculei de heliu.

Din diagrama moleculară a moleculei de heliu, figura III.18. calculând ordinul de legătură:  $OL = \frac{2-2}{2} = 0$  observăm că aceasta nu se poate forma pentru că între cei doi atomi nu există nici o legătură. De aici se poate deduce următoarea regulă: ***Electronii care ocupă orbitalii moleculari de antilegătură anulează efectul de legătură al electronilor de pe orbitalii moleculari de legătură.***

Schematic, formarea unei legături simple  $\sigma_{s-p}$  și  $\sigma_{p-p}$  este următoarea:



Ca și în TLV, teoria orbitalilor moleculari presupune formarea și altor tipuri de legături cum ar fi cele  $\pi$  sau  $\delta$ . Legăturile  $\pi$  se formează prin contopirea orbitalilor p, d sau f prin doi lobi, orbitalul molecular de legătură având densitatea de sarcină electronică dispusă în două zone

spațiale, față de planul care conține nucleele atomilor și legătura  $\sigma$ .

În concluzie, formarea legăturii covalente prin teoria orbitalilor moleculari se caracterizează prin:

- legătura covalentă este rezultatul mișcării electronilor în câmpul tuturor nucleelor din moleculă
- orbitalii atomici se combină cu formarea de orbitali noi, orbitali moleculari, de formă și energie diferită de a orbitalilor atomici de proveniență
- numărul orbitalilor moleculari nou formați este egal cu numărul orbitalilor atomici care participă la combinarea liniară.
- din doi orbitali atomici se formează doi orbitali moleculari, unul de legătură și unul de antilegătură, mai bogat în energie
- structura moleculei depinde fundamental de modul de ocupare cu electroni a orbitalilor moleculari
- ca și TLV și TOM adoptă ideea hibridizării orbitalilor atomici

## Interpretarea prin TOM a unor molecule biatomice homonucleare<sup>19-21</sup>

Diagrama orbitalilor moleculari pentru o moleculă diatomică a unui element din perioada a II-a este prezentată în figura III.19.

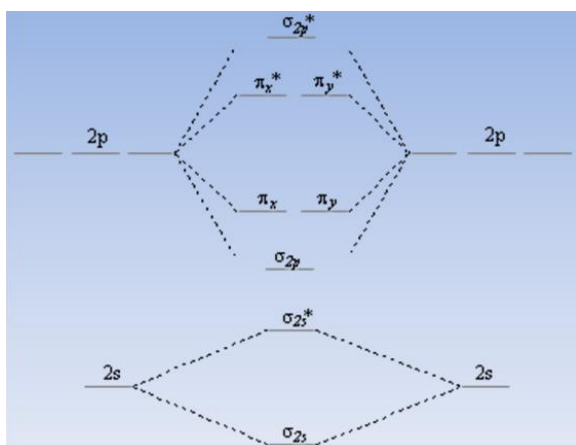


Figura III.19. Diagrama orbitalilor moleculari pentru o moleculă diatomică a unui element din perioada a II-a

axele de simetrie paralele vor forma patru orbitali moleculari  $\pi$ , doi de legătură și doi de antilegătură, având același nivel energetic, cei de legătură și un nivel mai înalt de energie cei de antilegătură. În tabelul III.1 sunt prezentate câteva din proprietățile ce caracterizează aceste molecule.

| Molecula        | Energia de legătură (eV) | Proprietăți magnetice | Observații                      |
|-----------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Li <sub>2</sub> | 1,030                    | Diamagnetică          | Detectată în stare gazoasă      |
| Be <sub>2</sub> | -                        | -                     | Nu se formează                  |
| B <sub>2</sub>  | 3,000                    | Paramagnetică         | Detectată la temperatură înaltă |
| C <sub>2</sub>  | 5,900                    | Diamagnetică          | Detectată la temperatură înaltă |
| N <sub>2</sub>  | 9,756                    | Diamagnetică          | Stabilă în condiții normale     |
| O <sub>2</sub>  | 5,080                    | Paramagnetică         | Stabilă în condiții normale     |
| F <sub>2</sub>  | 1,600                    | Diamagnetică          | Stabilă în condiții normale     |
| Ne <sub>2</sub> | -                        | -                     | Nu se formează                  |

Tabelul III.1. Câteva caracteristici ale moleculelor elementelor din perioada II-a.

Completând cu electroni, în conformitate cu regulile cunoscute la completarea cu electroni a învelișului electronic, orbitalii moleculari pentru moleculele elementelor din perioada II-a, sunt puse în evidență proprietăți ce nu pot fi justificate prin TLV, dintre care cea mai importantă este paramagnetismul

moleculii de oxigen datorat existenței a doi electroni necuplați pe orbitalii moleculari de antilegătură  $\pi^*$ .

În literatura de specialitate se menționează și o altă distribuție energetică a orbitalilor moleculari la molecule biatomice ale elementelor care preced oxigenul în perioadă, în sensul că nivelul energetic al orbitalilor moleculari de legătură al legăturilor  $\pi_{pp}$  ar fi sub nivelul energetic al orbitalilor moleculari de legătură al legăturii  $\sigma_{pp}$ . Această ipoteză nu se confirmă însă din punct de vedere practic. Dacă ar fi corectă această presupunere ar însemna că la ruperea moleculei de oxigen s-ar desface mai întâi legătura  $\sigma_{pp}$  și apoi legătura  $\pi_{pp}$ , fapt infirmat experimental, pentru că, spre exemplu în molecula de apă oxigenată,  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , care se formează prin reacția moleculei de oxigen cu atomii de hidrogen, legătura dintre cei doi atomi de oxigen este o legătură  $\sigma_{pp}$ . Pentru conformitate se prezintă, totuși, graficul variației energiei orbitalilor moleculari, figura III.20. dedus din spectroscopia electronică și prelucrarea matematică a soluțiilor ecuației lui Schrödinger.

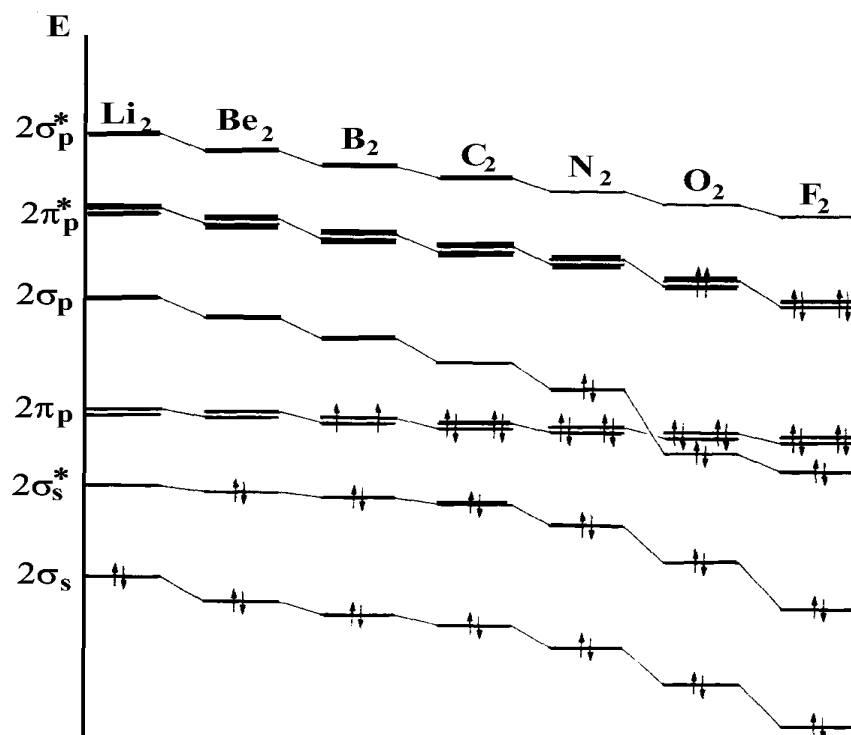
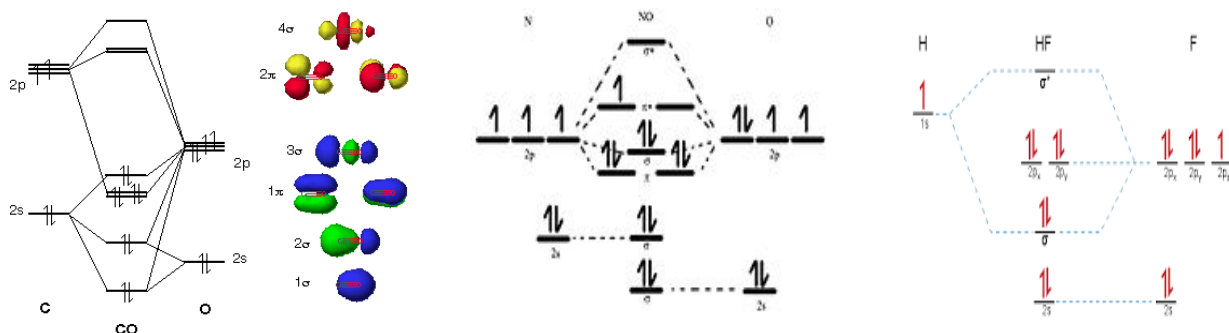


Figura III.20. Variația energiei orbitalilor moleculari pentru moleculele diatomice ale elementelor din perioada II-a

## Interpretarea prin TOM a moleculelor diatomice heteronucleare.<sup>20-22</sup>

Diagramele moleculare a moleculelor diatomice heteronucleare CO, NO și HX sunt următoarele:



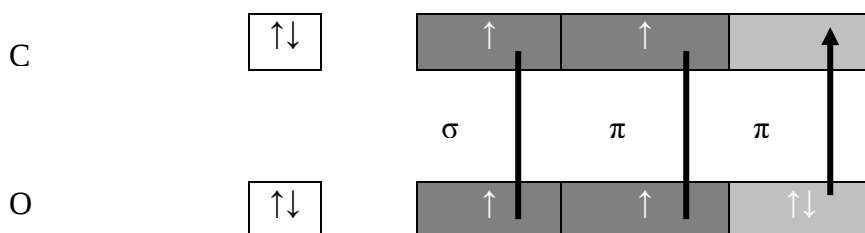
$$OL = \frac{8-2}{3} = 3 \quad C \equiv O$$

$$OL = \frac{8-3}{2} = 2,5 \quad N \equiv O$$

$$OL = \frac{2-0}{2} = 1 \quad H-X$$

Moleculele de tip HX sunt un caz mai deosebit deoarece orbitalii atomici care se contopesc sunt de tip diferit: un orbital 1s de la hidrogen și un orbital np de un halogen. Prin combinare se obține un orbital de legătură  $\sigma_{sp}$ , respectiv unul de antilegătură  $\sigma_{sp}^*$ , iar orbitalii  $ns^2$ ,  $np_x^2$ ,  $np_y^2$ , de la halogen rămân orbitali moleculari de nelegătură monocentrice, OMNM, la același nivel energetic ca și în atomul inițial, fie că sunt hibridizați sau nu.

De asemenea se observă că în molecula CO avem trei legături chimice, ceea ce justifică o serie de proprietăți ale acestei molecule, cum ar fi cele de ligand foarte bun, care nu pot fi puse în evidență prin TLV. Teoria legăturii de valență interpretează molecula de monoxid de carbon prin existența unei legături suplimentare, retrodonoare, de la oxigen la carbon:



structura moleculei fiind:  $C \equiv O$

Prin această structură se justifică, în bună măsură, proprietățile speciale ale moleculei de monoxid de carbon; perechea de electroni cedați de oxigen determină

o scădere a sarcinii pozitive de pe carbon (oxigenul este mai electronegativ decât carbonul și atrage spre el perechile de electroni de legătură încărcându-se negativ și carbonul, în consecință pozitiv) și în consecință o labilitate suplimentară a perechi de electroni neparticipante ceea ce determină proprietăți bune de ligant ale CO.

### **Interpretarea prin TOM a moleculelor poliatomice cu legături $\sigma$ localizate între atomi**<sup>4,11,17,20-22</sup>

Orbitalii moleculari descriși până acum erau formați în câmpul a două nuclee. În moleculele formate din mai mulți atomi, densitatea de sarcină a norului electronic al legăturii se distribuie în câmpul polinuclear al atomilor constituenți. Analizând modalitatea acestei distribuții în TOM, putem proceda în două feluri și anume: privind legătura dintre mai mulți, sau chiar toți atomii moleculei, ca un tot unitar, fie tratând ca independente legăturile ce le stabilesc doi câte doi din atomii moleculei. În primul caz vorbim de orbitali moleculari extinși, delocalizați sau policentrici; iar în al doilea caz de orbitali moleculari localizați, bicentrici. Să considerăm, pentru ilustrarea celor două modalități, interpretarea legăturilor chimice în molecula de apă, H<sub>2</sub>O.

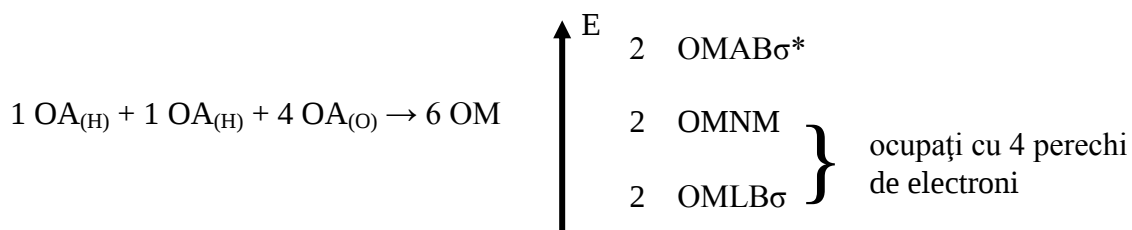
În primul caz fiecare atom participă la formarea legăturii chimice cu câte un orbital atomic. Din cei trei orbitali atomici se obțin trei orbitali moleculari: un orbital molecular de legătură tricentric (centrele reprezintă nucleele celor trei atomi), un orbital molecular de antilegătură tricentric și un orbital molecular de nelegătură, de asemenea tricentric. Pe lângă orbitalul atomic implicat în formarea legăturii covalente, oxigenul mai păstrează trei orbitali atomici, (unul s și doi p), neimplicați în legătură, ca orbitali atomici, orbitali moleculari de nelegătură monocentrici. Astfel cei șase orbitali atomici, (doi de la cei doi atomi de hidrogen și patru de la atomul de oxigen), generează șase orbitali moleculari care se ocupă cu opt electroni, doi de la cei doi atomi de hidrogen și șase de la atomul de oxigen. Acești electroni ocupă orbitali moleculari, în conformitate cu principiile enunțate anterior, astfel:

- un orbital molecular de legătură tricentric – 2e<sup>-</sup>
- un orbital molecular de nelegătură tricentric – 2e<sup>-</sup>

- doi orbitali moleculari de nelegătură monocentrici –  $4e^-$

Rămân neocupați cu electroni un orbital molecular de nelegătură monocentric și orbitalul molecular de antilegătură tricentric. Se observă că, pentru realizarea legăturii dintre cei trei atomi se utilizează o pereche de electroni ce ocupă orbitalul molecular de legătură tricentric.

Dacă interpretăm molecula de apă ca având două legături bicentrice H—O, la formarea orbitalilor moleculari respectivi participă câte un orbital 1s de la hidrogen și doi orbitali 2p, fiecare ocupat cu un electron, de la atomul de oxigen. Cei patru orbitali atomici formează, prin combinare, 4 orbitali moleculari  $\sigma_{sp}$ , doi de legătură și doi de antilegătură. La atomul de oxigen rămân doi orbitali atomici, unul s și unul p (fiecare ocupat cu câte o pereche de electroni) ca orbitali moleculari de nelegătură monocentrici. În acest caz pentru realizarea legăturilor chimice, în molecula de apă, se utilizează patru electroni, câte doi pentru fiecare legătură H—O, care ocupă orbitalii moleculari de legătură  $\sigma_{sp}$ , și deci legătura va fi mult mai puternică decât în primul caz. Distribuția electronilor în molecula de apă este:



Valoarea energiei de disociere practică (adică energia de legătură cu semn schimbat) este foarte apropiată de valoarea teoretică stabilită prin calcul la molecula de apă cu două legături bicentrice, ceea ce face ca interpretarea structurii moleculelor în TOM să se facă prin intermediul legăturilor bicentrice, acolo unde este posibil. Influența hibridizării orbitalilor atomici asupra structurii moleculei este fundamentală: Astfel dacă în molecula triatomică  $\text{H}_2\text{O}$ , unghiul dintre legăturile bicentrice este de  $104^\circ 28'$  datorită hibridizării  $sp^3$  a orbitalilor atomici de la oxigen, molecula triatomică  $\text{HgCl}_2$  este liniară datorită hibridizării  $sp$  a orbitalilor atomici ai mercurului.

*Algoritmul de stabilire a structurii moleculei în TOM prin legături bicentrice este următorul:*

- se stabilește numărul orbitalilor moleculari ca sumă a tuturor orbitalilor atomici care participă la formarea legăturilor. Se au în vedere și orbitalii atomici care participă la formarea legăturilor covalente prin ocuparea cu electroni decuplați din stratul de valență

- diferența dintre numărul orbitalilor moleculari și numărul total de perechi de electroni (perechile de electroni din stratul de valență de la toți atomii din moleculă) ne dă numărul de orbitali moleculari de antilegătură care rămân neocupați

- orbitalilor moleculari de antilegătură le corespunde un număr similar de orbitali moleculari de legătură adică totalitatea legăturilor bicentrice

- dacă numărul legăturilor bicentrice este cu o unitate mai mic decât numărul de atomi din moleculă atunci acestea sunt legături  $\sigma$ . În cazul în care molecula este ciclică atunci numărul legăturilor  $\sigma$  este egal cu numărul de atomi din moleculă

- În cazul în care numărul legăturilor chimice covalente este mai mare decât cel stabilit anterior, în moleculă există și alte tipuri de legături, bicentrice sau policentrice. Dacă în moleculă există numai legături  $\pi$  suplimentare iar numărul acestora este egal cu cel al legăturilor  $\sigma$  atunci acestea sunt bicentrice localizate; dacă numărul lor este mai mic atunci legăturile  $\pi$  sunt delocalizate, policentrice.

Diagrama moleculară a hexafloruri de sulf este următoarea:

$$(6 \text{ OA})_S + 6 \times (4 \text{ OA})_F = 30 \text{ OA} \Rightarrow$$

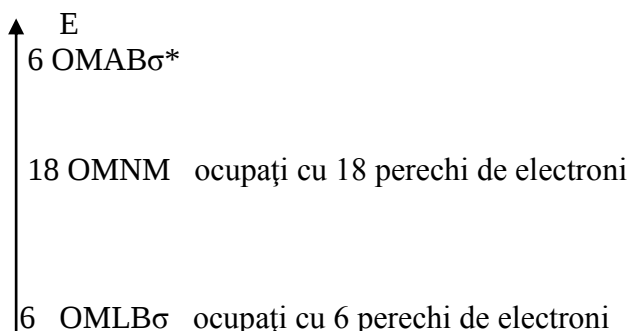
$$30 \text{ OM}$$

$$(6e^-)_S + 6 \times (7e^-)_F = 48 e^- \Rightarrow$$

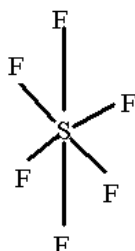
$$24 \text{ perechi } e^-.$$

$$30 - 24 = 6 \text{ OMA}$$

$$7 \text{ atomi} - 1 = 6 \text{ OMLB}\sigma$$



Structura moleculei



este: datorită hibridizării  $sp^3d^2$  a sulfurului.

Diagrama moleculară a trioxidului de sulf este:

$$(6 \text{ OA})_S + 3 \times (4 \text{ OA})_O = 18 \text{ OA}$$

$$\Rightarrow$$

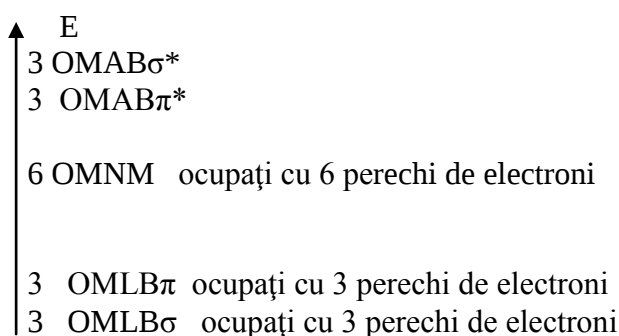
$$18 \text{ OM}$$

$$(6e^-)_S + 3 \times (6e^-)_O = 24 e^- \Rightarrow$$

$$12 \text{ perechi } e^-.$$

$$18 - 12 = 6 \text{ OMA}$$

$$4 - 1 = 3 \text{ OMLB}\sigma$$



Structura moleculei de trioxid de sulf este:  
a atomului de sulf.

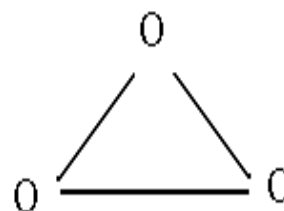


datorită hibridizării  $sp^2$

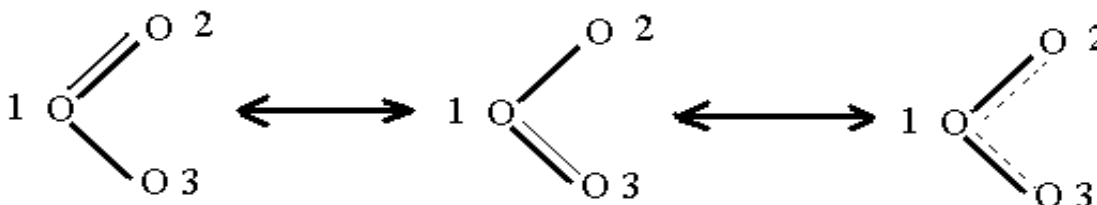
## Interpretarea prin TOM a unor molecule cu legături $\sigma$ localizate și legături $\pi$ delocalizate. Rezonanța<sup>4,11.20-22</sup>

S-a arătat anterior că structura moleculelor poliatomice poate fi reprezentată mai aproape de realitate prin legături bicentrice localizate între atomi, prin orbitali moleculari bicentrici. Există cazuri când reprezentarea numai prin legături bicentrice nu poate justifica toate proprietățile moleculei. Așa sunt, de exemplu moleculele triatomice de  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$ , sau moleculele poliatomice de butadienă  $C_4H_4$ , benzen  $C_6H_6$ , benzen anorganic  $B_3N_3H_6$ . Să analizăm în acest context molecula de ozon.

Din date experimentale se stabilește că unghiul dintre cei trei atomi de oxigen este de  $120^\circ$ , iar distanța dintre doi atomi de oxigen este intermediară între simpla și dubla legătură, ambele distanțe fiind egale. Ținând cont de bivalența oxigenului putem presupune o primă structură ciclică a moleculei de ozon cu legături  $\sigma$  care închid ciclul. Intr-o asemenea structură unghiul dintre legături ar fi de  $60^\circ$ , mai mic decât unghiul orbitalilor p puri, ceea ce face imposibilă existența moleculei.



TLV interpretează molecula de ozon ca având o structură intermediară între mai multe structuri limită:



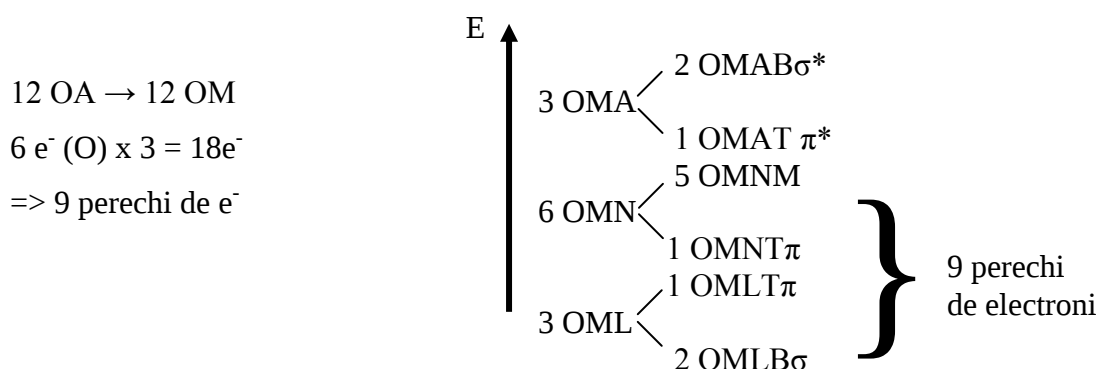
Există însă și multe alte structuri, ionice sau coordinative, (în total sunt 129 de structuri), ceea ce complică foarte mult explicitarea structurii moleculei. În stare reală molecula este mai stabilă decât dacă ar avea oricare din structurile de rezonanță rezultate din TLV. Diferența dintre energia corespunzătoare stării reale  $E$ ,

și energia uneia din stările limită  $E_L$  poartă denumirea de energie de rezonanță  $E_R = E_L - E$ .

Prin TOM structura moleculei de ozon se interpretează astfel: Oxigenul central 1 din moleculă prezintă o hibridizare  $sp^2$ , deci cu unghiul dintre legături de  $120^\circ$ . Din cei trei orbitali hibridi  $sp^2$  unul este ocupat cu o pereche de electroni iar ceilalți doi cu câte un electron. Aceștia formează cu câte un orbital p de la atomii de oxigen 2 și respectiv 3 două legături bicentrice  $\sigma$ . La atomul de oxigen 1 rămâne un orbital p pur ocupat cu o pereche de electroni, iar la atomii de oxigen 2 și 3 rămâne câte un orbital p pur ocupat cu un electron. Aceștia se combină cu formarea a trei orbitali moleculari  $\pi$  tricentrici, adică orbitali moleculari cu densitatea electronică extinsă pe ansamblu tuturor celor trei atomi de oxigen. Acești trei orbitali moleculari sunt:

- un orbital molecular de legătură tricentric  $\pi$  ocupat cu o pereche de electroni
- un orbital molecular de nelegătură tricentric  $\pi$  ocupat cu o pereche de electroni
- un orbital molecular de antilegătură tricentric  $\pi$  fără de electroni

Deci distribuția electronilor în molecula de ozon este:



Existența electronilor în orbitalul de nelegătură tricentric conduce la o mare instabilitate a moleculei de ozon; ei pot, la excitații foarte slabe, să treacă în orbitalul molecular de antilegătură  $\pi^*$  ceea ce conduce la desfacerea unei legături  $\sigma$  și deci la ruperea moleculei. Prin această interpretare, între cei trei atomi de oxigen se stabilesc două legături bicentrice  $\sigma$  și o legătură  $\pi$  extinsă peste cei trei atomi, adică fiecare doi atomi de oxigen sunt legați prin  $\frac{1}{2}$  legături  $\pi$ , ceea ce determină ca

distanța dintre ei să fie intermediară între simpla și dubla legătură, molecula având aceeași structură cu ultima structură prezentată la TLV.

Extinderea pe mai mulți atomi a legăturii sau legăturilor  $\pi$  se datorează mobilității mai mari a electronilor  $\pi$ , și poartă denumirea de *rezonanță*. Pentru realizarea rezonanței este necesară îndeplinirea a patru condiții:

- *condiția geometrică = rezonanța apare atunci când în moleculă nucleele au aceeași poziție iar atomii care participă la rezonanță sunt coplanari.*

- *condiția de spin = rezonanța poate avea loc între structuri cu același număr de electroni impari.*

- *condiția electronică = rezonanța poate avea loc între structuri care nu diferă prea mult prin poziția electronilor.*

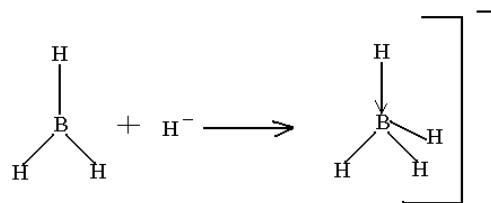
- *condiția energetică = structurile de rezonanță trebuie să aibă aceeași sau aproape aceeași energie.*

### **Molecule cu legături coordinative $\sigma$ bicentrice<sup>4-6</sup>**

Legătura *coordinativă* este acea legătură chimică ce se realizează între un orbital pur sau hibrid ocupat cu o pereche de electroni de la un atom și un orbital pur sau hibrid liber, gol de electroni de la un alt atom, printr-o acțiune de donare, de cedare a perechi de electroni. Atomul care cedează perechea de electroni se numește *atom donor* iar atomul care acceptă perechea de electroni se numește *atom acceptor*.

În molecula de  $\text{BH}_3$  atomul de bor hibridizează  $\text{sp}^2$  și formează trei legături  $\sigma$  bicentrice cu trei atomi de hidrogen, rămânându-i un orbital p pur liber de electroni.

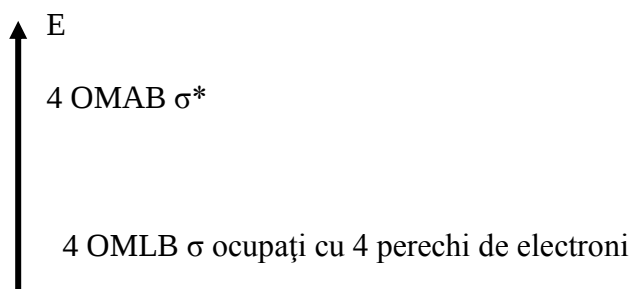
Pentru a-și satisface dezechilibrul electronic el poate accepta foarte ușor o pereche de electroni de la un alt atom sau ion negativ care posedă perechi de electroni neparticipante, cum ar fi,



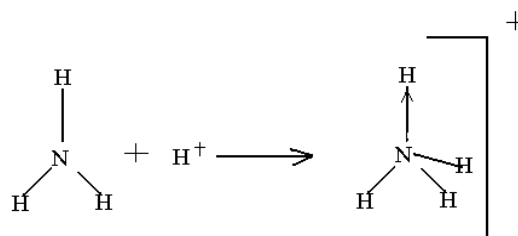
spre exemplu, ionul hidrură  $\text{H}^-$  cu formarea ionului complex tetrahidroborat:

În interpretarea structuri moleculei prin TOM legătura coordinativă este asimilată legături simple  $\sigma$ , neputându-se face diferența între cele două tipuri de legături:

$$\begin{aligned}
 4 \text{ OA}_{(\text{B})} + 4 \times 1 \text{ OA}_{(\text{H})} &=> \\
 8 \text{ OA adică } 8 \text{ OM} \\
 3e_{(\text{B})}^- + 3 \times 1e_{(\text{H})}^- + 2e_{(\text{H}^+)}^- &= 8e^- \\
 => 4 \text{ perechi } e^- \\
 8 - 4 = 4 \text{ OMA și deci } 4 \text{ OML} \\
 5 - 1 = 4 \text{ legături bicentrice}
 \end{aligned}$$

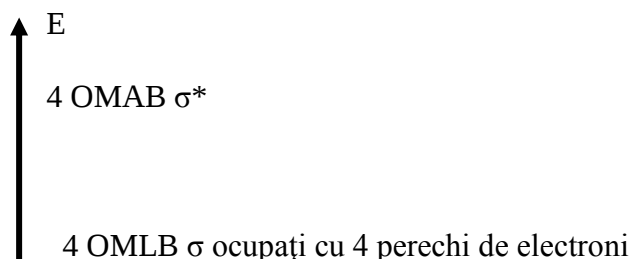


În molecula de amoniac, azotul hibridizat  $sp^3$  are o pereche de electroni neparticipanți pe care o poate dona spre a forma o legătură coordinativă simplă. Dacă ionul acceptor este ionul  $H^+$  atunci se formează ionul amoniu:



Și în acest caz, dacă interpretăm structura moleculei prin TOM nu este pusă în evidență prezența legăturii coordinative.

$$\begin{aligned}
 4 \text{ OA}_{(\text{N})} + 4 \times 1 \text{ OA}_{(\text{H})} &=> \\
 8 \text{ OA adică } 8 \text{ OM} \\
 5e_{(\text{B})}^- + 3 \times 1e_{(\text{H})}^- + 2e_{(\text{H}^+)}^- &= 10e^- \\
 => 5 \text{ perechi } e^- \\
 8 - 4 = 4 \text{ OMA și deci } 4 \text{ OML} \\
 5 - 1 = 4 \text{ legături bicentrice}
 \end{aligned}$$

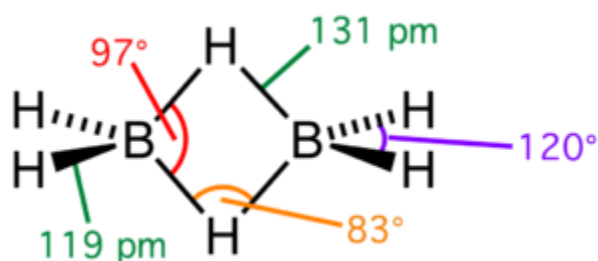
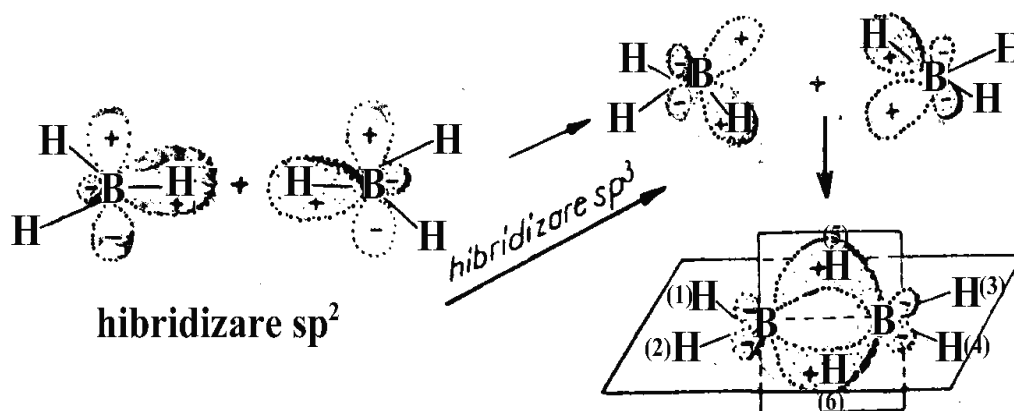
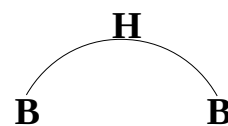


### Molecule cu legături coordinative $\sigma$ tricentrice<sup>23,24</sup>

Hidrura de bor, substanță gazoasă, nu constă din molecule de  $BH_3$ , ci din monomeri asociați câte doi în molecule dimere,  $B_2H_6$ . Moleculele de diboran se formează pe baza tendinței borului de a se satura coordinativ, de a-și ocupa orbitalul liber. Ocuparea este posibilă, în acest caz, numai prin extinderea, delocalizarea, unei legături  $\sigma$  de la o lăță moleculă  $BH_3$ , după o prealabilă trecere de la hibridizarea  $sp^2$  la  $sp^3$  a borului. Hibridizarea este necesară pentru mărirea unghiului solid dintre legătura  $\sigma$  și orbitalul p liber al borului, făcând astfel posibilă formarea legăturii, cunoscut fiind faptul că la combinarea liniară tăria legăturii este maximă când unghiul dintre orbitalii care se combină este de  $180^\circ$ .

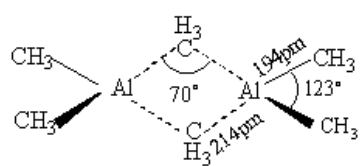
Astfel orbitalul hibrid  $sp^3$  al unui atom de bor liber de electroni împreună cu un orbital molecular de legătură  $\sigma$  ocupat cu o pereche de electroni de la o altă

moleculă de  $\text{BH}_3$ , formează o legătură tricentrică, extinsă pe cei trei atomi. Același fenomen are loc și în sens invers, formându-se două astfel de legături în molecula de diboran. Legătura este mai slabă decât legătura  $\sigma$  obișnuită deoarece o pereche de electroni leagă trei atomi. Formarea moleculei de diboran este prezentă în figura III.21.

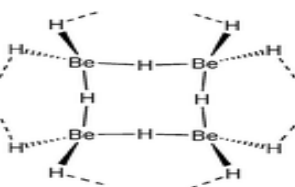


III:21. Formarea moleculei de diboran și structura acesteia.

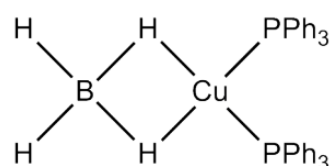
Cei patru atomi de hidrogen (1-4) legați prin legături bicentrice sunt situați într-un plan, iar cei doi atomi de hidrogen, 5 și 6, implicați în legături tricentrice sunt situați într-un plan perpendicular. Datorită formei pe care o are această legătură ea se mai numește și legătură tip *banană*. Există și alte molecule cu în care se regăsește acest tip de legătură dintre care menționăm  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ,  $(\text{BeH}_2)_n$ ,  $\text{Cu}[(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_3]$ , etc.



$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$



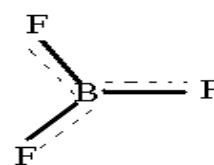
$(\text{BeH}_2)_n$



$\text{Cu}[(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_3]$

### Molecule cu legături $\pi$ coordinative policentrice<sup>4-6</sup>

Trihalogenurile de bor nu constau din molecule dimere, ci din molecule monomere în orice stare de agregare. Această comportare se datorează electronilor neparticipanți de la halogen. În molecula de  $\text{BF}_3$  distanța B—F, determinată prin spectroscopie de raze X, este mai mică decât distanța care ar corespunde conform razelor covalente ale celor doi atomi. Aceasta se datorează existenței unei legături  $\pi$  retrodonoare de la atomul de fluor la atomul de bor. Atomul de bor este hibridizat  $\text{sp}^2$  rămânându-i un orbital p pur liber de electroni, în care primește o pereche de electroni neparticipanți de la atomul de fluor. Se formează astfel o legătură  $\pi$  a cărei densitate de sarcină electronică se extinde pe ansamblul tuturor nucleelor fiind poziționată deasupra și sub planul realizat de cele patru nuclee. Structura moleculei de  $\text{BF}_3$  este:



### III.3. Interpretarea structurii combinațiilor complexe. Legătura coordinativă în combinațiile complexe.

O *combinație complexă* sau un *compus de coordinație* reprezintă o substanță chimică sau un ion ce se realizează prin legături coordinative. Legăturile coordinative se stabilesc între un ion sau atom central, care pune la dispoziție orbitali liberi, goi de electroni, și care se numește *generator de complex*, și ioni sau molecule neutre care posedă perechi de electroni neparticipanți (sau orbitali moleculari de antilegătură ocupați cu electroni) capabile de a fi cedate în orbitali liberi ai generatorului de complex pentru formarea legăturilor coordinative. Astfel de molecule poartă denumirea de *liganzi*. Numărul liganzilor determină numărul de coordinație al atomului sau ionului central care, în general, este mai mare decât starea de oxidare dacă liganzii au un singur atom donor. Numărul de coordinație poate lua valori între 2-12 dar cele mai frecvente numere de oxidare sunt 4 și 6.

Pentru interpretarea legăturii chimice în combinațiile complexe au fost elaborate mai multe teorii dintre care cele mai importante sunt:

- teoria legăturii de valență TLV
- teoria câmpului cristalin TCC
- teoria orbitalilor moleculari TOM

### III.3.1. Interpretarea legăturii chimice în combinațiile complexe prin TLV<sup>4-6,10-13,15-16</sup>

În această teorie se consideră că legătura M-ligand este de natură covalentă  $\sigma$  localizată între cei doi atomi, generatorul de complex și atomul donor al ligandului; la formarea legăturii participă doi electroni dintr-un orbital de la ligand și un orbital liber, gol de electroni, al generatorului de complex și deci, spre deosebire de legătura simplă  $\sigma$ , este o legătură de tip donor – acceptor, donorul fiind atomul ligandului iar acceptorul, generatorul de complex. Numărul legăturilor realizate în acest mod este egal cu numărul de coordinație al generatorului de complex. O idee deosebit de importantă și aici a fost ideea hibridizării orbitalilor atomici liberi ai generatorului de complex deoarece în acest mod se justifică structura spațială a moleculelor sau ionilor complecși precum și distanța egală M-ligand pentru același tip de ligand.

Structura spațială (geometrică) a ionului sau moleculei complexe ca și natura legăturii M-ligand este puternic influențată de tipul ligandului și proprietățile lui donoare. Liganzii puternic electronegativi cu proprietăți donoare reduse (cum ar fi anionii halogenură sau apa) realizează legături cu un preponderent caracter electrostatic (ionic) în care distribuția electronilor în stratul de valență al generatorului de complex nu se modifică. Acești liganzi formează *complecși de spin înalt*, cu maxim de electroni necuplați în stratul de valență al generatorului de complex. Liganzi cu electronegativitate mică, deci cu proprietăți donoare pronunțate (cum ar fi anionul cianură  $\text{CN}^-$ ) formează legături cu un caracter puternic covalent, determinând cuplarea electronilor din stratul de valență al generatorului de complex. Acești liganzi formează *complecși de spin jos*, cu minim de electroni necuplați în stratul de valență al generatorului de complex.

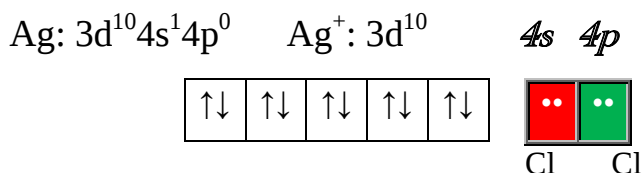
*Ca și în cazul combinațiilor simple o problemă foarte importantă o reprezintă stabilirea hibridizării generatorului de complex și implicit a formei geometrice, structurii moleculei.*

Algoritmul de stabilire a hibridizării generatorului de complex și formei geometrice a moleculei este următorul:

- se scrie configurația electronică exterioară (de valență) a atomului central
- pe baza numărului de liganzi, a sarcinii fiecărui ligand și a sarcinii ionului complex (atunci când este cazul) se calculează sarcina ionului central
- se scrie configurația electronică exterioară a ionului central clasic și sub formă de căsuțe electronice
- în funcție de natura liganzilor, cu electronegativitate mică sau mare, se scrie, dacă este cazul, noua configurație electronică, atunci când liganzii determină cuplarea electronilor în stratul de valență al generatorului de complex
- se simbolizează legăturile coordinative de la liganzi la generatorul de complex
- se stabilește tipul hibridizării, pe baza orbitalilor atomici ai generatorului de complex care participă la formarea legăturilor  $\sigma$  și forma geometrică a moleculei. Remarcăm faptul că în cazul combinațiilor complexe, poliedrul ce rezultă din tipul de hibridizare reprezintă și forma geometrică a ionului sau moleculei complexe.

### Complecși în care generatorul de complex are N.C. = 2

În această categorie intră ionii complecși în care generatorul de complex are substratul d complet ocupat cu electroni și coordonează cu doi liganzi, cum ar fi  $[\text{AgCl}_2]^-$  sau  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Să stabilim hibridizarea ionul central și forma geometrică a ionului complex dicloroargintat (I):

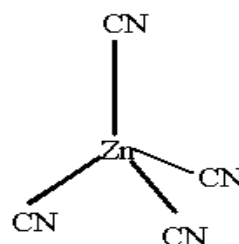
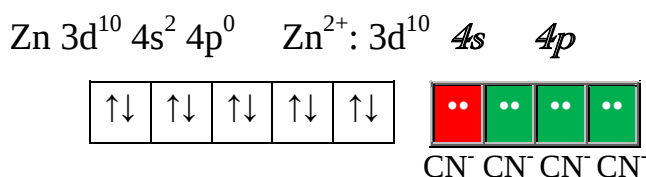


Hibridizare  $sp$  forma geometrică liniară  $[\text{Cl}-\text{Ag}-\text{Cl}]^-$

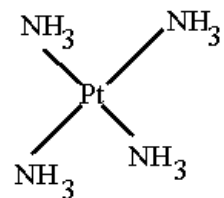
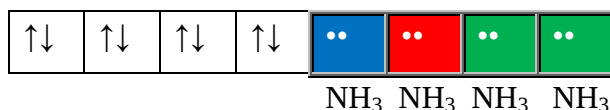
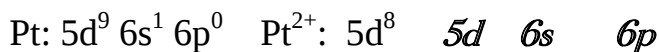
### Complecși în care generatorul de complex are N.C. = 4

În această categorie de compuși intră acele combinații complexe în care atomul central prezintă una din hibridizările:  $sp^3$ ,  $d^3s$  sau  $dsp^2$ .

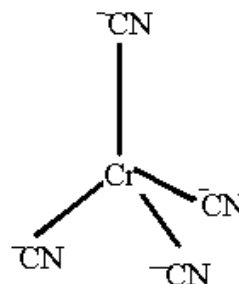
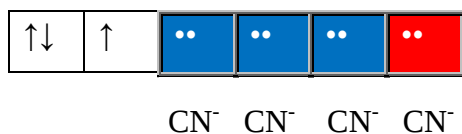
Compușii coordinativi cu număr de coordinație 4 ai căror ioni centrali au configurația  $d^{10}$ , utilizează pentru formarea a 4 legături coordinative orbitali hibridi  $sp^3$  cu care generează o structură tetraedrică a moleculei. Un exemplu în acest sens îl constituie formarea ionului complex  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ .



Pentru combinațiile complexe la care generatorul de complex are 8 electroni în substratul d și formează 4 legături coordinative cu liganzi care cuplează electronii, în stratul de valență rămân disponibili pentru formarea legăturilor: un orbital  $(n-1)d$ , un orbital  $ns$  și doi orbitali  $np$  care hibridizează  $dsp^2$  determinând o structură plan-pătrată a moleculei. Un exemplu în acest sens îl constituie ionul complex  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ .

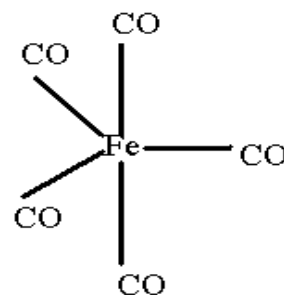
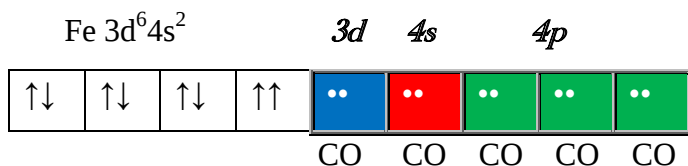


Generatorii de complex care au maxim 4 electroni în substratul d și formează combinații complexe cu liganzi care cuplează electronii în stratul exterior adoptă o hibridizare  $d^3s$  cu o structură spațială a tetraedrică. Un exemplu în acest sens este ionul complex  $[Cr(CN)_4]^-$ .



### Complecși în care generatorul de complex are N.C. = 5

În acest tip de compuși generatorul de complex prezintă, în general, o hibridizare  $dsp^3$ , cu structura spațială a moleculei de bipiramidă trigonală. Un exemplu tipic de astfel de complex îl reprezintă pentacarbonilul de fier,  $Fe(CO)_5$ . Ligandul carbonil, datorită faptului că este un ligand tare, cuplează electronii în stratul de valență al generatorului de complex.

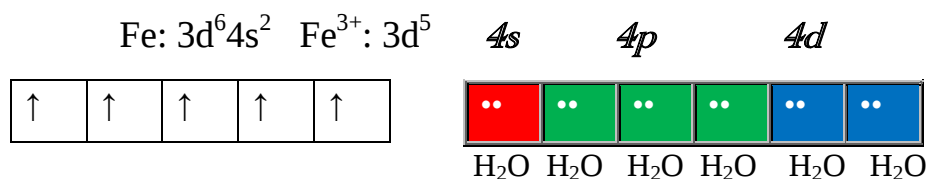


## Complecși în care generatorul de complex are N.C. = 6

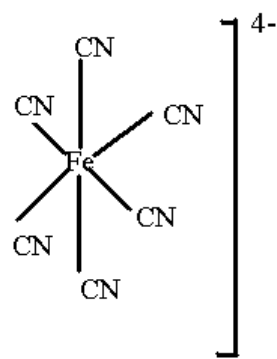
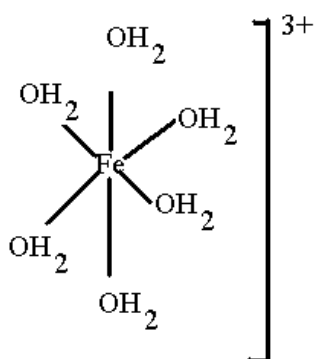
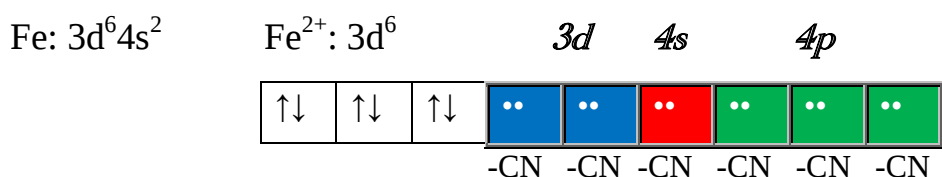
Este cel mai frecvent număr de coordinație întâlnit în care generatorul de complex prezintă hibridizările  $sp^3d^2$  sau  $d^2sp^3$ . Hibridizarea se poate realiza prin participarea setului de orbitali  $d_{z^2}$  și  $d_{x^2-y^2}$  cu același număr cuantic cu orbitali s și p sau cu un număr cuantic cu o unitate mai mic.

*La hibridizare nu pot participa decât orbitalii d mai sus menționați deoarece ei satisfac condițiile de simetrie, au lobi pe axe de coordonate la fel ca și orbitalii p.*

Structura geometrică a complecșilor care prezintă unul din cele două tipuri de hibridizare este de bipiramidă pătratică, structură ce se mai numește și octaedru. Prezentăm în continuare structura ionilor complecși hexaaquoferat (III) cu hibridizare  $sp^3d^2$  și hexacianoferat (II) cu hibridizare  $d^2sp^3$ .



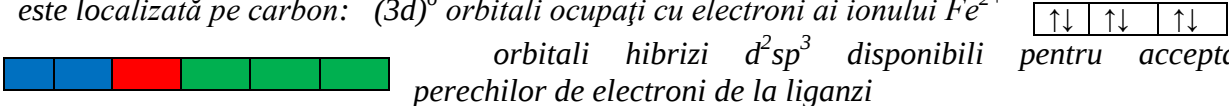
Ionul cianat, datorită faptului că este un ligand tare cuplează electronii în stratul de valență al generatorului de complex:



### Combinatii complexe cu legături π.

Există o serie de combinații complexe a căror stabilitate este foarte mare și nu poate fi justificată numai prin existența legăturilor simple coordinative. Din această categorie face parte și ionul hexacianoferat (II),  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , și în general combinații complexe cu liganzi care conțin legături multiple. În T.L.V. formarea și stabilitatea acestor combinații este justificată prin efectul legăturilor multiple ce se stabilesc între ionul central și liganzii săi. Astfel ionul  $Fe^{2+}$  are configurația electronică cu toți electronii cuplați în orbitalii d, deoarece ionul  $CN^-$ , așa cum știm,

este un ligand cu proprietăți donoare pronunțate pentru că perechea de electroni care se cedează este localizată pe carbon:  $(3d)^6$  orbitali ocupați cu electroni ai ionului  $Fe^{2+}$

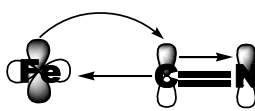


orbitali hibridi  $d^2sp^3$  disponibili pentru acceptarea perechilor de electroni de la liganzi

Cei șase orbitali hibridi ai  $Fe^{2+}$  funcționează ca acceptori pentru cele șase perechi de electroni de la ioni cian, realizându-se legăturile simple din complex:



Peste legăturile simple se suprapun și altfel de legături, și anume  $\pi$ . În ligandul  $CN^-$  se produce o deplasare electromeră a legăturilor  $\pi$  din tripla legătură spre atomul de azot, mult mai electronegativ decât atomul de carbon, și astfel se eliberează orbitalii  $p$  ai carbonului. Aceștia pot accepta acum perechi de electroni din orbitalii  $d$  ai generatorului de complex, ionul  $Fe^{2+}$ .



Legăturile coordinative  $\pi$  dintre generatorul de complex și ligand se mai numesc și legături dative. Transferul de sarcină ce apare la formarea legăturilor simple este compensat prin transferul în sens invers al legăturilor  $\pi$ , astfel că în interiorul complexului se respectă principiul neutralității electrice. Prezența legăturilor suplimentare determină marea stabilitate a ionului complex.

### III.3.2. Interpretarea legăturii chimice în combinațiile complexe prin

#### TCC

Teoria câmpului cristalin<sup>24</sup> (dezvoltată de Bethe și van Vleck în anii 1930) pornește de la ideea că între generatorul de complex, cel mai adesea ion încărcat pozitiv, și liganzi, anioni sau molecule polare, se stabilește o legătură de natură pur electrostatică. Această teorie explică bine o serie de proprietăți ale combinațiilor complexe, cum ar fi cele optice sau magnetice, dar, datorită faptului că nu poate explica formarea acelor combinații complexe provenite din atomii neutrii, ca generatori de complex, și molecule nepolare ca liganzi, are o aplicabilitate limitată.

#### Scindarea orbitalilor $d$ în câmp cristalin

Așa cum am mai menționat, ionul metalic central se află sub acțiunea câmpului electric creat de liganzii. Datorită influenței acestui câmp, starea energetică a orbitalilor  $d$ , cei mai aproape de liganzi se modifică.

Considerăm ionul central  $M^{m+}$  care conține un singur electron în orbitalii săi  $d$ , și care este înconjurat octaedric de șase anioni  $X^-$  (figura III.22).

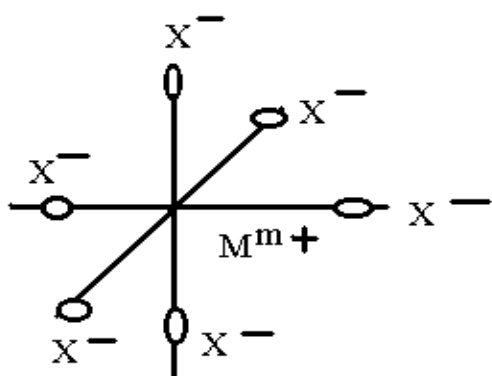


Figura III.22. Ion în înconjurare octaedrică.

În ionul liber cei cinci orbitali d au o dispunere sferică în jurul nucleului, aceeași energie, și în consecință electronul se poate amplasa pe oricare din acești orbitali. Sub influența câmpului ligazilor însă, cei cinci orbitali d capătă energii diferite datorită faptului că ei se află la distanțe diferite față de aceștia. Liganzii,

se află dispuși pe axele de coordonate și, prin sarcina lor negativă, influențează diferit cei cinci orbitali d:

- cei doi orbitali  $d_{x^2-y^2}$  și  $d_{z^2}$  care au lobii în lungul axelor de coordonate vor fi respinși mai puternic de către liganzii negativi, vor devenii mai bogați în energie, mai "destabilizați", și deci mai puțin propice pentru a fi ocupați cu electroni. Acești orbitali formează subnivelul energetic  $e_g$ .

- cei trei orbitali  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$  au lobii între axele de coordonate, vor fi mai puțin influențați de sarcina negativă a liganzilor, vor devenii mai săraci în energie și deci mai propice pentru a fi ocupați cu electroni. Acești orbitali formează subnivelul energetic  $t_{2g}$ . Substratul format din cei 5 orbitali d se scindează, în câmp octaedric în alte două subnivele energetice  $e_g$  și  $t_{2g}$ . Diferența de energie dintre cele două subnivele se notează cu  $\Delta_o$  și este specifică fiecărui ligand și respectiv fiecărui tip de cation generator de complex. În figura III.23 este prezentată scindarea orbitalilor d în câmp cristalin octaedric și tetraedric.

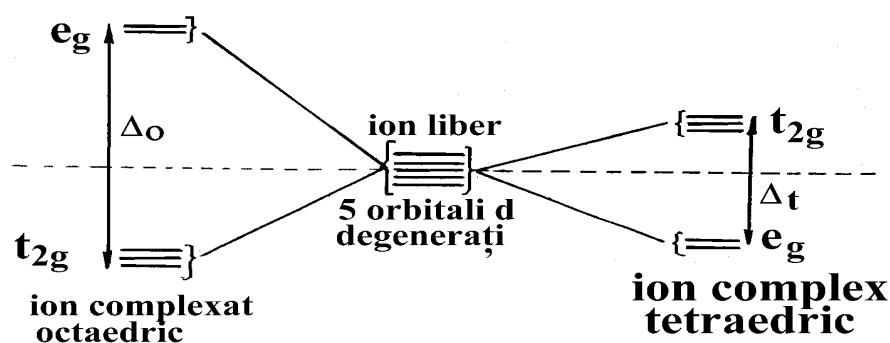


Figura III.23. Scindarea orbitalilor d în câmp cristalin octaedric și tetraedric

Nivelul  $e_g$  se află cu  $3/5 \Delta_o$  deasupra energiei inițiale a orbitalilor  $d$  din ionul liber iar nivelul  $t_{2g}$  cu  $2/5 \Delta_o$  sub nivelul energiei inițiale a aceluiași nivel astfel încât starea energetică a ionului rămâne nemodificată:  $2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o + 3 \cdot \left( -\frac{2}{5} \Delta_o \right) = 0$

Așa cum se observă, în câmp tetraedric, scindarea orbitalilor  $d$  este alta deoarece de această dată liganzii sunt poziționați între axele de coordonate:

- cei trei orbitali  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$  (subnivel  $e_g$ ) care au lobii între axele de coordonate vor devenii mai bogați în energie datorită apropierii și deci respingerii mai puternice de către liganzii;

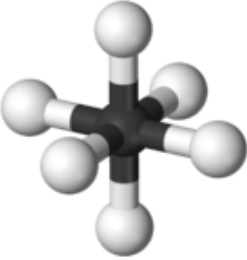
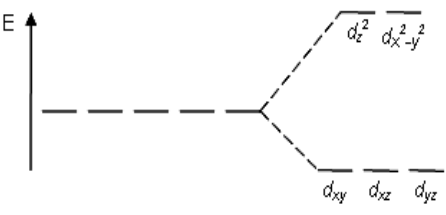
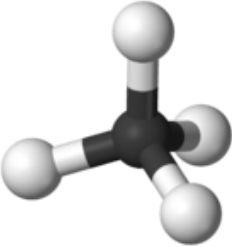
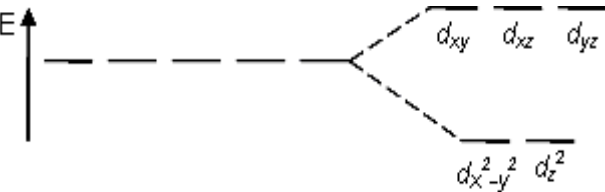
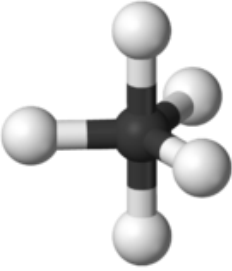
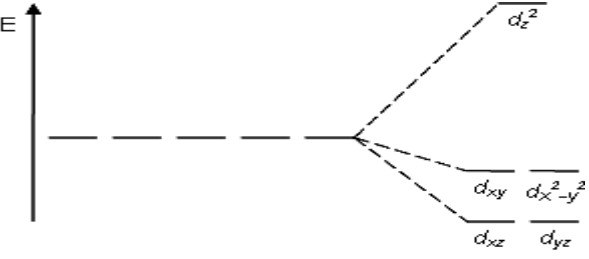
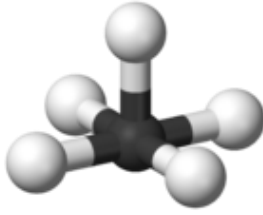
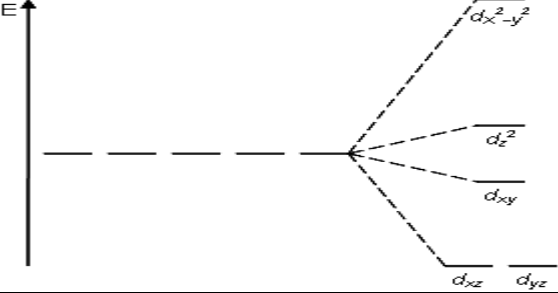
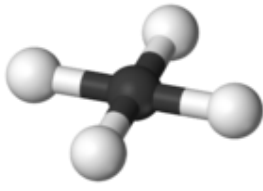
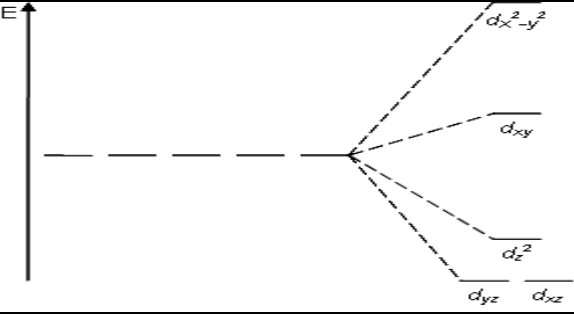
- cei doi orbitali  $d_{x^2-y^2}$  și  $d_{z^2}$  (subnivel  $t_{2g}$ ) vor devenii mai săraci în energie pentru că au lobii între axele de coordonate deci sunt mai depărtați de liganzii, mai puțin respinși de către aceștia.

Măsura scindării în câmp tetraedric o reprezintă  $\Delta_t$ , subnivelul energetic  $e_g$  fiind mai bogat în energie față de energia subnivelului  $d$  din ionul liber cu  $2/5 \Delta_t$  iar nivelul  $t_{2g}$  mai sărac în energie cu  $3/5 \Delta_t$  față de același nivel. Ca și în cazul scindării în câmp octaedric, starea energetică a ionului pe ansamblu rămâne nemodificată:

$$3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_t + 2 \cdot \left( -\frac{3}{5} \Delta_t \right) = 0$$

Valoarea energiei de scindare în câmp tetraedric este mult mai mică decât în câmp octaedric, fiind aproximativ  $4/9 \Delta_o$ .

*În funcție de înconjurarea liganzilor scindarea orbitalilor  $d$  este bineînțeles diferită, așa cum sunt și interacțiunile electrice funcție de orientarea liganzilor. În tabelul III.2 sunt prezentate scindările orbitalilor  $d$  pentru diferite înconjurări la N.C. mai mic sau egal cu 6, inclusiv cele discutate anterior.*

| Înconjurare          | Forma                                                                               | Scindare orbitali d                                                                  |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| octaedric            |    |    |
| tetraedric           |    |    |
| Bipiramidă trigonală |   |   |
| Piramidă pătratică   |  |  |
| Plan pătrat          |  |  |

Tabelul III.2. Scindările orbitalilor d pentru diverse înconjurări

### Energia de stabilizare în câmp cristalin octaedric

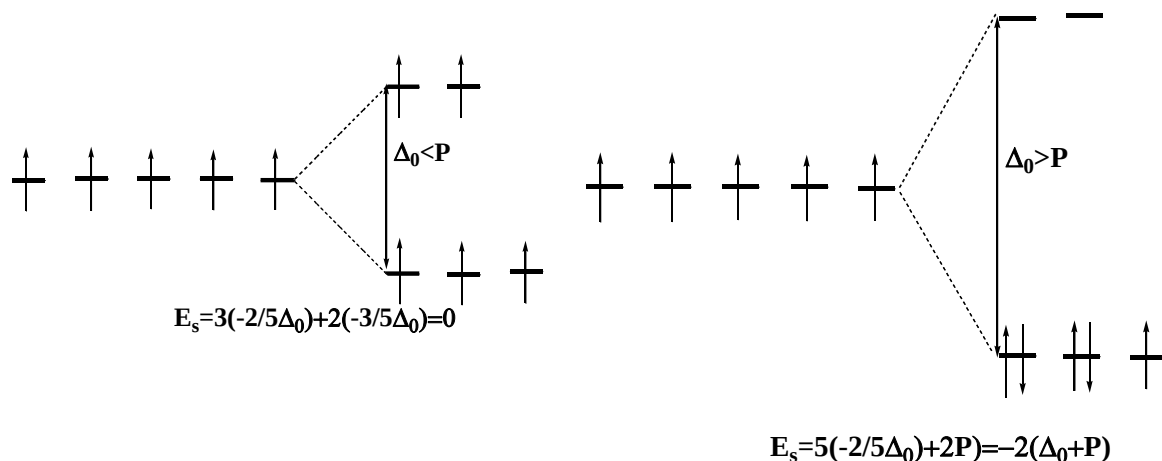
Să presupunem că avem un ion complex de configurație octaedrică iar ionul generator de complex are un singur electron în substratul d, spre exemplu  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . În ionul liber  $\text{Ti}^{3+}$  electronul poate ocupa oricare din cei cinci orbitali d deoarece aceștia au aceeași energie. În ionul complex, electronul ocupă unul din cei trei orbitali d de pe nivelul  $t_{2g}$  mai săraci în energie cu  $-2/5 \Delta_o$  deoarece aceștia sunt mai stabili. Astfel ionul complex are o energie mai mică decât ionul liber și deci este mai stabil, justificându-se astfel tendința de complexare. Electronul de pe nivelul  $t_{2g}$  al ionului complex  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  poate fi adus pe nivelul superior energetic  $e_g$  dacă absoarbe o cantitate de energie egală cu parametru de scindare  $\Delta_o$ . Dacă această energie este energie luminoasă atunci  $\Delta_o = h\nu$  și în cazul în care frecvența  $\nu$  este în domeniul vizibil atunci ionul apare colorat. Se justifică astfel una dintre cele mai importante proprietăți ale ionilor complecși, culoarea, proprietate ce nu poate fi justificată prin TLV. În cazul specificat ionul  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  are culoarea violet.

Diferența de energie între ionul liber și cel complexat se numește *energie de stabilizare în câmp cristalin* și se notează cu  $E_s$ . Energia de stabilizare se obține prin însumarea algebrică a energiei tuturor electronilor din substratul exterior al ionului generator de complex, adică din substratul d.

Să considerăm acum că avem doi electroni în substratul d al ionului central; energia de stabilizare va fi :  $E_s = 2(-2/5 \Delta_o) = -4/5 \Delta_o$ , iar pentru trei electroni în substratul d avem  $E_s = 3(-2/5 \Delta_o) = -6/5 \Delta_o$ . Problema mai dificilă apare atunci când avem patru electroni în substratul d pentru că cel de al 4-lea electron poate cupla un electron din subnivelul  $t_{2g}$  sau un orbital de pe nivelul  $e_g$ . Poziționarea electronului este făcută în funcție de doi parametri și anume parametrul de scindare  $\Delta_o$  și *energia de cuplare*  $P$  a doi electroni.

Dacă  $\Delta_o > P$  deci energia de scindare este mai mare decât energia de cuplare, atunci cel de al 4-lea electron vine și cuplează un electron deja existent pe subnivelul  $t_{2g}$  caz în care  $E_s = 4(-2/5 \Delta_o) = -8/5 \Delta_o$ . Dacă  $\Delta_o < P$  adică energia de cuplare

este mai mare decât energia de scindare atunci cel de al 4-lea electron ocupă unul din cei doi orbitali de pe nivelul  $e_g$  și  $E_s = 3(-2/5 \Delta_o) + 3/5 \Delta_o = -3/5 \Delta_o$ . Exemplificăm modul de dispunere a electronilor și calculul energiei de stabilizare în cele două cazuri pentru un generator de complex care are 5 electroni în substratul d:



Indiferent de valoarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  și a energiei de cuplare  $P$  a doi electroni pentru configurațiile  $d^{1-3}$  și  $d^{8-10}$  energia de stabilizare este aceeași deoarece avem o singură posibilitate de distribuție a electronilor. În tabelul III.3. sunt prezentate câteva valori pentru cei doi parametri mai sus menționați, la câțiva cationi mai des întâlniți.

Valoarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  depinde foarte mult de natura liganzilor, și pe baza valorii acestui parametru liganzii se împart în două mari grupe: liganzi tari: pentru care valoarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  este mai mare decât valoarea energiei de cuplare  $P$  a doi electroni. Complecși cu astfel de liganzi au un număr minim de electroni impari iar complexul se numește cu spin jos sau cu spin minim. Astfel de liganzi sunt:  $CO$ ,  $NO$ ,  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ , etc.

- Se poate observa că sunt aceeași liganzii sunt similari cu cei cu electronegativitate mică din TLV.
- liganzi slabi: pentru care valoarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  este mai mică decât valoarea energiei de cuplare  $P$  a doi electroni. Complecși cu astfel de liganzi au un număr maxim de electroni impari iar complexul se numește cu spin înalt sau cu spin maxim.

| Structura electronică a ionului central | Ion central | Ligand | P kJ/mol | $\Delta_o$ kJ/mol |
|-----------------------------------------|-------------|--------|----------|-------------------|
| $d^3$                                   | $Cr^{3+}$   | $H_2O$ | -        | 207,6             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 250,5             |
|                                         |             | $F^-$  | -        | 181,3             |
|                                         |             | $Cl^-$ | -        | 164,6             |
|                                         |             | $Br^-$ | -        | 125,5             |
|                                         |             | $CN^-$ | -        | 318,5             |
| $d^4$                                   | $Cr^{2+}$   | $H_2O$ | 280,4    | 165,8             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 205,2             |
| $d^5$                                   | $Fe^{3+}$   | $H_2O$ | 357,0    | 163,4             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 202,8             |
|                                         |             | $F^-$  | -        | 140,8             |
|                                         |             | $Cl^-$ | -        | 130,6             |
|                                         |             | $CN^-$ | -        | 417,6             |
| $d^6$                                   | $Fe^{2+}$   | $H_2O$ | 209,9    | 124,1             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 153,9             |
|                                         |             | $F^-$  | -        | 106,2             |
|                                         |             | $Cl^-$ | -        | 99,01             |
|                                         |             | $Br^-$ | -        | 93,1              |
|                                         |             | $CN^-$ | -        | 403,2             |
| $d^7$                                   | $Co^{2+}$   | $H_2O$ | 304,2    | 110,9             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 132,4             |
|                                         |             | $F^-$  | -        | 95,4              |
|                                         |             | $Cl^-$ | -        | 88,3              |
| $d^8$                                   | $Ni^{2+}$   | $H_2O$ | -        | 103,8             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 128,8             |
|                                         |             | en*    | -        | 133,6             |
| $d^9$                                   | $Cu^{2+}$   | $H_2O$ | -        | 150,3             |
|                                         |             | $NH_3$ | -        | 180,1             |
|                                         |             | $F^-$  | -        | 128,8             |
|                                         |             | $Cl^-$ | -        | 120,5             |
|                                         |             | en*    | -        | 195,7             |

Tabelul III.3. Valori ale parametrului de scindare  $\Delta_o$  și energiei de cuplare P pentru câțiva cationi, generatori de complecși și câțiva liganzi.

Astfel de liganzi sunt:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , etc. Se poate observa că sunt aceiași liganzii sunt similari cu cei cu electronegativitate mare din TLV.

Așa cum se observă și din tabelul III.2. nu poate fi făcută o generalizare, o clasificare a tuturor liganzilor pentru toate tipurile de cationi, generatori de complex; un ligand poate fi tare pentru un cation și slab pentru un altul.

### III.3.3. Interpretarea legăturii chimice în combinațiile complexe prin TOM

Ca și în interpretarea formării legăturii chimice în combinațiile simple, pentru interpretarea legăturii chimice în combinațiile complexe ideea de bază o reprezintă contopirea orbitalilor atomici ai generatorului de complex cu orbitali ai atomului donor de la ligand cu formarea de orbitali noi, orbitali moleculari. Contopirea se realizează pe baza simetriei orbitalilor atomici care se combină. Cerințele de simetrie fiind esențiale hibridizarea orbitalilor atomici ai generatorului de complex nu se impune întotdeauna. TOM cuprinde în aceeași interpretare atât starea ionică, ca una din extreme, cât și covalența rezultată prin suprapunerea maximă ca cealaltă extremă, între aceste limite găsindu-se legăturile chimice din complecși reali.

Orbitalii atomici care se combină liniar pentru formarea legăturilor într-un complex octaedric impun următoarele considerații:

- din cei 9 orbitali atomici de valență disponibili la generatorul de complex (5 orbitali d, 1 orbital s și 3 orbitali p) 6 au densitatea maximă electronică dispusă pe direcția celor trei axe de coordonate:  $d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{z^2}$ ; s;  $p_x$ ;  $p_y$ ;  $p_z$ . Lobii acestor orbitali sunt potriviți pentru stabilirea de legături  $\sigma$  localizate, bicentrice. Reamintim că, în înconjurarea octaedrică liganzi sunt dispuși pe axele de coordonate.

Ceilalți 3 orbitali d,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$  sunt orientați cu densitatea de sarcină electronică maximă între axele de coordonate și astfel nu pot forma decât legături  $\pi$ .

- Cei 6 orbitali atomici ai liganzilor disponibili pentru combinare cu cei 6 orbitali atomici ai generatorului de complex formează 6 perechi de orbitali moleculari de simetrie octaedrică ai complexului. Fiecare orbital de la generatorul de complex se combină cu un orbital de simetrie potrivită de la fiecare ligand pentru a forma un orbital molecular de legătură și un orbital molecular de antilegătură.

- dacă liganzi posedă orbitali  $\pi$ , aceștia pot forma cu cei 3 orbitali d rămași de la generatorul de complex orbitali moleculari  $\Pi$ , de asemenea de legătură și antilegătură.

- electronii generatorului de complex și ai liganzilor ocupă orbitalii moleculari nou formați după regulile cunoscute. Distribuția electronilor mai depinde

în acest caz de valoarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  care reprezintă practic diferența de energie între energia orbitalilor d ai generatorului de complex neparticipanți la formarea legăturilor  $\sigma$  și energia orbitalilor moleculari de antilegătură pe care îi formează orbitali d ai generatorului de complex care formează legături  $\sigma$ , situație valabilă numai pentru complecșii care nu au legături  $\pi$ .

Interpretarea proprietăților spectrale ale combinațiilor complexe numai cu legături  $\sigma$ , în TOM, se face prin saltul electronilor de pe orbitali d care nu participă la formarea legăturilor  $\sigma$  ai generatorului de complex pe orbitalii moleculari de antilegătură  $\sigma^*$  formați de orbitali d ai generatorului de complex.

#### **Diagrame moleculare pentru complecși numai cu legături $\sigma$**

Pentru a se putea contopi în orbitali moleculari, orbitalii atomici ai generatorului de complex și ai liganzilor trebuie să aibă același semn al funcției de undă deoarece orbitalii liganzilor se adună și respectiv se scad după semnul lobilor generatorului de complex. Notățiile  $a$ ,  $t$  și  $e$  care se utilizează pentru definirea lor sunt împrumutate din teoria grupurilor iar indicii care însoțesc aceste notații,  $g$  (gerade=par) și respectiv  $u$  (ungerade=impar), se referă la simetrie și arată faptul că orbitalul molecular este centrosimetric (funcția de undă are același semn în raport cu centrul) sau anticentrosimetrici (semn schimbat în raport cu centrul). Prin „ $a$ ” se simbolizează simetria cea mai înaltă, simetria sferică, determinată de combinarea unui orbital de tip  $s$  al generatorului de complex cu un lob pozitiv al unui orbital atomic de la ligand. O asemenea combinare duce la formarea de orbitali moleculari centrosimetrici notați  $a_{1g}$  în care cifra 1 simbolizează simetria axială a orbitalului molecular. Prin litera „ $t$ ” se simbolizează orbitalii moleculari formați de orbitalii atomici  $p$  ai generatorului de complex, orbitali anticentrosimetrici. De simetrie  $t$  sunt și orbitalii care se formează prin combinarea orbitalilor  $t_{2g}$  deoarece combinarea lor cu orbitalii liganzilor se face prin implicarea a doi lobi, astfel că rezultă orbitali moleculari centrosimetrici ( $2g$ ) dar aceștia sunt orbitali moleculari  $\Pi$ . Cu litera „ $e$ ” se simbolizează simetria orbitalilor moleculari determinată de combinarea celor doi orbitali  $e_g$  ai generatorului de complex, care sunt de asemenea centrosimetrici și care prin combinare cu lobi de semn potrivit ai liganzilor dau naștere la orbitali moleculari de tip  $\sigma$ , simbolizați  $e_g$ .

În figura III.24. este prezentată diagrama moleculară a unui complex octaedric fără legături  $\pi$ . Diferența de energie  $\Delta_o$  dintre orbitalii moleculari  $t_{2g}$  și  $e_g^*$  este tocmai parametrul de scindare în câmp cristalin. Tranziția unui electron de pe un orbital  $t_{2g}$  pe unul  $e_g^*$  presupune ocuparea prin excitare a unui orbital de antilegătură deci electronul ajunge mai aproape de liganzi așa cum prevede și teoria electrostatică, astfel că, în cazul complecșilor fără legături

multiple, ambele teorii converg spre același rezultat. Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari ai complexului depinde în mod fundamental de diferența de energie  $\Delta_o$ , așa cum depindea în TCC de valoarea parametrului de scindare. Se prezintă în continuare diagramele moleculare pentru doi complecși ai cobaltului  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  și  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

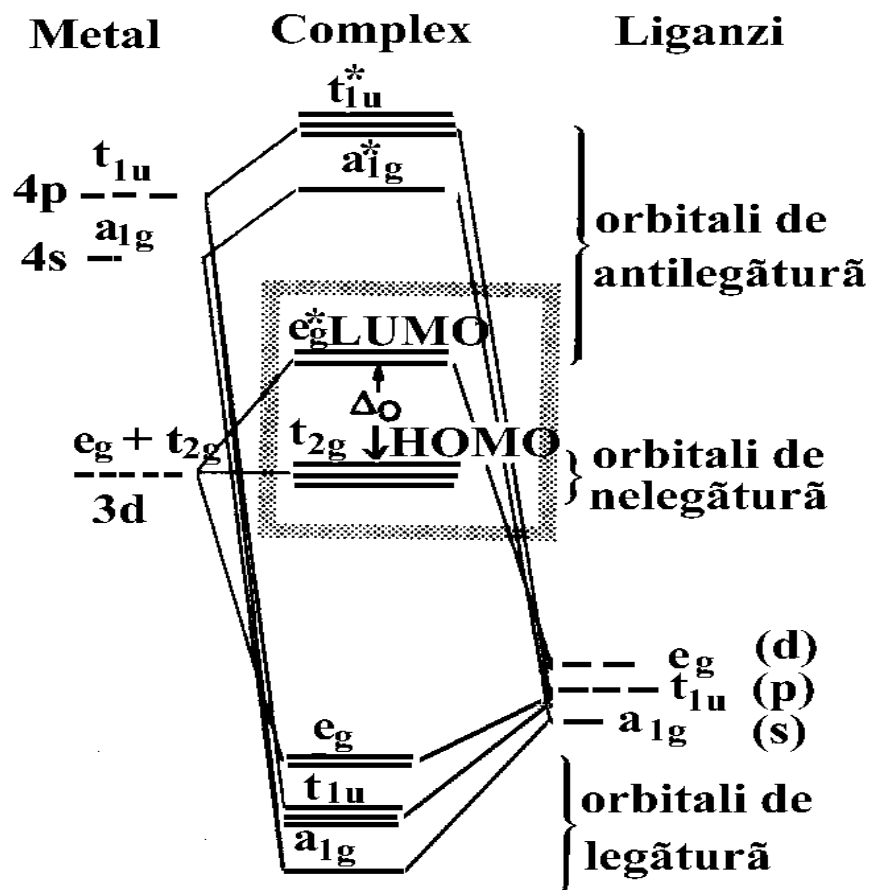
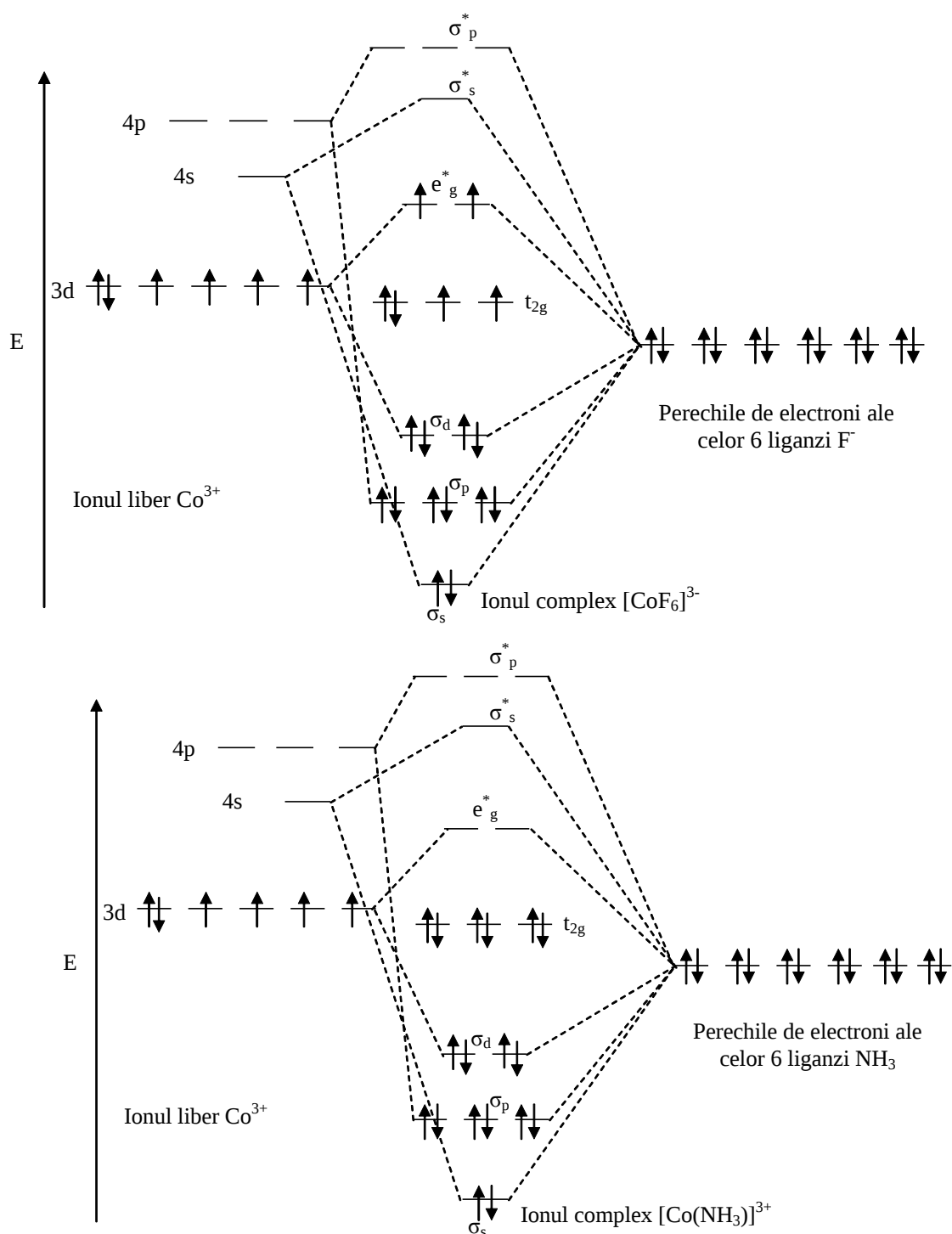


Figura III.24. Diagrama moleculară a unui complex octaedric care conține numai legături  $\sigma$  bicentrice.

Culoarea combinațiilor este interpretată în această teorie prin saltul electronilor de pe unul din cei trei orbitali  $d$  care nu participă la combinarea liniară (nivelul  $t_{2g}$ ) pe orbitalii moleculari de antilegătură pe care îi formează orbitalii  $d$  ai generatorului de complex (nivelul  $e_g^*$ ).

#### Combinații complexe cu legături $\pi$ .

Dacă liganzii dispun de orbitali  $\pi$  ocupați (de legătură) sau liberi (de antilegătură) trebuie luată în considerație și interacțiunea acestora cu orbitalii  $t_{2g}$  ai generatorului de complex. Diagrama moleculară a unui complex cu legături  $\pi$  este prezentată în figura III.25.



Formarea orbitalilor moleculari  $\Pi$  în complecși determină modificarea parametrului de scindare  $\Delta_o$  și în consecință deplasarea maximului de absorbție al complexului în spectru. Sensul deplasării îl dă energia relativă a orbitalilor  $T_{2g}$  ai liganzilor în raport cu energia relativă a orbitalilor  $t_{2g}$  ai generatorului de complex. Dacă acești orbitali ai liganzilor sunt liberi, ei sunt mai bogați în energie decât orbitalii  $t_{2g}$  ai metalului, iar dacă sunt ocupați cu electroni, ei sunt mai stabili decât orbitalii  $t_{2g}$  ai metalului de asemenea ocupați cu electroni. Exemple de liganzi cu orbitali  $T_{2g}$  liberi sunt fosfinele și arsinele, datorită orbitalilor  $d$  ai fosforului, respectiv arsenului. În complecșii acestora formarea orbitalilor moleculari  $\pi$  determină stabilizarea electronilor pe

orbitalii  $T_{2g}$  deoarece interacțiunea donor-acceptor de la metal la ligand face ca acești orbitali să aibă un caracter de legătură față de orbitalii de antilegătură  $\sigma$ ,  $E_g^*$ . Astfel  $\Delta_o$  crește și maximul de

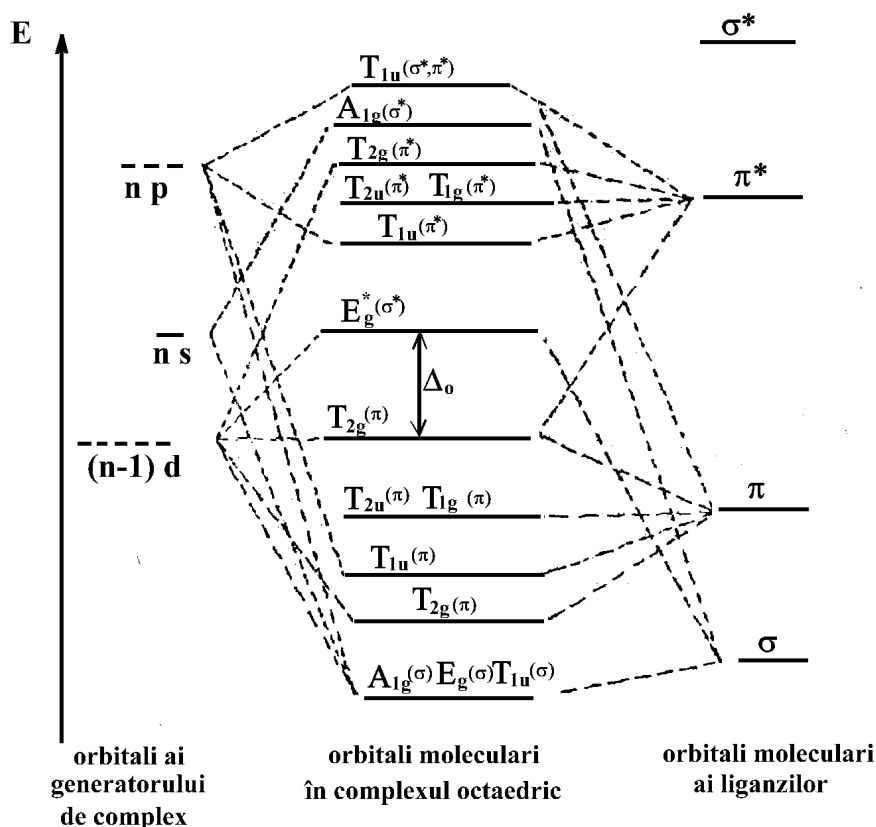


Figura III.25. Diagrama aproximativă a unui complex octaedric ce conține și legături  $\pi$ .

absorbție se deplasează spre ultraviolet. Un astfel de efect se numește **hipsocrom**. Schematic variația  $\Delta_o$  poate fi reprezentată ca în figura III.26.

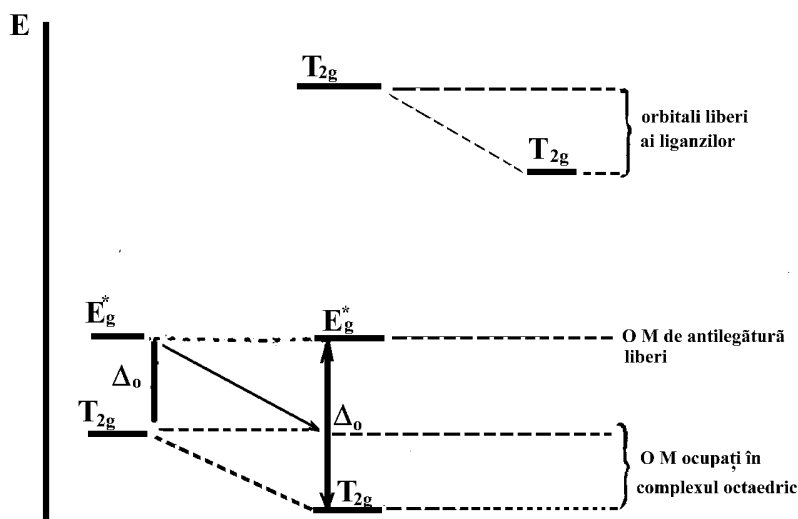


Figura III. 26. Variația de energie în efectul hipsocrom

Un alt caz tipic este acela în care orbitalii  $T_{2g}$  ai liganzilor sunt complet ocupați, ca în cazul  $O^{2-}$  sau  $F^{2-}$  și au o energie mai joasă decât energia orbitalilor generatorului de complex. În

acest caz pe orbitalii de simetrie  $T_{2g}$ . În acest caz pe orbitalii de simetrie  $T_{2g}$  electronii generatorului de complex și ai liganzilor se resping, ușurând tranziția  $\Delta_o$ , întrucât acești orbitalii  $T_{2g}$  au un accentuat caracter de anti legătură. Deplasarea în spectru se produce acum spre infraroșu, are loc un efect **batocrom**, așa cum se observă în figura III.27.

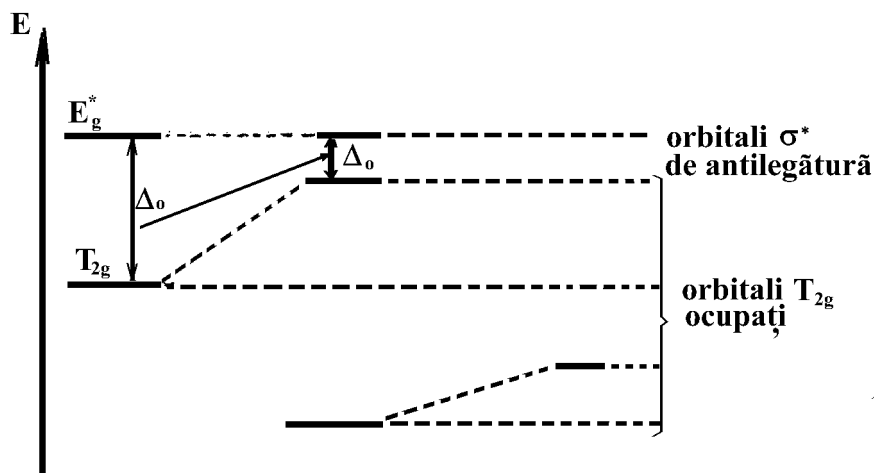


Figura III. 27. Variația de energie în efectul batocrom.

De multe ori unii din orbitalii  $T_{2g}$  ai liganzilor sunt ocupați iar alții liberi, ca în cazul anionilor halogenură, cu excepția  $F^{2-}$ , în aceștia orbitalii  $p$  sunt orbitali  $T_{2g}$  ocupați cu electroni iar orbitalii  $d$ , de aceeași simetrie  $T_{2g}$ , sunt liberi. În această situație este greu de prevăzut dacă prin complexare vom avea un efect hipso sau batocrom. În cazul liganzilor poliatomici, ca  $CO$  sau  $CN^-$ , piridină, orbitalii  $T_{2g}$  ocupați sunt orbitalii  $\pi$  de legătură ai acestora iar orbitalii  $T_{2g}$  liberi sunt cei de antilegătură  $\pi^*$  din liganzi.

### III.4. Legătura metalică

Aranjarea foarte compactă a atomilor în rețeaua cristalină a unui cristal metalic, în care fiecare atom are 8 sau 12 vecini, cât și proprietățile speciale ale metalelor, cum ar fi conductibilitatea electrică și termică, maleabilitatea și ductibilitatea, culoarea în stare fin divizată și a cristalului, rezistența mecanică deosebită a unor metale sau aliaje, nu pot fi explicate prin teoriile clasice ale legăturii chimice ionice sau covalente.

Legăturile ionice nu pot fi admise între atomii aceluiași metal ca urmare a structurii electronice exterioare (număr mic de electroni în stratul de valență) și a electronegativității foarte mici, de nejustificat pentru formarea ionilor negativi. De asemenea, un atom într-un cristal metalic este înconjurat de 8 sau 12 atomi vecini la

cea mai mică distanță, și nu poate fi legat prin legături covalente deoarece în stratul de valență are prea puțini electroni pentru a realiza 8 sau 12 legături covalente.

În altă ordine de idei, forțele de coeziune dintre metale sunt mult prea mari, așa cum am mai menționat unele metale sunt extrem dure, pentru a fi atribuite forțelor de natură Van der Waals.

Din aceste motive trebuie să admitem că legătura ce se stabilește între atomii unui cristal metalic este de natură specială.

În cazul atomilor liberi de metal electronii sunt așezați pe straturi și substraturi electronice în mod obișnuit. În cazul unui cristal metalic, atunci când apropierea dintre atomi este foarte mare, orbitalii exteriori, din stratul de valență se întrepătrund, și formează o undă electronică ce aparține tuturor atomilor din cristal. Această undă electronică are un număr de nivele energetice egal cu numărul de orbitali care s-au combinat pentru formarea ei. Dacă avem spre exemplu un cristal de sodiu metalic (cu structura electronică  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) format din  $n$  atomi, se obține prin contopirea substraturilor exterioare  $3s$ , o undă electronică ce aparține tuturor atomilor din cristal și care determină coeziunea cristalului de sodiu. Această undă electronică are  $n$  subnivele energetice, figura III.28, și în conformitate cu principiul lui Pauli, un nivel energetic poate fi ocupat cu maxim doi electroni.

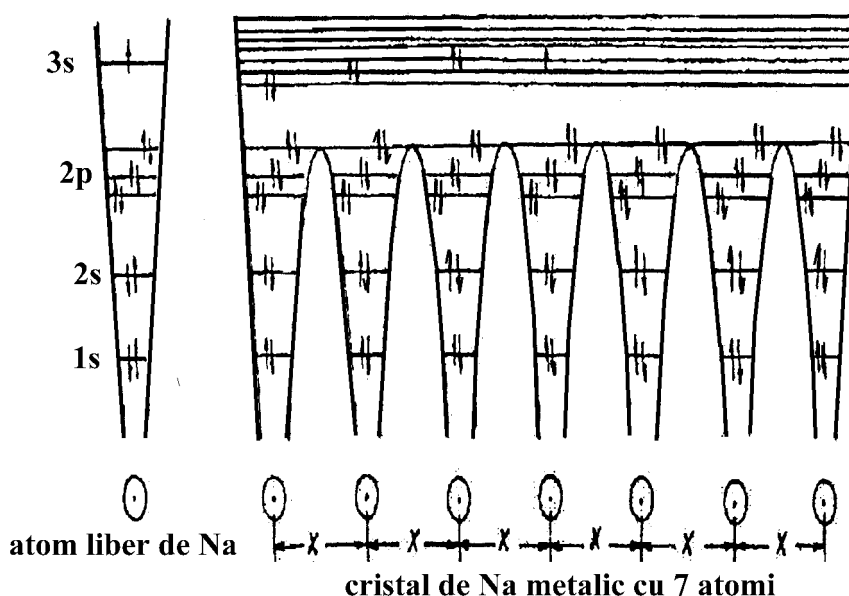


Figura III.28. Distribuția electronilor într-un cristal metalic.

În consecință, în cristalul de sodiu se ocupă cu electroni  $n/2$  nivele din totalul nivelelor de pe unda electronică nou formată; și această porțiune poartă denumirea de *bandă de valență*. Porțiunea din unda electronică nou formată care rămâne liberă, neocupată cu electroni poartă denumirea de *bandă de conducție* și pe măsură ce temperatura crește de la zero absolut, o parte din electronii din banda de valență trec în banda de conducție prin intermediul lor având loc conducția electrică și cea termică.

În cazul metalelor tranziționale la formarea undei electronice comune participă orbitalii  $(n-1)d$  și orbitalii  $ns$  deoarece au energii foarte apropiate. Cu cât numărul de orbitali care se întrepătrund este mai mare cu atât este mai puternică legătura între atomii de metal, motiv pentru care unele metale tranziționale sunt foarte dure. Conductibilitatea electrică se realizează mai ușor dacă jumătate din nivelele energetice ale undei electronice nou formate sunt ocupate cu electroni și în consecință metale ca Na sau Cu conduc foarte bine curentul electric, iar metale ca Mg, Zn sau Cd au o conductibilitate mult mai mică pentru că toate nivele energetice din unda electronică nou formată sunt ocupate. Orice dezordine a rețelei metalice, impurități sau vibrații (creșterea temperaturii) care scot atomii din poziția de echilibru duc la scăderea conductibilității electrice și termice.

#### ***Legătura metalică în TOM. Metale, semimetale, izolatori și supraconductori.***

*Aplicând TOM în cazul formării legăturii metalice vom considera doi atomi de metal care își suprapun orbitalii  $s$ . Prin combinarea acestor orbitali va rezultă așa cum știm, un OML și un OMA. Atunci când apare un al treilea atom se vor forma trei orbitali moleculari dintre care unul de nelegătură. Pe măsură ce adăugăm noi atomi metalici care contribuie cu noi orbitali atomici se vor forma noi orbitali moleculari. Pentru  $n$  atomi, unde  $n \rightarrow \infty$ , cei  $n$  OM ocupă o zonă finită de valori energetice. Lățimea acestei zone depinde de tăria interacțiunilor dintre atomii învecinați. Dacă ținem cont că lățimea este finită rezultă că diferențele energetice dintre nivelele corespunzătoare celor  $n$  atomi tind la zero. Această zonă, care se numește bandă, este formată dintr-un număr finit și aproape continuu de nivele energetice. Orbitalul cu cea mai joasă energie este în totalitate de legătură iar cel cu energia cea mai înaltă este în totalitate de antilegătură; orbitalii ceilalți au caracter intermediar, caracterul de antilegătură crescând pe măsură ce crește energia.*

Banda astfel descrisă se numește bandă s iar dacă atomii au la dispoziție orbitali p se poate obține o bandă p. Deoarece orbitalii p au la o energie mai mare decât orbitalii s, cele două benzi vor fi separate de o zonă interzisă, figura III.29.

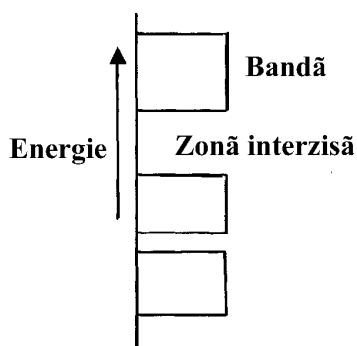


Figura III.29. Structura electronică a unui solid

În mod similar se poate construi și o bandă d. Existența structurii de benzi la solide poate fi pusă în evidență prin spectroscopie de raze X.

Electronii ocupă nivelele din bandă în conformitate cu principiile de completare. Dacă fiecare atom furnizează un electron, atunci, la 0 K jumătate din orbitali vor fi ocupați în ordinea creșterii energetice. Orbitalul HOMO la această temperatură se numește **nivel Fermi** și se află aproape de centrul benzii. La temperaturi mai mari de 0 K populația  $P$  a

orbitalilor benzii este dată de **distribuția Fermi-Dirac**:  $P = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$ , în care  $E_F$  este energia Fermi. Energia Fermi depinde de temperatură iar la 0 K este egală cu energia nivelului Fermi. Pentru energii mult mai mari decât energia Fermii expresia anterioară devine  $P \approx e^{-(E-E_F)/kT}$ , populația scăzând potențial cu creșterea energiei. Când banda nu este complet ocupată electronii din apropierea suprafeței Fermii 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 al conducției metalice este scăderea conductivității odată cu creșterea temperaturii. Acest fenomen se datorează vibrației termice a atomilor care conduce la discontinuități în orbitalii moleculari din bandă și în consecință deplasarea electronilor va fi mai greoaie și conductivitatea mai mică.

Numărul de nivele pe unitatea de energie poartă denumirea de **densitate de stării**. Aceasta nu este uniformă, ceea ce înseamnă că în anumite domenii de valori a energiei se află mai multe nivele decât în altele. Această comportare poate fi explicată prin numărul de moduri de obținere a unei anumite combinații liniare de orbitali atomici. Astfel, există doar câte un mod de a obține OM de legătură și pe cel de antilegătură dar există multe combinații ce conduc la OM din interiorul benzii. În anumite cazuri, nivelul 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 tipic în acest sens îl constituie grafitul, care este un semimetal pe direcția paralelă cu straturile de atomi de carbon. Termenul de semimetal nu trebuie confundat cu cel de **metaloid**, care definește 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**. În clorura de sodiu, spre exemplu, există o bandă cu patru nivele (formată din orbitalii 3s și din cei trei orbitali 3p) complet ocupată cu electronii, pentru ionii Cl<sup>-</sup> și o bandă mică și goală rezultată din suprapunerea redusă dintre ionii Na<sup>+</sup>, orbitalii 3s ai ionului fiind fără electroni. 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 este un izolator.

Proprietatea fizică ce caracterizează un **semiconductor** este creșterea puternică a conductivității cu temperatura. La temperatura camerei conductivitatea unui semiconductor se află între cea a unui metal și cea a unui izolator. Într-un semiconductor **intrinsec**, zona interzisă este atât de mică încât distribuția Fermi conduce la popularea cu câțiva electroni a benzii superioare neocupate. Acest fapt va introduce transportori negativi de sarcină în banda superioară și goluri pozitive în cea inferioară, transformând solidul într-un conductor care prezintă o conductivitate mai mică oricum decât a unui metal. Conductivitatea unui semiconductor intrinsec are o dependență Arhenius de temperatură:  $\sigma = Ae^{-E_g/kT}$ . Numărul electronilor din banda neocupată poate fi crescut prin “impurificarea” semiconductorului intrinsec cu atomi ce au mai mulți electroni decât gazda printr-un procedeu ce se numește **dopare**. Raportul dintre numărul de atomi de impuritate și numărul de atomi gazdă trebuie să fie de  $1:10^9$ . Se va forma astfel o bandă donoare foarte îngustă aflată în apropierea benzii neocupate. La temperaturi mai mari de 0 K unii dintre electroni vor fi promovați în banda goală de conducție, aceasta conducând la apariția unei conductivități de tip n (unde n provine de la transportorii de sarcină care sunt negativi). O alternativă pentru procesul de mai sus este doparea cu atomi care au mai puțini electroni decât gazda. Aceasta va conduce la formarea unei benzi acceptoare aflate în apropierea benzii ocupate. La temperaturi mai mari de 0 K electronii vor trece în această bandă, lăsând în urmă goluri ce vor permite mișcarea electronilor rămași rezultând astfel o semiconductivitate de tip p (pozitivă).

**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**, adică efectul de respingere a câmpului magnetic aplicat probei. 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 o anumită valoare critică  $H_c$  caracteristică materialului, și supraconductori de tip II, care include și supraconductorii de temperatură înaltă (HTS-High

Temperature Superconductivity) și care prezintă o pierdere progresivă a supraconducției peste o valoare a câmpului magnetic, care variază de la o substanță la alta.

Fenomenul de supraconductibilitate a fost descoperit pentru prima dată în 1911, la Universitatea Leida, de către Kamerlingh Onnes, în timpul unor experimente legate de lichefierea heliului. Prima substanță la care a fost remarcată o astfel de comportare a fost mercurul care devine supraconductor la temperaturi mai mici de 4,2K. În 75 de ani de la data descoperii 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 supraconducție. Mai târziu s-a ajuns la concluzia că și unii oxizii metalici pot prezenta fenomenul de supraconducție. 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 dar numai perovskiții au dus la rezultate bune.

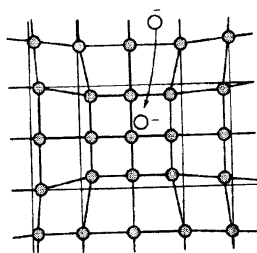


Figura III.30. Formarea unei perechi Cooper

Conceptul central în supraconducția la temperatură joasă este existența unei **perechi Cooper**, o pereche de electroni care există pe baza interacțiunii lor indirecte datorită deplasării vibraționale a atomilor rețelei. Astfel, dacă un electron este într-o anumită zonă a unui solid, nucleele din jur se mișcă spre el (datorită atracției columbiene) conducând la o structură locală distorsionată, figura III.30.

Deoarece distorsiunea este bogată în sarcini pozitive, ea favorizează atracția unui al doilea electron. Apare astfel o atracție virtuală între cei doi electroni care se deplasează în pereche. Distorsiunea locală poate fi ușor întreruptă de mișcarea termică a ionilor, și, în consecință, are loc doar la temperaturi foarte scăzute. O pereche Cooper circulă mult 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..

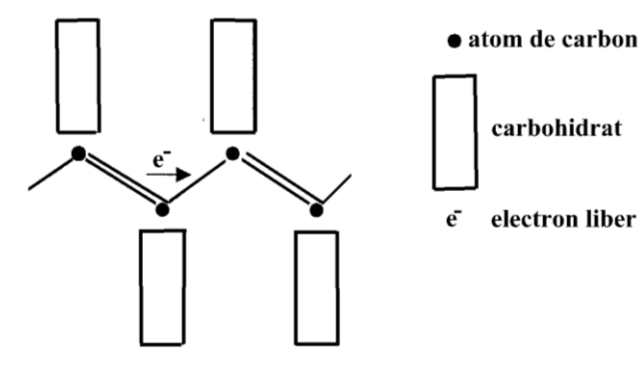


Figura III.31. Mecanismul Little al supraconductibilității în compușii organici

În 1964, Little a propus un alt mecanism de formare a perechilor Cooper în compuși 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 la formarea perechilor Cooper, figura III.31.

*Little a sugerat folosirea moleculelor organice ai carbohidraților care au electroni de valență liberi. Într-o astfel de substanță organică, un electron care se deplasează în lungul miezurilor carbonice va respinge electronii exteriori ai radicalilor carbohidrat. Ca urmare în vecinătatea lanțului carbonic va apare o sarcină parțial pozitivă care va atrage un alt electron liber, generând o pereche Cooper. Conform acestei ipoteze, starea supraconductoare ar trebui să apară la temperatura camerei însă primii **supraconductori organici**, preparați în anul 1980 au avut  $T_c$  care nu au depășit 13 K. Relativ recent s-a descoperit că și **fulerenele**, (molecule  $C_{60}$ ) care au intercalați donori, cum ar fi metalele alcaline sau chiar unități moleculare complexe, prezintă proprietăți supraconductoare însă temperaturile critice sunt de asemenea mici și mecanismul nu este elucidat.*

### III. 5. Legături intermoleculare<sup>4-6,12,13</sup>

#### III.5.1. Legătura de hidrogen<sup>25-28</sup>

Din studiul proprietăților fizico-chimice al unui număr foarte mare de compuși caracterizați prin asociații moleculare s-a dedus că atomul de hidrogen, deja angajat într-o legătură covalentă, poate forma o legătură suplimentară, secundară, cu un alt atom din aceeași moleculă sau, cel mai adesea, cu un atom dintr-o altă moleculă. Această legătură a primit denumirea de **legătură** sau **punte de hidrogen**. Legătura de hidrogen nu este o legătură covalentă deoarece ea se formează după ce atomul de hidrogen a folosit unicul electron din stratul de valență în formarea unei legături  $\sigma$  cu un alt atom.

Pentru atomul de hidrogen angajat într-o legătură covalentă, nucleul este ecranat la exterior doar de perechea de electroni de legătură, iar dacă partenerul de legătură este un element puternic electronegativ atunci această pereche de electroni de legătură este deplasată în proporție foarte mare spre acest atom, nucleul atomului de hidrogen rămânând dezecranat și încărcat pozitiv. Acest nucleu poate fi foarte ușor atras electrostatic de un alt atom puternic electronegativ cum ar fi: O, F, N, Cl. Pentru a putea stabili o legătură  $A-H\cdots B$  este necesar ca atomii A și B să aibă raze covalente mici și electronegativități mari. Distanța între atomii A și B prin intermediul cărora se realizează puntea de hidrogen reprezintă o caracteristică

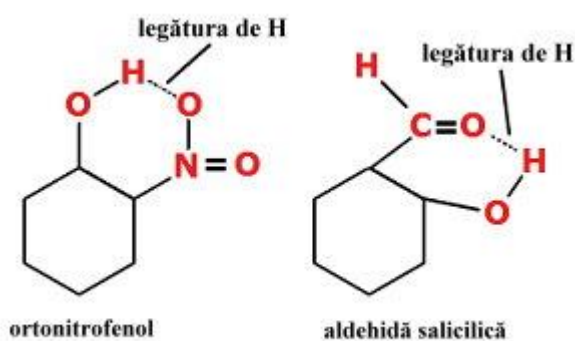
importantă de apreciere a tăriei legăturii. Atunci când o grupare A—H este implicată într-o legătură de hidrogen, linia caracteristică din spectru IR este deplasată spre frecvențe mai joase. Din studiile în infraroșu se pot determina și valorile energiei legăturilor de hidrogen, care sunt cuprinse, în general, între 4 și 40 kJ/mol, ceea ce reprezintă cam 1/10 din valoarea unei legături covalente. În tabelul III.4. se prezintă câteva din valorile efective a unor legături de hidrogen.

| Legătura de hidrogen                   | Energia kJ/mol | Legătura covalentă | Energia kJ/mol | % din legătura covalentă |
|----------------------------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------------|
| HS—H·····SH <sub>2</sub>               | 7              | S—H                | 363            | 1,92                     |
| H <sub>2</sub> N—H·····NH <sub>3</sub> | 17             | N—H                | 386            | 4,40                     |
| HO—H·····OH <sub>2</sub>               | 22             | O—H                | 464            | 4,74                     |
| F—H·····FH                             | 29             | F—H                | 565            | 5,13                     |
| HO—H·····Cl <sup>-</sup>               | 55             | Cl—H               | 428            | 12,85                    |
| *F—H·····F <sup>-</sup>                | 165            | F—H                | 565            | 29,2                     |

\*Distanța F—F este 2,35Å iar raza covalentă a fluorului este de 1,35 Å.

Tabelul III.4. Valorile efective a unor legături de hidrogen în diverși compuși.

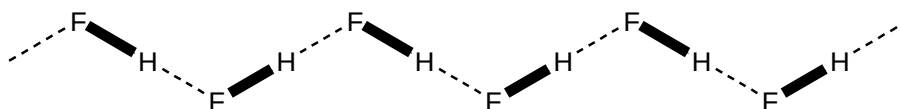
Legăturile de hidrogen pot fi intramoleculare sau intermoleculare.



a) legăturile de hidrogen intramoleculare cele mai stabile se realizează atunci când închid un ciclu de 6 atomi. Spre exemplu în ortooxiacizi, ortooxialdehide, ortooxieteri sau ortonitrofenoli sunt evidențiate formarea punților de

hidrogen intramoleculare. Prin stabilirea punților de hidrogen intramoleculare devine imposibilă formarea punților de hidrogen intermoleculare.

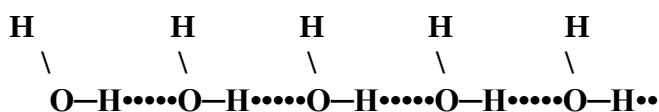
b) legăturile de hidrogen intermoleculare se realizează între molecule diferite sau de același tip, atunci când atomul de hidrogen este legat printr-o legătură covalentă de un alt atom puternic electronegativ. Spre exemplu în acidul fluorhidric cristalizat moleculele sunt asociate în zig-zag cu un unghi de 120° și distanța între atomii de fluor cei mai apropiați de 2,49Å.



Fiind foarte puternice punțile de hidrogen se păstrează și în soluție și determină apariția ionilor  $[H_mF_{m+1}]^-$  și  $H^+$ , și în special  $[H_4F_5]^-$  în care cei patru atomi de fluor formează un tetraedru regulat iar ionul  $F^-$  este în centrul tetraedrului.

*Prezența legăturilor de hidrogen foarte puternice în acidul fluorhidric determină și o comportare anormală a acestuia. Pentru un acid, tăria acidă scade pe măsură ce crește concentrația, deoarece scade concentrația ionilor  $H^+$ . La creșterea concentrației crește probabilitatea ciocnirilor anion-cation  $H^+$  și reformarea acidului. În cazul acidului fluorhidric avem o creștere a acidității cu creșterea concentrației deoarece, pe măsură ce crește concentrația se pot forma tot mai mulți ioni  $[H_mF_{m+1}]^-$  și elibera protoni în soluție. Din acest motiv acidul fluorhidric este considerat un acid slab la concentrații mici și un acid tare la concentrații mari.*

Legături de hidrogen se formează și între moleculele apei:



Dacă nu s-ar realiza legătura de hidrogen apa s-ar topi la  $-100^\circ\text{C}$  și ar fierbe la  $-80^\circ\text{C}$ , temperaturi ce ar fi făcu imposibilă apariția vieții pe pământ. De asemenea legăturile de hidrogen din interiorul acizilor dezoxiribonucleic și ribonucleic sunt responsabile de transmiterea eredității la ființele vii.

Prezența legăturilor de hidrogen se poate evidenția prin difracția de neutroni, difracția de electroni și metode de rafinare a datelor din spectrele de raze X și de asemenea din datele referitoare la entropia sistemului la temperatură scăzută. Una dintre ecuațiile entropiei este:  $S = -R \ln W$ , în care  $R$  este constanta generală a gazelor iar  $W$  probabilitatea de stare a sistemului. Într-un cristal perfect care este răcit la zero grade Kelvin pentru a elimina mișcarea termică a atomilor, există un singur aranjament al atomilor și prin urmare  $S = -R \ln 1 = 0$ . 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 cristalelor care conțin molecule cu legături de hidrogen va fi diferită de zero. Spre exemplu, în cazul cristalelor de gheață entropia calculată este de 0,81 unități entropice iar cea măsurată experimental are o valoare de  $0,81 \pm 0,05$  u.e.

Existența legăturilor de hidrogen determină modificări și ale altor proprietăți fizice ale substanțelor:

- densitatea compușilor în care apar legături de hidrogen este mai mare decât a compușilor similari neasociați. Spre exemplu densitatea n-butanolului, compus cu legături de hidrogen, este de  $0,91 \text{ g/cm}^3$  iar densitatea oxidului de etilen, compus fără legături de hidrogen, este de  $0,71 \text{ g/cm}^3$ .

- temperaturile de fierbere, de topire precum și entalpiile de vaporizare sunt mai mari la substanțele care prezintă legături de hidrogen intermoleculare comparativ cu substanțe care nu prezintă astfel de legături și mai ales comparativ cu substanțele care prezintă legături de hidrogen intramoleculare.

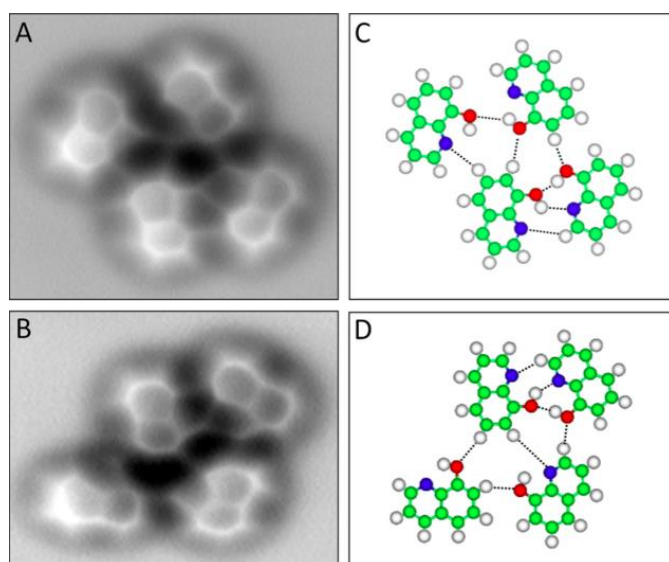


Figura III.32. Prima imagine a unei legături de hidrogen.

În figura III.32. este prezentată prima imagine a unei legături de hidrogen și moleculele în care aceasta apare. Cercetătorii de la Academia Chineză de Științe au vizualizat pentru prima dată o legătură de hidrogen utilizând microscopia de forță atomică, o tehnică ce poate oferi o rezoluție mai mare decât microscopia de scanare. Societatea Regală de Chimie raportează că tehnica imagistică implică oscilarea unei sonde asupra moleculelor la frecvența rezonantă a suprafeței de sub ele. Prin măsurarea diferenței de frecvențe dintre suprafața singură și cea cu moleculă, cercetătorii au reușit să creeze o imagine foarte precisă a legăturii.

### **Gheață și hidrați de tip clatrat**

Una dintre cele mai interesante consecințe ale legăturilor de hidrogen o reprezintă structura gheții. Se cunosc șapte forme diferite de gheață la presiunii de 2 kbar, dar una singură la presiuni scăzute. Faza existentă la presiuni mici cristalizează în sistem hexagonal, fiecare atom de oxigen fiind înconjurat tetraedric de alți patru atomi. Atomii de oxigen sunt uniți prin legături de hidrogen de forma  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  și  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ , distribuite la întâmplare în solid. Astfel rezultă o structură afânată, care poate explica de ce gheața are o densitate mai mică decât apa lichidă. La topire, rețeaua de legături de hidrogen este parțial distrusă, din cauza creșterii energiei cinetice a moleculelor de apă și implicit a mișcării browniene.

Apa poate genera și **hidrați de tipul clatraților**, formați prin unirea unor fragmente de tip cage (colivie, cușcă) înconjurate de molecule sau ioni străini. Un exemplu este cristalul clatrat cu compoziția  $\text{Cl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_{7,25}$  fig III.33. În această structură poliedre cu 14 și 12 fețe, în raport de 3:2, alcătuiesc clusteri cu atomii de oxigen situați în colțuri, uniți între ei prin legături de hidrogen, moleculele de clor fiind situate în interiorul poliedrelor cu 14 fețe. Hidrați asemănători, cu structuri de tip clatrat, au fost identificați și în cazul Ar, Xe, și  $\text{CH}_4$ , la presiuni foarte mari și

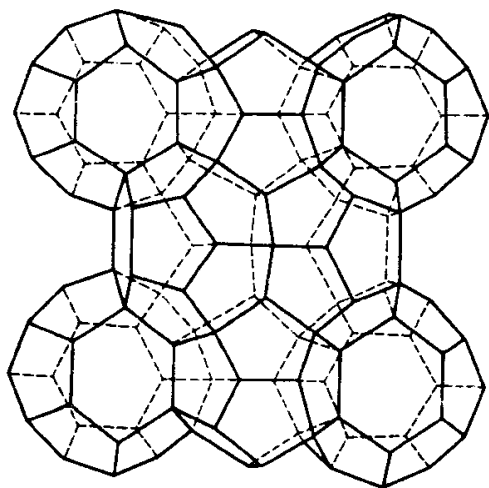


Figura III.33. Fragmente cu structură tip cușcă formate de molecule de apă în clatrați

temperaturi joase, numai că pentru acești compuși sunt ocupate toate poliedrele respective. Pe lângă faptul că au structuri interesante, dovedind creșterea gradului de organizare a unui solid care conține legături de hidrogen, clatrații sunt deseori utilizați ca modele pentru structurile în care moleculele de apă ocupă anumite poziții în jurul unor grupări nepolare cum sunt proteinele. La presiuni ridicate, în pământ au fost identificați clatrați formați prin hidratarea metanului, estimându-se că o mare cantitate de metan extras este captat chiar în această formă.

Se cunosc și hidrați cu structură clatrat formați de unii compuși ionici, în care anionii sunt încorporați în rețea, prin legături de hidrogen. Acest tip de clatrați apare în cazul unor

acceptori puternici de hidrogen cum ar fi  $F^-$  sau  $HO^-$ , un exemplu reprezentativ fiind compusul  $N(CH_3)_4F \cdot 4H_2O$ .

### III.5.2. Legături Van der Waals<sup>29</sup>

Între moleculele aflate la distanță mică unele de altele are loc o ușoară atracție, realizându-se legături slabe numite, în mod obișnuit legături Van der Waals, după numele celui care le-a descoperit și caracterizat. Aceste legături determină condensarea gazelor, coeziunea cristalelor formate din molecule neionice precum și a cristalelor în rețele moleculare. Legături Van der Waals se manifestă fără transfer de electroni, deși sunt de natură electrostatică, și în consecință, în comparație cu celelalte legături chimice sunt nesaturate.

Legăturile Van der Waals se realizează prin:

a - atracția dintre poli opuși ai moleculelor polare. Acestea mai poartă denumirea și de forțe dipol-dipol.

b - atracția dintre dipoli induși în molecule nepolare de către molecule polare și dipolii moleculelor polare, care se mai numesc și forțe dipol-dipol indus sau forțe de inducție.

c - atracția dintre dipolii temporari care se formează datorită deplasării electronilor și nucleelor din pozițiile lor de echilibru. Acestea se mai numesc și forțe dipol indus-dipol indus sau forțe de dispersie.

a) sunt de natură electrostatică și se manifestă între dipolii de semn contrar ai moleculelor polare, figura III.34, determinând o anumită coeziune a moleculelor.

Agitația termică împiedică aranjamentul ordonat al moleculelor însă la temperatură scăzută atracția devine foarte puternică determinând chiar poziții fixe ale moleculelor. Energia unei astfel de legături este invers proporțională cu  $d^6$ , în care  $d$  = distanța dintre molecule, ceea ce presupune că forța de atracție dipol-dipol se manifestă la distanțe foarte mici și scade puternic cu distanța dintre molecule. Exemple de molecule polare care pot fi reprezentate ca dipoli permanenți sunt: moleculele de  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $R-OH$ ,  $R-O-R$  etc.

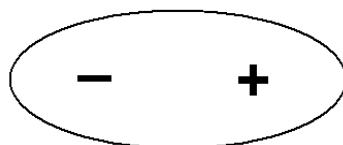


Figura III.34. Reprezentarea schematică a unui dipol.

Atracția polilor opuși și repulsia polilor de semn contrar determină apariția unui anumit aranjament ale moleculelor așa cum este exemplificat în figura III.35.

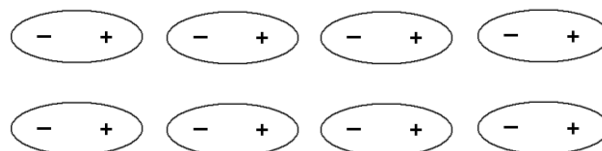


Figura III.35. Aranjamentul moleculelor polare sub influența forțelor de orientare.

Acest aranjament apare la temperaturi foarte mici și el poate fi distrus pe măsură ce temperatura crește. De obicei temperatura la care aranjamentul ordonat este distrus corespunde temperaturii de topire. Sunt totuși o serie de substanțe care prezintă un aranjament ordonat al moleculelor și după temperatura de topire (aceste substanțe se numesc *cristale lichide*).

**b)** forțele de inducție apar fie între o moleculă polară (I) și una nepolară (II), fie între dipoli permanenți. În primul caz, molecula polară induce un dipol în molecula nepolară și apoi cei doi dipoli (*inductor* și *indus*) se atrag ca în cazul forțelor de orientare (figura III.36):

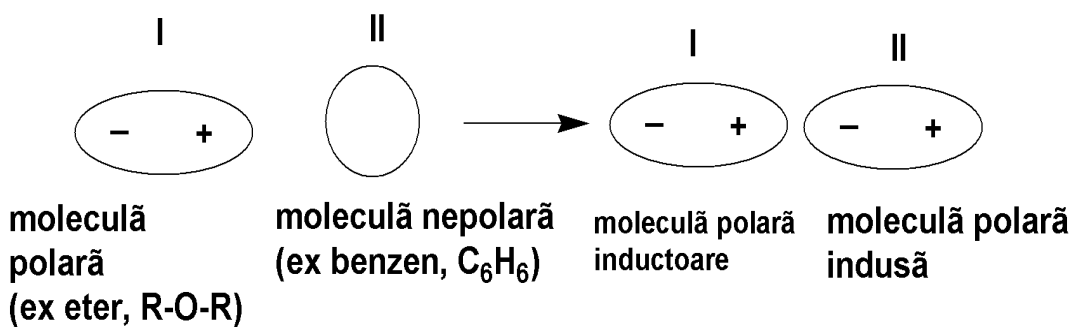


Figura III.36. Aranjament molecular realizat prin forțe de inducție între un dipol și o moleculă nepolară.

În cel de-al doilea caz, fiecare din dipolii permanenți, pe lângă efectele de orientare, își induc reciproc câte un dipol suplimentar (figura III.37):

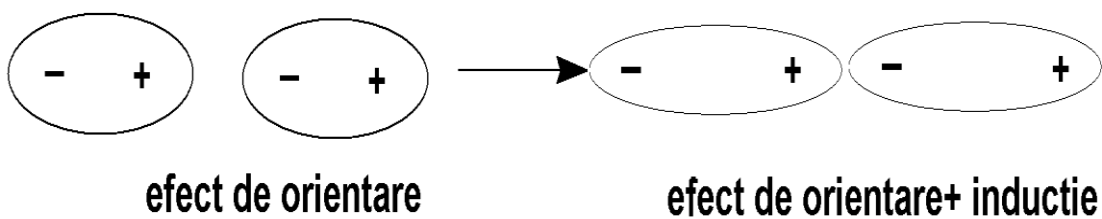


Figura III.37. Aranjament molecular realizat prin forțe de inducție între doi dipoli permanenți (dipolii rezultați sunt mai alungiți).

Dipolii induși au valori mult mai mici decât dipolii permanenți.

c) forțele de dispersie (numite și forțe de tip London) apar între moleculele nepolare (exemplu  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ) sau între atomii gazelor rare. Să considerăm fie o moleculă nepolară, fie un atom de gaz rar. Dacă norii electronici sau nucleele ies din poziția de echilibru (I), corespunzătoare stării nepolare, molecula sau atomul poate deveni un dipol temporar (starea II respectiv III). Aceste stări sunt reprezentate în figura III.38:

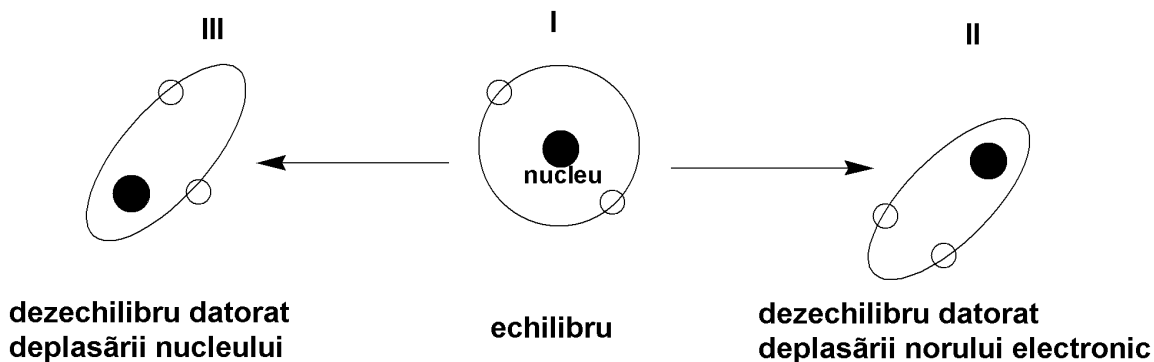


Figura III.38. Formarea dipolilor temporari.

Molecula sau atomul devenit astfel dipol temporar, induce un moment dipolar într-o moleculă vecină și astfel apar forțe atractive temporare numite forțe de dispersie sau forțe London<sup>30-31</sup>. Dipolii obținuți prin dezechilibru au valori mult mai mici decât dipolii permanenți sau chiar decât dipolii induși ceea ce justifică temperaturile mici de condensare a moleculelor nepolare sau gazelor rare.

### **Starea solidă<sup>32-33</sup>.**

O substanță este în stare solidă atunci când are formă și volum propriu într-un interval determinat de temperatură. Această stare este o formă condensată a materiei, cu rezistență mare la deformare. În substanțele solide se exercită forțe foarte puternice de atracție, ceea ce face ca acestea să aibă o coeziune foarte puternică între particule. În stare solidă substanțele prezintă anumite proprietăți caracteristice cum ar fi: formă cristalină, densitate, duritate, culoare, coeficient de elasticitate, indice de refracție, căldură specifică, punct de topire, solubilitate, moment de dipol, moment magnetic, spectru de absorbție, etc.

Starea solidă se prezintă sub două forme: amorfă și cristalină.

Solidele amorfe sunt fie corpuri ce au o structură de microcristale crescute unele prin altele, fie corpuri care nu sunt cu adevărat corpuri solide ci lichide subrăcite (sticla). Proprietățile substanțelor amorfe se aseamănă cu cele ale lichidelor mai ales în ceea ce privește organizarea internă a particulelor. Ele curg foarte încet datorită vâscozității foarte mari.

În stare cristalină atomii, ionii sau moleculele se află într-o stare stabilă de echilibrul termodinamic, având o mișcare de vibrație în jurul unor poziții fixe, de echilibru, ce corespund unor forme geometrice regulate. Structura unei substanțe cristaline are la bază o **celulă elementară**. Celula elementară este o componentă care se reproduce în întreg cristalul, când acesta se găsește într-o formă compactă. În această formă compactă a cristalului, toate celulele elementare se obțin unele din altele prin simplă translație. Sunt nenumărate modalități de a selecta o celulă elementară dintr-un cristal, dar, de obicei, se preferă să se aleagă acea celulă în care atomii sunt aranjați în poziții de maximă simetrie. Aranjarea atomilor ionilor sau

moleculelor într-un cristal este descrisă de o mulțime de puncte denumită **rețea cristalină**. Punctele rețelei nu se găsesc neapărat în centrele atomilor, ci reprezintă câteva poziții comune ale unei **unități asimetrice**, atomul, ionul, molecula sau grupa de ioni sau molecule care formează unitatea de bază a cristalului real. Celula elementară este definită prin valorile laturilor  $a, b, c$ , și unghiurilor  $\alpha, \beta$  și  $\gamma$ . După forma geometrică a celulei elementare cristalele se împart în 7 sisteme de cristalizare:

- cubic cu  $a=b=c$  și  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- tetragonal (paralelipiped drept cu baza pătrat:  $a=b \neq c$  și  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )
- rombic sau ortorombic (paralelipiped drept cu laturi neegale):  $a \neq b \neq c$  și  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- hexagonal (paralelipiped drept cu baza romb):  $a=b \neq c$  și  $\alpha=\beta=120^\circ$  și  $\gamma=90^\circ$
- romboedric sau trigonal (paralelipiped cu laturi egale și fețe romburi):  $a=b=c$  și  $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
- monoclinic (paralelipiped înclinat cu baza dreptunghi):  $a \neq b \neq c$  și  $\alpha=\beta=90^\circ$  și  $\gamma \neq 90^\circ$
- triclinic (paralelipiped oarecare):  $a \neq b \neq c$  și  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Pe baza celor 7 sisteme cristalografice, prin adăugare de atomi complementari în centrul bazelor, în centrul volumului și în centrul fețelor se obțin alte trei tipuri de celule elementare: cu fețe centrate, cu volum centrat sau cu baze centrate iar prin combinarea acestora se obțin 14 celule elementare numite celule Bravis. Prezentăm în figura III.38. cele 7 tipuri de sisteme de cristalizare.

Un cristal ideal reprezintă o stare limită a materiei care poate exista numai la temperatura de zero absolut, atunci când particulele din nodurile rețelei ocupă poziții în care energia potențială are valori minime și formează o rețea perfect definită geometric. În condiții obișnuite energia termică face ca vibrațiile particulelor din nodurile rețelei să fie mai intense, deplasându-se de la starea de echilibru. Energia termică precum și impuritățile înglobate în rețea duc la imperfecțiunii și diferențe mari ale cristalelor reale față de cele ideale.

Între particulele din nodurile rețelei cristaline se manifestă forțe determinate de natura legăturilor ce există între acestea. Tipul legăturilor chimice are un rol determinant motiv pentru care cristalele se pot împărți în: ionice, atomice, moleculare, metalice și cu legături Van der Waals.

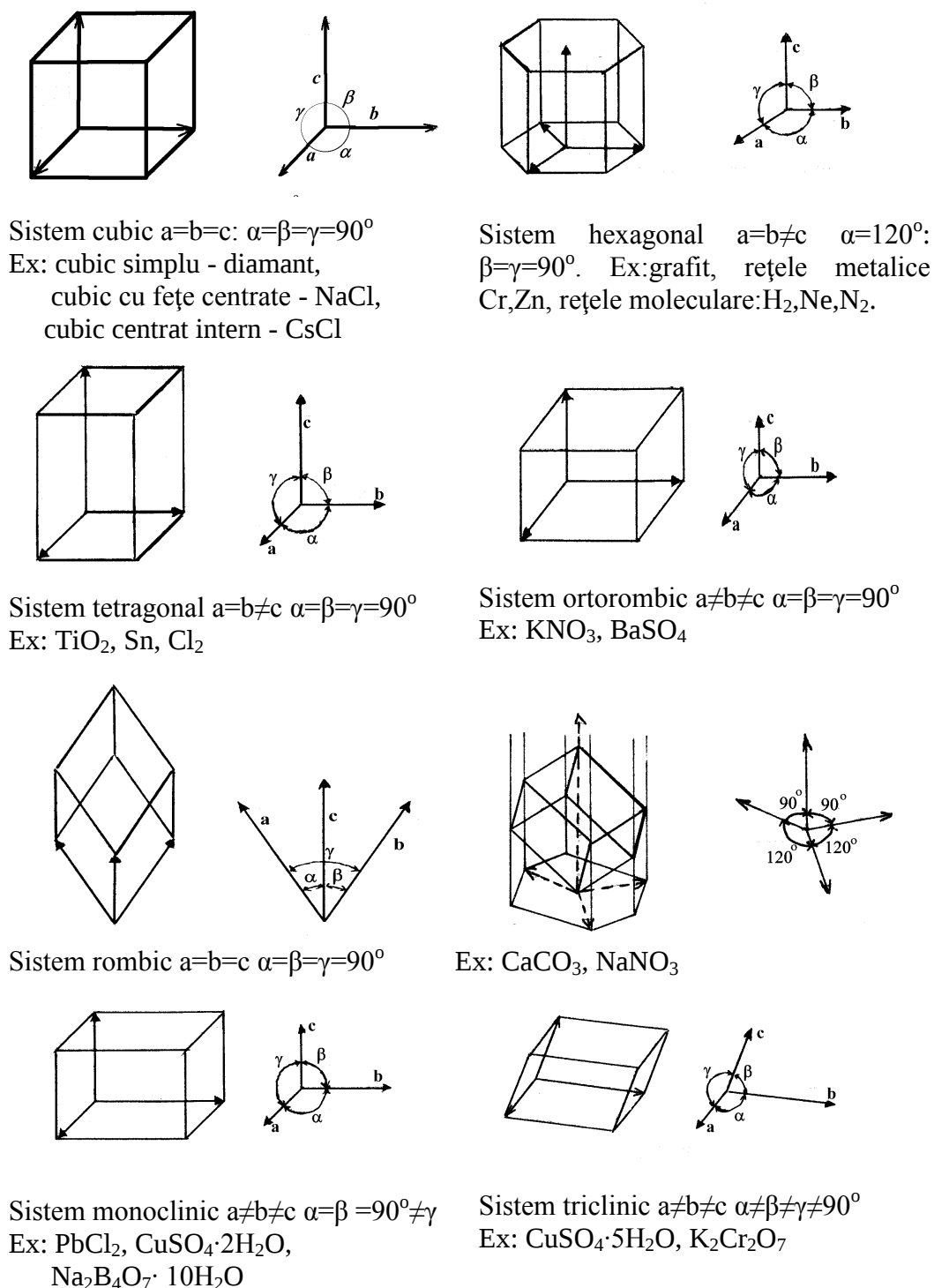


Figura III.38. Sistemele de cristalizare cu principalele caracteristici

**Cristale ionice.** În nodurile unui cristal ionic se află ioni încărcați pozitiv și negativ. Forța de atracție electrostatică (legătura ionică) manifestându-se numai între ioni de semne diferite va fi caracteristică numai cristalelor compuse ca: oxizi, săruri, etc. Ionii de semn contrar se atrag până la o distanță minimă compatibilă cu valoarea forței de respingere dintre ionii de același semn. Pentru ca valoarea forței de atracție să fie mai mare decât valoarea forței de respingere se impune ca la formarea cristalului ionic cei mai apropiați vecini ai unui ion oarecare să fie ioni de semn contrar cu ai ionului considerat, iar vecinii de ordinul doi (mai îndepărtați) să fie de același semn. Procesul de formare a cristalului ionic este caracterizat prin numărul de coordinație, N.C., care reprezintă numărul ionilor de semn contrar unui ion dat, care-l înconjoară la cea mai mică distanță. Valoarea lui este determinată de raportul razelor ionilor de semn contrar. Spre exemplu în cazul cristalului de clorură de sodiu, raportul razelor ionice este  $r_{\text{Na}^+} / r_{\text{Cl}^-} = 0,54$  iar N.C. al ionului  $\text{Na}^+$  este 6 la fel ca și al ionului  $\text{Cl}^-$ , adică fiecare ion este înconjurat la cea mai mică distanță de 6 ioni de semn contrar. Procesul de apropiere dintre ioni, datorat forțelor de atracție, este limitat de interacțiunea forțelor de repulsie manifestată între straturile exterioare electronice deoarece, conform principiului excluziunii al lui Pauli, electronii unui ion nu pot pătrunde în spațiul în care există electronii celuilalt ion. În cristalele ionice se manifestă legături puternice și din această cauză cristalele ionice sunt rezistente mecanic, au densitate mare, puncte de topire ridicate, sunt casante, iar în stare de topitură sau în soluție conduc curentul electric.

**Cristale atomice.** Cristalele atomice, denumite și cristale de valență, sunt formate din atomi neutri uniți între ei prin legături covalente. Forțele de legătură fiind foarte puternice, cristalele atomice prezintă puncte de topire foarte ridicate și durități relativ mari, nu conduc curentul electric nici în topitură nici în soluție, marea majoritate fiind insolubile în apă. Orientarea spațială a covalențelor atomilor se regăsește în forma geometrică a rețelei cristaline. Caracteristic pentru aceste tipuri de cristale sunt diamantul și grafitul. Tot cristale atomice mai formează și Si, Ge, SiC, GeS<sub>2</sub>, etc.

**Cristale moleculare.** Cristalele moleculare au în nodurile rețelei cristaline moleculele monoatomice a gazelor rare sau molecule poliatomice care își mențin individualitatea și în stare gazoasă. Moleculele se mențin în nodurile rețelei cristaline prin forțe slabe de natură electrostatică, manifestate între ele prin dipoli electrici și nu prin sarcini electrice separate (legături Van der Walls). Forțele de atracție fiind slabe, unele cristale moleculare *sublimează* (trec direct din stare solidă în stare de vapori), cum ar fi iodul sau naftalina, iar marea majoritate au puncte de topire foarte scăzute, densități și durități mici și, deși sunt solide, prezintă presiuni de vapori relativ ridicate.

**Cristale metalice.** În cristalele metalice, nodurile rețelei cristaline sunt ocupate de ioni pozitivi de metal, înconjurați de norul electronic format de electronii din banda de valență. Aceștia nu intervin în legătură și se pot deplasa în cristal, ei sunt cvasiliberi, ocupând nivelele energetice care aparțin întregului edificiu reticular și satisfac în egală măsură lipsa de electroni din nodurile rețelei cristaline, manifestând o acțiune de „cimentare” a acestora. Ca urmare a volumelor atomice egale majoritatea substanțelor cu rețea metalică cristalizează în sisteme compacte, cub cu fețe centrate (Al, Cu, Au, Ni, Pb, Pt), sau hexagonală compactă (Be, Mg, Cd, etc.) cu numere de coordinație 12 sau mai rar 8. Cristalele metalice sunt elastice, ductile, maleabile, au o mare plasticitate și o bună conductibilitate electrică și termică.

**Cristale cu legături de hidrogen.** Legătura de hidrogen este realizată în combinațiile care conțin atomi de hidrogen legați covalent de atomi electronegativi (F, O, N sau Cl) și este consecința unei atracții electrostatice puternice între atomul de hidrogen, relativ săracit de norul electronic prin caracterul polar al legăturii E—H, și norul electronic al altui atom electronegativ din aceeași moleculă sau o altă moleculă. La substanțele solide cristalizate aceste legături se întâlnesc în : ioni discreți  $[\text{H}_4\text{F}_5]^-$ , lanțuri de ioni  $(\text{HCO}_3)_n^-$ , cicluri infinite  $(\text{H}_3\text{BO}_3)_n$ , macromolecule tridimensionale , cum este gheața. Aceste legături, care sunt mult mai puternice decât legăturile Van der Walls, determină proprietăți speciale ale cristalelor în care se manifestă, reprezentând spre exemplu o explicație a proprietăților fotoelectrice.

**Relații de înrudire cristalografică.** Clasificarea structurii cristaline are la bază stabilirea unor tipuri structurale caracteristice unor categorii largi de compuși. Repartizarea ordonată a elementelor exterioare ale cristalului, fețe, muchii, colțuri, față de un centru, axă sau plan constituie simetria cristalului.

Totalitatea speciilor cristaline care se definesc prin același tip structural se numesc **izotipe**, și între aceștia există analogie a formulelor brute, a dimensiunilor reticulare și aparțin aceleiași grupe spațiale.

Proprietatea substanțelor cu compoziție chimică diferită de a cristaliza în aceeași formă cristalină se numește **izomorfism**, exemplu:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  și  $\text{ZnCO}_3$  sau  $\text{BaSO}_4$  și  $\text{PbSO}_4$ . Pentru ca două substanțe să fie izomorfe trebuie să aibă același tip de formulă chimică, unități structurale de dimensiuni aproximativ egale cu aceeași orientare geometrică în spațiu și legături chimice similare. Substanțele izomorfe pot forma soluții solide, respectiv amestecuri omogene din două sau mai multe substanțe izomorfe, făcând posibile reacțiile în fază solidă.

**Polimorfismul** reprezintă proprietatea substanțelor solide de a cristaliza în mai multe forme cristaline. Aceste forme cristaline pot trece una în alta, fiind stabile în anumite intervale de temperatură. Un exemplu tipic de polimorfism îl constituie sulful.

## APLICAȚII

III.1. Oxidul de magneziu,  $\text{MgO}$ , și fluorura de sodiu,  $\text{NaF}$ , au aceeași structură cristalină, dar au puncte de topire de 2800 și respectiv 950°C. De ce ?

III.2 Cunoșcând tipul rețelei ionice a clorurii de cesiu ca fiind cub centrat intern și a titanatului de calciu ca fiind cub centrat intern și pe fețe, să se stabilească, prin bilanț ionic, formulele celor două substanțe.

III.3. Pentru clorurile grupei 1 punctele de topire scad de la  $\text{LiCl}$  la  $\text{FrCl}$ . De ce?

III.4. Prin ce se aseamănă cele două teorii ale formării legăturii covalente, TLV și TOM?

III.5. Prin ce se deosebesc cele două teorii ale formării legăturii covalente, TLV și TOM?

III.6. Prezentați diagramele nivelelor energetice ale orbitalilor moleculari pentru  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{F}_2^-$ . Calculați OL și stabiliți structura fiecărei specii chimice.

III.7. Un orbital de tip s de la un atom formează o legătură covalentă cu un orbital hibrid: a) sp, b)  $\text{sp}^2$ , c)  $\text{sp}^3$ , d)

- $sp^3d^2$ . Care este legătura cea mai puternică.
- III.8. Se pot forma orbitali hibridi din orbitali atomici care a) conțin electroni, b) nu conțin electroni.
- III.9. Care este tipul de hibridizare al atomului de carbon în următoarele molecule:  $O=C(NH_2)_2$ ;  $N\equiv C-C\equiv N$ ;  $H-C\equiv N$ ;  $H-N=C=O$ ;  $CO_2$ .
- III.10. Care din orbitalii d participă la hibridizarea  $sp^3d^2$  și de ce?
- III.11. Care din următoarele specii chimice nu poate exista:  $H_2^-$ ,  $H_2^{2-}$ ,  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $Ne_2$ .
- III.12. Construiți diagramele moleculare ale moleculelor diatomice  $Br_2$  și  $HBr$  și calculați OL.
- III.13. Stabiliți hibridizarea atomului central și forma geometrică a următoarelor specii chimice:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $SOF_2$ ,  $IF_x$  ( $x=1, 3, 5, 7$ ).
- III.14. Care sunt asemănările între următoarele molecule:  $C_6H_6$ ,  $N_3B_3H_6$ ,  $P_3N_3Cl_6$ ?
- III.15. În care din următorii compuși ai borului există legături tip babană (de trei centre):  $BF_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $KBH_4$ ,  $N_3B_3H_6$ ?
- III.16. Indicați prin sensul săgeții atomul donor și cel acceptor de electroni în legătura coordinativă:  $(HO)_3-Al-OH$ ,  $N\equiv N-O$ ,  $F_3B-CO$ .
- III.17. Care din următoarele molecule conțin legături coordinative:  $SiF_4$ ,  $H_2[SiF_6]$ ,  $SF_6$ ,  $N_2O$ ,  $HNO_3$ ,  $K[AlH_4]$ .
- III.18. În cazul moleculelor deficiente în electroni, stabilizarea poate fi realizată în mai multe moduri. Precizați care este modul de stabilizare la următoarele molecule:  $(BeCl_2)_n$ ,  $B_2H_6$ ,  $BF_3$ ,  $AlH_4^-$ ,  $Al_2(CH_3)_6$ ,  $H_3GaNH_3$ .
- III.19. Precizați tipul legăturilor chimice din următorii compuși:  $CH_4(g)$ ,  $C_6H_6(lichid)$ ,  $NH_4NO_3(cristal)$ ,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4(cristal)$ ,  $C_{diamant}$ ,  $H_2O_{lichid}$ .
- III.20. Explicați de ce  $BF_3$  are o structură plană iar  $NH_3$  una piramidală.
- III.21. În ionul tetrahidroborură,  $BH_4^-$ , există trei legături covalente formate de atomul de bor cu trei atomi de hidrogen; al patrulea atom de hidrogen vine sub formă de ion hidrură,  $H^-$ , și formează o legătură coordinativă, ca atom donor, cu atomul de bor. Sunt cele 4 legături echivalente în ionul  $BH_4^-$ ?
- III.22. Indicați hibridizarea atomului central de sulf și denumiți geometria moleculară pentru următoarele specii chimice:  $SF_x$  ( $x=2, 4, 6$ ),  $OSF_2$ ,  $O_2SF_2$ ,  $OSF_3^+$ ,  $FSO_3^-$ ,  $S_2F_{10}$ ,  $(SO_3)_3$ . Dați răspunsul sub formă de tabel.
- III.23. În care din compușii  $BCl_3$  și  $BCl_4^-$  distanța B—Cl este mai scurtă?
- III.24. Indicați tipul de legături în următorii compuși:  $CCl_4$ ,  $KCl$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $SO_2$ ,  $B_2H_6$ ,  $HF$ ,  $N_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $SiF_4$ ,  $HCl$ .
- III.25. Prezentați noțiunea de rezonanță și condițiile în care apare. Anionul  $SO_4^{2-}$  prezintă rezonanță? Justificați.
- III.26. Precizați, pe baza teoriei legăturii metalice care din următoarele metale are conductibilitatea electrică cea mai mare: Fe, Cu, Mg, Na sau Ti.
- III.27. Acidul fluorhidric prezintă o variație anormală a acidității cu concentrația și anume: spre diferență de ceilalți acizi aciditatea crește cu creșterea concentrației. Justificați această comportare.

1. R. Abegg, "Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen", *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 39, 1, p. 330–380, 1904.

2. G.N. Lewis, "*The Atom and the Molecule*". Journal of the American Chemical Society, 38, 4, p. 762–785, 1916.
3. I. Langmuir, "*The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules*", Journal of the American Chemical Society, 41, 6, p. 868–934, 1919.
4. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Chimie Anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1990.
5. C.D. Nenițescu, "*Chimie generală*", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
6. L. Pauling, "*Chimie Generală*", Ed. Științifică, București, 1972.
7. H. Jenkins, B. Donald, "*Thermodynamics of the Relationship between Lattice Energy and Lattice Enthalpy*." , Journal of Chemical Education, 82, p. 950-952. Coventry, West Midlands, University of Warwick, UK, 2005.
8. E. Madelung, "Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen". Physikalische Zeitschrift, **XIX**, p.524–533, 1918.
9. L. Pauling, "*The application of the quantum mechanics to the structure of the hydrogen molecule and hydrogen molecule-ion and to related problems*", Chem. Rev, 5 p. 173-213, 1928.
10. L. Pauling, "*The Nature of the Chemical Bond*", Ed. Oxford University Press, (ediția III-a), 1960.
11. C. Drăgulescu, E. Petrovici, "*Introducere în chimia anorganică modernă*", Ed. Facla, Timișoara 1973.
12. I. Rusu, A. Căilean, D. Sutiman, "*Chimie anorganică la Leeds*", Ed. MATRIX ROM, București, 2000.
13. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Advanced Inorganic Chemistry*", Ed. John Wiley (ediția a III-a), p. 1087–1091, 1988.
14. L. Pauling, "*The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules*", Journal of the American Chemical Society, 53, 4, p.1367–1400, 1931.
15. Gh. Marcu, "*Chimie Anorganică*", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
16. D. Negoiu, "*Tratat de Chimie Anorganică*", vol. I, Ed. Tehnică, București, 1972.
17. R. S. Mulliken, "*Electronic states. IV. Hund's theory; second positive nitrogen and Swan bands; alternate intensities*", Physical Review, vol. 29, p. 637–649, 1927.
18. J. Daintith, "*Oxford Dictionary of Chemistry*". Ed. Oxford University Press, New York, 2004.

19. J. Lennard-Jones, "*The electronic structure of some diatomic molecules*", Transactions of the Faraday Society, vol. 25, p. 668-686, 1929.
20. J.N. Murel, S.F. Kettle, J.M. Tedder, "*The Chemical Bond*", Ed. Willey, New York, 1978.
21. B. Webster, "*Chemical Bonding Theory*" Ed. Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
22. S. H. Bauer, "*The Structure of Diborane*", Journal of the American Chemical Society. 59, 6, p. 1096–1103, 1937.
23. S. H. Bauer, "*Structures and Physical Properties of the Hydrides of Boron and of their Derivatives*", Chemical Reviews. 31, 1, p. 43–75, 1942.
24. J. Van Vleck, "*Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group*", Physical Review. 41, 208, 1932.
25. A.M. Sweetman, S.P. Jarvis, Sang, Hongqian, I. Lekkas, P. Rahe, Wang, Yu, Wang, Jianbo, N.R. Champness, L. Kantorovich, P. Moriarty, "*Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly*", Nature Communications, 5, 2014.
26. P. Hapala, G. Kichin, C. T. Wagner, F. Stefan; R. Temirov, P. Jelínek, "*Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips*". Physical Review B. 90, 8, 2014.
27. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. C. Alkorta, , C. David, R. H. Crabtree, J. Dannenberg,; P. Hobza, G. Kjaergaard,; C. Legon, B. Mennucci,; J. Nesbitt, "*Definition of the hydrogen bond*". Pure Appl Chem., 83, 8, p. 1619–1636, 2011.
28. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. C. Alkorta, , C. David, R. H. Crabtree, J. Dannenberg,; P. Hobza, G. Kjaergaard,; C. Legon, B. Mennucci,; J. Nesbitt, "*Definition of the hydrogen bond*". Pure Appl Chem., 83, 8, p. 1637–1641, 2011.
29. V. A. Parsegian, „*Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*”, Cambridge University Press, U.K., 2005.
30. F. London, "*Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*", Zeitschrift für Physik, 63, 3–4, 1930.
31. R. Eisenschitz, F. London "*Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften*", Zeitschrift für Physik, 60, 7–8, p. 491–527, 1930.
32. R.E. Newhman, „*Properties of materials* „, Oxford University Press, 2005.
33. C.G. Klein, B. Dutrow, „*Manual of mineral science*” Ed. Willey, 23nd, 20017.