

Versiunea 6: Online din 20 Octombrie 2013

Versiunea 7 din 29 Septembrie 2017

Version 8 from August 24, 2018

Chimie generală

Lorentz JÄNTSCHI

Version 3: Online from January 8, 2013

Version 4: Online from January 29, 2013

Version 5: Online from July 12, 2013

eISBN 978-973-86211-1-4

© AcademicDirect, 2013

<http://ph.academicdirect.org>

General Chemistry

Lorentz JÄNTSCHI



Curs 1

Sistem periodic
Proprietăți periodice
Structură electronică

Sistem periodik

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Sistem periodic

- La baza clasificării elementelor stă numărul atomic, Z - numărul total de electroni din atom = numărul de protoni în nucleu
- Coloanele - grupe, rândurile - perioade. Succesiunea în perioade după nivelele principale de energie și straturile de electroni. Numărul perioadei = numărul cuantic principal (al stratului de a fi umplut cu electroni). Numărul grupei = numărul de electroni de pe acest strat în curs de umplere și joacă rolul principal în exprimarea proprietăților chimice. Astfel, există o similaritate a proprietăților în interiorul grupelor.
- Proprietățile chimice sunt determinate de tendința atomului de a ajunge la configurații stabile de electroni și a folosi cât mai multe valențe orbitale.
- "Legea" periodică a chimiei: proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice de numărul lor atomic (care este, numărul de protoni din nucleul atomic al elementului).

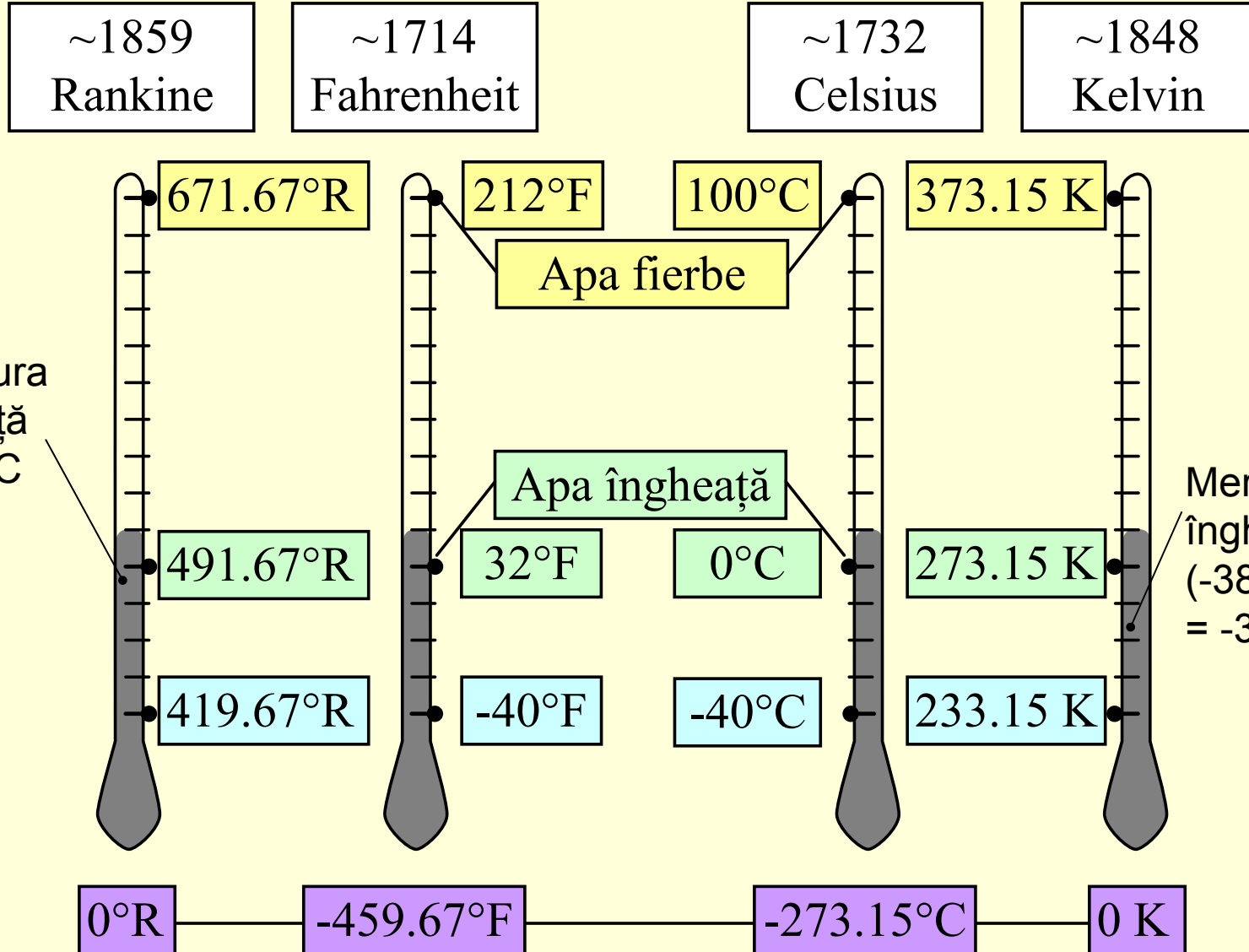
Măsurî atomice

- Anion: atom sau grup de atomi care conțin mai mulți electroni decât protoni; consecință: orice sistem încărcat electric negativ este perceput ca anionic; cationi: idem opus
- Raza atomică: măsură a dimensiunii relative a atomilor (vezi O_2 și H_2O)
- Afinitate pentru electroni: măsură a capacității sau tendinței unui atom de a obține electroni (concept energetic); definiția formală referă doar un singur electron:
$$X + 1e^- \rightarrow X^{-1} + EA$$
- Electronegativitate: capacitatea unui atom legat de a atrage electroni; la nivelul legăturilor, electronul poate fi partajat sau transferat; există multe scale de electronegativitate.
- Potențial de ionizare: de la procesul energetic conduce la cationi: $X + IP \rightarrow X^+ + 1e^-$: există, de asemenea, potențiale superioare (sau suplimentare) de ionizare (ex. $X^+ + IP_2 \rightarrow X^{2+} + 1e^-$)

Tendințe periodice

- Se referă schimbarea proprietăților atunci când atomul (de referință) se deplasează într-o altă grupă sau perioadă
- În perioada de la stânga la dreapta: IP, EA, electronegativitatea cresc; Dimensiunile (raza) scade;
- În grupe de sus în jos: IP, EA, electronegativitatea scad; Dimensiunile (raza) crește;
- Factorii de stabilitate - se referă la electronii luați sau dați în timpul procesului de formare a legăturilor cu scopul de a crește stabilitatea:
 - Tendința de a ajunge la o configurație a unui gaz nobil;
 - Tendința de a pierde toate electroni de valență (uneori doar electroni subnivelului "P");
 - Tendința de a păstra: ocupate, jumătate ocupate și neocupate seturi de orbitali

Scala de temperatură



Punctele de topire ale elementelor chimice [K]

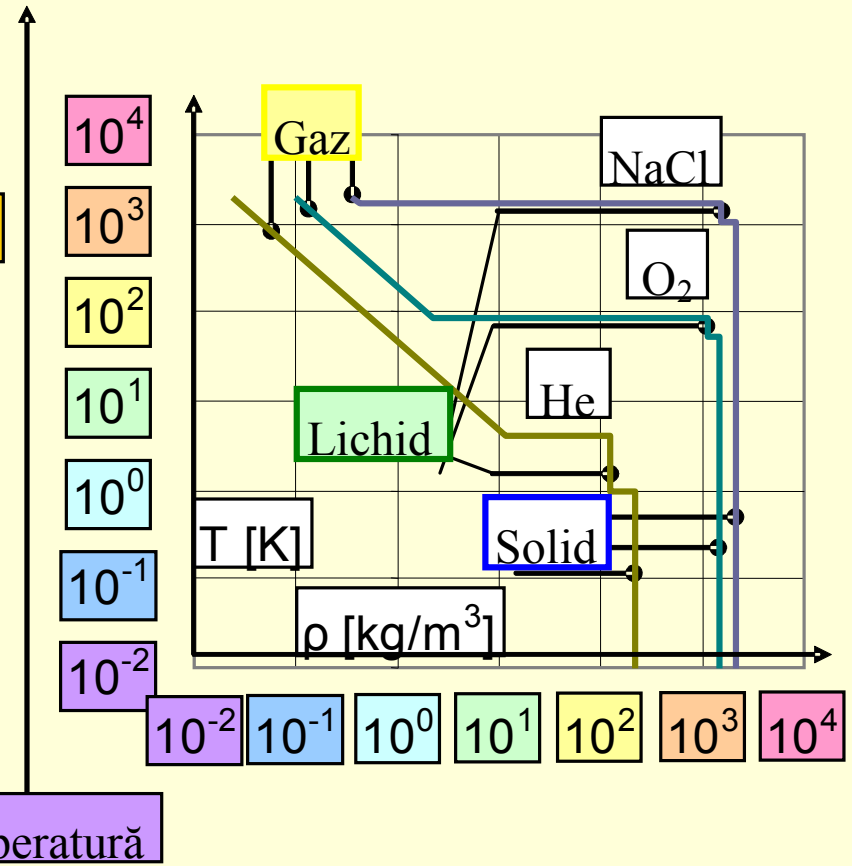
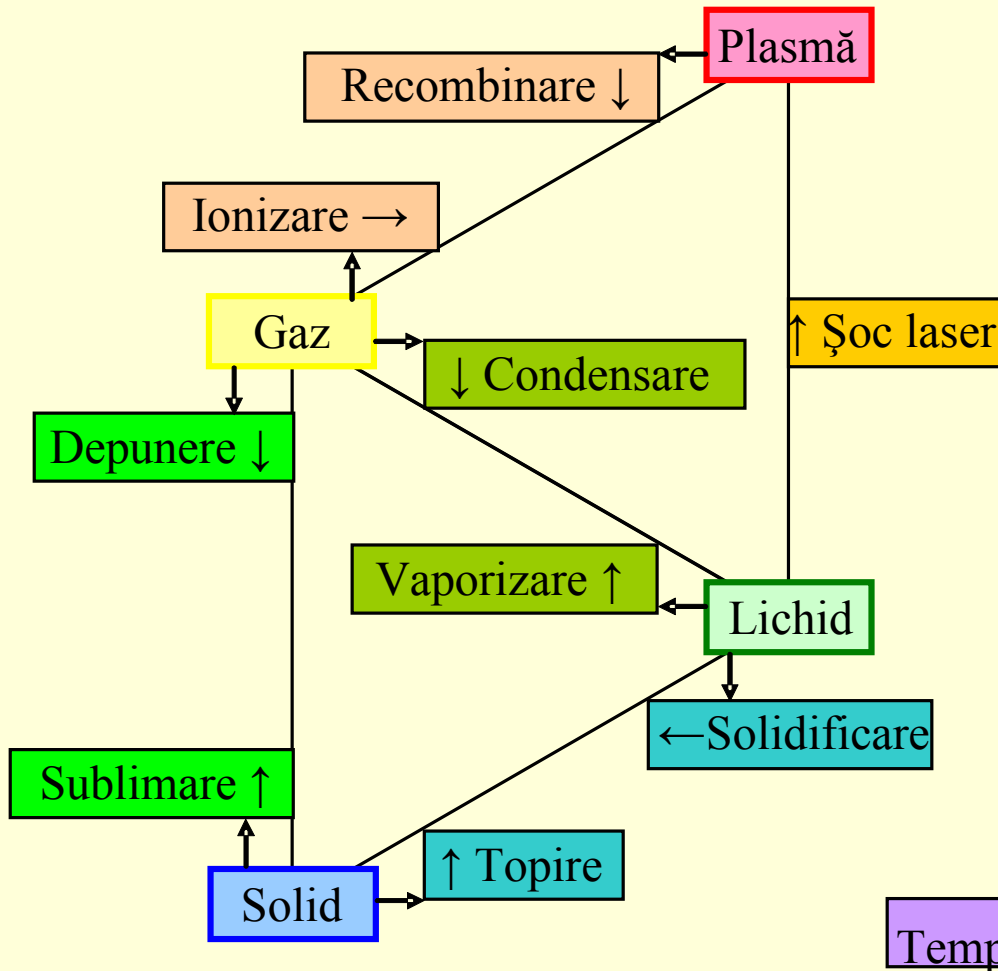
1	H 14																He 1	
2	Li 453	Be 1551										B 2573	C 3820	N 63	O 55	F 54	Ne 24	
3	Na 371	Mg 922										Al 933	Si 1683	P 317	S 386	Cl 172	Ar 84	
4	K 336	Ca 1112	Sc 1814	Ti 1933	V 2160	Cr 2130	Mn 1517	Fe 1808	Co 1768	Ni 1726	Cu 1357	Zn 693	Ga 303	Ge 1211	As 1090	Se 490	Br 266	Kr 117
5	Rb 312	Sr 1042	Y 1795	Zr 2125	Nb 2741	Mo 2890	Tc 2445	Ru 2583	Rh 2239	Pd 1825	Ag 1235	Cd 594	In 429	Sn 505	Sb 904	Te 723	I 387	Xe 161
6	Cs 302	Ba 1002	Lu 1963	Hf 2503	Ta 3269	W 3680	Re 3453	Os 3327	Ir 2683	Pt 2045	Au 1338	Hg 234	Tl 577	Pb 600	Bi 545	Po 527	At 575	Rn 202
7	Fr 300	Ra 973	Lr 1900	Rf 2400														
			La 1194	Ce 1072	Pr 1204	Nd 1294	Pm 1441	Sm 1350	Eu 1095	Gd 1586	Tb 1629	Dy 1685	Ho 1747	Er 1802	Tm 1818	Yb 1097		
			Ac 1338	Th 2023	Pa 2113	U 1405	Np 913	Pu 914	Am 1267	Cm 1610	Bk 1259	Cf 1173	Es 1133	Fm 1800	Md 1100	No 1100		

Întrebări și răspunsuri

După punctul de topire, elementele chimice pot fi ordonate după cum urmează:

0	$\text{Cr} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Mg}$
0	$\text{Rn} < \text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne} < \text{He}$
0	$\text{W} < \text{Re} < \text{Os} < \text{Ta}$
0	$\text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F} < \text{Ne}$
0	$\text{C} < \text{B} < \text{Be} < \text{Li} < \text{He} < \text{H}$
1	$\text{Mg} < \text{Al} < \text{Fe} < \text{Cr}$
1	$\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe} < \text{Rn}$
1	$\text{Ta} < \text{Os} < \text{Re} < \text{W}$
1	$\text{Ne} < \text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$
1	$\text{H} < \text{He} < \text{Li} < \text{Be} < \text{B} < \text{C}$

Starea solidă și densitatea



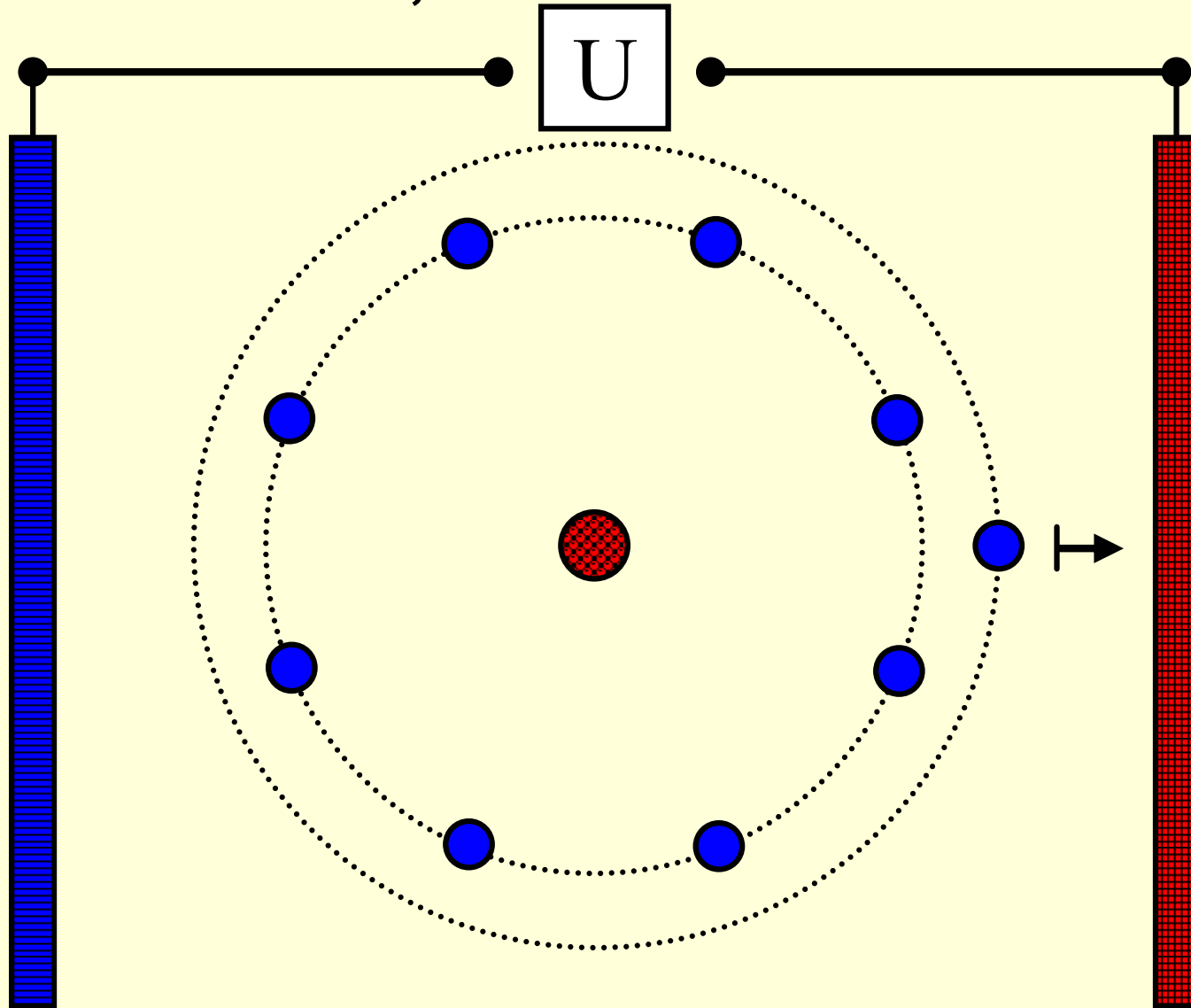
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 88	Densitatea in stare solida a elementelor [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]															He 214	
2	Li 535	Be 1848											B 2460	C 2267	N 1026	O 1495	F 1700	Ne 1444
3	Na 968	Mg 1738											Al 2700	Si 2330	P 1823	S 1960	Cl 2030	Ar 1616
4	K 856	Ca 1550	Sc 2985	Ti 4507	V 6110	Cr 7140	Mn 7470	Fe 7874	Co 8900	Ni 8908	Cu 8920	Zn 7140	Ga 5904	Ge 5323	As 5727	Se 4819	Br 4050	Kr 2155
5	Rb 1532	Sr 2630	Y 4472	Zr 6511	Nb 8570	Mo 10280	Tc 11500	Ru 12370	Rh 12450	Pd 12023	Ag 10490	Cd 8650	In 7310	Sn 7310	Sb 6697	Te 6240	I 4940	Xe 3640
6	Cs 1879	Ba 3510	Lu 9841	Hf 13310	Ta 16650	W 19250	Re 21020	Os 22610	Ir 22650	Pt 21090	Au 19300	Hg 14190	Tl 11850	Pb 11340	Bi 9780	Po 9196	At 6400	Rn 4400
7	Fr 2900	Ra 5000	Lr 9840	Rf 17000	Db 21600	Sg 23200	Bh 27200	Hs 28600	Mt 28200	Ds 27400	Rg 24400	Cn 16800						
			La 6146	Ce 6689	Pr 6640	Nd 6800	Pm 7264	Sm 7353	Eu 5244	Gd 7901	Tb 8219	Dy 8551	Ho 8795	Er 9066	Tm 9321	Yb 6570		
			Ac 10070	Th 11724	Pa 15370	U 19050	Np 20450	Pu 19816	Am 13780	Cm 13510	Bk 14780	Cf 15100	Es 13500	Fm 8840	Md	No		

















































































































Întrebări și răspunsuri

După densitatea în stare solidă, elementele chimice pot fi ordonate după cum urmează:

0	$\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Mg}$
0	$\text{Rn} < \text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne} < \text{He}$
0	$\text{Ir} < \text{Os} < \text{Pt} < \text{Re} < \text{Au} < \text{W}$
0	$\text{F} < \text{O} < \text{N}$
0	$\text{B} < \text{C} < \text{N}$
0	$\text{B} < \text{Be} < \text{Li} < \text{He} < \text{H}$
1	$\text{Mg} < \text{Al} < \text{Fe} < \text{Cu}$
1	$\text{He} < \text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe} < \text{Rn}$
1	$\text{W} < \text{Au} < \text{Re} < \text{Pt} < \text{Os} < \text{Ir}$
1	$\text{N} < \text{O} < \text{F}$
1	$\text{N} < \text{C} < \text{B}$
1	$\text{H} < \text{He} < \text{Li} < \text{Be} < \text{B}$

Potențialul de ionizare



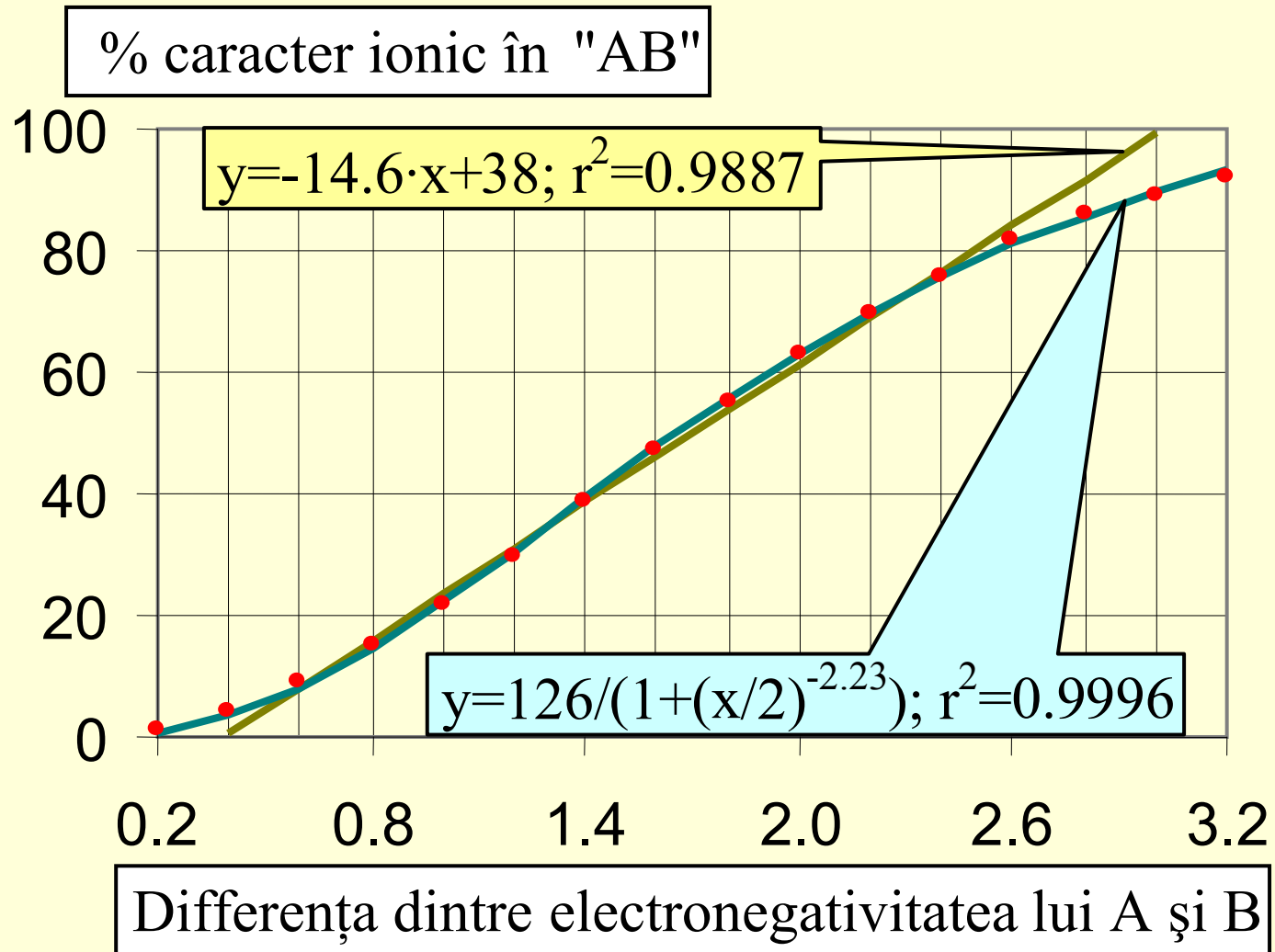
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H  13.6	Primul potential de ionizare [eV]															He  24.6		
2	Li  5.4	Be  9.3											B  8.3	C  11.3	N  14.5	O  13.6	F  17.4	Ne  21.6	
3	Na  5.1	Mg  7.6											Al  6.0	Si  8.2	P  10.5	S  10.4	Cl  13.0	Ar  15.8	
4	K  4.3	Ca  6.1	Sc  6.6	Ti  6.8	V  6.7	Cr  6.8	Mn  7.4	Fe  7.9	Co  7.9	Ni  7.6	Cu  7.7	Zn  9.4	Ga  6.0	Ge  7.9	As  9.8	Se  9.8	Br  11.8	Kr  14.0	
5	Rb  4.2	Sr  5.7	Y  6.2	Zr  6.6	Nb  6.8	Mo  7.1	Tc  7.3	Ru  7.4	Rh  7.5	Pd  8.3	Ag  7.6	Cd  9.0	In  5.8	Sn  7.3	Sb  8.6	Te  9.0	I  10.5	Xe  12.1	
6	Cs  3.9	Ba  5.2	Lu  5.4	Hf  6.8	Ta  7.9	W  8.0	Re  7.9	Os  8.7	Ir  9.1	Pt  9.0	Au  9.2	Hg  10.4	Tl  6.1	Pb  7.4	Bi  7.3	Po  8.4	At  9.5	Rn  10.7	
7	Fr  3.9	Ra  5.3	Lr  4.6	Rf  6.0	Db  6.9	Sg  7.9	Bh  7.7	Hs  7.6	Mt  8.3	Ds  9.9	Rg  10.6	Cn  12.0							
			La  5.6	Ce  5.5	Pr  5.5	Nd  5.5	Pm  5.6	Sm  5.6	Eu  5.7	Gd  6.2	Tb  5.9	Dy  5.9	Ho  6.0	Er  6.1	Tm  6.2	Yb  6.3			
			Ac  5.2	Th  6.1	Pa  5.9	U  6.2	Np  6.3	Pu  6.1	Am  6.0	Cm  6.0	Bk  6.2	Cf  6.3	Es  6.4	Fm  6.5	Md  6.6	No  6.7			








































































































Întrebări și răspunsuri

După primul potențial de ionizare, elementele chimice pot fi ordonate după cum urmează:

0	$N < O$
0	$He < Ne < Ar < Kr < Xe < Rn$
0	$H < Li < Na < K$
0	$F < Cl < Br < I$
0	$He < H$
1	$O < N$
1	$Rn < Xe < Kr < Ar < Ne < He$
1	$K < Na < Li < H$
1	$I < Br < Cl < F$
1	$H < He$

Electronegativitatea



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H  2.20	Electronegativitatea [Pauling revizuita]															He 	
2	Li  0.98	Be  1.57											B  2.04	C  2.55	N  3.04	O  3.44	F  3.98	Ne 
3	Na  0.93	Mg  1.31											Al  1.61	Si  1.90	P  2.19	S  2.58	Cl  3.16	Ar 
4	K  0.82	Ca  1.00	Sc  1.36	Ti  1.54	V  1.63	Cr  1.66	Mn  1.55	Fe  1.83	Co  1.88	Ni  1.91	Cu  1.90	Zn  1.65	Ga  1.81	Ge  2.01	As  2.18	Se  2.55	Br  2.96	Kr 
5	Rb  0.82	Sr  0.95	Y  1.22	Zr  1.33	Nb  1.60	Mo  2.16	Tc  1.90	Ru  2.20	Rh  2.28	Pd  2.20	Ag  1.93	Cd  1.69	In  1.78	Sn  1.96	Sb  2.05	Te  2.10	I  2.66	Xe 
6	Cs  0.79	Ba  0.89	Lu  1.27	Hf  1.30	Ta  1.50	W  2.36	Re  1.90	Os  2.20	Ir  2.20	Pt  2.28	Au  2.54	Hg  2.00	Tl  2.04	Pb  2.33	Bi  2.02	Po  2.00	At  2.20	Rn 
7	Fr  0.70	Ra  0.90	Lr  1.31	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
			La  1.10	Ce  1.12	Pr  1.13	Nd  1.14	Pm  1.13	Sm  1.17	Eu  1.20	Gd  1.20	Tb  1.20	Dy  1.22	Ho  1.23	Er  1.24	Tm  1.25	Yb  1.10		
			Ac  1.10	Th  1.30	Pa  1.50	U  1.38	Np  1.36	Pu  1.28	Am  1.30	Cm  1.30	Bk  1.30	Cf  1.30	Es  1.30	Fm  1.30	Md  1.30	No  1.30		

Întrebări și răspunsuri

După electronegativitate, elementele chimice pot fi ordonate după cum urmează:

	0	Ni < Co < Fe < Mn
	0	O < Cl < N < S < C < P < H
	0	H < Li < Na < K < Rb < Cs < Fr
	0	F < Cl < Br < I < At
	0	F < O < N < C < B < Be < Li
	1	Mn < Fe < Co < Ni
	1	H < P < C < S < N < Cl < O
	1	Fr < Cs < Rb < K < Na < Li < H
	1	At < I < Br < Cl < F
	1	Li < Be < B < C < N < O < F

Electronegativitatea de grup "super-atomică"

Formula	$E_G = \frac{\sum V_A E_A}{\sum V_A}$	Metoda [1]
Grup	Calcul (scala Pauling revizuita)	Rezultat
-CH ₃	$(4 \cdot 2.55 + 3 \cdot 2.20) / (4 + 3)$	2.40
-CHO	$(4 \cdot 2.55 + 1 \cdot 2.20 + 2 \cdot 3.44) / (4 + 1 + 2)$	2.75
-OH	$(2 \cdot 3.44 + 1 \cdot 2.20) / (2 + 1)$	3.03
-OCH ₃	$(2 \cdot 3.44 + 1 \cdot 2.40) / (2 + 1)$	3.09

EA: Electronegativitatea de (super)atom;

VA: valenta de (super)atom;

EG: electronegativitatea de grup.

[1] Wu HANQING, 1997. *Re-propose Organic and Inorganic Property Values and Group Electronegativity for Drug and Biological Molecules and Their Calculation through JavaScript and Application in QSAR Studies*. First International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-1), www.mdpi.org/ecsoc/, September 1-30, 1997.

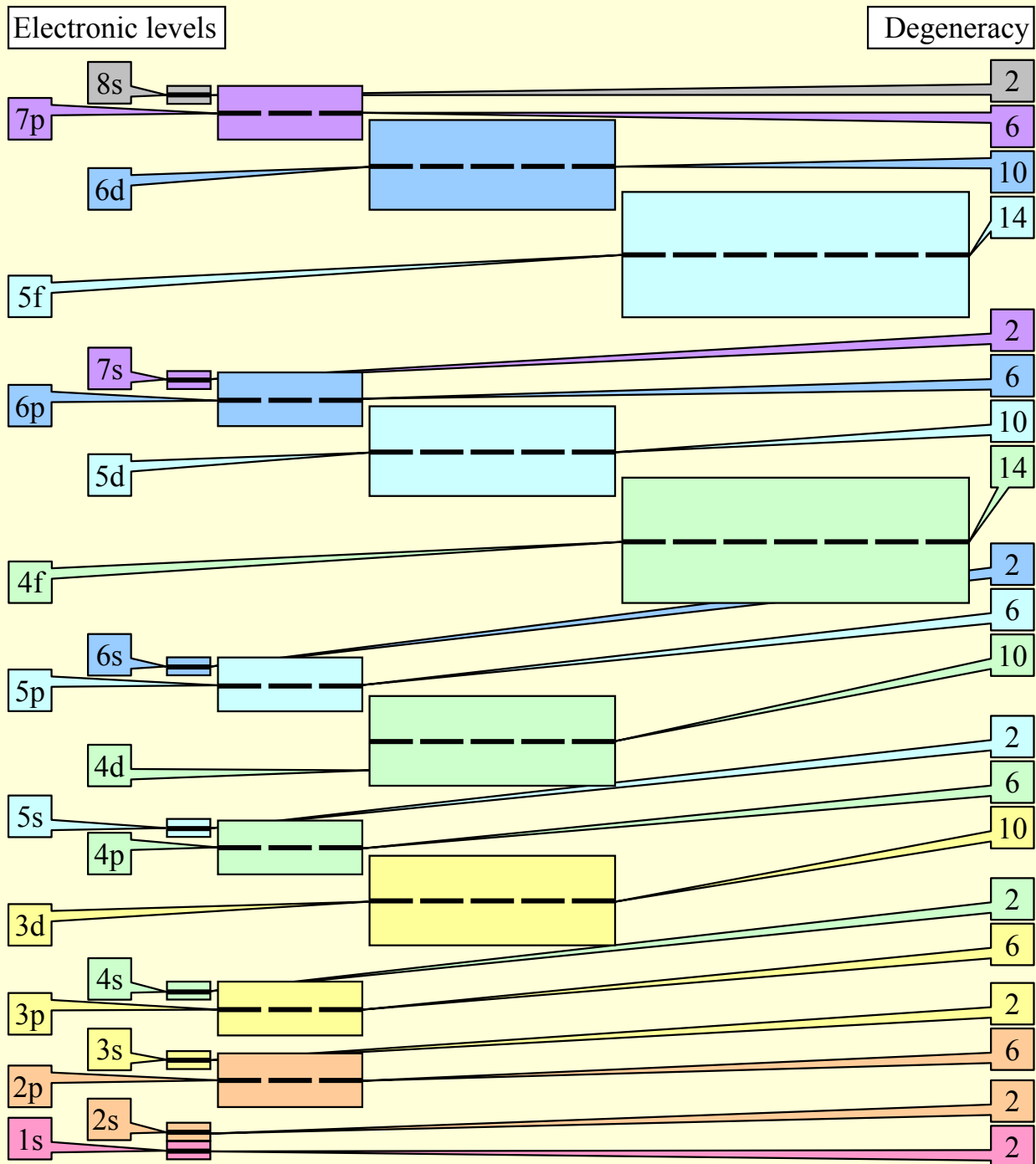
Grupuri – de efectuat calcule

Group	Group
-OF	>C=O
-ONO	-COOH
-OCl	-CONH ₂
-OCN	-COCl
-OH	-CN
-NO ₂	-CHO
>NH	-CCl ₃
-NCO	-SCN
=NH	-SH
-NCS	-C(CH ₃)
-NH ₂	-CH ₃
>S(=O) ₂	>PH
>S=O	-PH ₂
-CF ₃	-BH ₂
>C=O	>BH

Structura atomică

- "Câte numere cuantice sunt necesare pentru a descrie un sistem dat?" - Nu are un răspuns universal; pentru fiecare sistem trebuie condusă căutarea răspunsului și e precondiția analizei complete a sistemului. Evident, un sistem cuantificat necesită cel puțin un număr cuantic. Elementele chimice pot fi descrise prin structura lor electronică, utilizând patru numere cuantice:
 - n - numărul cuantic principal (înveliș): $n = 0, 1, \dots$
 - L - numărul cuantic unghiular (substrat): $L = 0 \dots n-1$
 - m - numărul cuantic magnetic (orbital): $m = -L \dots L$
 - s - număr cuantic de spin (rotire), $s = \pm \frac{1}{2}$
- Un exemplu reprezentativ pentru implementarea nivelurilor de energie și umplerea cu electroni este la Mercur

Nivele electronice

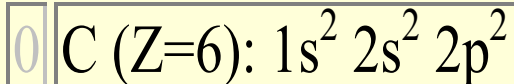
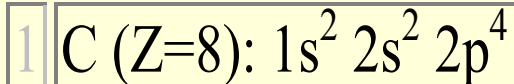
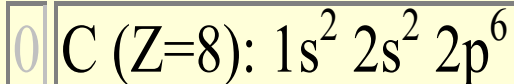
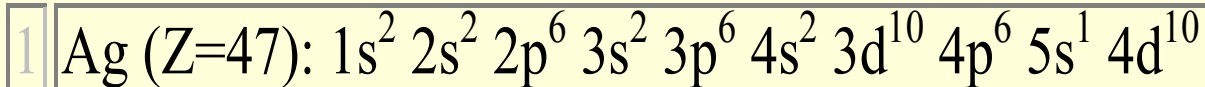
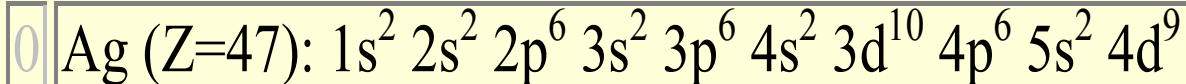
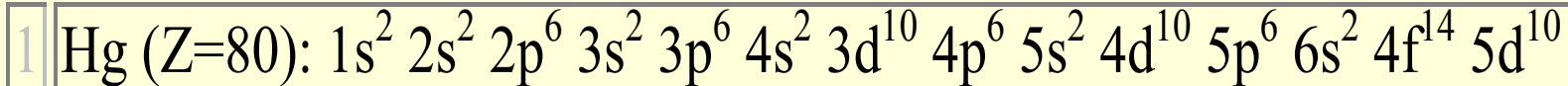
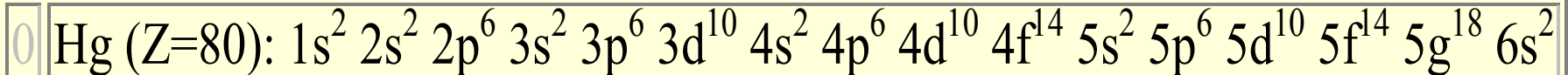
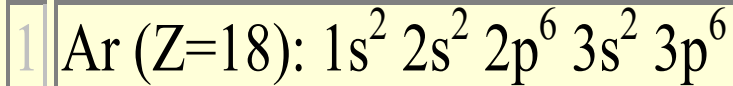
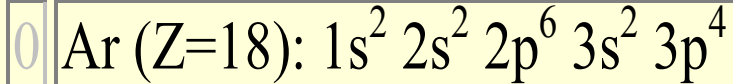


Arborele structurii electronice la Hg

Structura electronica				Ordinea de
1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰				umplere (energie)
1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹⁴ 5g ¹⁸ 6s ²				aparitie (cuantic)
$l (0..n-1)$	$m (-l..l)$	$s (\pm 1/2)$	\rightarrow	n
=0	=0	= $\pm 1/2$	1s ²	=1
=0	=0	= $\pm 1/2$	2s ²	=2
=1	=-1,0,1	= $\pm 1/2$	2p ⁶	
=0	=0	= $\pm 1/2$	3s ²	=3
=1	=-1,0,1	= $\pm 1/2$	3p ⁶	
=2	=-2,-1,0,1,2	= $\pm 1/2$	3d ¹⁰	
=0	=0	= $\pm 1/2$	4s ²	=4
=1	=-1,0,1	= $\pm 1/2$	4p ⁶	
=2	=-2,-1,0,1,2	= $\pm 1/2$	4d ¹⁰	
=3	=-3,-2,-1,0,1,2,3	= $\pm 1/2$	4f ¹⁴	
etc.				...

Întrebări și răspunsuri

Care dintre următoarele sunt configurațiile electronice ale elementelor chimice:



Proprietăți atomice

- Valența este o proprietate atomică (altă proprietate atomică: numărul atomic Z) și reflectă tendința elementelor de a-și "stabiliza" structura lor electronică; calea stabilizării tinde să atingă una din următoarele structuri (meta)"stabile": s^2 , p^3 , p^6 , d^5 , d^{10} , etc. De exemplu, la C - carbon ($Z=6$): $1s^2, 2s^2, 2p^2 \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^6$: C^{4-} (CH_4). Sunt valențe principale ("preferate"), secundare ("rare") și elementale (molecule "homoatomice"): H: +1 (HCl), -1 (LiH, BeH_2), 0 (H_2); O: -2 (H_2O , CaO), -1 (NaO-ONa), 0 (O_2); Cl: -1 (HCl), +1 (HClO), +3 (HClO₂), +5 (HClO₃), +7 (HClO₄).
- Combinațiile chimice se clasifică în homoatomice și heteroatomice, și de asemenea în: binare, ternare, cuaternare, etc următorii fiind reprezentanții în conformitate cu această serie de clasificări: O_2 , O_3 , H_2O (combinație binară!), H_2SO_4 .

Întrebări și răspunsuri

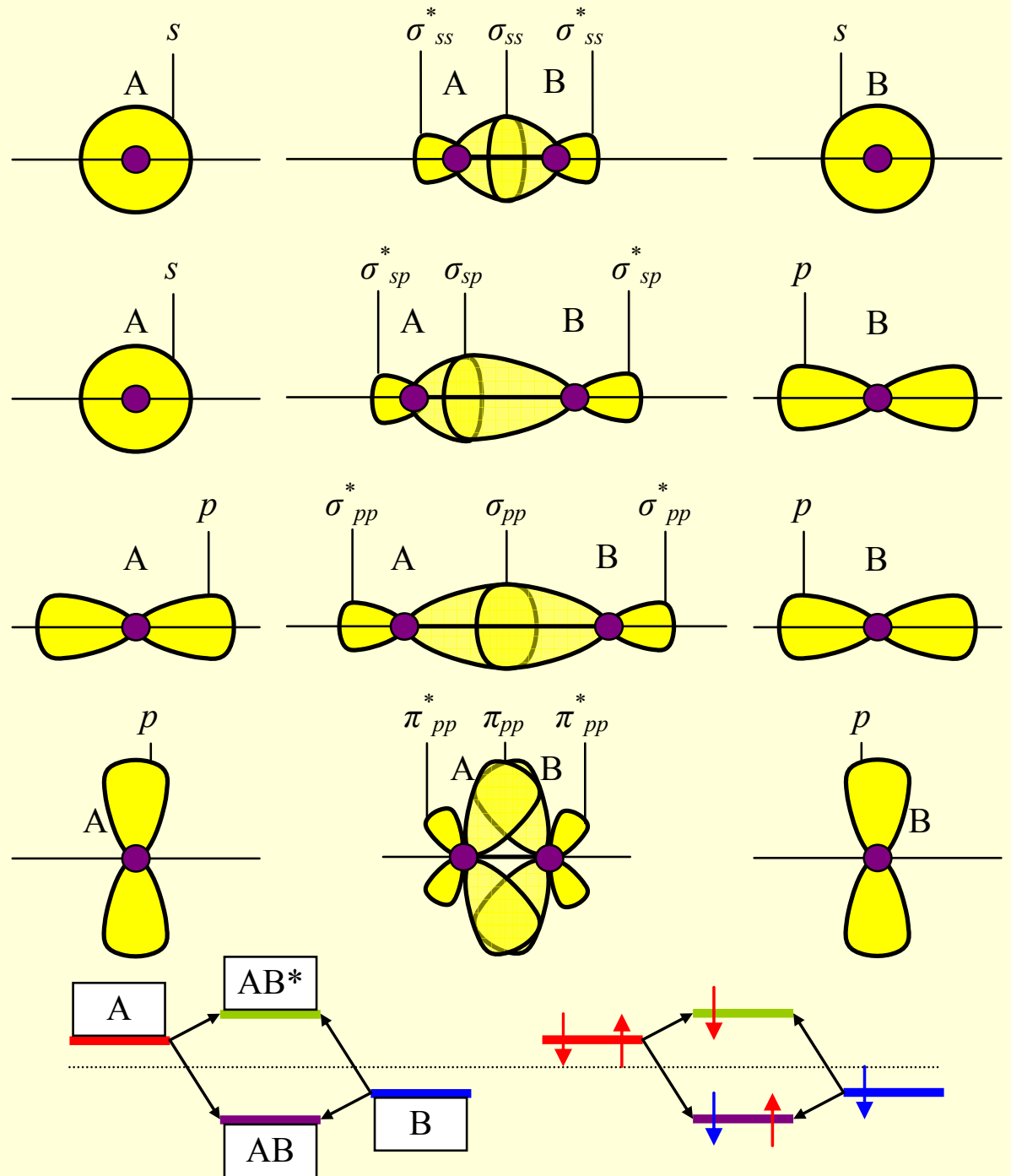
Identificați care clasificări sunt corect date pentru combinațiile chimice:

<input type="checkbox"/>	0	H ₂ SO ₄ - cuaternară
<input type="checkbox"/>	1	H ₂ SO ₄ - heteroatomică
<input type="checkbox"/>	0	H ₂ SO ₄ - homoatomică
<input type="checkbox"/>	1	H ₂ O - binară
<input type="checkbox"/>	0	H ₂ O - homoatomică
<input type="checkbox"/>	1	H ₂ O - heteroatomică
<input type="checkbox"/>	0	O ₂ - binară
<input type="checkbox"/>	1	O ₂ - homoatomică

Modele de interacțiune

- **Modelul legăturii covalente** presupune că fiecare legătură este creată atunci când doi (de doi) atomi sunt puși laolaltă (legături prin doi câte doi atomi). Acesta are ca cazuri limită **legătura metalică** (Me - din metal, molecula Me_n , $n \rightarrow \infty$ este rețea de metal), **legătura ionică** (A, B specii chimice cu - vezi mai jos - electronegativități diferite; AB moleculă; A^+B^- separarea sarcinilor electrice; A^+ , B^- ioni) și **legătura coordinativă** (cum ar fi: $CaCl_2$, Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ - antarcticit).
- **Modelul hibridizării** explică diferențele de energie (la nivelul orbitalelor electronice), când aceștia intră împreună în legături chimice (v. *Reprezentarea procesului de hibridizare*). Hibridizarea conservă numărul total de niveluri de energie (nivelurile orbitale).

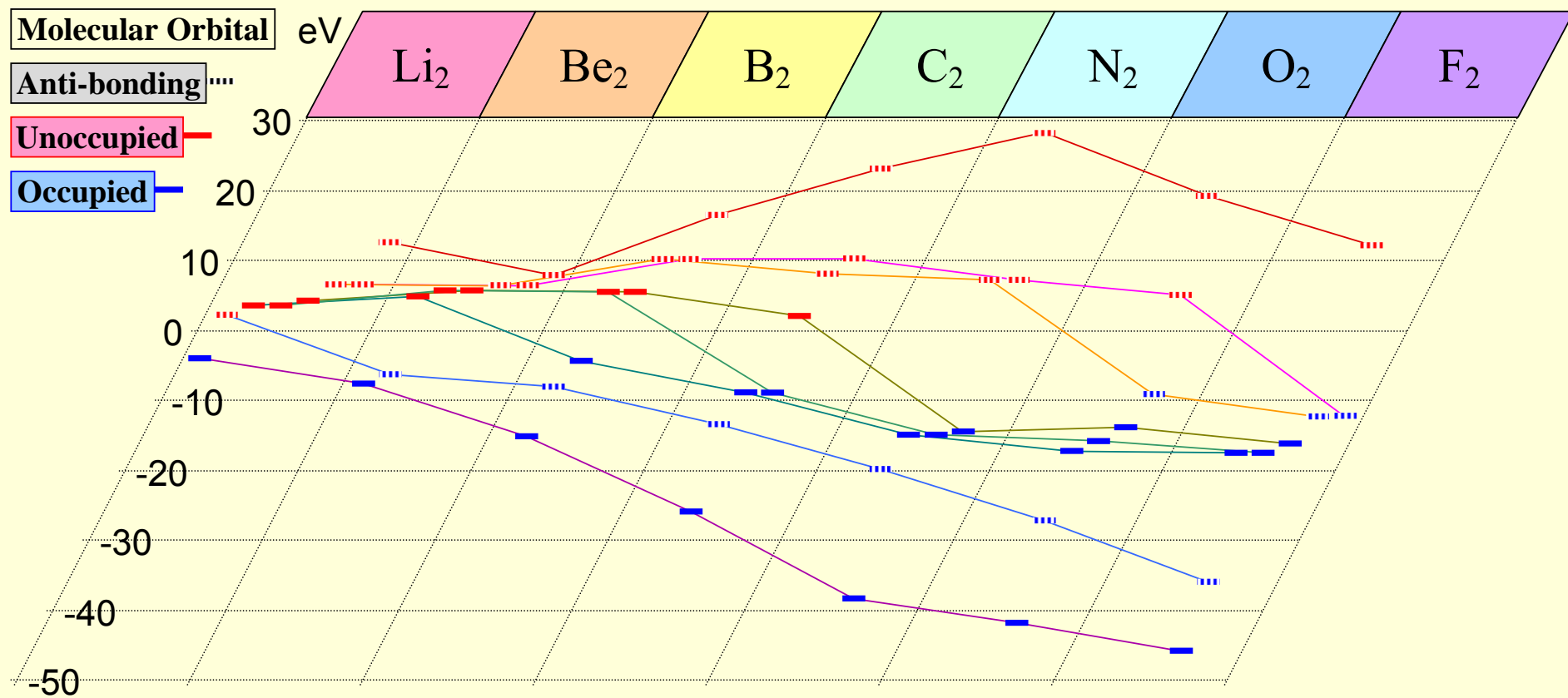
Reprezentarea procesului de hibridizare



Nivele orbitale moleculare

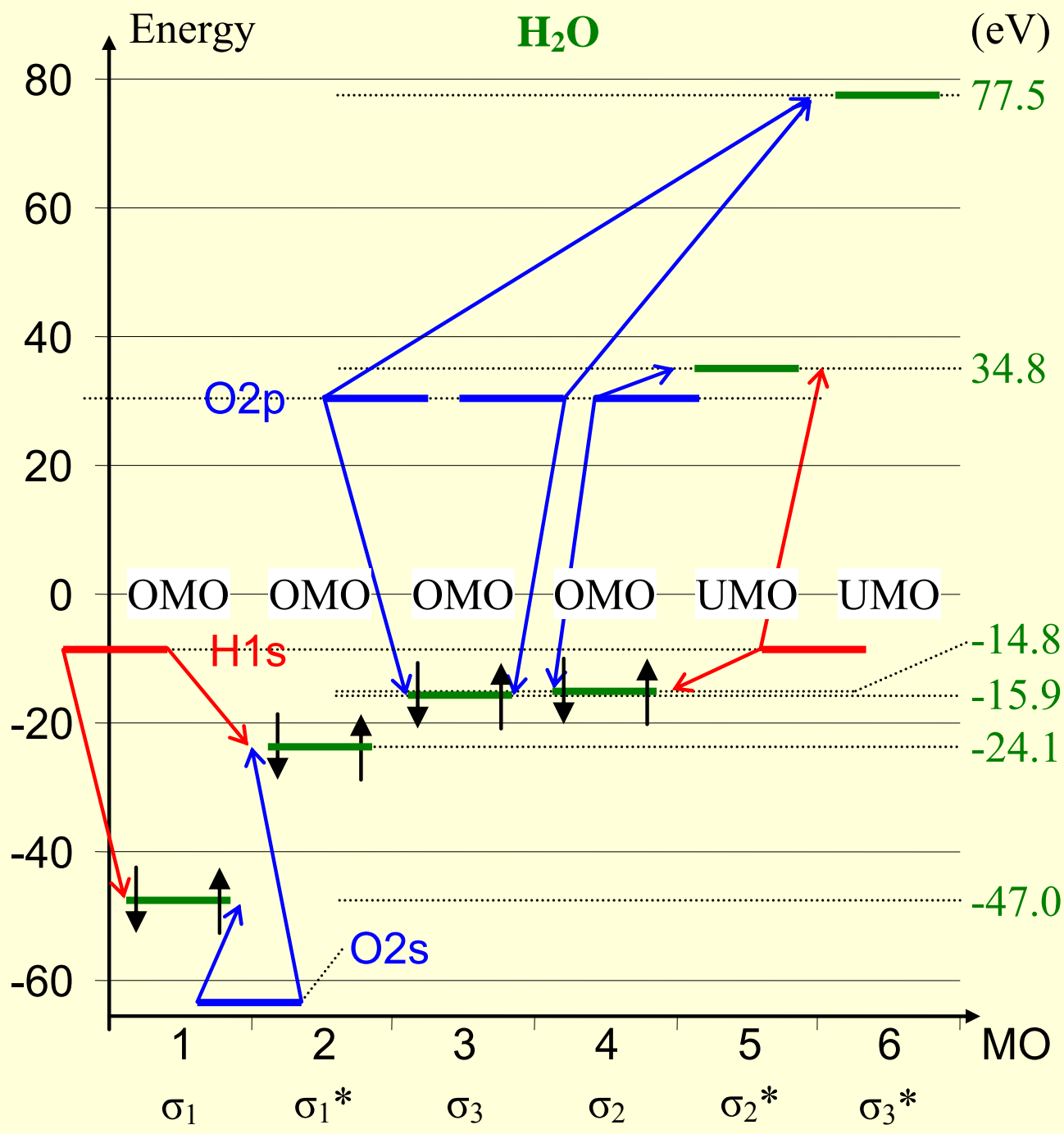
- Este explicată apariția de niveluri orbitale moleculare pe baza hibridizării (a se vedea Reprezentarea procesului de hibridizare). În absența excitației energetice (de transfer de energie a moleculei), umplerea cu electroni a nivelurilor de energie moleculare este în ordinea energiei către nivelurile tot mai ridicate (a se vedea homomoleculele diatomice ale perioadei a 2-a).
- Pe baza formării orbitalelor moleculare și umplerii lor ordonate cu electroni este explicată **stabilitatea moleculară**. Un derivat din modelul nivelurilor orbitale moleculare este **ordinul de legătură**. Noi numărăm ca ordin de legătură diferența dintre nivelele ocupate de "legătură" (desprinse cu energie mai mică) și nivelele ocupate de "anti-legătură" (desprinse cu energie superioară). Ordinul de legătură poate lua valori raționale, ca și în CC de la C₆H₆: 9 (legături) / 6 (atomi) = $3/2$.

Moleculele diatomice ale perioadei a 2-a

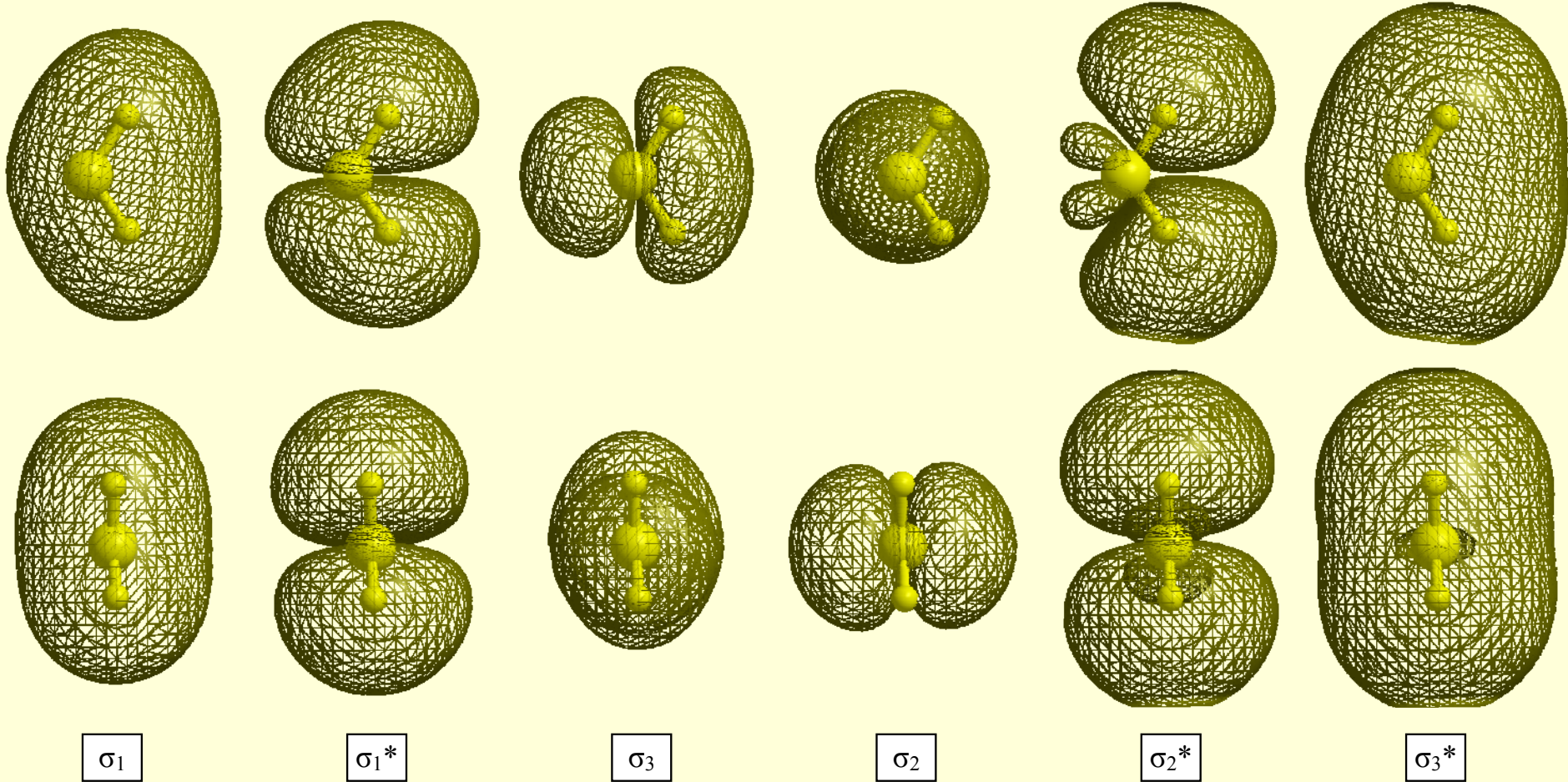


1	0	1	2	3	2	1	Bond order
2.7Å	3.5Å	1.9Å	1.4Å	1.1Å	1.2Å	1.3Å	Distance
1.1	0.7	3.0	4.8	9.8	5.1	2.5	Energy (eV)

Orbitele moleculare și densitățile electronice la apă



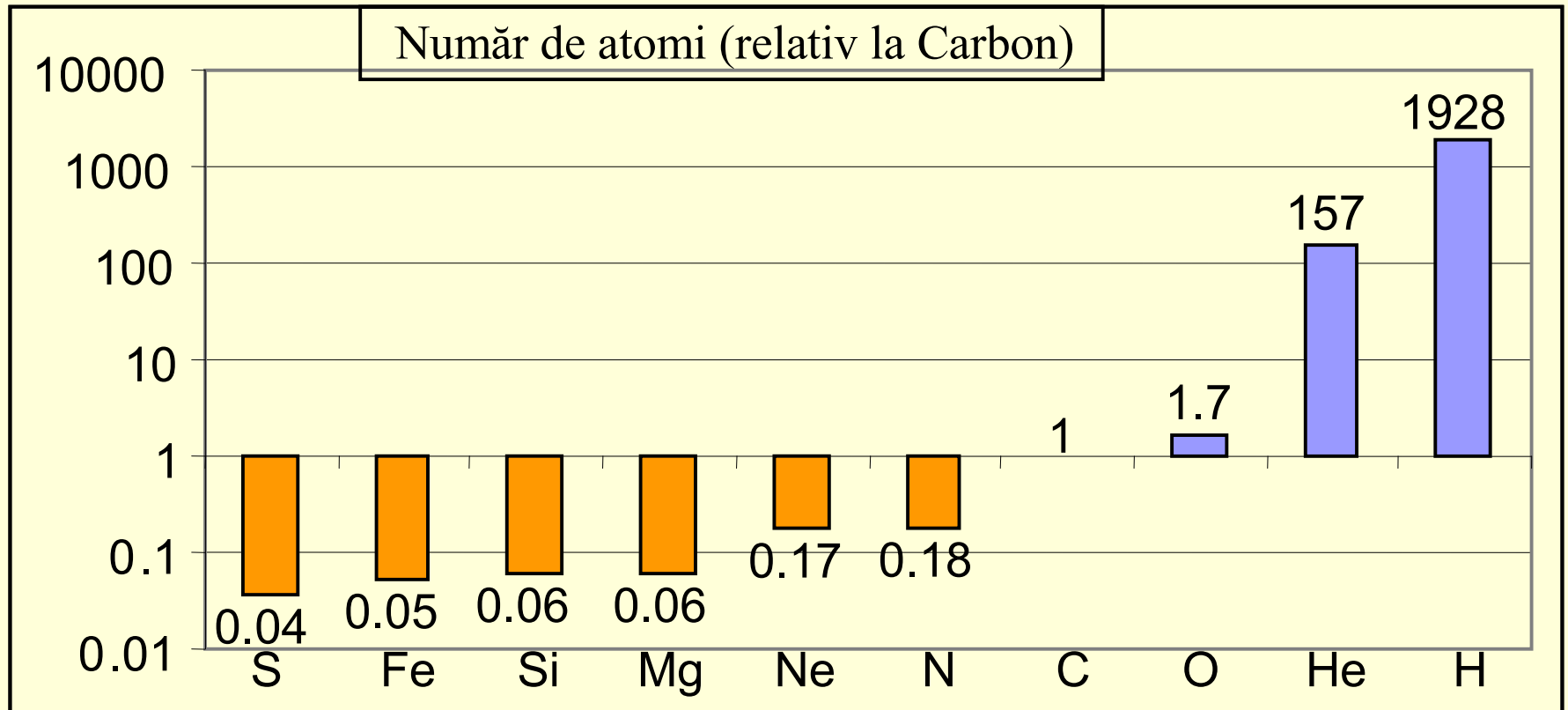
Orbitele moleculare și densitățile electronice la apă



Curs 2

Abundența elementelor;
formule chimice;
stoechiometrie

Abundența relativă a elementelor în Galaxie*



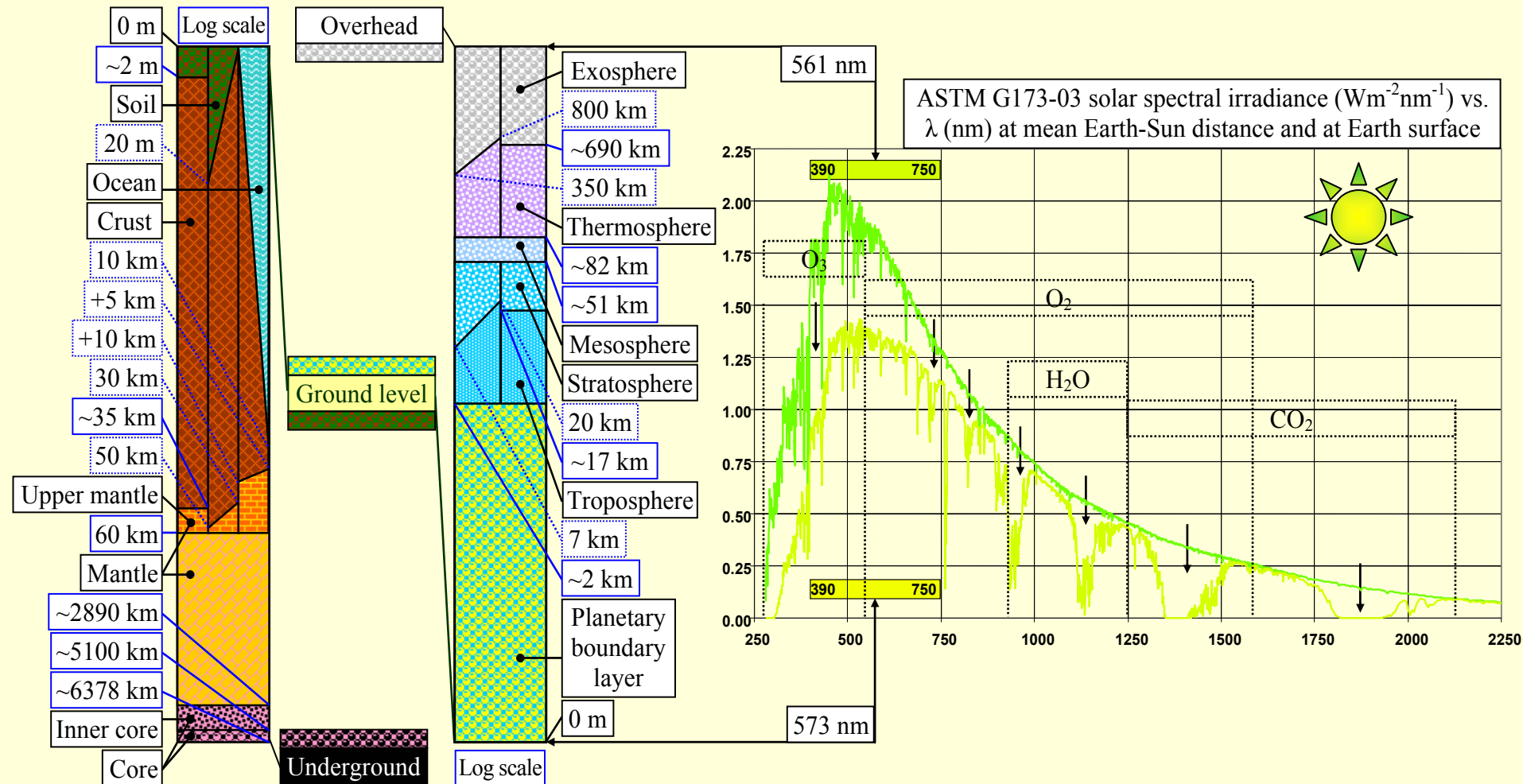
* Măsurători spectroscopice, adaptate din [Croswell K, 1996. Alchemy of the Heavens]

Întrebări și răspunsuri

Elementele chimice sunt ordonate după abundență în galaxie după cum urmează:

	0	$N > C$
	0	$C > O$
	0	$O > He$
	0	$He > H$
	1	$C > N$
	1	$O > C$
	1	$He > O$
	1	$H > He$

Structura pământului și a atmosferei



Întrebări și răspunsuri

Când se discută despre efectele atmosferei asupra radiației solare, ar trebui să știm că:

1 Atmosfera absoarbe o parte a radiației solare

0 Spectrul vizibil al radiației electromagnetice se termină la 390 nm

0 Spectrul vizibil al radiației electromagnetice pornește de la 750 nm

1 Spectrul vizibil al radiației electromagnetice este cuprins între 390 nm și 750 nm

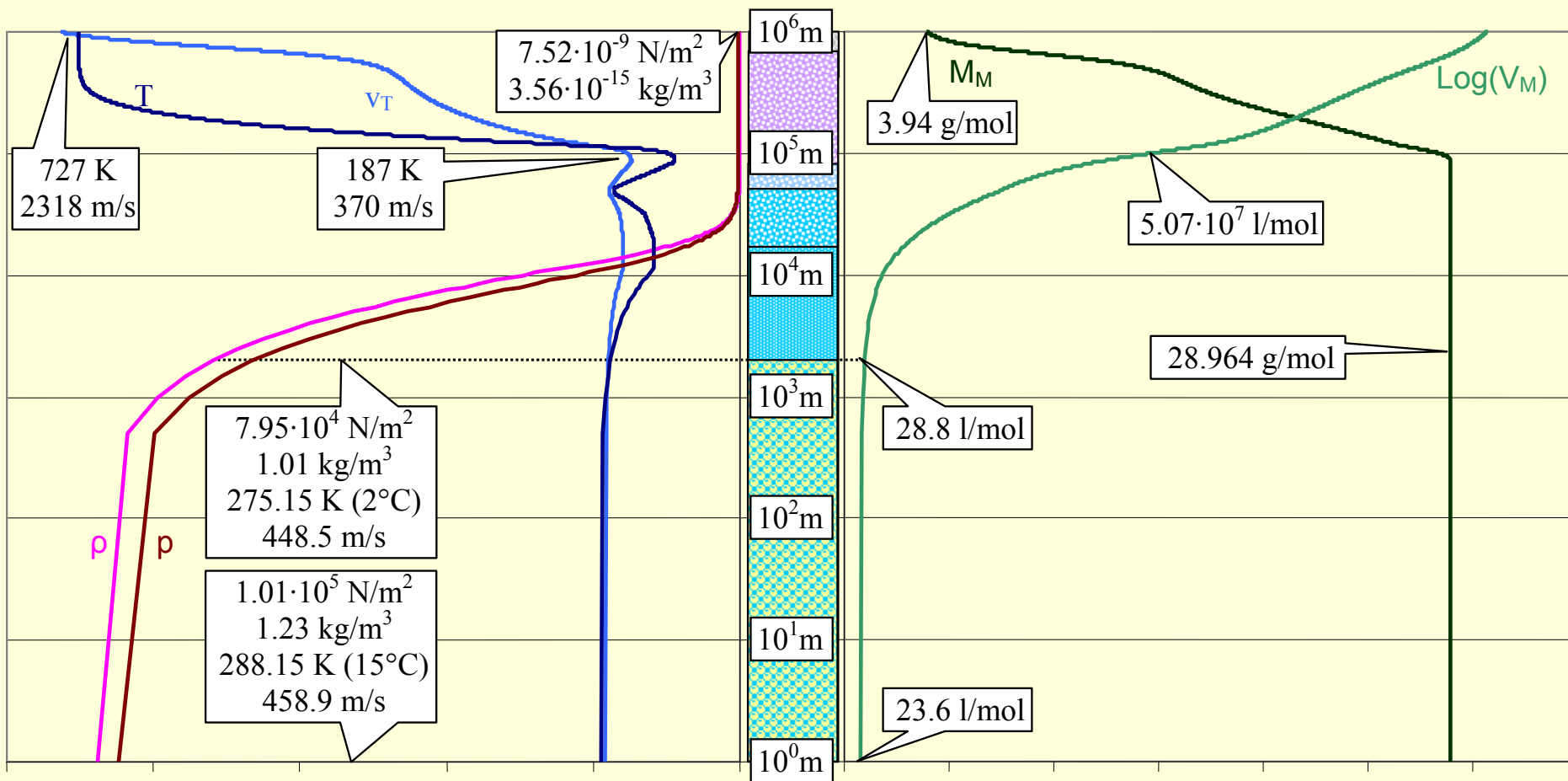
0 Partea vizibilă a radiației solare oferă o medie de 561 nm (galben deplasat spre verde) la suprafața pământului

0 Partea vizibilă a radiației solare oferă o medie de 573 nm (galben deplasat spre roșu) la intrarea în atmosferă

1 Partea vizibilă a radiației solare oferă o medie de 573 nm (galben deplasat spre roșu) la suprafața pământului

1 Partea vizibilă a radiației solare oferă o medie de 561 nm (galben deplasat spre verde) la intrarea în atmosferă

Atmosfera



Învelișul gazos din jurul pământului este atmosfera. Stratul limită planetar este format în mare parte din azot (78%) și oxigen (21%), alături de altele, în cantități mici (H₂O, Ar, CO₂, Ne, He, CH₄, Kr, H₂, în această ordine descrescătoare de abundență).

Întrebări și răspunsuri

Compoziția atmosferei rămâne neschimbată până la:

<input type="checkbox"/>	0	1000000 m
<input type="checkbox"/>	0	1000 km
<input type="checkbox"/>	0	10^6 m
<input type="checkbox"/>	0	10000 m
<input type="checkbox"/>	0	10 km
<input type="checkbox"/>	0	10^4 m
<input type="checkbox"/>	1	100000 m
<input type="checkbox"/>	1	100 km
<input type="checkbox"/>	1	10^5 m

Întrebări și răspunsuri

Stratul atmosferic limită planetar are:

0 ~ 20 km

0 O₂ (78%), N₂ (21%), Altele (1%)

0 Oxigen (78%), Siliciu (21%), Altele (1%)

0 Siliciu (78%), Oxigen (21%), Altele (1%)

0 Oxigen (78%), Azot (21%), Altele (1%)

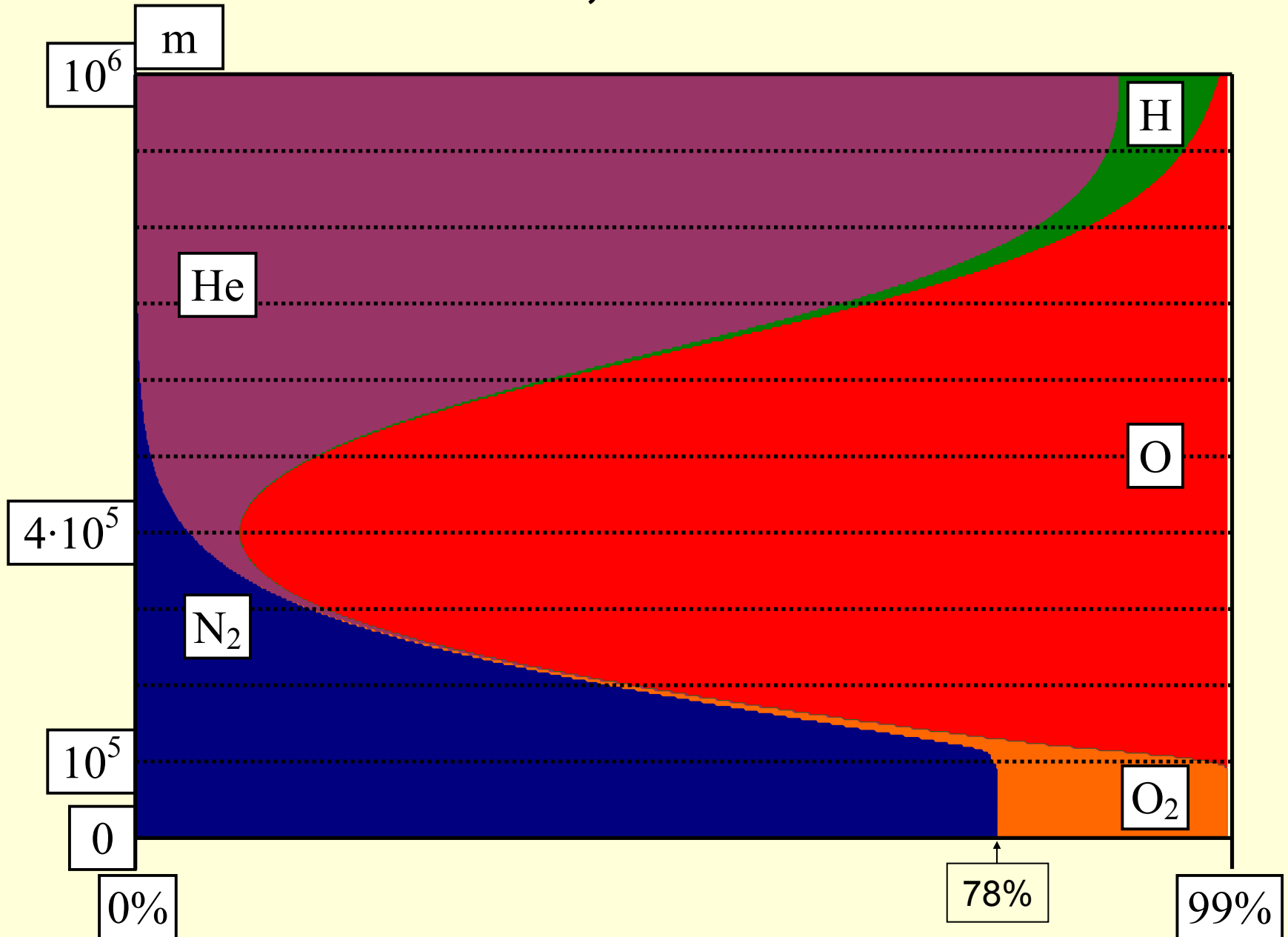
1 ~ 2 km

1 N₂ (78%), O₂ (21%), Altele (1%)

1 Azot (78%), Oxigen (21%), Altele (1%)

1 Stare de agregare gazoasă

Compoziția atmosferei



Întrebări și răspunsuri

Când se analizează măsurătorile proprietăților atmosferei, se poate vedea că:

0 În atmosfera superioară există o parte în care hidrogenul atomic (H) este majoritar

1 În atmosfera superioară există o parte în care oxigenul atomic (O) este majoritar

0 Domeniul biosferei din atmosferă este corelat cu modificari minore în densitate (ρ) și presiune (p)

1 Domeniul biosferei din atmosferă este corelat cu modificări minore în temperatură (T) și viteza termică (v_T)

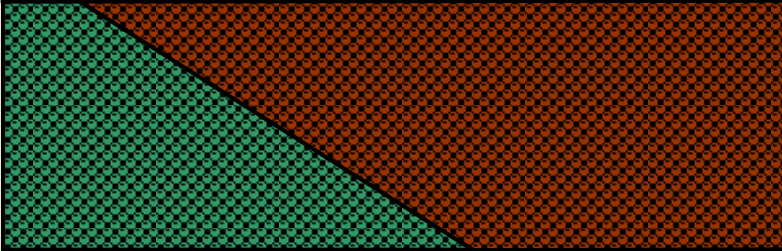
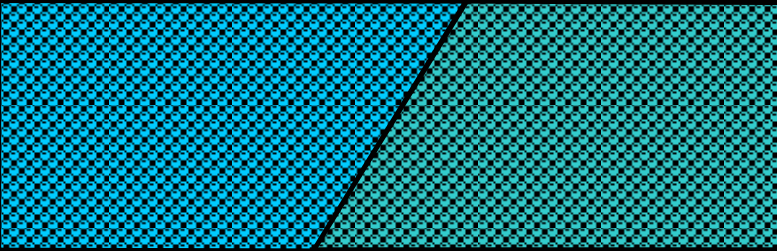
0 Domeniul biosferei din atmosferă este corelat cu modificari minore în masa molară (M_M) și volumul molar (V_M)

0 Una dintre densitate (ρ) și presiune (p) poartă informații despre compoziția atmosferei

0 Una dintre temperatură (T) și viteza termică (v_T) poartă informații despre compoziția atmosferei

1 Una dintre masa molară (M_M) și volumul molar (V_M) poartă informații despre compoziția atmosferei

Compoziția solului

5	45	30	20
			
30	20	20	30
Organice	Minerale	Aer	Apă
<p>Organice pentru 1g de sol:</p> <p>Bacterii: $[3 \cdot 10^6, 5 \cdot 10^8]$</p> <p>Actinomicete: $[10^6, 2 \cdot 10^7]$</p> <p>Fungi: $[5 \cdot 10^3, 10^6]$</p> <p>Fermenți: $[10^3, 10^6]$</p> <p>Protozoa: $[10^3, 5 \cdot 10^5]$</p> <p>Alge: $[10^3, 5 \cdot 10^5]$</p> <p>Nematode: $[10^1, 5 \cdot 10^3]$</p>		<p>Minerale tipice din sol:</p> <p>$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$</p> <p>$\text{MAlSi}_3\text{O}_8, \text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$</p> <p>$\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$</p> <p>$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$</p> <p>$\text{MSiO}_3, \text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}$</p> <p>$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$</p> <p>$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$</p>	

Întrebări și răspunsuri

Atunci când se analizează compoziția solului vegetal, se vede că:

Partea solidă (mineral + organic) din acesta este mult mai puțin decât jumătate

Partea fluidă (aer + apă) din acesta este mult mai puțin decât jumătate

Partea solidă (mineral + organic) din acesta este mult mai mult decât jumătate

Partea fluidă (aer + apă) din acesta este mult mai mult decât jumătate

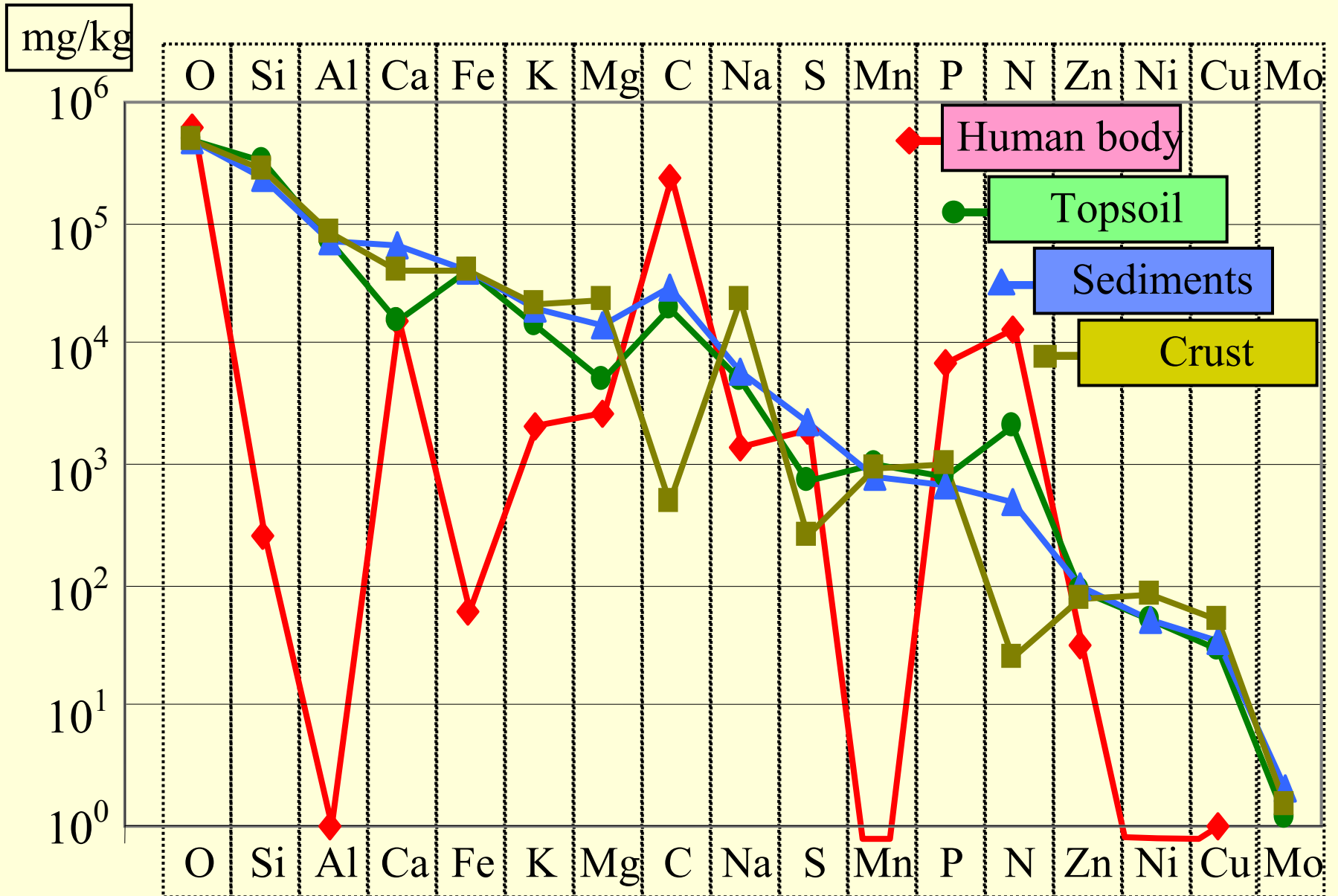
Partea solidă (mineral + organic) din acesta este aproximativ jumătate

Partea fluidă (aer + apă) din acesta este aproximativ jumătate

Partea minerală a acestuia este mai mult de jumătate

Partea minerală a acestuia este mai puțin de jumătate

Compoziția elementală la suprafața pământului



% de elemente în crustă + mantaua superioară							
Element	O	Si	Al	H	Na	Ca	Fe
% de atomi	59.4778	20.4663	6.2294	2.8963	2.5455	1.8774	1.8471
$\Sigma\%$	59.48	79.94	86.17	89.07	91.62	93.49	95.34
Element	Mg	K	Ti	C	F	P	Mn
% de atomi	1.8016	1.3739	0.1896	0.1724	0.0871	0.0801	0.0376
$\Sigma\%$	97.14	98.52	98.70	98.88	98.96	99.04	99.08
Element	S	Cl	V	Ba	N	Sr	Li
% de atomi	0.0323	0.0291	0.0077	0.0076	0.0074	0.0071	0.0059
$\Sigma\%$	99.11	99.14	99.15	99.16	99.17	99.17	99.18
Element	Cr	Zr	Ni	Zn	Cu	B	Ce
% de atomi	0.0056	0.0045	0.0032	0.0025	0.0023	0.0019	0.0009
$\Sigma\%$	99.18	99.19	99.19	99.19	99.20	99.20	99.20

În scoarță 15 elemente, majoritatea de la începutul sistemului periodic, cu Z mic, reprezintă aproximativ 99,8%. Cele mai răspândite elemente din crustă: oxigen, siliciu și aluminiu, cu peste 82% împreună.

Întrebări și răspunsuri

După numărul de moli elementele cele mai răspândite în crustă sunt:

0 O, Na, H, Cl, S, Ca, Si (O > Na > H > Cl > S > Ca > Si)

0 Si, Al, Fe, Na, Cu, Zn (Si > Al > Fe > Cu > Na > Zn)

0 Si, Al, Fe, Cu, Zn (Si > Al > Fe > Cu > Zn)

0 Si, Al, Fe, Cu (Si > Al > Fe > Cu)

0 Si, Fe, Al (Si > Fe > Al)

1 O, Si, Al (O > Si > Al)

1 O, Si, Al, H (O > Si > Al > H)

1 O, Si, Al, H, Na (O > Si > Al > H > Na)

1 O, Si, Al, H, Na, Ca (O > Si > Al > H > Na > Ca)

1 O, Si, Al, H, Na, Ca, Fe (O > Si > Al > H > Na > Ca > Fe)

Spațiul de observare

- Se poate vedea spațiul de observare ca având o structură de arbore (a se vedea Structura spațiului de observare) care exprimă relațiile de apartenență dintre observabile în care la bază se află Universul (ca întreg spațiul de observare) iar la suprafață (aproape de noi în calitate de observatori) se află compușii chimici - ca formă de reprezentare a materiei cu compoziție (de atomi) și relații (între aceștia) bine definite.

Structura spațiului de observare

Structură	Proprietate
-Univers	Intreg spatiul de observare
-Energie Radianta	Viteza comparabila cu cea a luminii
-Radiatii ca β , γ	Diferentiate prin intermediul proprietatilor
-Materie	Intreg spatiul de observare nerelativistic
-Corp	Viteza mult mai mica decat a luminii
-Ansablu de materiale	Compozitie (chimica) variabila si discontinua
-Materiale	Compozitie (chimica) variabila si continua
-Amestec de substante	Compozitie (chimica) bine definita
+Substanta eterogena	Compozitie (chimica) variabila
-Solutie	Stare de agregare bine definita
+Aliaj	Amestec de metale in stare lichida sau solida
-Substanta omogena	Compozitie (chimica) constanta
+Compus chimic	Structura chimica bine definita si unica

Se poate remarca ca spatiul de observare are o structura intrinseca

Întrebări și răspunsuri

În ceea ce privește spațiul de observare:

0	Compușii chimici au structură chimică duplicitară și nu este bine definită
1	Compușii chimici au structură chimică unică și bine definită
0	Substanțele omogene au o compoziție chimică variabilă
1	Substanțele omogene au o compoziție chimică constantă
0	Amestecurile de substanțe nu au compoziție chimică
1	Amestecurile de substanțe au o compoziție bine definită
0	Materialele nu au compoziție chimică
1	Materialele au compoziția chimică variabilă și continuă
0	Ansamblurile de materiale au compoziția chimică constantă și continuă
1	Ansamblurile de materiale au compoziția chimică variabilă și discontinuă
0	Un corp are o viteză comparabilă cu lumina
1	Un corp are o viteză mult mai mică decât lumina
0	Materia este întregul spațiu observabil relativistic
1	Materia este întregul spațiu observabil non relativistic
0	Radiațiile beta și gamma sunt diferențiate prin viteză
1	Radiațiile beta și gamma sunt diferențiate prin proprietăți
0	Energia radiantă are viteza comparabilă cu sunetul
1	Energia radiantă are viteza comparabilă cu lumina

Scale de măsură

Scale	Type	Operations	Structure	Statistics	Examples
Binomial	Logical	"=", "!"	Boolean algebra	Mode, Fisher Exact	Dead/Alive Sides of a coin
(multi) Nomi(n)al	Discrete	"="	Standard set	Mode, Chi squared	ABO blood group system Living organisms classification
Ordinal	Discrete	"=", "<"	Commutative algebra	Median, Ranking	Number of atoms in molecule
Interval	Continue	"≤", "-"	Affine space (one dimensional)	Mean, StDev, Correlation, Regression, ANOVA	Temperature scale Distance scale Time scale Energy scale
Ratio	Continue	"≤", "-", "*"	Vector space (one dimensional)	GeoMean, HarMean, CV, Logarithm	Sweetness relative to sucrose pH

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu un șir de măsuratori repetate:

1 Dacă scala de măsură este ordinală atunci tendința este dată de mediană

0 Dacă scala de măsură este interval atunci înmulțirea valorilor are sens

1 Dacă scala de măsură este raport atunci înmulțirea valorilor are sens

1 Dacă scala de măsură este interval sau raport atunci tendința este dată de valoarea medie

0 Dacă scala de măsură este ordinală atunci tendința este dată de valoarea medie

0 Dacă scala de măsură este ordinală atunci tendința este dată de valoarea la modă

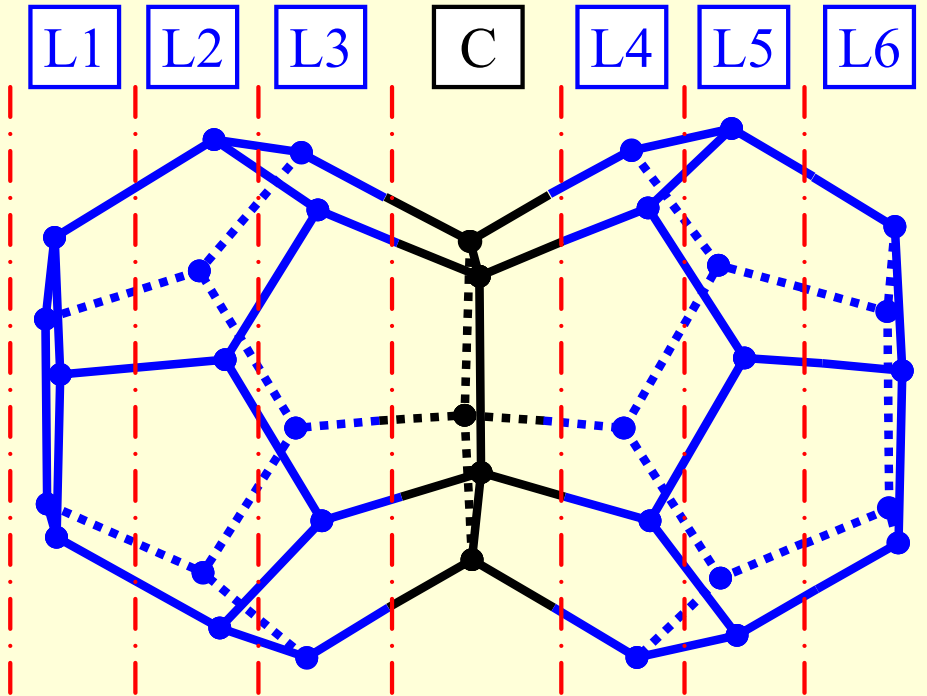
0 Dacă scala de măsură este multinomială (multinomială) atunci tendința este dată de valoarea medie

1 Dacă scala de măsură este multinomială (multinomială) atunci tendința este dată de valoarea la modă

0 Dacă scala de măsură este binară (binomială) atunci tendința este dată de valoarea medie

1 Dacă scala de măsură este binară (binomială) atunci tendința este dată de valoarea la modă

Proiectare de nanostructuri



- Straturi: 6
- Nivele: 3
- L1, ..., L6: Bor, Nitrogen, Carbon
- Toate combinatiile: 729
- Structuri distincte: 378 izomorfism de numerotare

Analiza factoriala completa:

- 2 din 3 nivele sunt independente de ex. B & C sau B & N sau C & N;

Multimea factorilor

nL	"*"	$C^{nL}_{"*"}$	$3-1^{"*"}$	"+"	Semnificatie
6	0	1	1	1	Termen liber
6	1	6	2	12	"Lx"
6	2	15	4	60	"Lx*Ly"
6	3	20	8	160	...
6	4	15	16	240	
6	5	6	32	192	
6	6	1	64	64	
Termeni in analiza factoriala completa				729	Total

Întrebări și răspunsuri

Analiza factorială:

- 0 Necesită transformarea variabilelor multinomiale la variabile ordinale
- 1 Necesită transformarea variabilelor multinomiale la variabile binare
- 0 Poate fi incompletă, caz în care sunt incluse în experiment toate variantele posibile
- 0 Permite stabilirea unor inecuații între variabile cantitative și variabile cantitative
- 0 Poate fi completă, caz în care explică partial fenomenul supus experimentului
- 1 Poate fi completă, caz în care explică în întregime fenomenul supus experimentului
- 1 Poate fi completă, caz în care sunt incluse în experiment toate variantele posibile
- 0 Nu necesită proiectarea experimentului
- 1 Necesită proiectarea experimentului
- 1 Permite stabilirea unor relații între variabile calitative și variabile cantitative

Înapoi la chimie

Structură	Proprietate
-Univers	Intreg spatiul de observare
-Energie Radianta	Viteza comparabila cu cea a luminii
-Radiatii ca β , γ	Diferentiate prin intermediul proprietatilor
-Materie	Intreg spatiul de observare nerelativistic
-Corp	Viteza mult mai mica decat a luminii
-Ansablu de materiale	Compozitie (chimica) variabila si discontinua
-Materiale	Compozitie (chimica) variabila si continua
-Amestec de substante	Compozitie (chimica) bine definita
+Substanta eterogena	Compozitie (chimica) variabila
-Solutie	Stare de agregare bine definita
+Aliaj	Amestec de metale in stare lichida sau solida
-Substanta omogena	Compozitie (chimica) constanta
+Compus chimic	Structura chimica bine definita si unica

Doar compusii chimici au structura bine definita

Întrebări și răspunsuri

Compoziția chimică:

0 Variază când se trece de la o stare de agregare la alta

0 Este bine definită pentru un material

1 Este bine definită pentru o substanță pură

0 Este incomplet definită de formula empirică

1 Este complet definită de formula empirică

1 Definește o clasă de compuși chimici care au în comun același raport de combinare al fiecărui element

0 Definește în mod unic un compus chimic

1 Este definită prin raportul de combinare al fiecărui element în compus

Substanțe pure; formule chimice

- Aproape toate elementele există în natură numai sub formă de combinații. Excepții sunt gazele și metalele nobile.
- Proportia fiecărui element dintr-un compus definește de starea sa de oxidare (\rightarrow numere de oxidare). Excepție de la această regulă sunt aliaje.
- O substanță pură este o substanță cu compoziție chimică bine definită. Compoziția chimică e definită prin raportul de combinare al fiecărui element în compus. Numim formulă empirică cel mai mic șir de numere naturale care exprimă raportul de combinare a elementelor în compus. Uneori, formule empirice sunt de ajuns, alteori nu.
- Formulele empirice exprimă numărul relativ de atomi din fiecare element din compus. Pornind de la experiment, dacă s-a determinat masa (relativă) a fiecărui element, pe baza maselor atomice ale elementelor se obține formula empirică. De exemplu, dacă o substanță conține 36,1% Ca și 63,9% Cl, pentru că $M(\text{Ca}) = 40.08$ și $M(\text{Cl}) = 35.453$ raportul dintre elemente este $\text{Ca}:\text{Cl} = 36.1/40.8:63.9/35.453 \sim 0,90:1,80 = 1:2$ și astfel formula empirică este CaCl_2 . Alte exemple de formule empirice: P_2O_5 (P:O = 2:5), CH (C:H = 1:1), CH_2 (C:H = 1:2), Cl_2PN (Cl:P:N = 2:1:1).

Întrebări și răspunsuri

Aproape toate elementele există în natură numai sub formă de combinații. Excepții sunt:

	0	F
	0	Ca
	0	K
	0	Na
	0	N
	0	Ni
	1	Pt
	1	Ag
	1	Au
	1	Ar
	1	Ne
	1	He

Întrebări și răspunsuri

Formulele chimice sunt:

0 Formulele integrale

0 Formulele iraționale

0 Formulele de calcul

1 Formulele structurale

1 Formulele raționale

0 Formulele molare

1 Formulele moleculare

1 Formulele brute (empirice)

Formule moleculare

- Formulele moleculare dau integral numărul de atomi din fiecare element pentru fiecare piesă de substanță (moleculă). S-ar putea recupera formula moleculară din formula empirică atunci când știm masa moleculară. Formula moleculară este un multiplu al formulei empirice. Exemple de formule moleculare sunt: CaCl_2 ($(\text{CaCl}_2)_1$), P_4O_{10} ($(\text{P}_2\text{O}_5)_2$), C_2H_2 ($(\text{CH})_2$), C_6H_6 ($(\text{CH})_6$), $\text{Cl}_6\text{P}_3\text{N}_3$ ($(\text{Cl}_2\text{PN})_3$). Din nou, formula moleculară uneori nu oferă suficiente informații pentru a identifica unic un compus.

Formule raționale și structurale

Rational	1-propanol	2-propanol	etil-metil-eter
Rationale pentru C_3H_8O	$H_3C-CH_2-CH_2-OH$	$H_3C-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$	$CH_3-O-CH_2-CH_3$
Structural	etena (etilena)	benzen	acetilena
	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H-C & & C-H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	$H-C\equiv C-H$

Izomeri de structură. Doi sau mai mulți compuși sunt izomeri structurali când posedă aceeași formulă moleculară și diferite formule structurale (a se vedea mai sus). Nonanul (C_9H_{20}) are 35 de izomeri (vezi http://ph.academicdirect.org/CCPNI_2007.pdf).

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu formula empirică, moleculară, rațională și structurală:

0 Compuși cu diferite formule moleculare pot avea aceeași formulă structurală

1 Compuși cu diferite formule structurale pot avea aceeași formulă moleculară

0 Compuși cu diferite formule empirice pot avea aceeași formulă structurală

1 Compuși cu diferite formule structurale pot avea aceeași formulă empirică

0 Compuși cu diferite formule empirice pot avea aceeași formulă rațională

1 Compuși cu diferite formule rationale pot avea aceeași formulă empirică

0 Compuși cu diferite formule moleculare pot avea aceeași formulă structurală

1 Compuși cu diferite formule structurale pot avea aceeași formulă moleculară

0 Compuși cu diferite formule moleculare pot avea aceeași formulă rațională

1 Compuși cu diferite formule raționale pot avea aceeași formulă moleculară

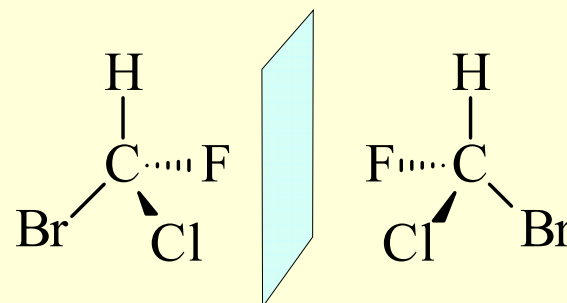
0 Compuși cu diferite formule empirice pot avea aceeași formulă moleculară

1 Compuși cu diferite formule moleculare pot avea aceeași formulă empirică

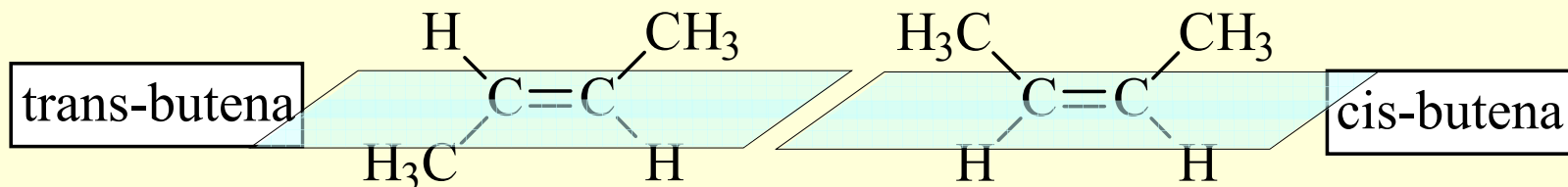
Izomeri geometrici

- Doi (sau mai mulți) compuși sunt izomeri geometrici când au aceeași formulă structurală și diferite geometrii. Cazurile speciale sunt clasificate după cum urmează:

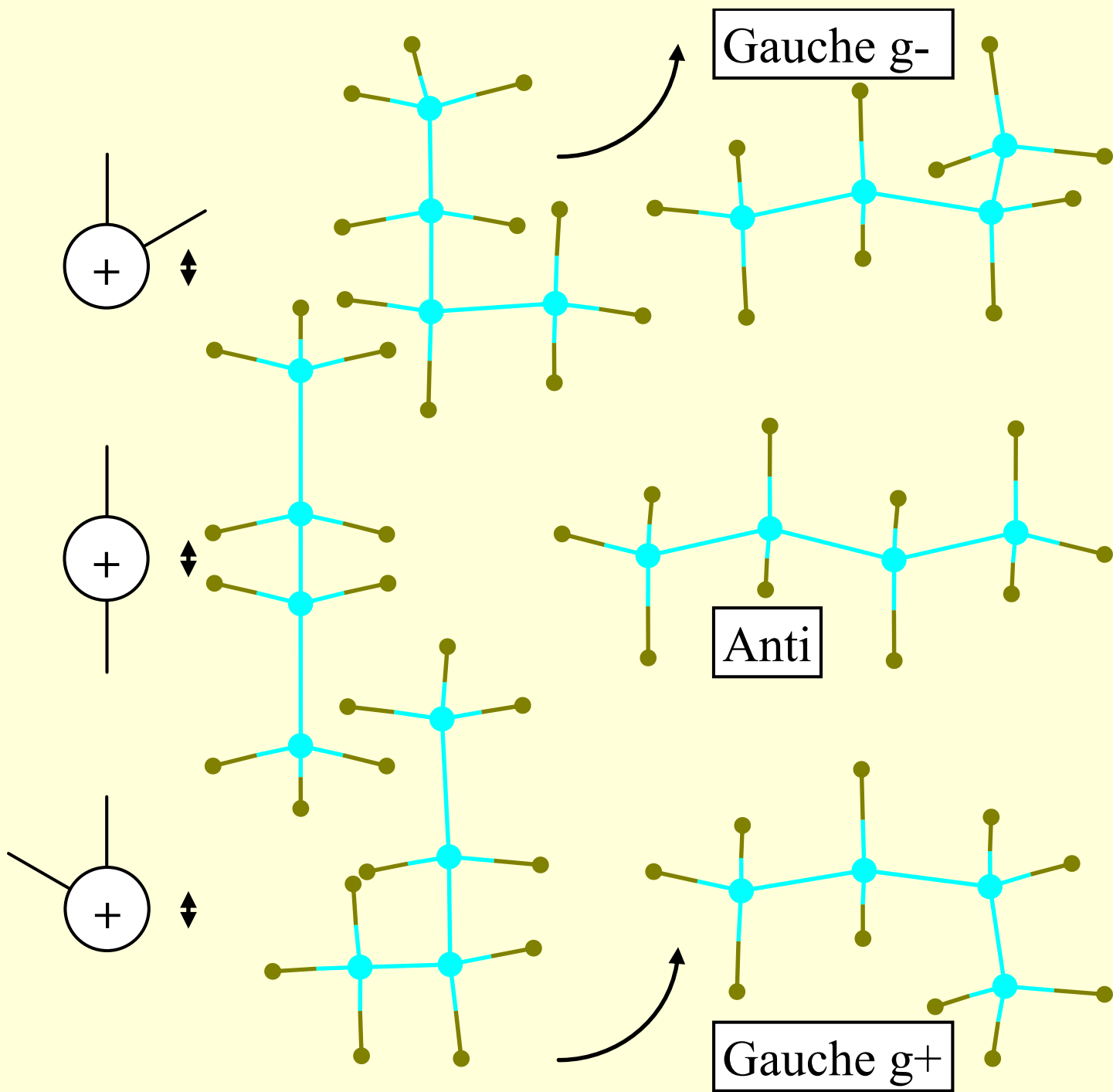
- Enantiomeri; exemplu: CHClBrF
- Diastereoizomeri:



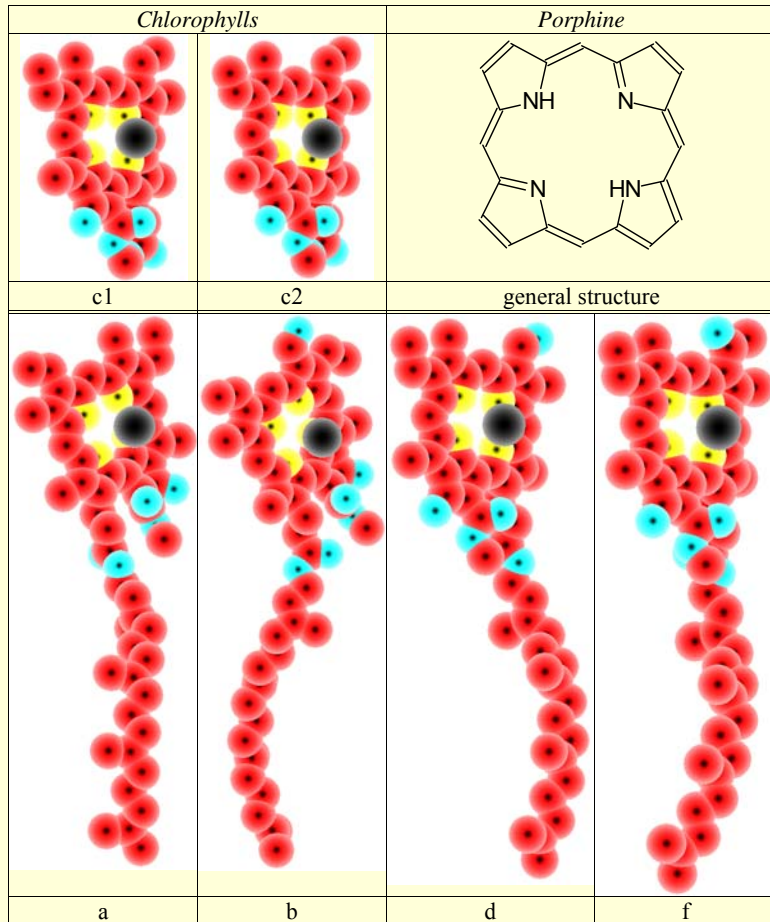
- Izomeri cis-trans; exemplu:
- Conformeri; exemplu - butan "Gauche g-" & "Gauche g+"



- Rotameri: exemplu - butan "Anti"



Nivele de reprezentare



Chlorophyll	Ref.	Molecular formula	Present in	$\rho_{e,HOMO}$	$\Sigma H_{1,UMO}$ & Spread [1]
a	[2]	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	Universal	1.84	****
b	[3]	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	Many plants	1.54	***
d	[4]	$C_{54}H_{70}O_6N_4Mg$	Cyanobacteria	1.38	**
c1	[5]	$C_{35}H_{30}O_5N_4Mg$	Different algae	1.33	**
c2		$C_{35}H_{28}O_5N_4Mg$	Different algae	1.38	**
f	[6]	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	Cyanobacteria	1.21	*

¹ Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRĂȘ, 2011. Chlorophylls - natural solar cells. BUASVM. Agriculture, 68(1):181-187.

² James B. CONANT, Emma M. DIETZ, Carroll F. BAILEY, S. E. Kamerling, 1931. Studies in the chlorophyll series. V. The structure of chlorophyll a. Journal of the American Chemical Society 53(6):2382-2393.

³ James B. CONANT, Emma M. DIETZ, Tyrrell H. WERNER, 1931. Studies in the chlorophyll series. VIII. The structure of chlorophyll b. Journal of the American Chemical Society 53(12):4436-4448.

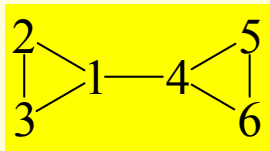
⁴ Hideaki MIYASHITA, Hisato IKEMOTO, Norihide KURANO, Kyoko ADACHI, Mitsuo CHIHARA, Shigeto MIYACHI, 1996. Chlorophyll d as a major pigment. Nature 383(6599):402.

⁵ Harold H. STRAIN, Benjamin T. COPE, Geraldine N. McDONALD, Walter A. SVEC, Joseph J. KATZ, 1971. Chlorophylls c1 and c2. Phytochemistry 10(5):1109-1114.

⁶ Min CHEN, Martin SCHLIEP, Robert D. WILLOWS, ZhengLi CAI, Brett A. NEILAN, Hugo SCHEER, 2010. A red-shifted chlorophyll. Science 329(5997):1318-1319.

Răspândirea clorofilelor

Topologie moleculara – fragmente de graf



[Sz]	1	2	3	4	5	6
1		1	1	12	123	123
2	2		2	12	123	123
3	3 4 5 6	3 4 5 6		123	123	123
4	4 5 6	4 5 6	4 5 6		1 2 3 4	1 2 3 4
5	4 5 6	4 5 6	5 6	5		5
6	4 5 6	4 5 6	5 6	6	6	

[cM]	1	2	3	4	5	6
1		2	3 4 5 6	4 5 6	5	6
2	1		3 4 5 6	4 5 6	5	6
3	1	2		4 5 6	5	6
4	1	2	1 2 3		5	6
5	1	2	1 2 3	1 2 3 4		6
6	1	2	1 2 3	1 2 3 4	5	

[Mx]	1	2	3	4	5	6
1		1 3 4 5 6	1 2	1 2 3	1 2 3 4 6	1 2 3 4 5
2	2 3 4 5 6		1 2	1 2 3	1 2 3 4 6	1 2 3 4 5
3	2 3 4 5 6	1 3 4 5 6		1 2 3	1 2 3 4 6	1 2 3 4 5
4	2 3 4 5 6	1 3 4 5 6	4 5 6		1 2 3 4 6	1 2 3 4 5
5	2 3 4 5 6	1 3 4 5 6	4 5 6	5 6		1 2 3 4 5
6	2 3 4 5 6	1 3 4 5 6	4 5 6	5 6	1 2 3 4 6	

[Cy]	1	2	3	4	5	6
1		1 2 3	1 2 3			
2	1 2 3		1 2 3			
3	1 2 3	1 2 3				
4					4 5 6	4 5 6
5				4 5 6		4 5 6
6				4 5 6	4 5 6	

[Cf]	1	2	3	4	5	6
1		1	1	1 2	1 2	1 2
2	2		2	1 2	1 2	1 2
3	3 4 5 6	3 4 5 6		1 2 3	1 2 3	1 2 3
4	4 5 6	4 5 6	4 5 6		1 2 3 4	1 2 3 4
5	5 6	5 6	5 6	5		5
6	5 6	5 6	5 6	6	6	

Topologie moleculara – polinoame de graf

Graph [G]	Matrix ([M])	Polynomial	Characteristic
	Distance	$CP(Di;x)=8x^3+8x^2+14x^1+6x^0$	[Ch] 1 2 3 4 5 6
	Maximal	$CP(Mx;x)=20x^5+6x^3+4x^2+6x^0$	1 x -1 -1 0 0 0
	Complement of maximal	$CP(cM;x)=4x^4+6x^3+20x^1+6x^0$	2 -1 x -1 0 0 0
	Szeged (unsymmetrical)	$CP(Sz;x)=4x^4+14x^3+4x^2+8x^1+6x^0$	3 -1 -1 x -1 0 0
	Cluj (fragmental)	$CP(Cf;x)=4x^4+6x^3+12x^2+8x^1+6x^0$	4 0 0 -1 x -1 -1
	Cycles (always symmetrical)	$CP(Cy;x)=12x^3+24x^0$	5 0 0 0 -1 x -1
	- (adjacency)	$\varphi(G;x)=1x^6-7x^4-4x^3+11x^2+12x^1+3x^0$	6 0 0 0 -1 -1 x

<http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/polynomials/>

http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/cycles_count/

<http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/indices/>

http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/terminal_paths/

http://l.academicdirect.org/Fundamentals/Graphs/vertex_cutting/

Geometrie moleculara – nivele de teorie

- **Mecanica moleculară** utilizează mecanica Newtoniană să modeleze sistemele moleculare și principala sa aplicație este pentru minimizarea energiei [1].
- **Metodele empirice sau semiempirice**, incluzând Austin Model 1 (AM1 [2]), CFF [3], Del-Re [4], Parameterized Model (PM3 [5],[6], PM6 [7]), RM1 [8], Gasteiger [9],[10], Hückel [11],[12],[13],[14], Pullman [15], Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS [16]), MM+, Assisted Model Building with Energy Refinement (Amber [17]) și Merck Molecular Force Field (MMFF [18],[19],[20],[21],[22]), sunt implementate în multe programe, incluzând MOPAC [23], Gaussian [24], SPARTAN [25], HyperChem [26], ChemBioOffice [27], and MolecularModellingPro [28], datorită vitezei lor.

[1] K. I. Ramachandran, Gopakumar DEEPA, Krishnan NAMBOORI, 2008. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Berlin: Springer.

[2] Michael J. S. DEWAR, Eve G. ZOBISCH, Eamonn F. HEALY, James J. P. STEWART, 1985. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. Journal of the American Chemical Society 107(13):3902-3909.

[3] Jon R. MAPLE, Jeong M. HWANG, Thomas P. STOCKFISCH, Uri DINUR, Marvin WALDMAN, Carl S. EWIG, Arnold T. HAGLER, 1994. Derivation of class II force fields. I. Methodology and quantum force field for the alkyl functional group and alkane molecules. Journal of Computational Chemistry 15(2):162-182.

[4] G. del RE, B. Pullman, T. Yonezawa, 1963. Electronic structure of the α -amino acids of proteins: I. Charge distributions and proton chemical shifts. Biochimica et Biophysica Acta 75:153-182.

[5] James J. P. STEWART, 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. Journal of Computational Chemistry 10(2):209-220.

[6] James J. P. STEWART, 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. Journal of Computational Chemistry 10(2):221-264.

[7] James J. P. STEWART, 2007. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. Journal of Molecular Modeling 13(12):1173-1213.

[8] Gerd B. ROCHA, Ricardo O. FREIRE, Alfredo M. SIMAS, James J. P. STEWART, 2006. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. Journal of Computational Chemistry 27(10):1101-1111.

[9] Johann GASTEIGER, Mario MARSILI, 1980. Iterative partial equalization of orbital electronegativity - a rapid access to atomic charges. Tetrahedron 36(22):3219-3228.

[10] Johann GASTEIGER, Mario MARSILI, 1978. A new model for calculating atomic charges in molecules. Tetrahedron Letters 19(34):3181-3184.

[11] Erich HÜCKEL, 1931. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem - I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. Zeitschrift für Physik 70 (3-4):204-286.

[12] Erich HÜCKEL, 1931. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem - II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. Zeitschrift für Physik 72(5-6):310-337.

[13] Erich HÜCKEL, 1932. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. Zeitschrift für Physik 76(9-10):628-648.

[14] Erich HÜCKEL, 1933. Die freien Radikale der organischen Chemie - Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV. Zeitschrift für Physik 83(9-10):632-668.

[15] H. Berthod, C. Giessner-Prettre, A. Pullman, 1967. Sur les rôles respectifs des électrons σ et π dans les propriétés des dérivés halogénés des molécules conjuguées. Application à l'étude de l'uracile et du fluorouracile. Theor. Chim. Acta 8(3):212-222.

[16] William L. JORGENSEN, Julian TIRADO-RIVES, 1988. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. Journal of the American Chemical Society 110(6):1657-1666.

[17] Scott J. WEINER, Peter A. KOLLMAN, David A. CASE, Chandra U. SINGH, Caterina GHIO, Guliano ALAGONA, Salvatore PROFETA, Paul WEINER, 1984. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. Journal of the American Chemical Society 106, 765-784.

[18] Thomas A. HALGREN, 1996. Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions. Journal of Computational Chemistry 17(5-6):520-552.

[19] Thomas A. HALGREN, 1996. Merck molecular force field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94. Journal of Computational Chemistry 17(5-6):553-586.

[20] Thomas A. HALGREN, 1996. Merck molecular force field. IV. Conformational energies and geometries for MMFF94. Journal of Computational Chemistry 17(5-6):587-615.

[21] Thomas A. HALGREN, Merck molecular force field. V. Extension of MMFF94 using experimental data, additional computational data, and empirical rules. Journal of Computational Chemistry 17 (1996) 616-641.

[22] Thomas A. HALGREN, 1996. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. Journal of Computational Chemistry 17(5-6):490-519.

[23] David YOUNG, 2001. Appendix A (A.3.2 p.342, MOPAC) In: Computational Chemistry, New York: Wiley-Interscience.

[24] ***. 2004. Publisher's Note: Sir John A. POPLE, 1925-2004. Journal of Computational Chemistry 25(9):v-viii.

[25] David YOUNG, 2001. Appendix A (A.1.6 p.330, SPARTAN) In: Computational Chemistry, New York: Wiley-Interscience.

[26] Hypercube, 2002. HyperChem7 (software). Website: <http://www.hyper.com/>

[27] CambridgeSoft, 2010. ChemBioOffice2010 (software). Website: <http://www.cambridgesoft.com/software/chembiooffice/>

[28] ChemSW, 2007. MolecularModellingPro (software). Web: <http://www.chemistry-software.com/modelling/13052.htm>

Geometrie moleculara – nivele de teorie

- O serie de metode ***ab initio*** au fost dezvoltate (utilizând de exemplu STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, Gradient, MP2, Hamiltonian, Huckel, CNDO, INDO, etc. [62]) și consumul de timp pentru calcul e principala barieră în utilizarea lor. Un program bun pentru calcule ***ab initio*** este Massively Parallel Quantum Chemistry Program (abreviat ca MPQC). MPQC calculează proprietăți la atomi și molecule din primele principii utilizând ecuația Schrödinger dependentă de timp [1]. Versiunea 2.3.1 lansată în 2006-03-22 a fost utilizată în [2] pe platforma de operare FreeBSD.
- [1] Joseph P. KENNY, Curtis L. JANSSEN, Edward F. VALEEV, Theresa L. WINDUS, 2008. Components for integral evaluation in quantum chemistry. Journal of Computational Chemistry 29(4):562-577.
- [2] Michael BANCK, Mike COLVIN, Curtis JANSSEN, Joe KENNY, Matt LEININGER, Ida NIELSEN, Ed SEIDL, Edward VALEEV (P.I.), Toon VERSTRAELEN, 2006. MPQC-2.3.1: The Massively Parallel Quantum Chemistry Program (software, open source). Website: <http://www.mpqc.org/>

Curs 3

Minerale

Proprietăți fizice și chimice

Reacții chimice

Minerale

Clasă de minerale	Exemple
Native	Diamant, cărbune, S, Au, Ag, Cu, Pt, Pd
Halogenuri	NaCl (de asemenea cunoscută ca sare, sare de bucătărie), KCl, CaF ₂ , KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
Oxizi și hidroxizi	Al ₂ O ₃ , AlO(OH), Al(OH) ₃ , Fe ₂ O ₃ , FeO, Fe ₃ O ₄ , MnO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ , SiO ₂ , UO ₂ , U ₃ O ₈
Sulfuri, arseniuri	FeS ₂ , PbS, ZnS, HgS, CuS, Sb ₂ S ₃ , Bi ₂ S ₃ , MoS ₂ , CuFeS ₂ , NiAs, CoAsS
Carbonați	CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaCO ₃ ·MgCO ₃ , FeCO ₃ , MnCO ₃ , Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ , Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Azotați	NaNO ₃ , KNO ₃

Imagini din 'US National Museum of Natural History' (Oct. 2005)

Întrebări și răspunsuri

Exemple tipice de minerale pe clase de minerale sunt:

0 Nichelați: NaNO_3 , KNO_3

0 Oxizi și hidroxizi: CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

1 Carbonați: CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

1 Oxizi și hidroxizi: Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

0 Seleniuri: FeS_2 , PbS , ZnS , HgS , CuS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS_2 , CuFeS_2 , NiAs , CoAsS

1 Sulfuri și arseniuri: FeS_2 , PbS , ZnS , HgS , CuS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS_2 , CuFeS_2 , NiAs , CoAsS

0 Halogenuri: FeS_2 , PbS , ZnS , HgS , CuS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS_2 , CuFeS_2 , NiAs , CoAsS

1 Halogenuri: NaCl , KCl , CaF_2 , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0 Fosile: Diamant, carbune, S, Au, Ag, Cu, Pt, Pd

1 Native: Diamant, carbune, S, Au, Ag, Cu, Pt, Pd

Zeoliti

$$MAl_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$$

M=Na₂, K₂, Ca, Mg



Beril ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)



Heliodor (some V replaces Al)	Yellow
Emerald ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)	Green
Riesling (some V & Fe replaces Al)	Light Green
Aquamarine (some Fe replaces Al)	Light Blue
Morganite (some Mn replaces Al)	Pink

Corindon (Al_2O_3)



Safir



Safir



Safir



Safir



Rubin

Corindonul este o formă cristalină de Al_2O_3 (albastru) cu urme de fier (verde), vanadiu (galben), titan (portocaliu) și crom (roșu)

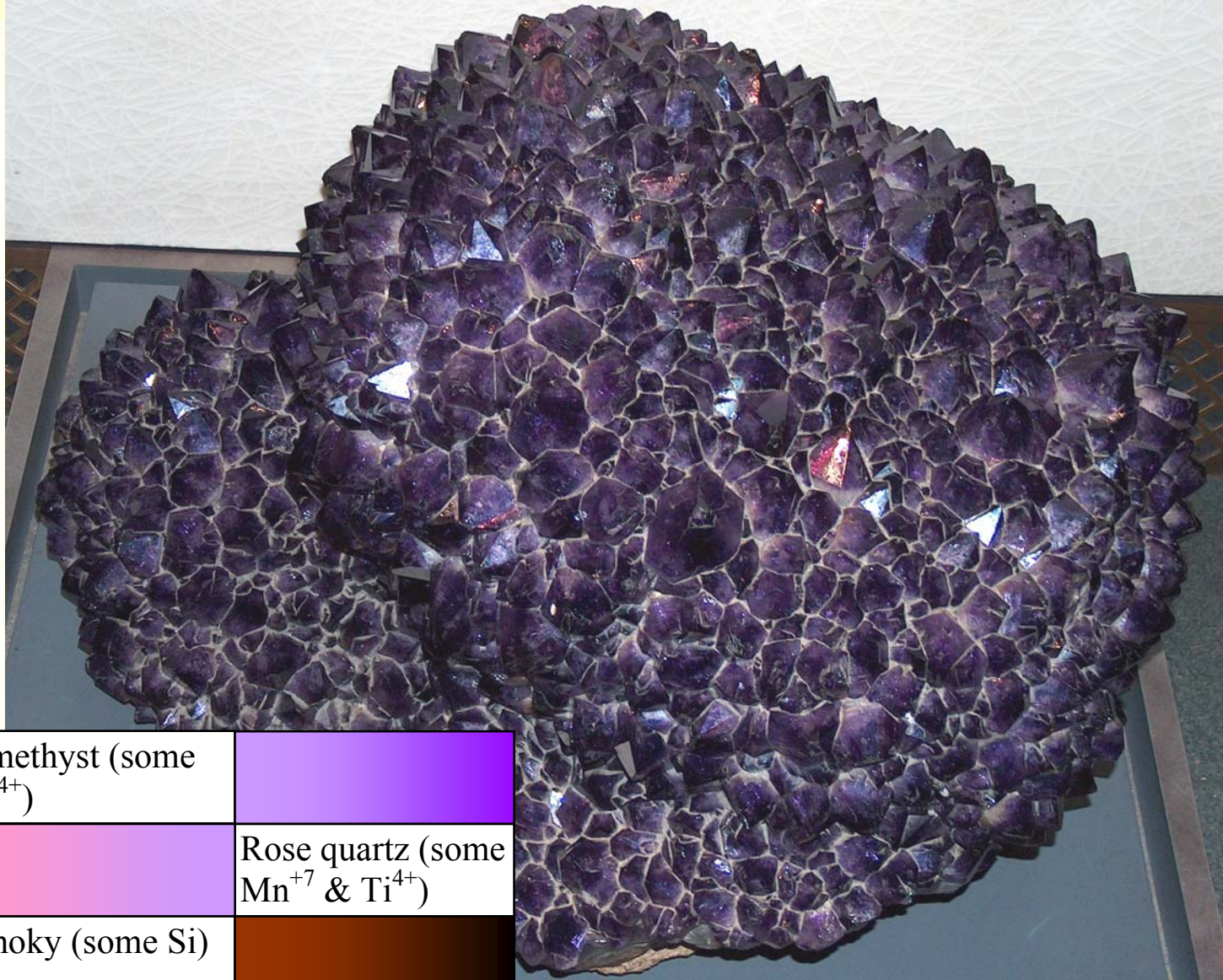
TOUCH SOME ATOMS






This is a crystal of quartz, one of the most common minerals in the Earth's crust. Like everything in the universe, it is made of atoms.

Feel its surface. You are touching a layer of atoms—the last ones added before the crystal stopped growing. There are about 77,000,000,000,000 (77 trillion) atoms in a single layer this size:

Why Are the Faces Flat?

Crystals grow as atoms are added layer by layer—just as a brick wall is built row by row. Notice, however, that the faces on this crystal are not completely flat. Some areas grew faster than others, producing bumps and ridges.

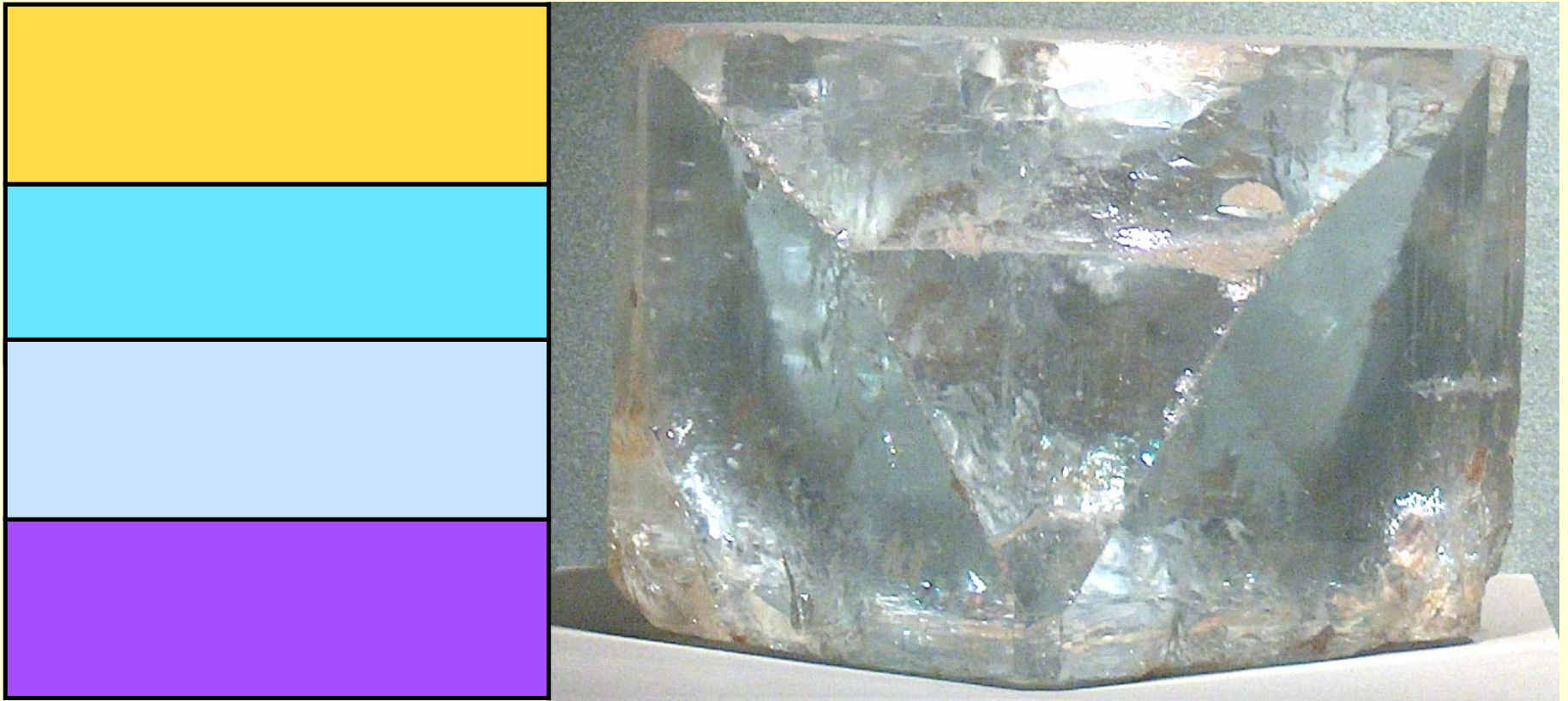


Amethyst (some Fe^{4+})	
	Rose quartz (some Mn^{+7} & Ti^{4+})
Smoky (some Si)	
	Citrine (some Fe^{3+})
Milky (some CO_2 , H_2O)	



Quartz (SiO_2)

Topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$)

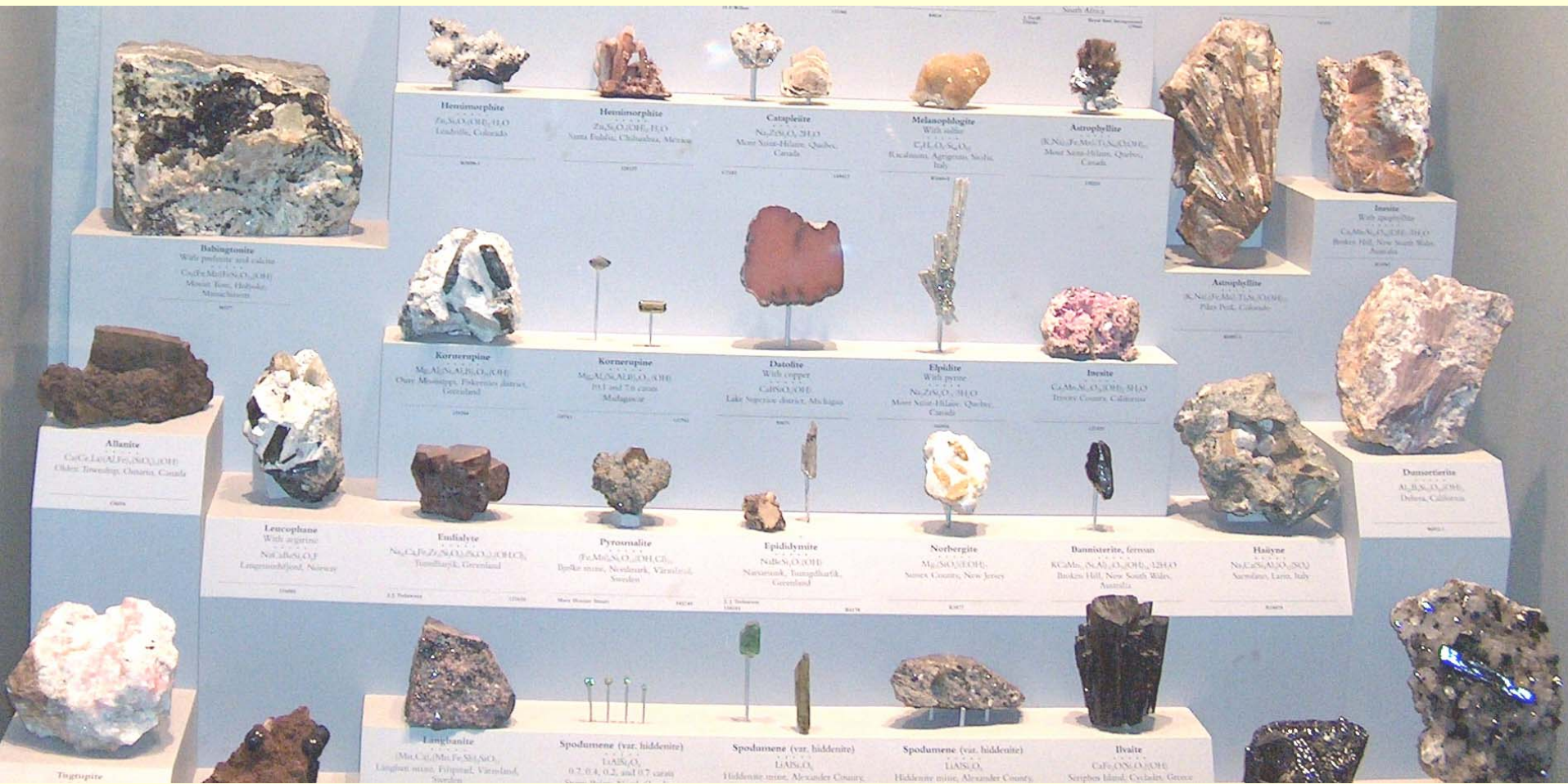


O^{2-} & CO_3^{2-}



X⁻ & SO₄²⁻





Întrebări și răspunsuri

Identificați răspunsurile corecte:

0 $\text{Fe}_2\text{SO}_2(\text{F},\text{OH})_2$ este topaz

1 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ este topaz

0 Sticla este o formă de Al_2O_3

1 Cuarțul este o formă de SiO_2

0 Cuarțul este o formă de Al_2O_3

1 Safirul și rubinul conțin în cea mai mare parte Al_2O_3

1 Corindonul este o formă de Al_2O_3

0 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ este boran

1 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ este beril

0 $\text{MHg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) sunt zeoliți

0 $\text{MAl}_2\text{S}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) sunt zeoliți

1 $\text{MAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$) sunt zeoliți

Proprietăți fizice și chimice

Activation Energies Environmental Fate Isoelectric Point
Activity Coefficients Equilibrium Constants Kinetic Data
Adsorption and Adsorption Coefficients Expansion Coefficient
Lattice Energies Antoine Coefficients and Constants
Explosive Properties Log P Atomic Mass Constant Exposure
Limits Luminescence Atomic Radius Extinction Coefficient
Melting Point Avogadro's Constant Flammability Molar
Absorptivity Bioconcentration Factor Flash Point Molecular
Weight Biodegradation Free Energy NFPA Chemical Hazard
Labelling Bohr Radius Freezing Point Octanol/Water Partition
Coefficient Boiling Point Friction Coefficient Optical Rotation
Boltzmann Constant Fundamental Physical Constants
Oxidation-Reduction Potentials Bond Energies G-Factors

Sarah Shannon Stevenson

Science and Engineering Library

Jean & Alexander Heard Library * Vanderbilt University

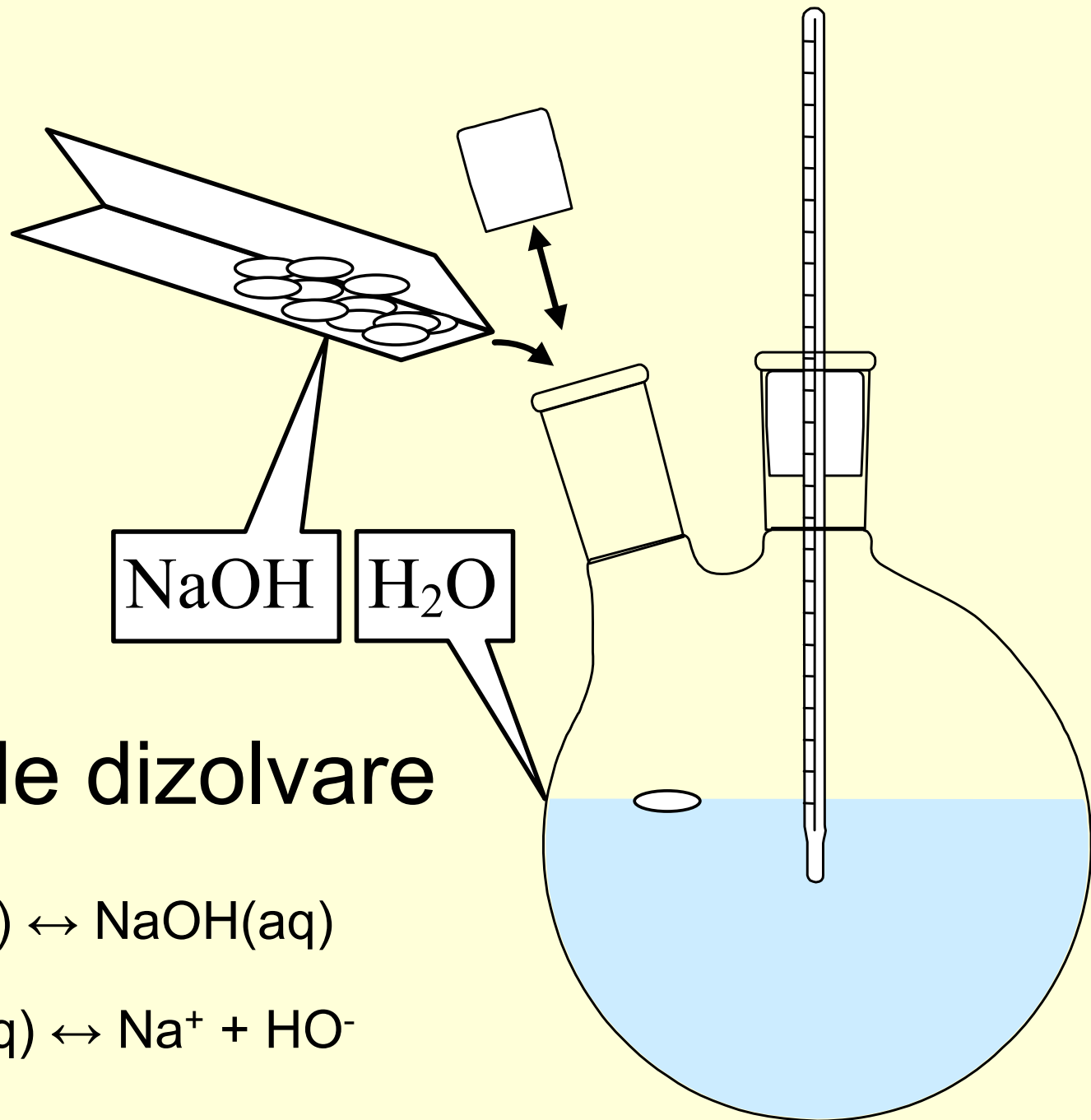
Oxidation States Bond Lengths/Bond Angles Gas Law Ozone
Depletion Potential Compressibility Gibbs Free Energy Partition
Coefficients Conductivity Global Warming Potential Phase
Diagrams Conversion factors Half Life Physical Properties,
General Corrosion Hazard Ratings, Code and Reactions pK
Critical Properties Heat Capacity Proton Affinity Crystal
Structure and Space Groups Heat of Combustion Radii Debye-
Huckel Coefficients Heat of Dilution Rate Coefficients
Decomposition Rate Heat of Formation Rate Constants
Degradation Heat of Fusion Refractive Index Density Heat of
Hydration Solubility Dielectric Constant Heat of Ionization
Space Group Diffusion (Molecular) Heat of Mixing Specific
Gravity Dipole Moment Heat of Neutralization Specific Heat
Dissociation Constant

Heat of Polymerization Specific Rotation Distribution Coefficient
Heat of Reaction Stability Constants Electrical Conductivity
Heat of Solution Surface Tension Electrical Resistivity Heat of
Sublimation Tensile Strength Electrode Potentials Heat of
Transformation Thermal Conductivity Electron Affinity Heat of
Transition Thermal Diffusivity Electron Binding Energies Heat of
Vaporization Thermal Expansion Electron Configuration
Henry's Law Constants and Coefficients Thermodynamic
Properties Electronegativity Internuclear Distance Vapor
Pressure Enthalpy Ionization Constant Virial Coefficient
Enthalpy of... Ionization Energy Viscosity Entropy Ionization
Heat Young's Modulus Ionization Potential

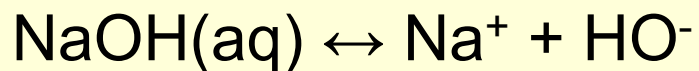
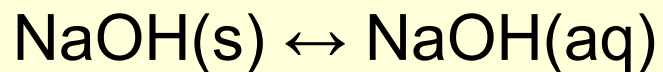
Sarah Shannon Stevenson

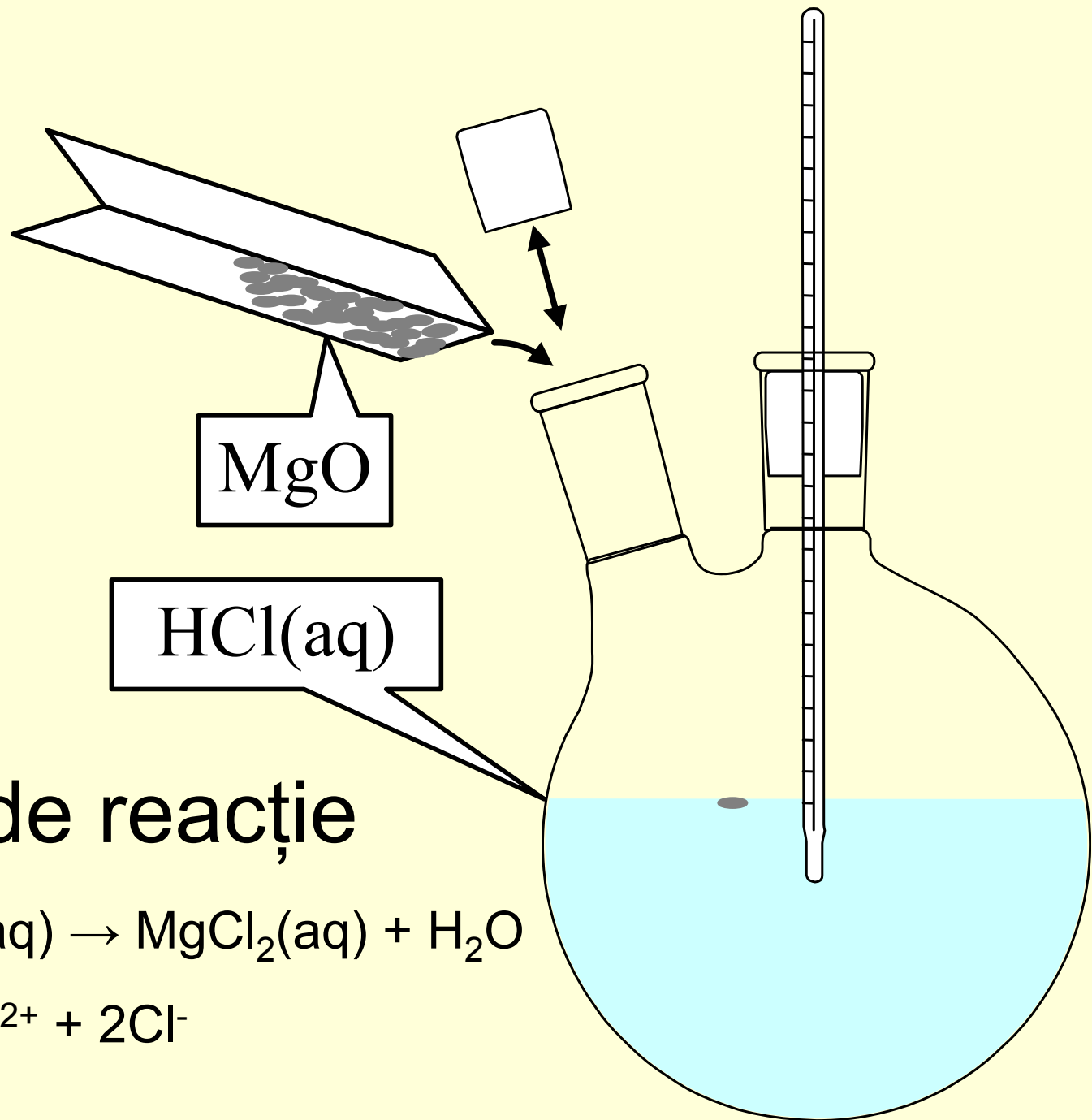
Science and Engineering Library

Jean & Alexander Heard Library * Vanderbilt University

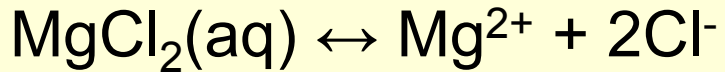
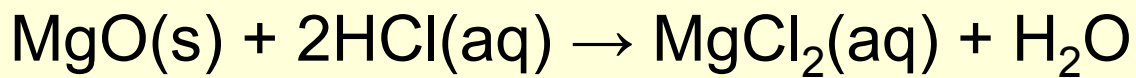


Căldura de dizolvare



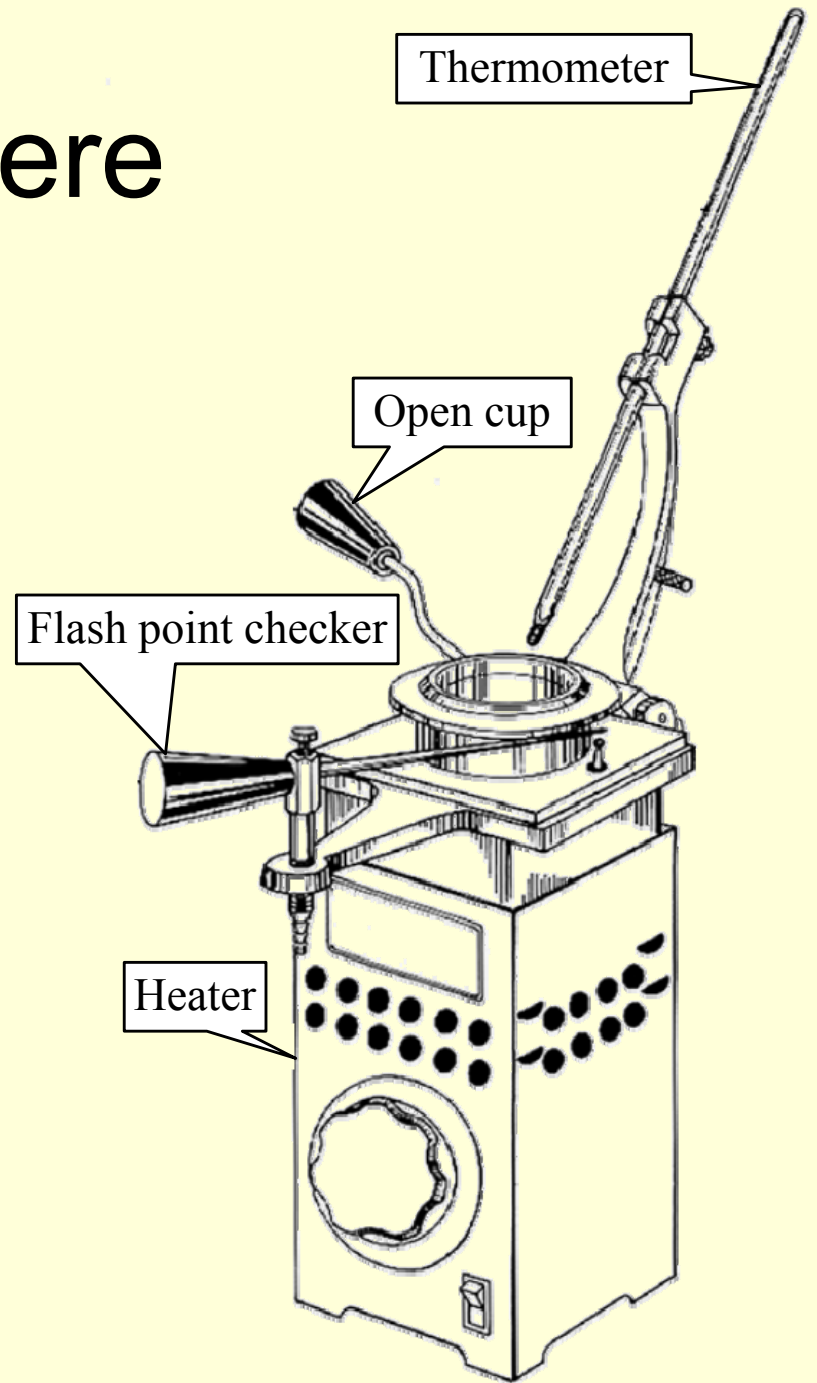


Căldura de reacție

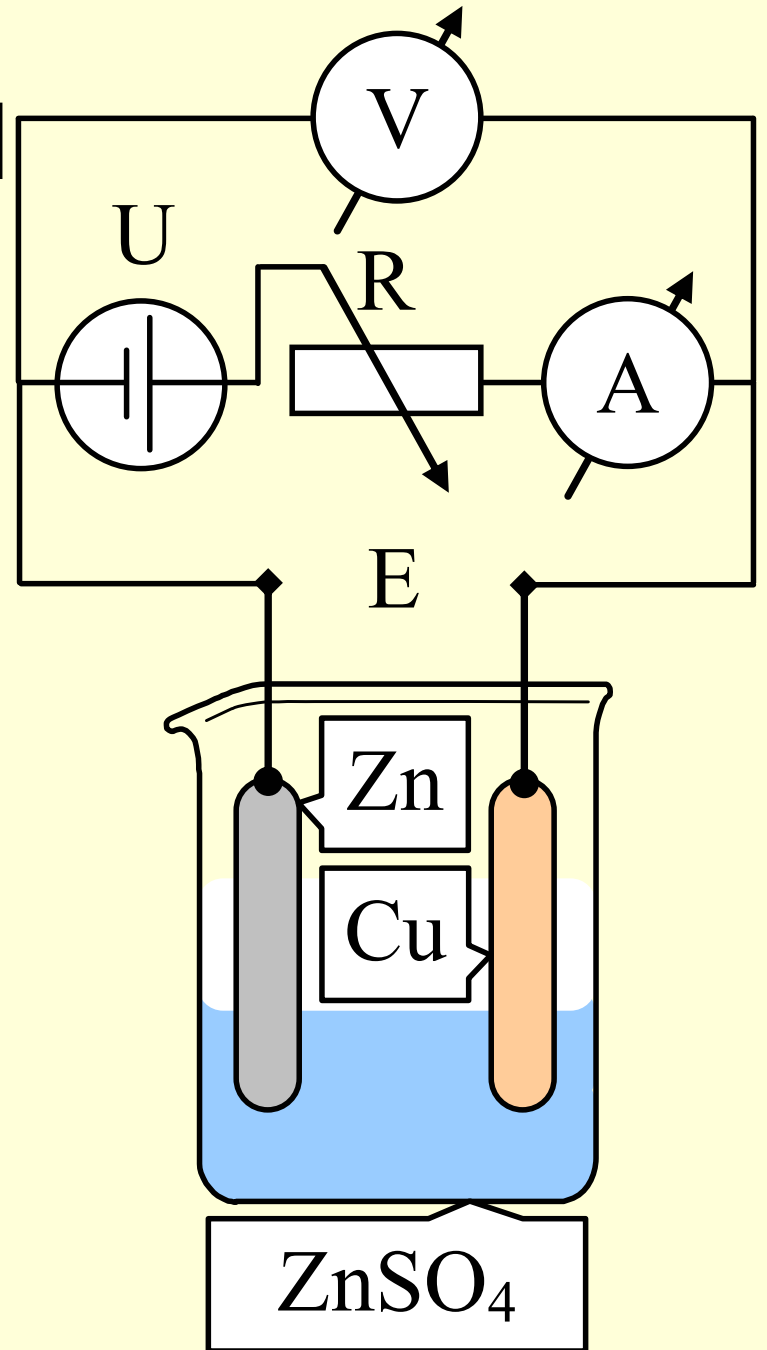


Punctul de aprindere

Metoda 'cupei deschise'



Potențialul de electrod



Metoda circuitului închis

Reacții chimice

- Cele mai simple reacții sunt de formare a compușilor din elemente. De exemplu: $C + S \rightarrow CS_2$
- Termenii din stânga " \rightarrow " sunt reactanți și termenii din dreapta " \rightarrow " sunt produși
- O problemă este de a stabili coeficienții - raportul dintre participanți, pentru exemplul de mai sus: $C + 2S \rightarrow CS_2$
- Alt caz este atunci când reactanții sunt homomolecule. De exemplu: $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ și cu coeficienți: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
- În cazul în care se impune că toți coeficienții să fie întregi: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
- Stabilirea coeficienților reacțiilor fac obiectul stoechiometriei.

Întrebări și răspunsuri (v. & curs4)

Pentru reacția $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$:

1 Este posibil ca: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

1 Este posibil ca: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

0 H_2O este reactant

1 H_2O este produs de reacție

1 H_2 și O_2 reactanți

0 H_2 și O_2 sunt produși de reacție

0 Coeficienții corecți sunt 1 (H_2), 2 (O_2), 2 (H_2O)

0 Coeficienții corecți sunt 1 (H_2), 1 (O_2), 1 (H_2O)

0 Coeficienții corecți sunt 1 (H_2), 2 (O_2), 1 (H_2O)

1 Coeficienții corecți sunt 2 (H_2), 1 (O_2), 2 (H_2O)

Legi de conservare

- Stoechiometria se bazează pe legile de conservare - pentru electroni și pentru atomi.
- Conservare electroni: într-o reacție de numărul total de electroni dați de atomi (sau grupuri de atomi) este egal cu numărul total de electroni luați de atomi. Excepția este atunci când este implicat curentul electric (subiectul electrochimiei), și atunci reacțiile 'parțiale' nu respectă acest principiu, dar chiar și atunci, reacțiile globale îl respectă.
- Conservarea numărului de atomi: într-o reacție numărul de atomi din fiecare specie care intră în reacție este egal cu numărul de atomi care rezultă din reacție. Excepția este pentru reacții nucleare și, în acest caz, se conservă doar masa totală de repaus.

Întrebări și răspunsuri

Care dintre următoarele se aplică în stabilirea coeficienților unei reacții chimice:

1 Coeficienții sunt cele mai mici numere naturale care verifică conservarea numărului de atomi

0 Legea transformării masei în energie

0 Numărul total de protoni dați de atomi este egal cu numărul total de protoni luați de atomi

0 Numărul total de neutroni dați de atomi este egal cu numărul total de neutroni luați de atomi

1 Numărul total de electroni dați de atomi este egal cu numărul total de electroni luați de atomi

1 Pentru fiecare tip de atomi suma numărului total de atomi ai reactanților este egală cu suma numărului total de atomi ai produșilor de reacție

0 Legea conservării numărului de neutroni

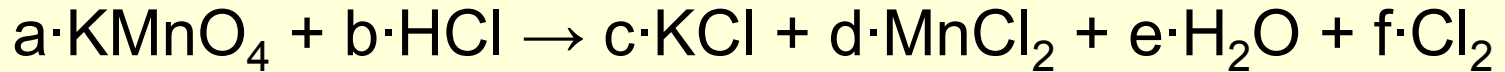
0 Legea conservării numărului de protoni

1 Legea conservării numărului de electroni

1 Legea conservării numărului de atomi

Metoda algebrică

- Sunt etichetați ca necunoscuți coeficienții de reacție:



- Se ia în considerare numai conservarea numărului de atomi. Se observă că avem 5 ecuații și 6 necunoscute; exprimăm toate necunoscutele în funcție de una dintre ele. Să fie "e" cea independentă. Apoi, (du

$$a = e/4; b = 2e; c = e/4;$$

$$d = e/4; e = e; f = 5e/8,$$

(K)	$a = c$
(Mn)	$a = d$
(O)	$4a = e$
(H)	$b = 2e$
(Cl)	$b = c + 2d + 2f$

- Înlocuind în ecuația inițială:



- Coeficienții sunt exprimați natural atunci când sunt numere întregi și nu au un divizor comun mai mare de 1. O aritmetică simplă dă astfel $e = 8$ ca soluție unică.

Coeficienții reacțiilor: metoda algebrică

Aplicație pentru: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Alg0. reaction: $(a)\text{Cu} + (b)\text{HNO}_3 \rightarrow (c)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (d)\text{NO} + (e)\text{H}_2\text{O}$

Alg1. assumptions: a, b, c, d, e natural not null numbers;

Alg2. conservation laws: (Cu): $a=c$; (N): $b=2c+d$; (H): $b=2e$; (O): $3b=6c+d+e$;

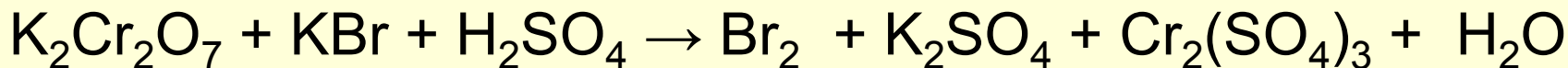
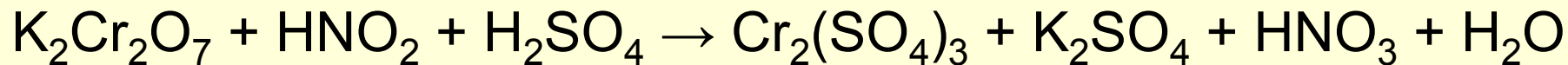
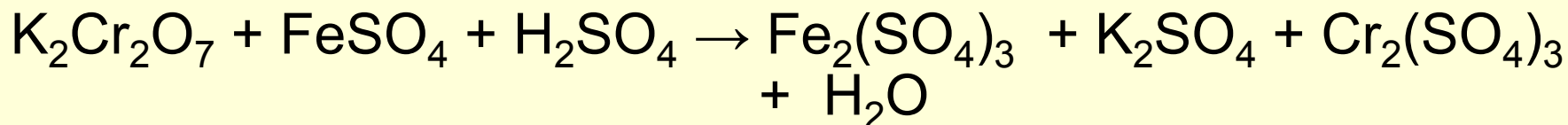
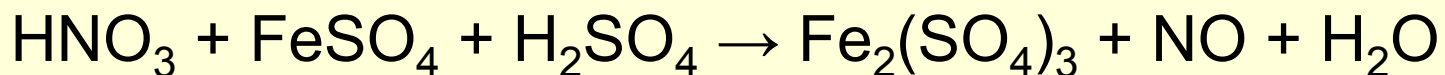
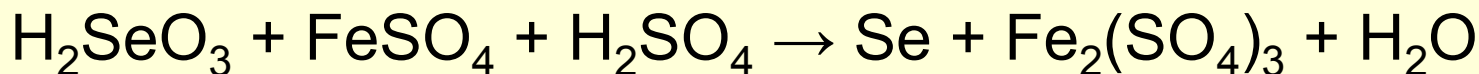
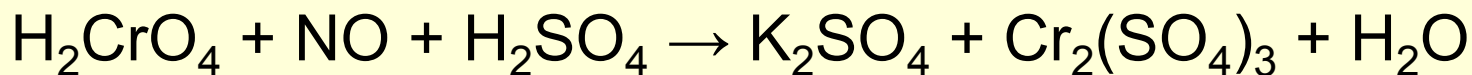
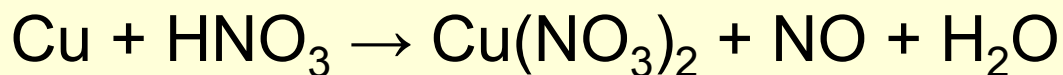
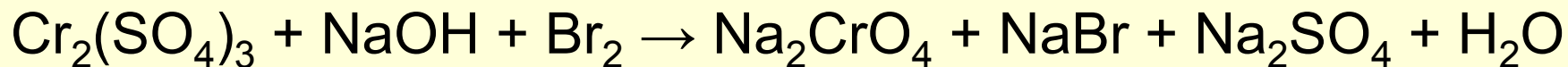
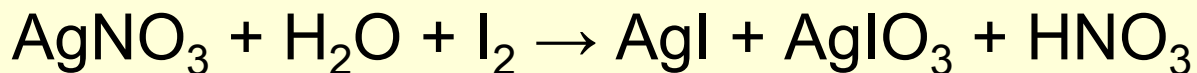
Alg3. system of equations; going with consecutive substitutions: $\boxed{c=a}$; $b=2a+d$; $b=2e$;

$3b=6a+d+e$; $\boxed{b=2e}$; $2e=2a+d$; $6e=6a+d+e$; $\boxed{d=2e-2a}$; $6e=6a+2e-2a+e$; $\boxed{3e=4a}$

$\rightarrow e=4, a=3; d=2, b=8, c=3$

Alg4. reaction: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ✓

Aplicații: egalizați următoarele reacții



Curs 4

Hidrogenul, oxigenul, apa

Hidrogenul

- Configurația $1s^1$ și stabilitatea care o conferă ionizarea implică că hidrogenul formează, în cele mai multe cazuri, legături covalente.
- Ionii H^+ & $:H^-$ sunt instabili - chimic acest fapt este exprimat cu termenul "foarte reactiv" (datorită câmpului electrostatic intens ce înconjoară protonul, acesta nu poate exista singur în aceeași soluție cu molecule polare, sau specii care pot fi polarizate - reacționează instantaneu cu acestea).
- În apă, ionii H^+ se stabilizează devenind ionul hidroniu - H_3O^+ , și în amoniac devine ionul de amoniu, NH_4^+ , legătura coordinativă fiind cauza unei perechi de electroni a NH_3 nelegate.
- Formal: $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$, $\Delta H = -1093 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- În fapt, există mai mult de o specie hidroniu în apă, acestea fiind agregate ce conțin 3-12 molecule de apă, iar cea mai probabilă este $(H_2O)_4H^+$, dar pentru simplitate toate sunt scrise ca H_3O^+

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu ionii hidrogenului:

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	Cea mai probabilă valoare a lui n în $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ este 8
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Cea mai probabilă valoare a lui n în $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ este 4
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	În amoniac ionii H^- se stabilizează devenind NH_4^-
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	În amoniac ionii H^+ se stabilizează devenind NH_4^+
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	În apă ionii H^- se stabilizează devenind $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^-$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	În apă ionii H^+ se stabilizează devenind $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	Ionii H^- sunt foarte puțin reactivi
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Ionii H^- sunt foarte reactivi
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Ionii H^- sunt instabili
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	Ionii H^- sunt stabili
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	Ionii H^+ sunt foarte puțin reactivi
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Ionii H^+ sunt foarte reactivi
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1	Ionii H^+ sunt instabili
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0	Ionii H^+ sunt stabili

- Hidrogenul are trei izotopi: protiu, deuteriu, tritiu și: ^1_1H (p), ^2_1H (notat D) și ^3_1H (notat T). Desigur masa deuteriului este de două ori din masa protului și masa tritiului este de trei ori mai mare decât a protului. 99.985% din hidrogenul din crustă este protiu și doar 0,015% e deuteriu. Acesta este motivul pentru care masa atomică a hidrogenului este fracționar (1.008). Izotopul mai greu - tritiul - este β -radioactiv, având timpul de înjumătățire $T_{1/2} = 12.26$ ani, cu trecere la heliu. Acesta poate fi folosit fără pericol ca trasor radioactiv - adică arată modul în care o serie de reacții chimice sau etape tehnologice sunt implementate.

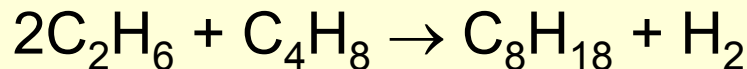
Întrebări și răspunsuri

În legătură cu izotopii hidrogenului:

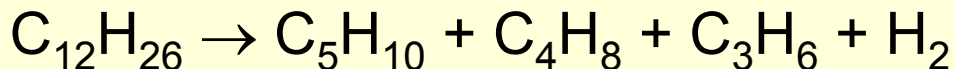
0	p este radioactiv având $T_{1/2} = 12.26$ ani
0	D este radioactiv având $T_{1/2} = 12.26$ ani
1	T este radioactiv având $T_{1/2} = 12.26$ ani
0	$3 * M(T) = 2 * M(D)$
0	$3 * M(T) = M(p)$
0	$2 * M(D) = M(p)$
1	$2 * M(T) = 3 * M(D)$
1	$M(T) = 3 * M(p)$
1	$M(D) = 2 * M(p)$
0	$T = {}^{30}_{15}\text{H}$ este tritiu
0	$D = {}^{20}_{10}\text{H}$ este deuteriu
0	$p = {}^{10}_5\text{H}$ este protiu
1	$T = {}^3_1\text{H}$ este tritiu
1	$D = {}^2_1\text{H}$ este deuteriu
1	$p = {}^1_1\text{H}$ este protiu

Obținerea hidrogenului

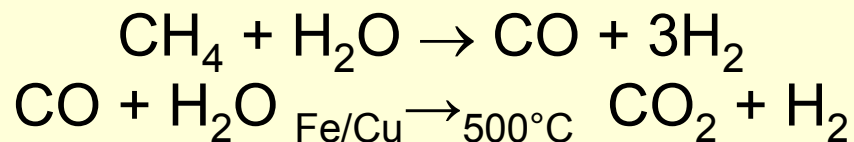
- Din hidrocarburi cu masa mica; în procesele industriale de rafinare a benzinei, H₂ e produs secundar; în sinteza octanului C₈H₁₈ pornind de la molecule mici, H₂ se obține de asemenea:



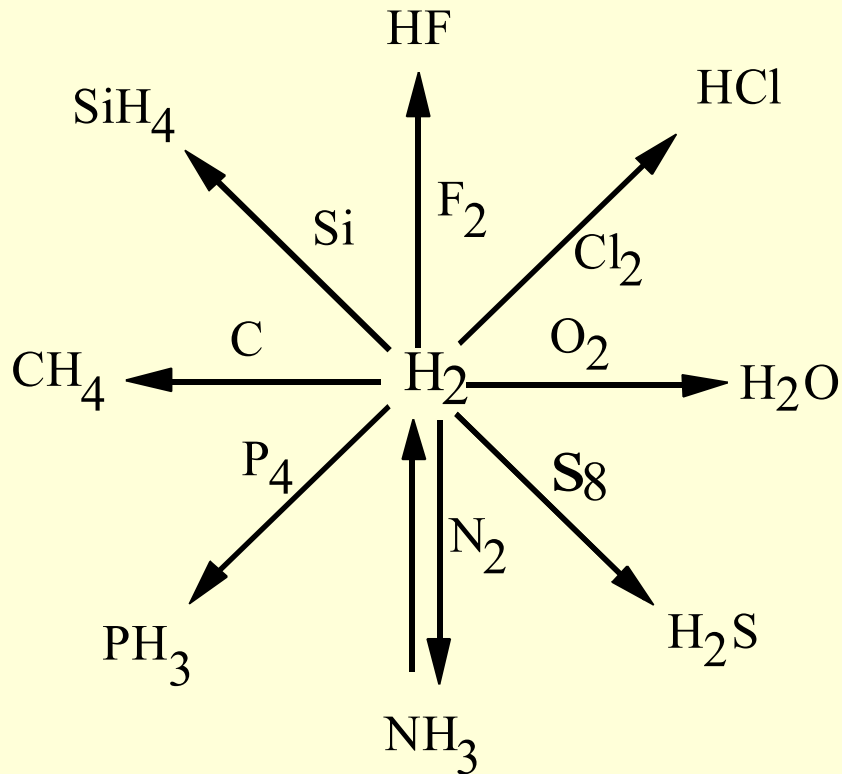
- Cracarea hidrocarburilor - ruperea celor mari pentru a obține altele mai mici - rezultă H₂ și hidrocarburi nesaturate; de exemplu:



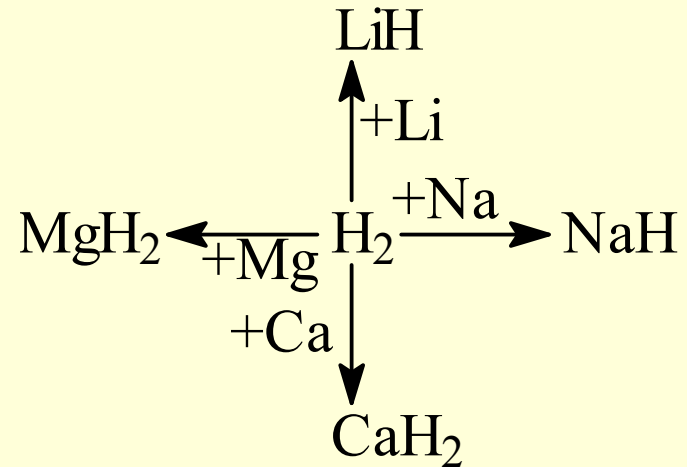
- Alte metode folosesc alături de hidrocarburi, vapori de apă și catalizatori (Ex.: la metan); Amestecul CO + H₂ este cunoscut sub numele de gaz de sinteză ← poate fi folosit ca materie primă într-o serie de sinteze industriale, cum ar fi de alcool metilic; cu o a doua reacție, catalitică, oxidul de carbon poate fi convertit cu vapori de apă la dioxid de carbon și hidrogen (Fe/Cu - fier activat cu cupru):



Proprietățile chimice ale hidrogenului



Reactii cu nemetalele



Reactii cu metalele*

*Cu alte metale nu reacționează, dar se poate asocia, prin interacțiuni specifice, pentru a da hidruri metalice interstițiale, foarte similare cu aliajele

Întrebări și răspunsuri

Reacțiile hidrogenului cu nemetale:

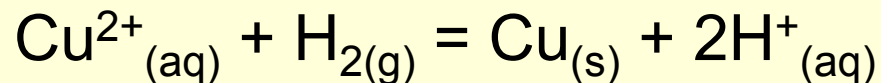
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{HX}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{X}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{HX}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{S}_8 \rightarrow \text{SH}_4$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{S}_8 \rightarrow \text{SH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{P}_4 \rightarrow \text{P}_4\text{H}_3$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{P}_4 \rightarrow \text{PH}_3$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CH}_2$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiH}_2$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{F}_2$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF}$

Reacțiile hidrogenului cu metale:

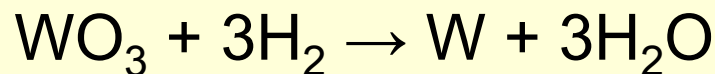
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{NaH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{H}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{NaH}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}_2\text{H}$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Ca} \rightarrow \text{CaH}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{H}$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgH}$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_2$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{H}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{H}$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{H}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}$

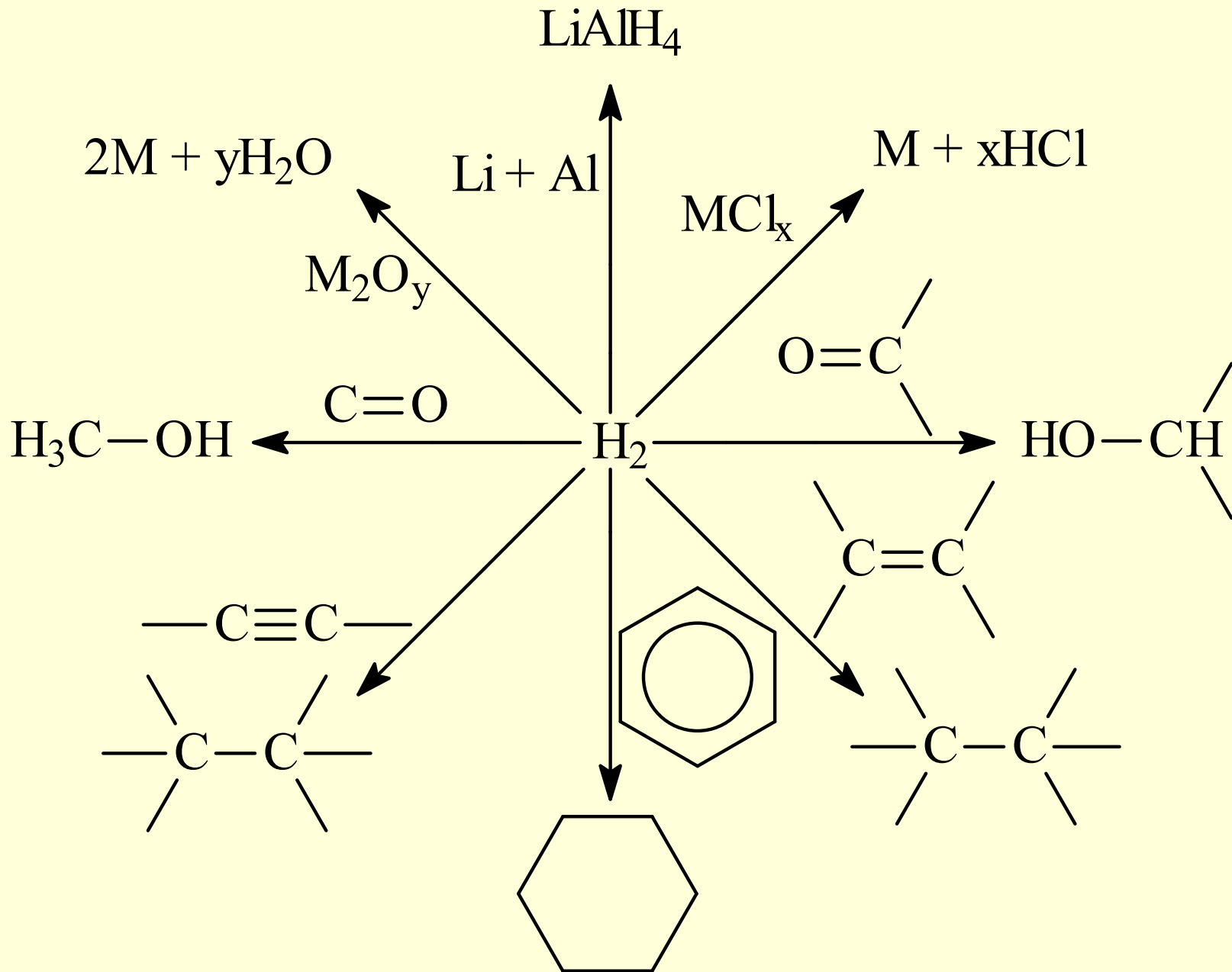
Caracterul reductor al hidrogenului

- Având multe combinații, incluzându-le pe cele organice, hidrogenul are caracter reductor, în mod similar cu cel de la reacția cu nemetale (oxidanți). Datorită acestui caracter, hidrogenul este utilizat în industrie în reacția de reducere a cuprului (sau altor metale):



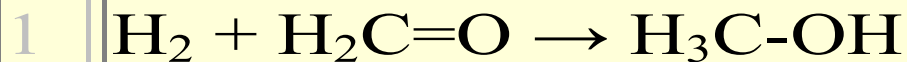
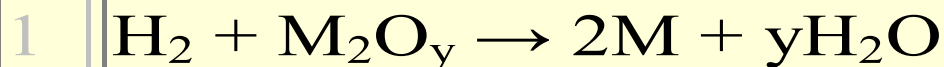
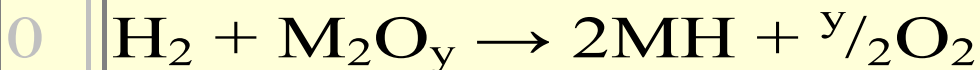
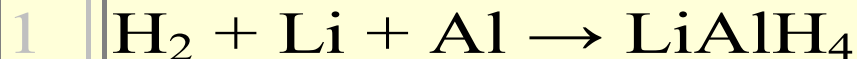
- Astfel, după extragerea cuprului sub formă de sulfat de cupru din minereu, prin barbotarea hidrogenului cuprul metalic poate fi separat. Aproximativ 1/3 din tot hidrogenul industrial este utilizat pentru astfel de reduceri. Condiția necesară pentru această reducere este ca potențialul redox (ϵ°) al metalului să fie pozitiv.
- De asemenea, un număr mare de oxizi pot fi reduși cu hidrogen la metale, folosind o temperatură ridicată, și servind astfel la obținerea metalelor. De exemplu, trioxidul de wolfram se reduce la metal prin:





Întrebări și răspunsuri

Caracterul reducător al hidrogenului se manifestă în:



- Pe de altă parte, o cantitate mare de hidrogen este utilizat în industria alimentară pentru hidrogenarea uleiurilor vegetale (acestea au o legătură dublă izolată într-un lanț saturat R, al unui acid gras (R-COOH):



- Procesul este o reducere. Datorită acestui tratament, uleiurile (grăsimi lichide) care conțin legături duble, devin grăsimi solide (margarina), datorită faptului că se împachetează mai bine, și interacțiunile dintre lanțuri devin mai puternice.
- Hidrogenul este utilizat în practica industrială, datorită reacțiilor de hidrogenare catalitică; una importantă este hidrogenarea azotului, oxidului de carbon și a uleiurilor naturale:
 - Azotului (procedeul Haber);
 - Oxidului de carbon: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (metanol);
 - Uleiuri nesaturate la saturate pentru margarina.
- Toate reacțiile menționate mai sus sunt cu catalizatori și utilizând condiții energetice.

Oxigen

- Oxigenul este primul element din grupa 16 și are configurația electronică $2s^2 2p^4$; este al doilea element după electronegativitate, după fluor.
- Oxigenul este cel mai răspândit în mediul înconjurător (46.59%), în aer în stare liberă (20,9% volum), în apă (88.89%) și în crustă făcând parte din cele mai multe roci și minereuri (46,6%).
- Existența oxigenului a făcut posibilă apariția formelor de viață superioare pe Pământ. Oceanele acoperă $\frac{3}{4}$ din suprafața Pământului. În crustă, oxigenul este sub formă de oxi-săruri - silicați și alumino-silicați, carbonați, sulfați, nitrați, și ca oxizii.
- Are 3 izotopi: ^{16}O (99.759%), ^{17}O (0,0374%), ^{18}O (0.239%). Prin distilarea fracționată a apei s-ar putea concentra până la 97% ^{18}O și 4% ^{17}O . ^{18}O are utilizări ca marcator în reacțiile care implică oxigen. ^{17}O are spin nuclear și servește la studii de rezonanță (magnetică), de exemplu, pentru a face distincție între apa fixată în complecși și apa din soluție: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Întrebări și răspunsuri

Oxigenul:

0 Este ~5% din crustă (~4.7%_{masa}, ~6%_{at})

1 Este ~50% din crustă (~47%_{masa}, ~60%_{at})

0 Este ~10%_{masa} din apă

1 Este ~90%_{masa} din apă

0 Este ~80%_{vol} din aer

1 Este ~20%_{vol} din aer

0 Este un element relativ puțin răspândit în mediul înconjurător (~5%)

1 Este elementul cel mai răspândit în mediul înconjurător (~50%)

0 Este primul element după electronegativitate, înaintea fluorului

1 Este al doilea element după electronegativitate, după fluor

0 Este al doilea element din grupa 16

1 Este primul element din grupa 16

Întrebări și răspunsuri

Oxigenul se găsește în:	
0	Una dintre cele 2 stări izotopice ale sale: ^{7}O și ^{8}O
1	Una dintre cele 3 stări izotopice ale sale: ^{16}O , ^{17}O , și ^{18}O
0	În părțile mijlocii ale atmosferei (stratosferă, mezosferă) ca molecule homoatomice de tetraoxigen (O_4)
1	În părțile mijlocii ale atmosferei (stratosferă, mezosferă) ca molecule homoatomice de trioxigen (O_3)
1	În părțile inferioare ale atmosferei (stratul limită planetar și troposfera), ca molecule homoatomice de dioxigen (O_2)
0	În părțile superioare ale atmosferei (termosferă și exosferă), ca dioxigen homoatomic (O_2)
0	În părțile inferioare ale atmosferei (stratul limită planetar și troposfera), în formă atomică (O)
1	În părțile superioare ale atmosferei (termosferă și exosferă), în formă atomică (O)
0	În crustă, ca oxi-saruri: siliciuri, alumino-siliciuri, carburi, sulfuri, și nitruri
1	În crustă, ca oxi-saruri: silicati, alumino-silicati, carbonati, sulfati, nitrati, și ca oxizi
0	Apa oceanelor, acoperind $\frac{1}{4}$ din suprafața Pământului
1	Apa oceanelor, acoperind $\frac{3}{4}$ din suprafața Pământului

- **Stari alotropice.** Oxigenul are 2 stari alotropice: O_2 – di-oxigen, and O_3 – tri-oxigen sau ozon.
- Reactia de formare a O_3 din O_2 este endotermica si reversa este exotermica:

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \quad \Delta H = +8.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \quad \Delta H = -142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
- O_3 rezulta de asemenea din disocierea termica a O_2 la peste 1500°C , cand O_2 disociaza in 2 atomi de O care cu O_2 duce la O_3 .
- Acțiunea radiațiilor ultraviolete (UV) pe O_2 produce urme de O_3 în atmosfera superioară (stratosferă). Cea mai mare concentrație de ozon este la aproximativ 25 km altitudine. Prezența ozonului este de o importanță vitală pentru protejarea suprafeței Pământului la expunerea excesivă la radiații UV.

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu ozonul:

0

Prezența ozonului este de o importanță vitală pentru protejarea suprafeței Pământului cu privire la expunerea excesivă la radiații X

1

Prezența ozonului este de o importanță vitală pentru protejarea suprafeței Pământului de expunerea excesivă la radiații UV

1

Cea mai mare concentrație de ozon este la aproximativ 25000 m altitudine

0

Cea mai mare concentrație de ozon este la aproximativ 2500 m altitudine

0

Cea mai mică concentrație de ozon este la aproximativ 25 km altitudine

1

Cea mai mare concentrație de ozon este la aproximativ 25 km altitudine

0

Acțiunea radiației IR pe O_3 produce urme de O_2 în exosferă

1

Acțiunea radiației UV pe O_2 produce urme de O_3 în stratosferă

Metode de obtinere a O₂

Industrial

- Distilare fracționată de aer lichid. O₂ are p.f. = -182.9°C și N₂ are p.f. = -195.7°C, și, astfel, pot fi separate unul de altul. Oxigenul este păstrat în tuburi de oțel la presiuni de aproximativ 150 atm.
- Electroliza apei acide sau alcaline. De exemplu soluția de NaOH 15-20%, prin utilizarea unui catod de Fe și anod de grafit. La catod este separat H₂ și la anod este separat O₂.

In lab

- Cantități mici de O₂ pot fi obținute din descompunerea termică a unor compusi:
 - oxizi: $2\text{HgO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Hg}$, $3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
 - peroxizi: $2\text{BaO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{BaO}$
 - saruri: $\text{KClO}_3 \rightarrow \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{KCl}$, $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4$
- Alta cale este în urma unor reacții redox, cum este:
$$4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$$

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu producerea și utilizarea oxigenului:

0 Plantele verzi, folosind lumina fac: $C_x(H_2O)_y + (x+y/2)O_2 \rightarrow xCO_2 + yH_2O$

0 Organismele ce respiră, producând energie fac: $xCO_2 + yH_2O \rightarrow C_x(H_2O)_y + (x+y/2)O_2$

1 Organismele ce respiră, producând energie fac: $C_x(H_2O)_y + (x+y/2)O_2 \rightarrow xCO_2 + yH_2O$

1 Plantele verzi, folosind lumina fac: $xCO_2 + yH_2O \rightarrow C_x(H_2O)_y + (x+y/2)O_2$

0 $4AlBr_3 + 3O_2 \rightarrow 6Br_2O + 4Al$

1 $4AlBr_3 + 3O_2 \rightarrow 6Br_2 + 2Al_2O_3$

0 $4HX + O_2 \rightarrow 2X_2 + 2H_2O$, X = F

1 $4HX + O_2 \rightarrow 2X_2 + 2H_2O$, X = Cl, Br, I

0 Arderea cărbunilor fosili și a hidrocarburilor este o sursă secundară de încălzire (~25% în 2014)

1 Arderea cărbunilor fosili și a hidrocarburilor este principala sursă de încălzire (~75% în 2014)

0 Oxigenul poate fi obținut din distilarea apei

1 Oxigenul poate fi obținut din distilarea aerului

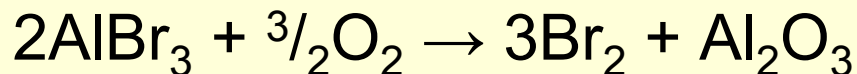
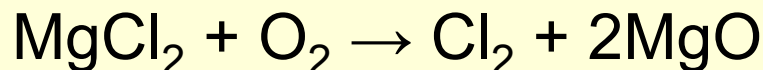
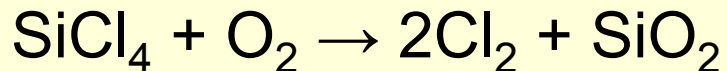
Specii ionomoleculare de oxigen

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Nume	cation	dioxigen	superoxid	peroxid
Ordin de legatura	2.5	2.0	1.5	1.0
d_{O-O} (nm)	0.112	0.121	0.135	0.148
Energie de legatura ($KJ \cdot mol^{-1}$)	641	493	0	210

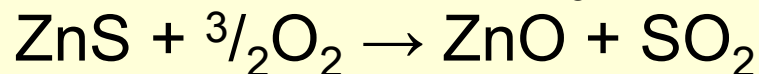
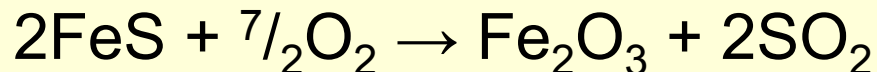
Arderi

- Unele elemente reacționează energic cu oxigen, cu eliberare de multă căldură și lumină (arderi vii). Aceste reacții sunt chiar mai violente în O_2 pur decât sunt în aer. Dintre nemetale, fosforul, carbonul și sulful ard cu ușurință în O_2 , și dintre metale Mg, Al, Fe (atunci când este adus la incandescență).
- Arderea cărbunilor fosili și a hidrocarburilor este principala sursă de încălzire.
- Arderea H_2 sau hidrocarburilor cu O_2 sau aer este o reacție explozivă (mecanismul este de tip reacție în lanț, prin intermediu de atomi și radicali liberi, cu o fază de inițiere cu scânteie sau flacără).

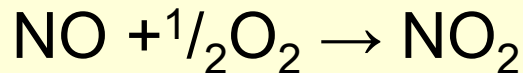
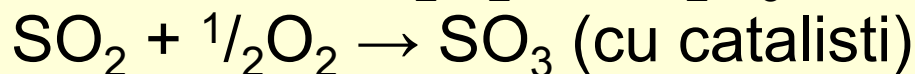
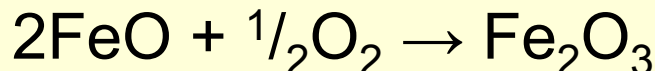
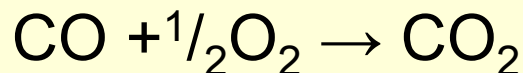
- Oxidarea halogenurilor la halogen elementar:



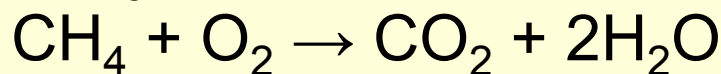
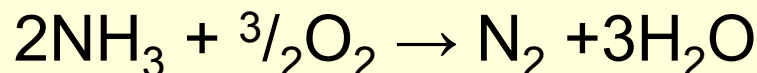
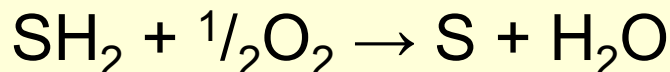
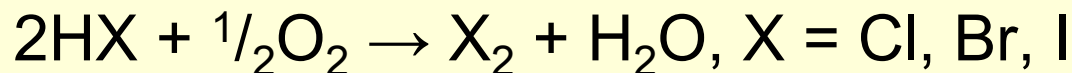
- Oxidarea sulfurilor (prajire), importanta metalurgic:



- Oxidarea oxizilor inferiori:

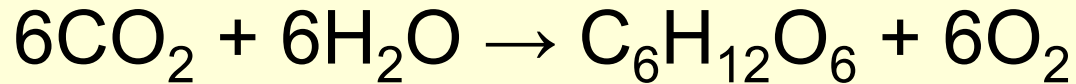


- Oxidarea hidridelor covalente (de nemetale):

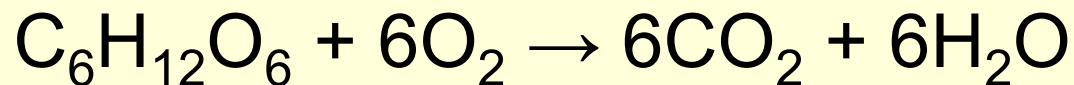


Biochimia oxigenului

- Existența oxigenului în atmosfera terestră este esențială pentru viața de pe Pământ. Cel mai mult din oxigenul din atmosferă este produs în timpul procesului fotosintezei plantelor verzi, în care clorofila convertește energia solară în energie chimică - sintetizând zaharuri:



- Aceasta este o reacție endotermă care poate avea loc numai în prezența luminii.
- Organismele vii consumă oxigenul din atmosfera ca în următoarea reacție:



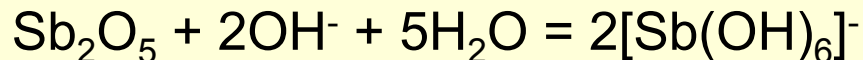
Oxizi

- **Ionici:**

- Elemente din grupele 1 și 2 → oxizi cu legături predominant ionice
- Metale blocurilor d și f, în stări de oxidare mai mici, duc la oxizi ionici, având un caracter alcalin; cristalizează în rețele ionice
- Ionul O^{2-} există doar în stare solidă; în prezența apei hidrolizează:
 $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$

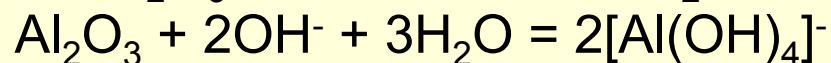
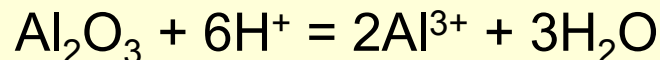
- **Covalenți:**

- Sunt oxizi ai nemetalelor; au un caracter acid
- Moleculele sunt simple, ca CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3
- Unele metale tranzitionale pot prezenta caracter covalent în stări de oxidare superioare
- Cei solubili în apă produc acizi: $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$
- Cei insolubili în apă reacționează cu bazele producând săruri:



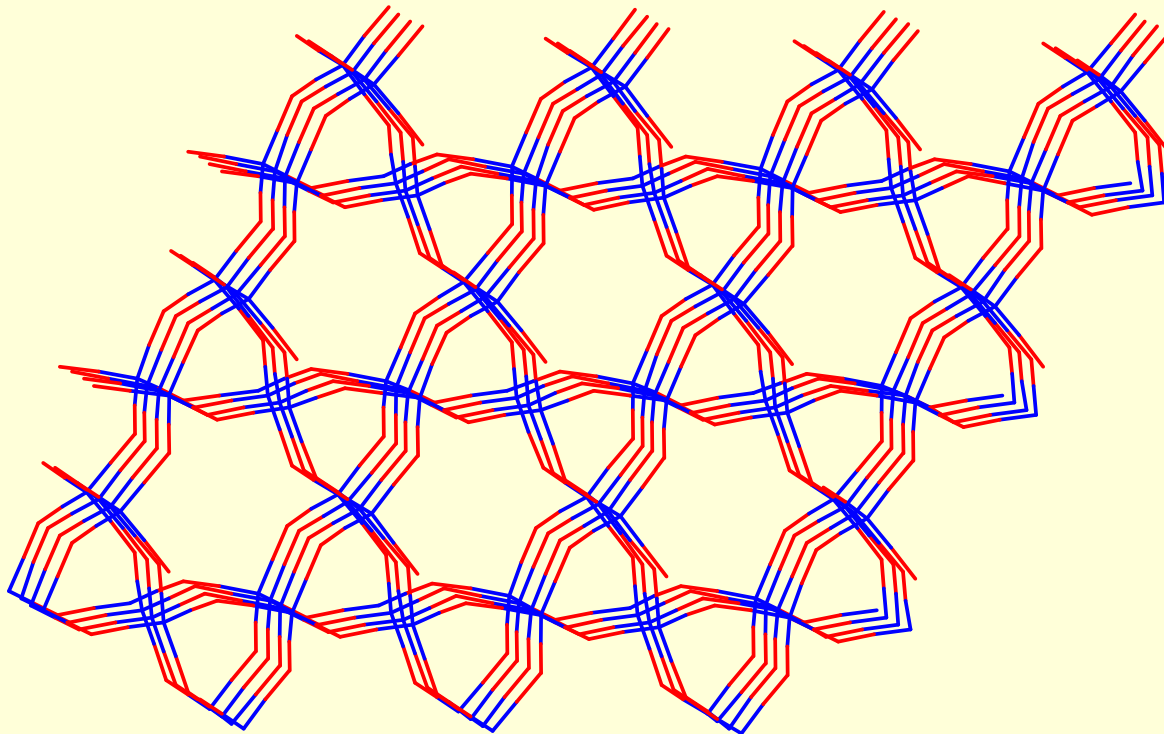
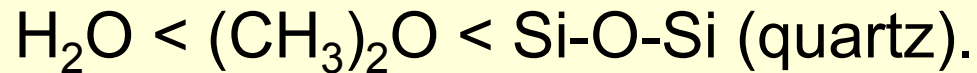
- **Covalent-ionici:**

- Apar când oxigenul se combină cu restul elementelor
- Au proprietăți intermediare (amfoteri):



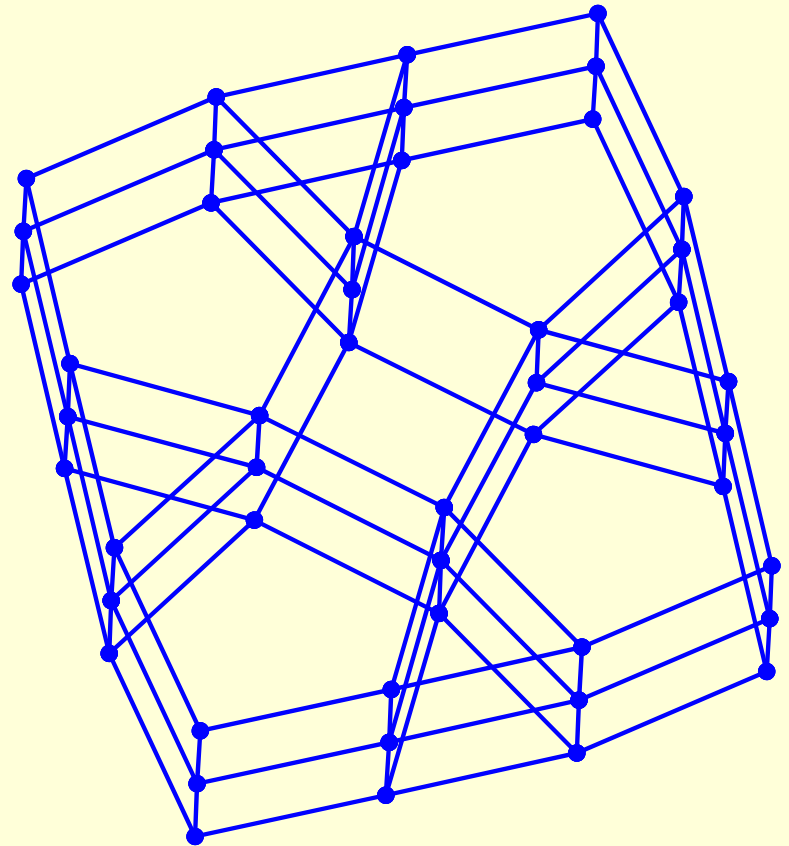
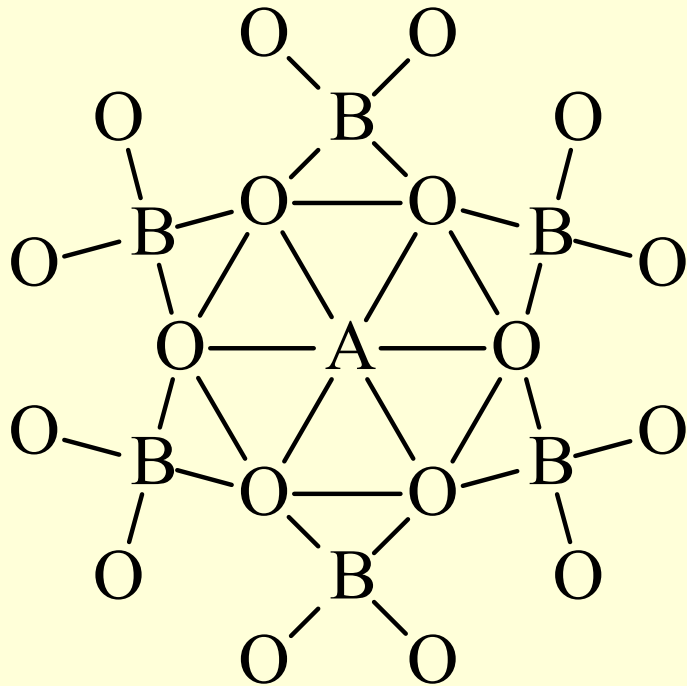
Structura (α)-Cuartului

- Face parte din familia de oxigen di-coordonat. Acești oxizii, cu formula generală R_2O , au molecule unghiulare. Unghiul dintre cele două legături RO depinde de R. De exemplu, unghiul crește astfel:

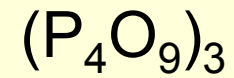
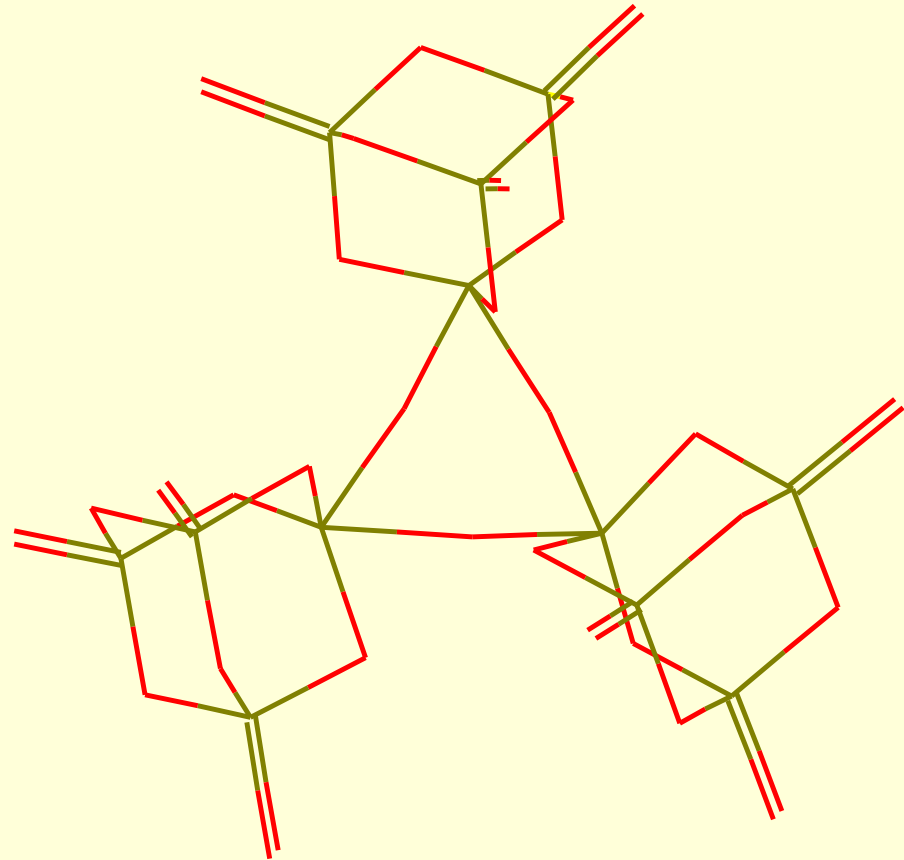
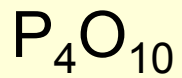
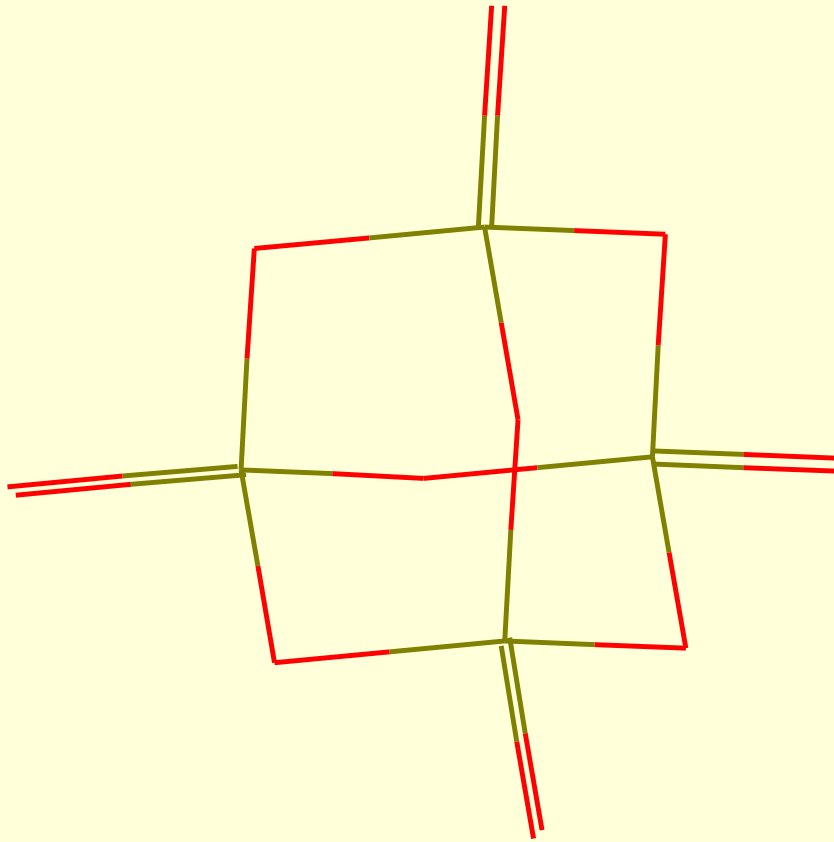


Bronzuri

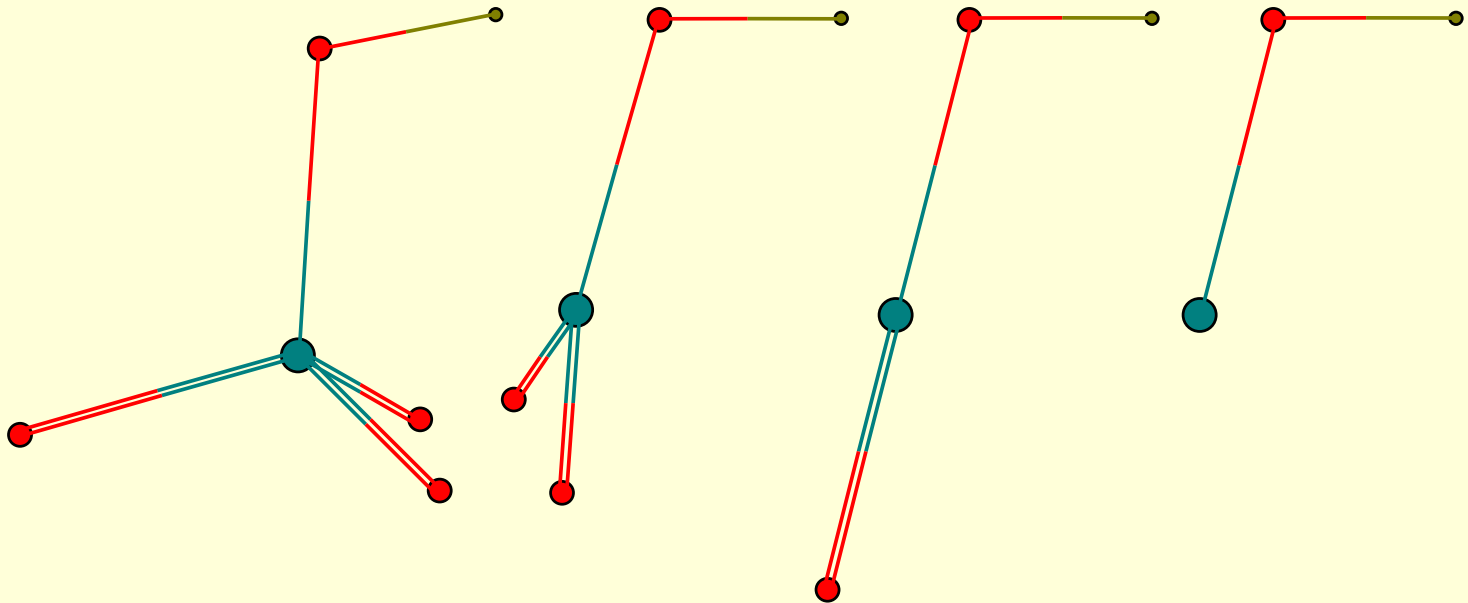
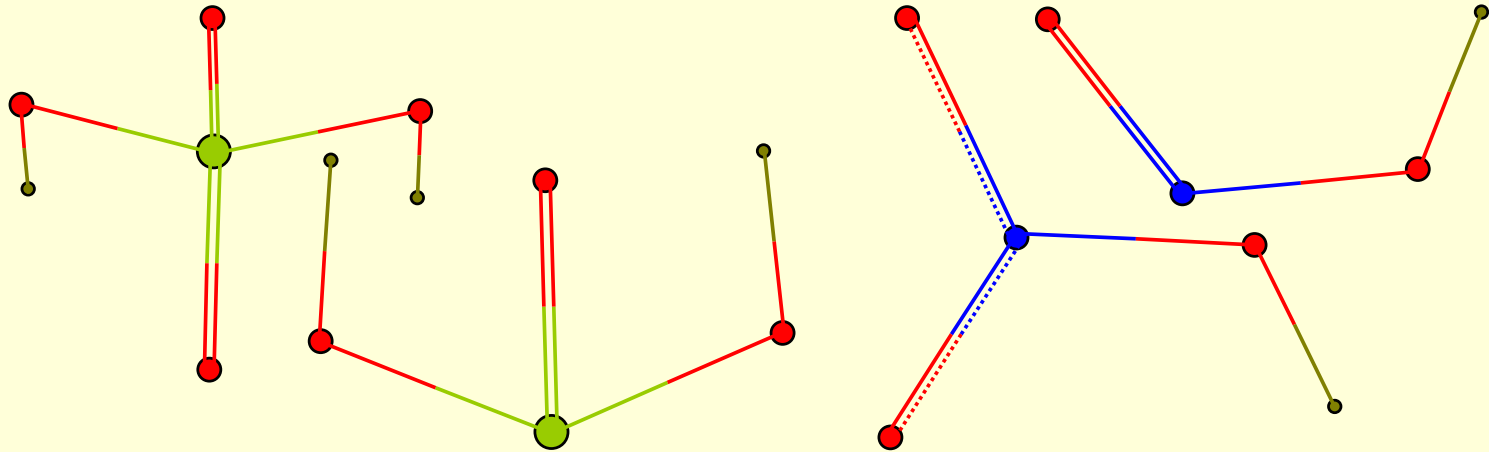
- Categorie de compusi ne-stoechiometrici cu structura perovskitica si formula generala: A_xBO_3 unde B: W, Mo, Nb, Ta, V and A: Li, Na, K, Pr (culoarea a dat numele)
- Structura bronzurilor tetragonale:



Oxizi de fosfor



Oxiacizi



H₂SO₄, H₂SO₃, HNO₃, HNO₂, HClO₄, HClO₃, HClO₂, HClO

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu compușii ce conțin oxigen:

0 HClF₃ și HClF₄ sunt oxiacizi

0 HCl și HClF₂ sunt oxiacizi

0 HNO și HNO₄ sunt oxiacizi

0 H₂SO și H₂SO₂ sunt oxiacizi

1 HClO₃ și HClO₄ sunt oxiacizi

1 HClO și HClO₂ sunt oxiacizi

1 HNO₂ și HNO₃ sunt oxiacizi

1 H₂SO₃ și H₂SO₄ sunt oxiacizi

0 unii dintre oxizii fosforului sunt: P₃O₂, P₅O₂, P₁₀O₄, (P₉O₄)₃

1 unii dintre oxizii fosforului sunt: P₂O₃, P₂O₅, P₄O₁₀, (P₄O₉)₃

0 unghiul între legăturile oxigenului crește după cum urmează: -Si-O-Si- < H₃C-O-CH₃ < H-O-H

1 unghiul între legăturile oxigenului crește după cum urmează: H-O-H < H₃C-O-CH₃ < -Si-O-Si-

0 oxizii cu oxigen di-coordinat R-O-R au molecule liniare

1 oxizii cu oxigen di-coordinat R-O-R au molecule unghiulare

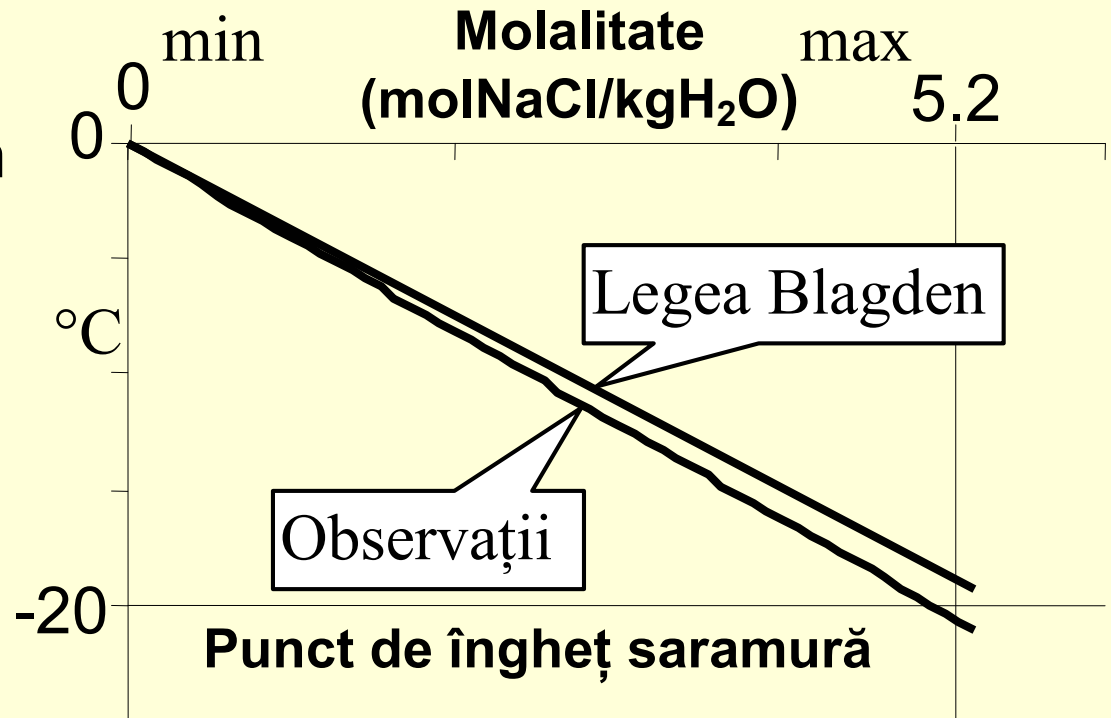
Apa - proprietăți fizice

Punct de fierbere	100 °C
Punct de topire	0 °C
Presiunea vaporilor (la 0°C)	4.68 atm.
Caldura latentă de vaporizare (L_V , la 100°C)	2219.85 J·mol ⁻¹
Caldura latentă de topire (L_M , la 0°C)	334.5 J·mol ⁻¹
Constanta dielectrică (ϵ_r , la 25°C)	78.54
Constanta crioscopica (K_F)	1.853 °C·Kg·mol ⁻¹
Constanta ebulioscopica (K_b)	0.52 °C
Tensiunea superficială	72.7 dyn·cm ⁻¹

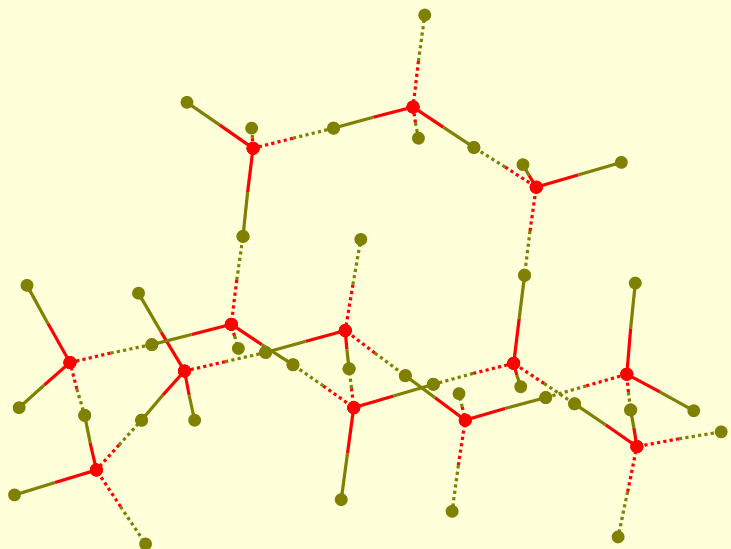
Constanta crioscopica (K_F)

- T_F – temperatura de îngheț (freeze)
- $\Delta T_F = K_F(\text{H}_2\text{O}) \cdot b \cdot i$; $K_F(\text{H}_2\text{O}) = 1.853 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - $\Delta T_F = T_F(\text{H}_2\text{O}) - T_F(\text{solutie})$
 - b = molalitatea (moli solut / kg H_2O)
 - i = număr de ioni în molecula de solut
($i_{\text{NaCl}}=2$; $i_{\text{CaCl}_2}=3$)
 - Legea lui Blagden

Aceeasi lege
pentru constanta
ebulioscopica K_b
(la fierbere)



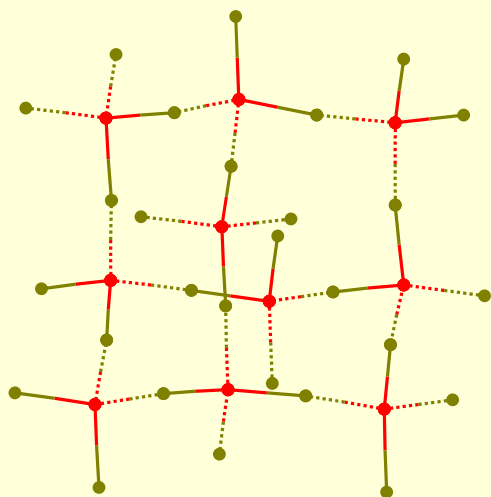
Gheața



Hexagonal

“not to scale”

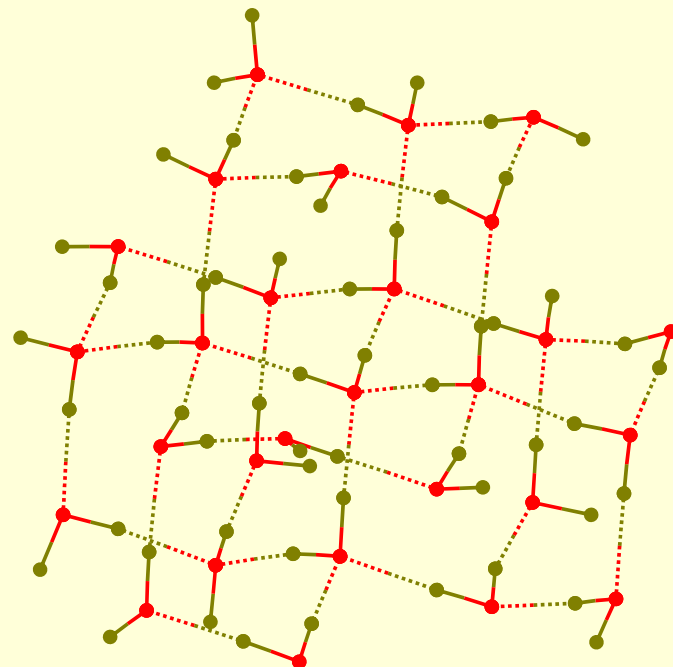
Cubic



Hexagonal

$d(\text{O—H})=172\text{pm}$

$d(\text{O}\cdots\text{H})=285\text{pm}$



“to scale”

Există nu mai puțin de faze de gheață. La presiuni de până la aproximativ 1000 de atm. și pentru temperaturi inferioare de până la -200°C gheața adoptă două structuri de cristal, ambele "ambalate-închis": hexagonală (la temperaturi înalte) și cubică (la temperaturi joase).

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu H₂O:

1 La 25 °C și 1 atm $pK_{H_2O} = 14$ și $pH = 7$

1 $pK_{H_2O} = pH + pOH$, unde $pH = -\log_{10}([H^+])$ și $pOH = -\log_{10}([OH^-])$

0 $pK_{H_2O} = \ln(K_{H_2O})$, $K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-]/[H_2O]^2 \sim [H_3O^+][HO^-]$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

0 $pK_{H_2O} = \log_{10}(K_{H_2O})$, $K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-]/[H_2O]^2 \sim [H_3O^+][HO^-]$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

1 $pK_{H_2O} = -\log_{10}(K_{H_2O})$, $K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-]/[H_2O]^2 \sim [H_3O^+][HO^-]$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

0 $pH = \ln([H^+])$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

0 $pH = \log_{10}([H^+])$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

1 $pH = -\log_{10}([H^+])$, unde $[\cdot]$ reprezintă concentrația (sau activitatea) molară

0 Produsul ionic al apei K_{H_2O} scade cu temperatura

1 Produsul ionic al apei K_{H_2O} crește cu temperatura

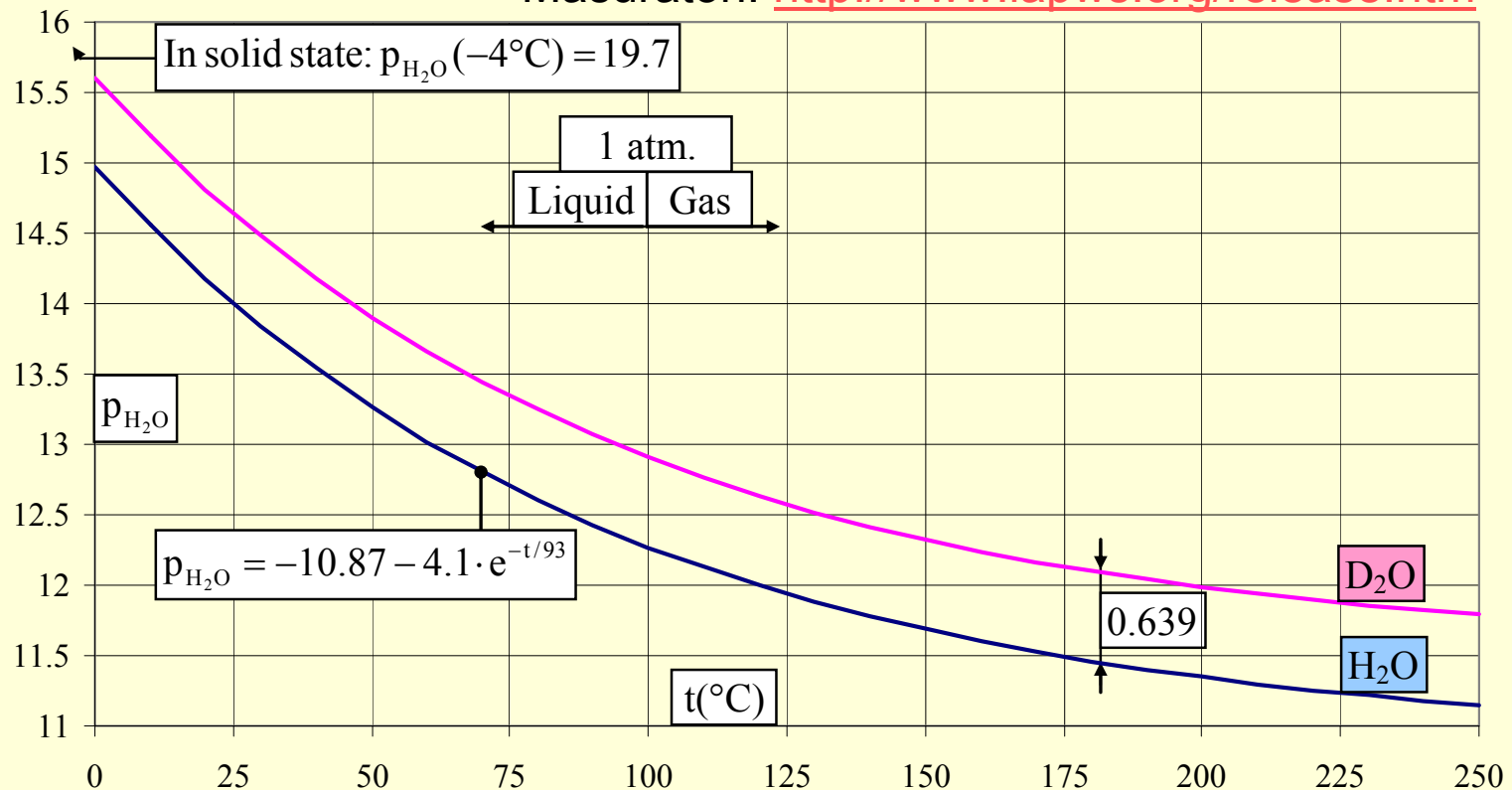
0 Există 1 fază de gheață

1 Au fost identificate nu mai puțin de 15 faze de gheață

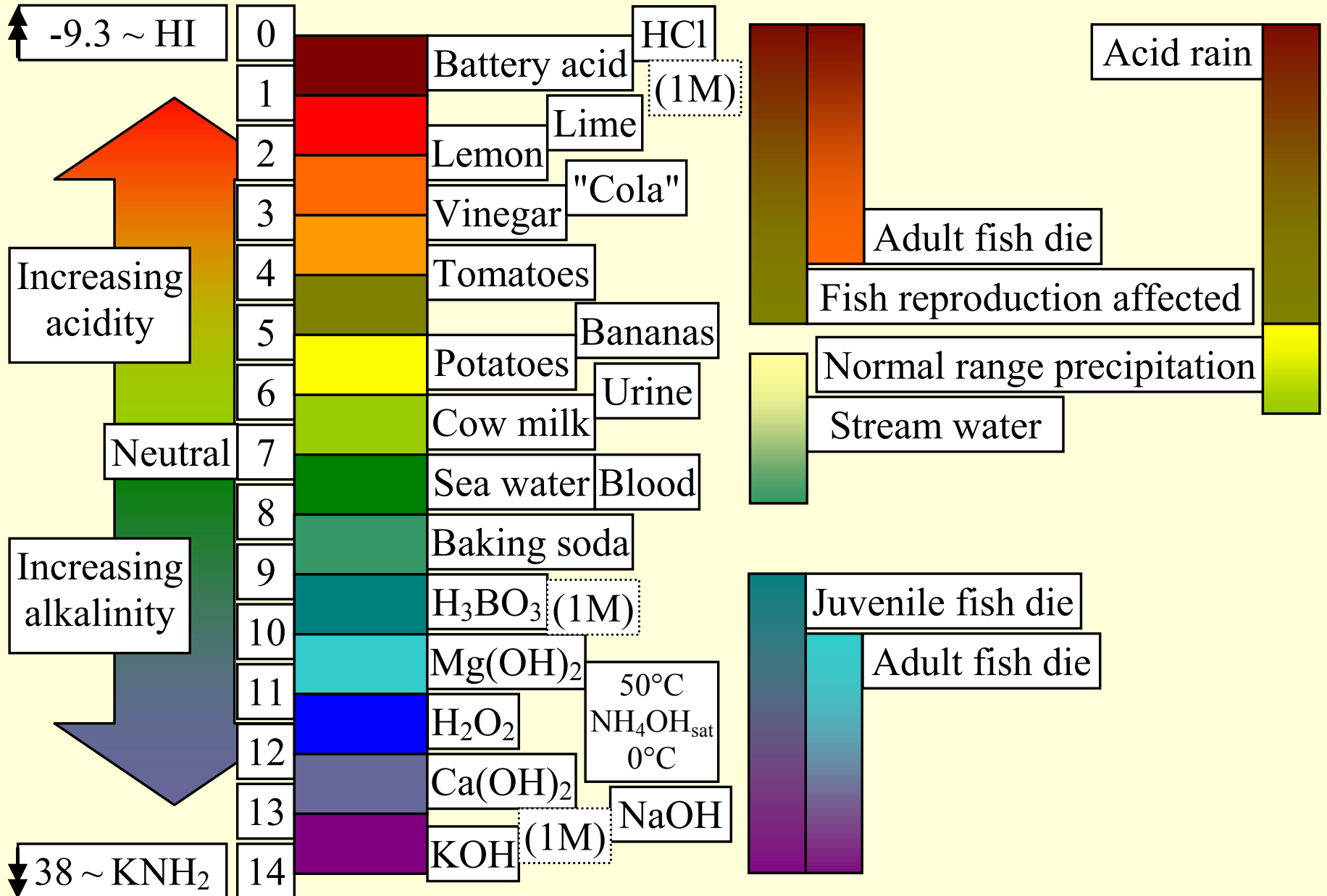
Proprietatile apei: pH

- Cum diagrama următoare, pH-ul variază în domeniul 0-14, 7 fiind neutru. pH-urile mai mici de 7 sunt acide în timp ce pH-urile mai mari de 7 sunt alcaline (de bază). Puteți vedea că ploile acide pot fi foarte acide, și pot afecta mediul într-un mod negativ.

Masuratori: <http://www.iapws.org/release.htm>



Scala de pH



Întrebări și răspunsuri

În legătură cu pH-ul:

0 pH-ul apelor curgătoare este 7-8

1 pH-ul apelor curgătoare este 6-7

0 pH-ul ploilor acide este 5-6

0 pH-ul precipitațiilor normale este 1-5

1 pH-ul ploilor acide este 1-5

1 pH-ul precipitațiilor normale este 5-6

0 $\text{pH}(\text{lapte de var}) < \text{pH}(\text{apa oxigenată}) < \text{pH}(\text{praf de copt}) < \text{pH}(\text{apă de mare}) < 7$

1 $7 < \text{pH}(\text{apă de mare}) < \text{pH}(\text{praf de copt}) < \text{pH}(\text{apa oxigenată}) < \text{pH}(\text{lapte de var})$

0 $7 < \text{pH}(\text{Cartofi}) < \text{pH}(\text{Banane}) < \text{pH}(\text{Tomate}) < \text{pH}(\text{Oțet}) < \text{pH}(\text{Lămâie}) < \text{pH}(\text{acid de baterie}) < \text{pH}(\text{HCl})$

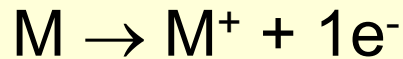
1 $\text{pH}(\text{HCl}) < \text{pH}(\text{acid de baterie}) < \text{pH}(\text{Lămâie}) < \text{pH}(\text{Oțet}) < \text{pH}(\text{Tomate}) < \text{pH}(\text{Banane}) < \text{pH}(\text{Cartofi}) < 7$

Curs 5

Metalele alcaline și alcalino-pământoase

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

- Datorită ecranării sarcinii pozitive nucleare a straturilor intermediare de electroni, electronii de valență interacționează slab cu nucleul (cu excepția Li):



- **Starea naturală:** Toate sunt prea active să existe în stare liberă. Combinații ale acestora sunt răspândite, de multe ori împreună cu Na. Na (Clark: 2,64%) și K (Clark: 2,35%) sunt dintre 10 cele mai prezente în crustă. Apa de mare conține niveluri importante ale acestora (1,14% Na, K 0,04%). Na și compușii acestuia sunt obținuți din NaCl, extrasă din minereuri sau apa de mare.

Proprietati fizice

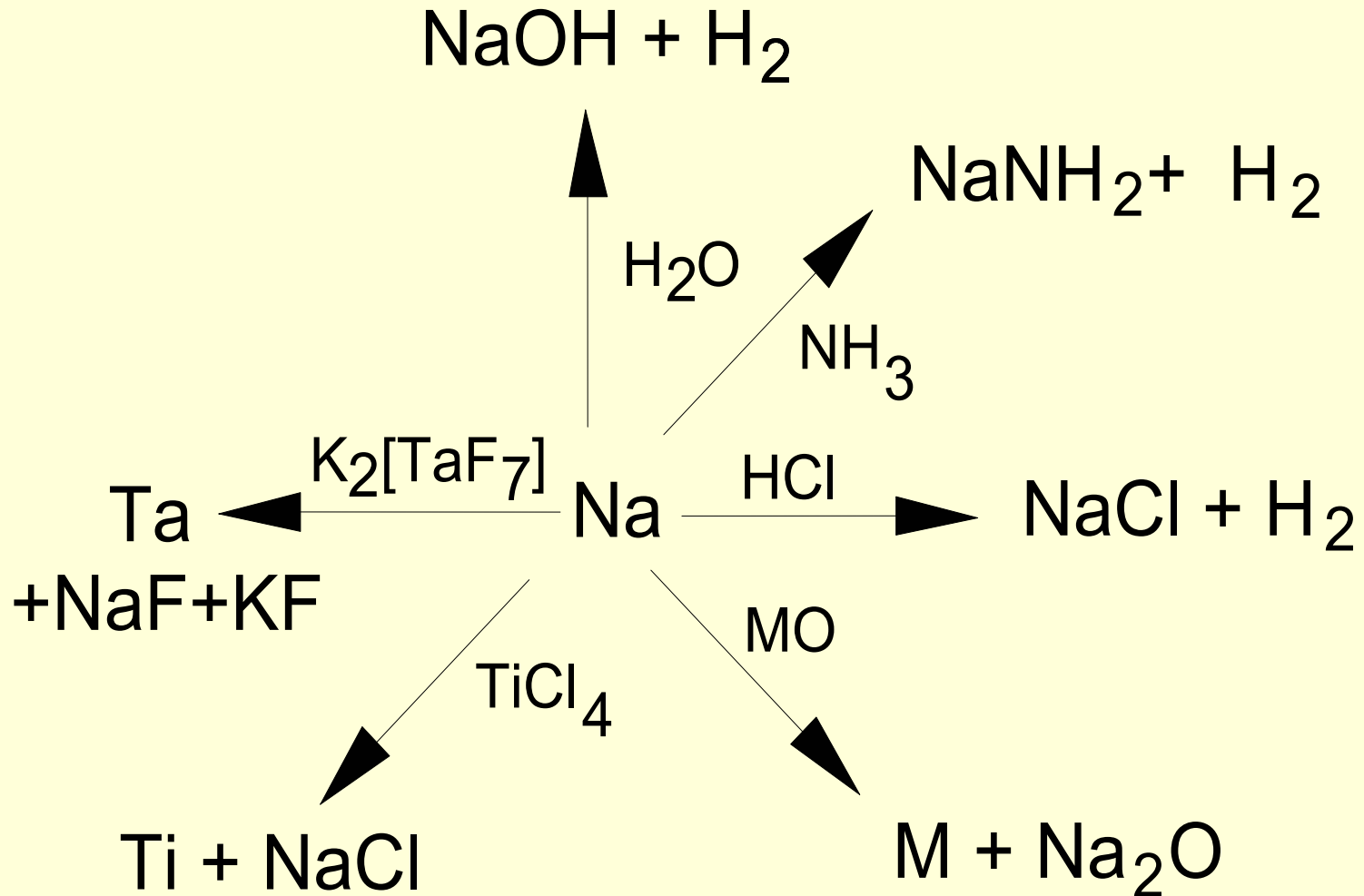
Z	3	11	19	37	55	87
Simbol	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Masa (g/mol)	6.94	23.0	39.1	85.5	133	223
p.t. (°C)	181	98	64	39	28	27
p.f. (°C)	1347	883	774	688	678	677
ρ (g·cm ⁻³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.87	1.87
Electronegativitate (Pauling)	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	0.70
Energie de ionizare (eV)	5.39	5.14	4.34	4.18	3.90	3.94
Potential de reducere ε^0 (V)	-3.04	-2.71	-2.93	-2.92	-3.08	N/A

- Au caracter tipic pentru metale: luciu metalic (în tăietură proaspătă), aspect alb argintiu (cu excepția cesiu - auriu), conductoare de energie termică și electrică (mai bună au doar Ag, Cu, Al, Au);
- Cel mai dur este Li, Na sunt ușor de tăiat cu cuțitul și K este ca plastilina;
- Vaporii alcalinelor sunt intens colorați, ușor de recunoscut: Li - roz închis, Na - galben, K - roșu strălucitor, Rb - violet, Cs - albastru, Fr - verde (recunoaștere calitativă).
- Deasupra și aproape de punctele lor de fierbere aproximativ 1% din vapori sunt molecule diatomice - care arată existența caracterului covalent în legăturile lor

Proprietăți chimice

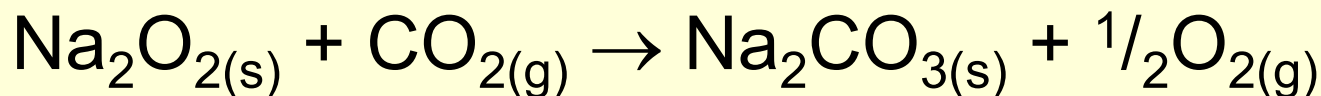
- În aer și oxigen: reactive, astfel Na și K pierd luciul rapid la ședere în aer, Rb și Cs ard în aer; => Li, Na, K sunt păstrate acoperite cu parafină, Rb, Cs, Fr păstrate în fiole de sticlă evacuate; Combinații:
 $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$, $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$, la cald are loc Na_2O_2 (NaOONa) - peroxizi și superoxizi - KO_2 (Rb, Fr)
- În apă: eliberează hidrogen la contactul cu apa; reacția devine mai energetică de la Li la Fr:
$$\text{M}_{(s)} + \text{HOH}_{(l)} \rightarrow \text{M}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$$
- Cu alte metale: în condiții la cald duce la aliaje sau compuși intermetalici. La rece, Hg cu Na se amestecă într-un amalgam de sodiu - amestec notat Na(Hg) - cu stare solidă la temperatura camerei, pentru peste 2% Na

Reacții chimice



Utilizări

- NaCN, KCN (procese electrolitice);
- Na₂O₂ (oxidant) – reimprospatarea aerului în spații închise (Na – submarine; Li – mai ușor – nave spațiale):



- **Na:** cu Ti (TiCl₄ + Na) este agent termic în reactoarele nucleare (conductivitate termică ridicată, punct de topire scăzut); lămpi monocromatice (cu vapori de Na), element de aliere (în cantități mici)
- **Na-K:** termometre lichide pentru temperaturi înalte (înlocuind Hg);
- **Rb, Cs:** au utilizare specială ca și catodi în celule solare

Combinatii complexe coordinative

- **Componentele anorganice ale detergenților**

Componente de bază și aditivi

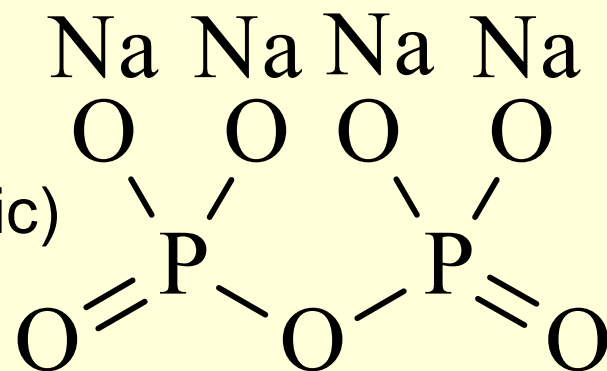
- Complecși (sau condensati) fosfat
- Acestea au o alcalinitate mai mică decât fosfatul trisodic. Complecși fosfat frecvent utilizați sunt:

Pirofosfat tetrasodic $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Tripolifosfat de sodiu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Tetrafosfat de sodiu $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (higroscopic)

Hexametafosfat de sodiu $(\text{NaPO}_3)_6$
(higroscopic)



Carbonați

- Sodă calcinată (carbonat de sodiu) Na_2CO_3

Compuși ce pun în libertate oxigenul

- Perborat de sodiu, $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$

Întrebări și răspunsuri

Aplicațiile metalelor alcaline includ:

0 Fe-Cu în termometre lichide pentru temperaturi înalte (înlocuind Hg)

1 Na-K în termometre lichide pentru temperaturi înalte (înlocuind Hg)

0 RbCN și CsCN în procese electrolitice

0 Li în celule solare

0 K în bateriile litiu-ion-polimer

0 Li în detergenți

1 Na în detergenți

1 Li în bateriile litiu-ion-polimer

1 Rb și Cs în celule solare

1 NaCN și KCN în procese electrolitice

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

- Cele mai răspândite elemente ale acestui grup sunt calciu și magneziu. Beriliu este rar în scoarță ($6 \cdot 10^{-4}\%$) și a este găsit în principal, împreună cu aluminiu - cu care este chimic asemănător - în chrisoberil (BeAlO_4), și într-un silicat - beril ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Smaraldele sunt o varietate de beril.



- Reacția de ionizare pentru grup: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$

Perovskit

CaTiO₃ – grupul
perovskitilor

M^{II}M^{IV}O₃, M^{IV}: Ti, Zr,
Hf; M^{II}: Ca, Sr, Ba,
Zn

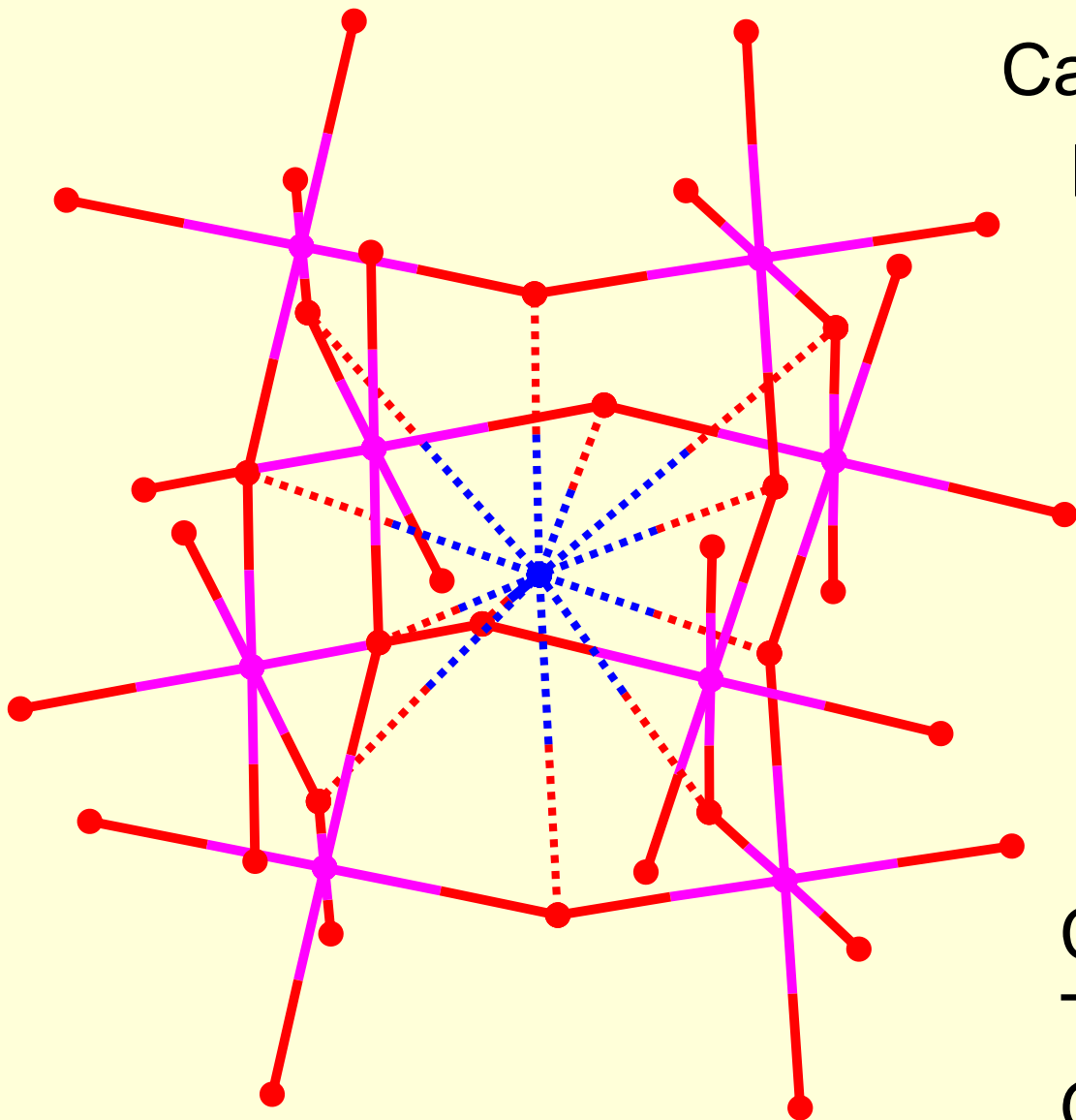
M^IM^VO₃, M^V: Nb, Ta;
M^I: Li, Na, K

M^{II}M^VO₆, M^V: Nb, Ta;
M^{II}: Ca, Sr, Ba

Ca: blue

Ti: pink

O: red

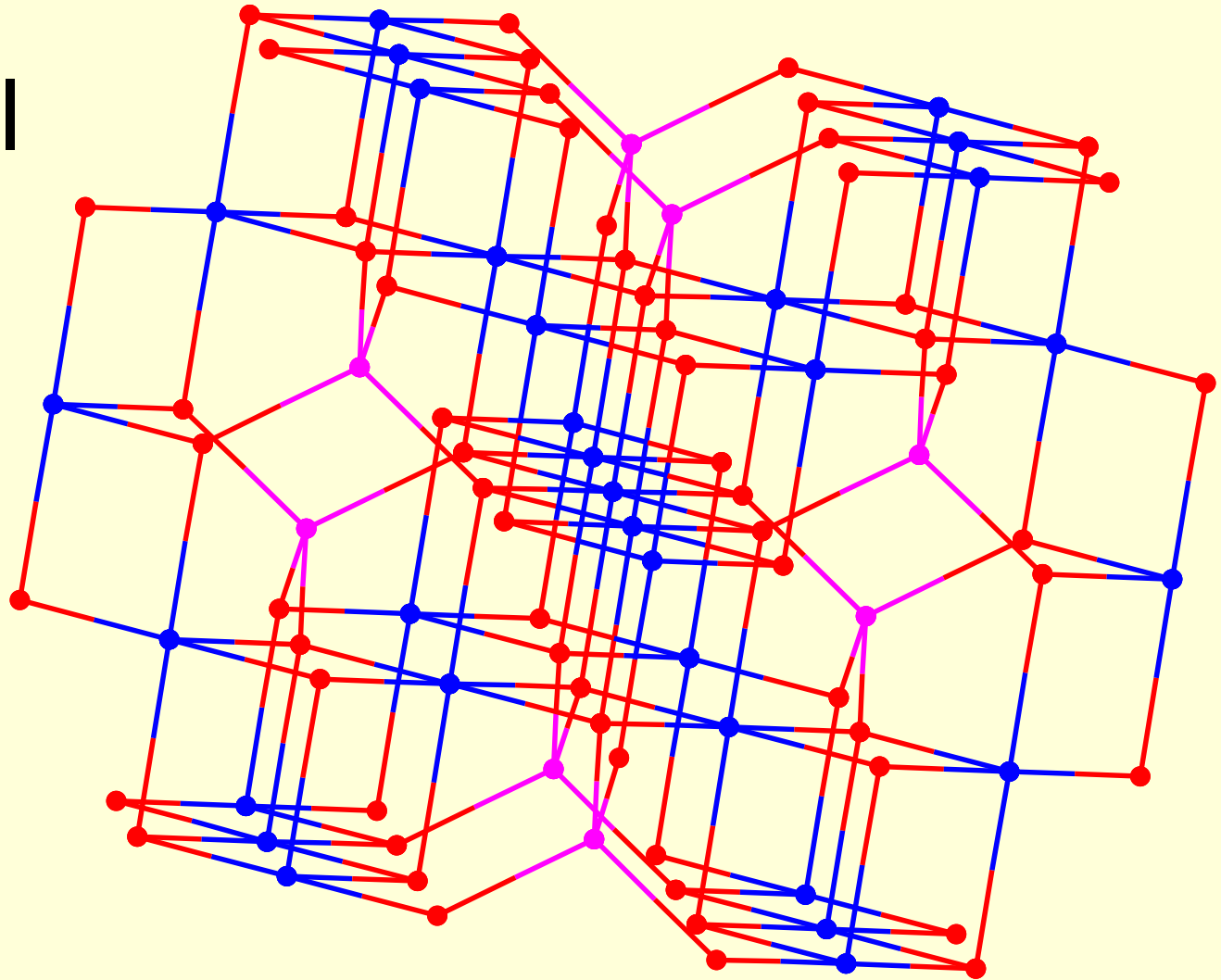


Spinel

Mg: pink

Al: blue

O: red



- MgAl₂O₄ – Grupul spinelilor - M^{II}M^{III}₂O₄
M^{III} = Al, Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Ga;
M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu

- Magneziul (2,3% în scoarță) este găsit ca magnezită (MgCO_3), dolomită $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Brucită $\text{Mg}(\text{OH})_2$, carnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), olivină $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ și alte minerale valoroase. Clorofila este un complex organic care are ca element central ioni de magneziu.
- Calciul (3,4%) este una dintre cele mai răspândite în crustă 10 elemente. Mineralul principal este CaCO_3 - cu diferite varietăți amorfe și cristaline (inclusiv calcit, aragonit și vaterită ca mineral pur de carbonat de calciu). $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cunoscut sub numele de gips este foarte important.
- Stronțiul (0,02%) este găsit ca SrCO_3 și SrSO_4 și bariul (0,04%), ca BaSO_4 sau amestecat cu BaCO_3 .
- Radium este extras din uraninit (UO_2 , cu cantități mici de Ra - 0,14 g Ra/tonă - derivate din dezintegrarea uraniului - raportul de echilibru fiind $\text{Ra/U} \sim 3.7 \cdot 10^{-7}$).

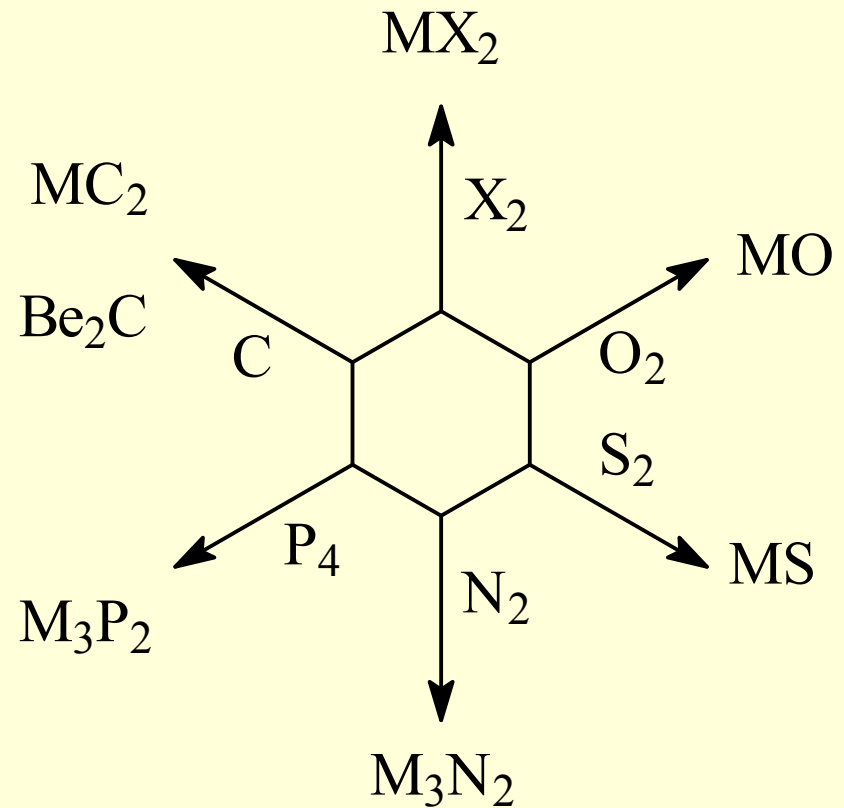
Proprietăți fizice

Z	4	12	20	38	56	88
Simbol	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Masa (g/mol)	9.0	24.3	40.1	87.6	137.4	226.1
P.t. (°C)	1280	657	850	757	710	700
P.f. (°C)	2967	1102	1439	1364	1638	1140
ρ (g/cm ³)	1.85	1.74	1.54	2.61	5.5	6
I _p (eV)	18.1	15.1	11.9	10.9	10.0	10.2
ϵ^0 (V)	-1.69	-2.35	-2.87	-2.89	-2.90	-2.92

- Regula generală de monotonie are aproape întotdeauna excepții (a se vedea, de exemplu, P.t. pentru Mg).
- În stare non-oxidată toate elementele în stare solidă ale grupei 2 sunt de culoare alb-argintie (excepție Be - alb-gri).
- Energiile de ionizare descrește în grup (de sus în jos), fiind de trei ori mai mare decât al alcalinelor corespunzătoare.
- Potențialul redox (ϵ^0), îl au toate negativ, și sunt cu puțin mai mici (în valoare absolută) decât ale elementelor alcaline și alcalino-pământoasele sunt astfel sunt mai puțin active chimic decât alcalinele.

Proprietăți chimice și reacții

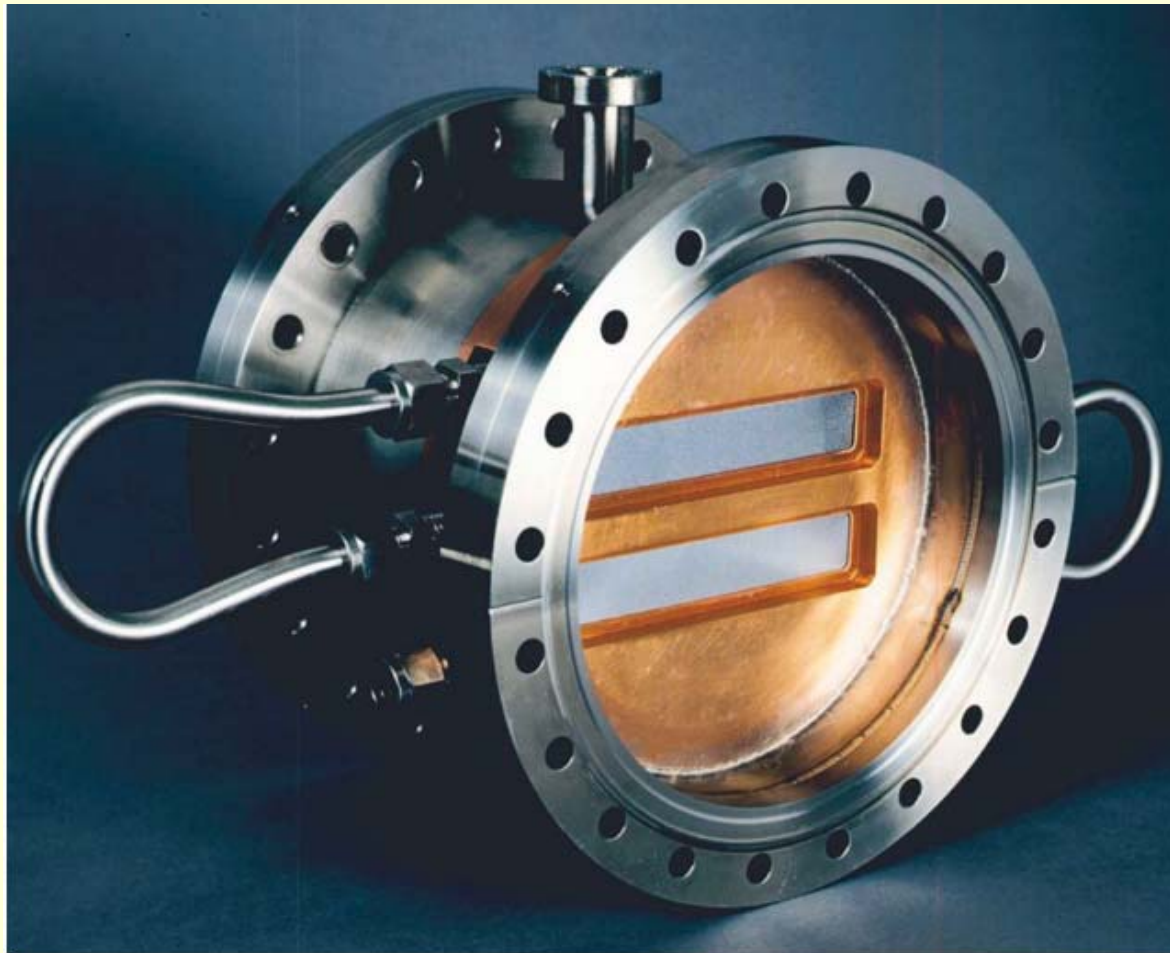
- Numai beriliul și magneziul pot fi păstrate în aer în condiții de siguranță. Creșterea temperaturii în aer produce o crustă strălucitoare pe toate - ca urmare a formării pe suprafață a unui amestec de oxid și nitrură.
- La Be și Mg oxidul la suprafață creează o coajă de protecție care protejează metalul să fie oxidat în profunzime.



Utilizari

- Magneziul este de departe elementul cel mai utilizat industrial ca precursor pentru obținerea altor metale mai puțin active, precum și component de aliere. Beriliul urmează ca importanță și al treilea vine calciul.
- Aliajele cele mai importante sunt magnalium (Al - componentă principală, 2% Mg, cantități mai mici de Co, Ni, Pb), duraluminiu (Al - componentă principală, 4,4% Cu, 1,4% Mg, 0,6% Mn) - ambele pentru jeanta de la mașină, Elektron (94-95% Mg, cantități mici de Al, Zn, Mn) - bombe incendiare, aliaje de magneziu-zirconiu (Mg - componentă principală, 3% Zn, 0-7% Zr) - pentru piese de aeronave.
- Beriliu este dur, cu rezistență mecanică, ușor, cu punct de topire ridicat și rezistent la coroziune. Transferă aceste proprietăți și aliajelor sale. Bronzurile de Be (Cu - componentă principală, 2% Be, cantități mai mici de Ni) au proprietăți similare oțelului, dar cu unele îmbunătățiri - de exemplu, fără scântei la lovire, proprietate importantă în medii inflamabile.

Utilizările beriliului



Appl raze X: Ferestre de Beriliu (FMB Oxford, 2009)

Telescopul spatial James Webb

- Reflector de beriliu acoperit cu aur
- Masa: de 6 ori mai mică decât Hubble
- Fereastra: de 5 ori mai mare decât Hubble

Un panou

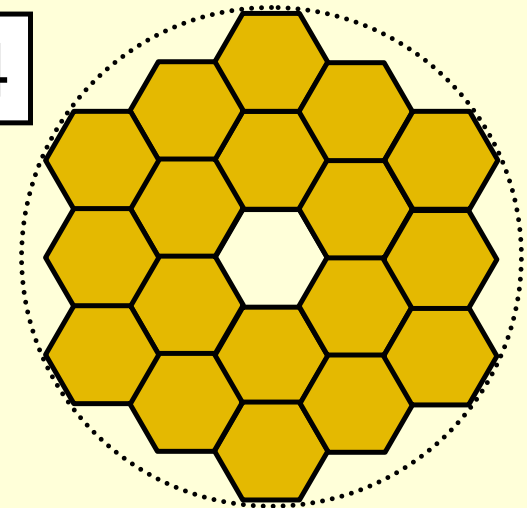
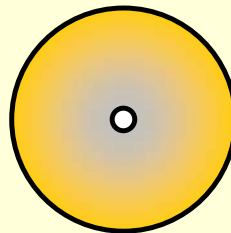


1.75

2.4

5.4

Height (m)



Human

Hubble mirror

James Webb mirror

2015 – cel mai curand posibil data de lansare

Uleiul de Mg și medicina sportivă

Cu ulei de magneziu, concentratul poate fi pur și simplu aplicat pe piele sau turnat în apă de baie, și într-o clipă avem un tratament medical puternic.



<http://magnesiumforlife.com/transdermal-magnesium/magnesium-oil/>



- Avionul F-35B (poza de pe www.jsf.mil) si multe alte vehicule spatiale isi bazeaza componentele electrice si mecanice pe aliaje de beriliu.

- Calciul este folosit în cantități mici împreună cu plumbul în aliaje pentru lagăre, crescând duritatea lor. Extracția altor elemente (Si, Ti, Cr, U, Pt) folosește magneziu și calciu. Be, Mg, Ca se folosesc pentru "extracția" - în zgură - de S și O din topitură în metalurgie.
- Clorurile de Be, Mg și Ca sunt delicvescente - "mănâncă" (absoarbe), apa din mediu până devin din solid o soluție saturată - au utilizare pentru controlul umidității.

Utilizari calciu



CaCO_3 - paints



CaCl_2 - dust control
for unpaved roads



$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
- medical apps



$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - fertilizers



CaC_2 - carbide
- welding



$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- foods additive

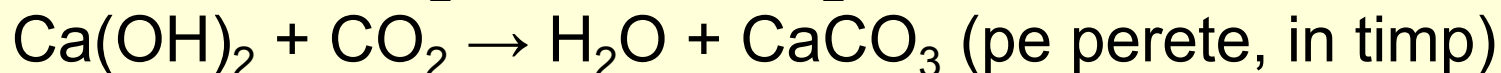
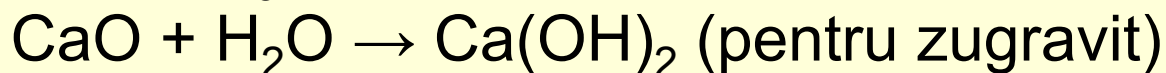
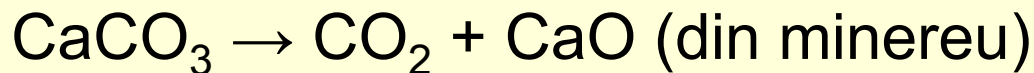


Ca, Mg, Vitamins
- pharmaceutical



CaO - building industry

- În industrie carbonații sunt o sursă de oxizi (CaO sau MgO) pentru obținerea materialelor oxidice. Varul este implicat în următoarele reacții:



- Marmura alba este o forma alotropica de CaCO_3 .
- Nitriții, $\text{M(NO}_3)_2$ sunt obținuți din carbonați și sunt utilizați în pirotehnie.
- Sulfații, MSO_4 cu excepția Be se găsesc în natură. Unii hidrați ai acestora sunt importanți: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sare Epsom) și $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips).

Sare Epsom – pt. baie



Întrebări și răspunsuri

Aplicațiile metalelor alcalino-pământoase includ:

0 Medicale: HgO

0 Construcții: BaO

0 Sudură: BeC₂

0 Solvenți: CaS₂

1 Fertilizatori: Ca₃(PO₄)₂

1 Controlul umidității: CaCl₂

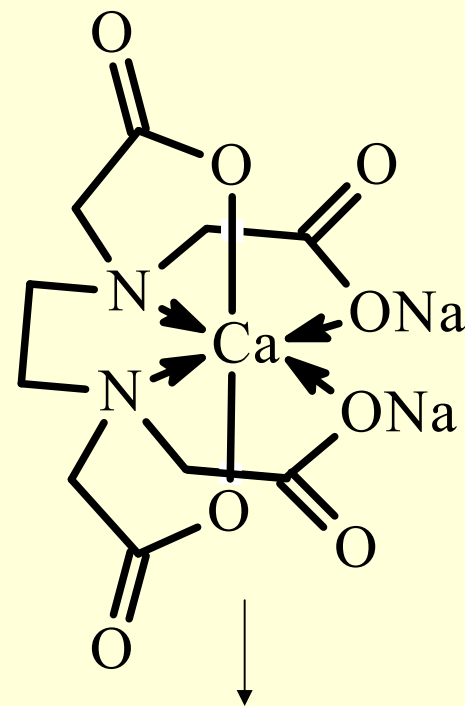
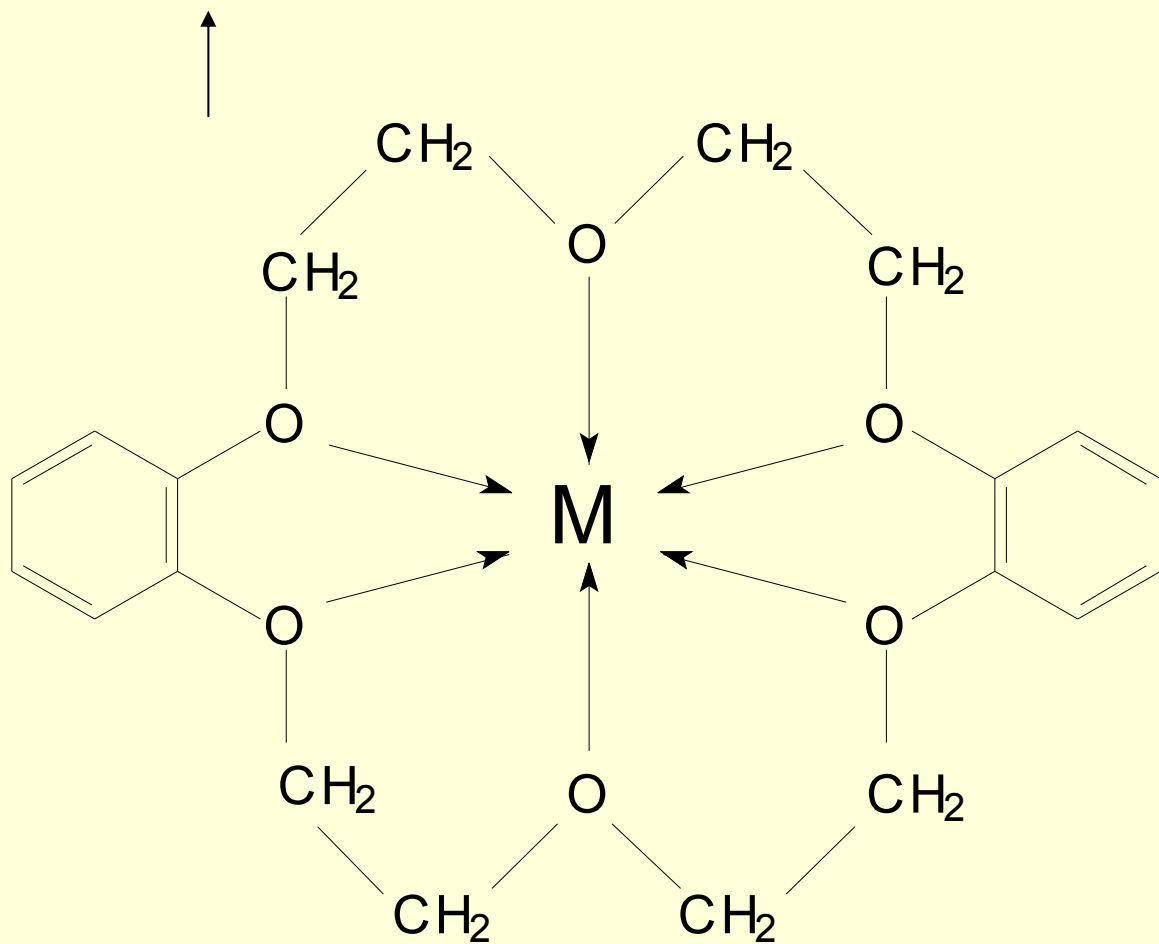
1 Ferestre pentru raze X: Be

1 Medicina sportivă: Mg

1 Aliaje similare oțelului: Be în aliaje pe bază de Cu

1 Aliaje rezistente și ușoare: Mg în aliaje pe bază de Al

dibenzo-18-coroană-6 – reprezentantul unei clase de complecși alcalini



Ca^{2+} hexa-coordinat
in EDTA

Curs 6

Blocul “ p^3 - p^6 ” (grupele 15 - 18)

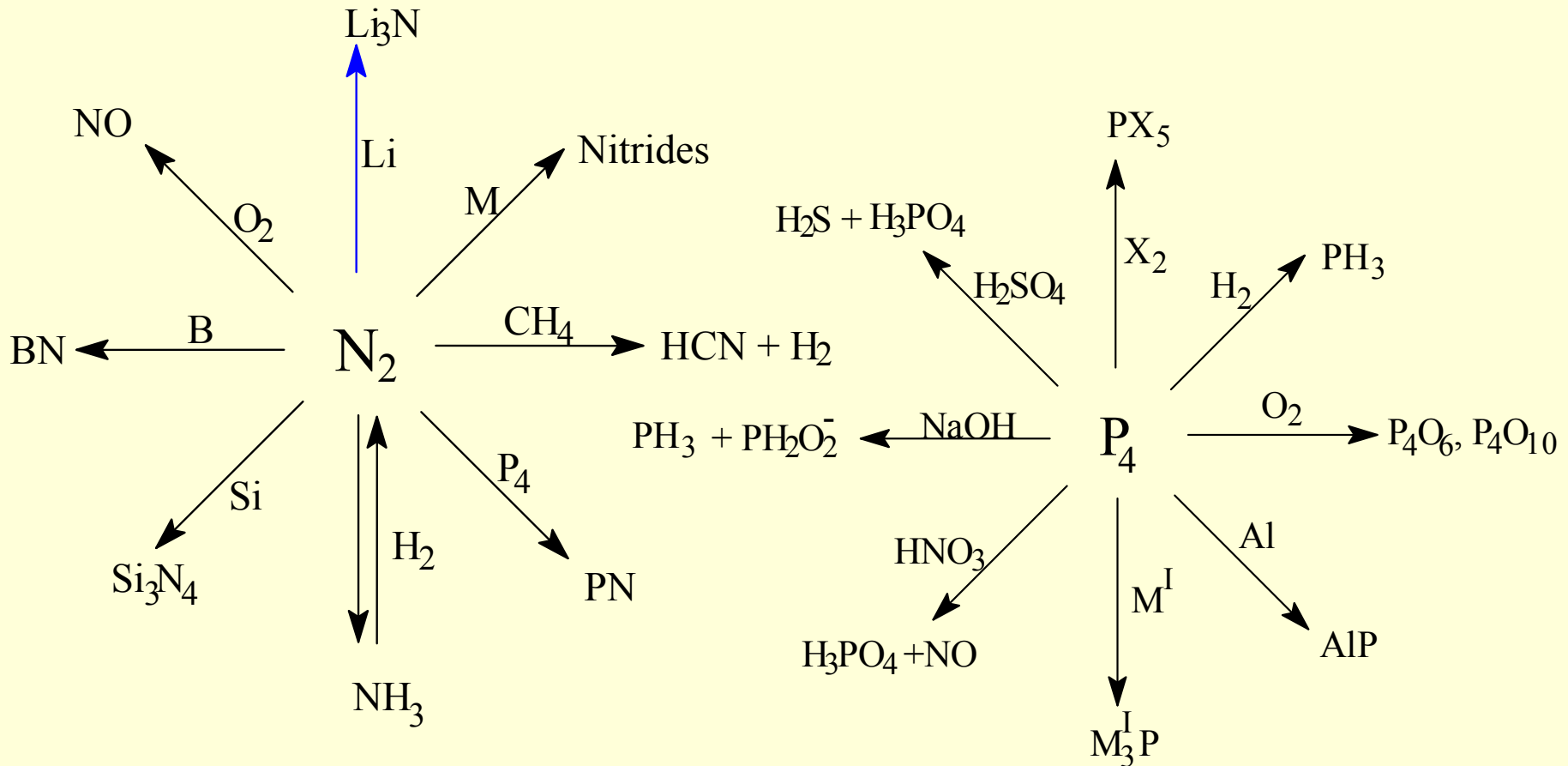
Blocul "p"

	p1	p2	p3	p4	p5	p6
2	B	C	N	O	F	Ne
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
e ⁻	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶

N, P, As, Sb, Bi

- Grupa 15 este importantă celor două elemente ce susțin viața: azotul (N) și fosforul (P), N fiind indispensabil în proteine și enzime. P este esențial pentru țesuturile nervoase, oase, și citoplasma celulelor. Azotul are aplicații importante ca îngrășământ (NH_4NO_3), și în tratamentul suprafețelor (nitrurare, pentru întărirea suprafeței). În mod opus, arseniul (As) și stibiul (Sb) și compușii acestora sunt toxici pentru organismele biologice având tendința de a confunda As cu P și S, precum și prezența As în locul lui P și S blochează mecanismele biologice normale. Sb are toxicitate mult mai mică decât As, dar este încă toxic.

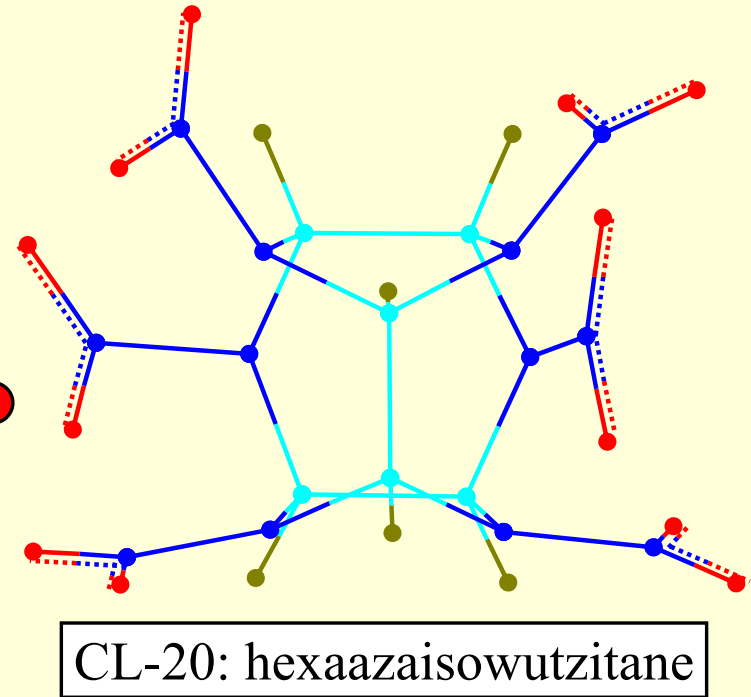
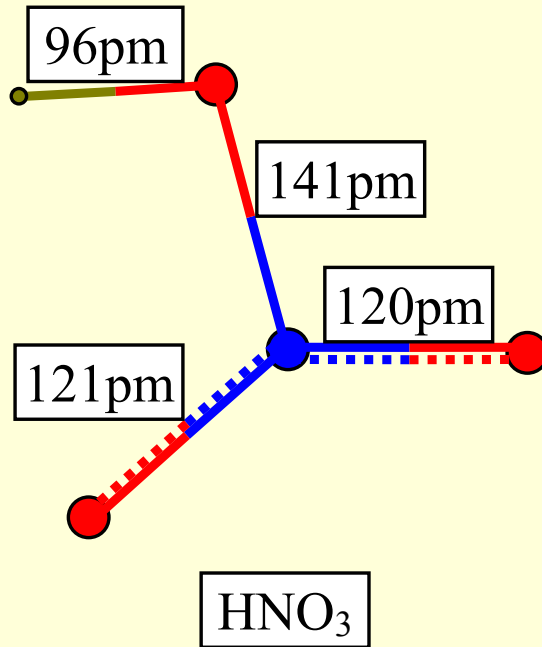
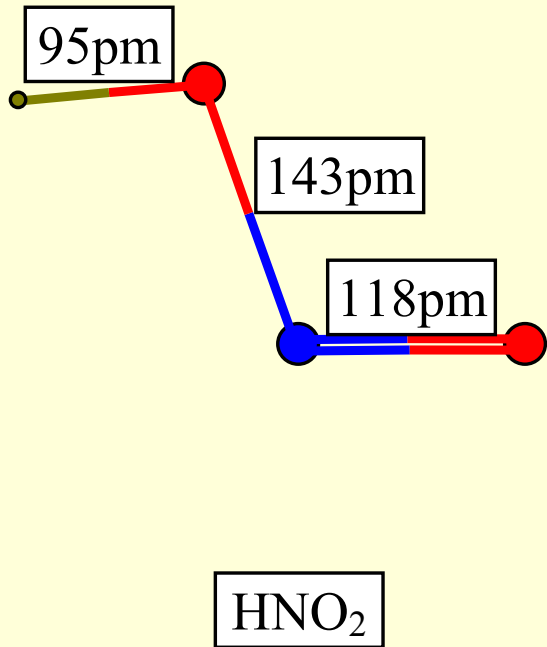
N, P – proprietăți chimice



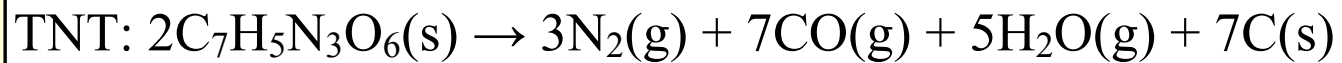
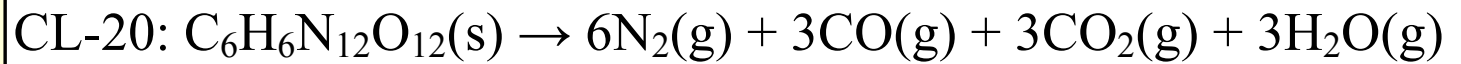
N, P - utilizări

- Azotul este transportat, în stare de gaz, sub presiune, în vase, la aproximativ 150 atm, sau ca lichid, la temperaturi foarte scăzute (77K). Utilizarea sa principală este pentru obținerea amoniacului - și aproximativ $\frac{3}{4}$ din amoniac servește pentru a obține îngrășăminte. Alte aplicații includ compuși organici, explozibili și materiale plastice. Se folosește, de asemenea, ca gaz inert sau gaz de protecție în domeniul electronicii moderne, în chimie, metalurgie, și chiar pentru umflarea anvelopelor, datorită coeficientului mic de dilatare cu temperatura. Tratamentele suprafețelor se face de multe ori cu azot din amoniac, mai degrabă decât cu N₂.
- Fosforul este utilizat pentru chibrituri, bombe incendiare, grenade fumigene, și trasoare. Chiar dacă este un element nedorit în oțel, și, în general, în aliaje, cantități mici sunt prezente împreună cu Fe, Cu și Sn. Un exemplu sunt bronzurile de fosfor. În oțel, un anumit nivel de concentrare a P asigură prelucrabilitatea pentru tăiere și rezistența la uzură.

Nitriți și nitrați

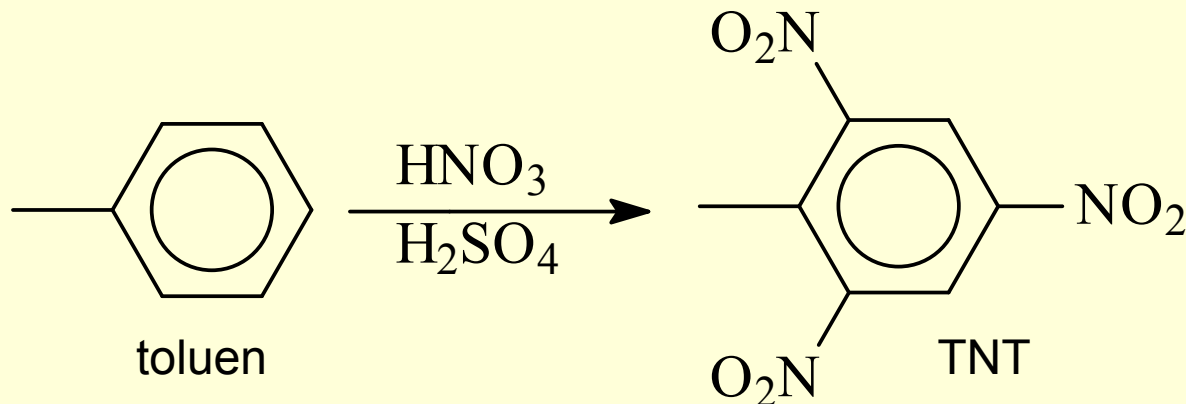


Explosions

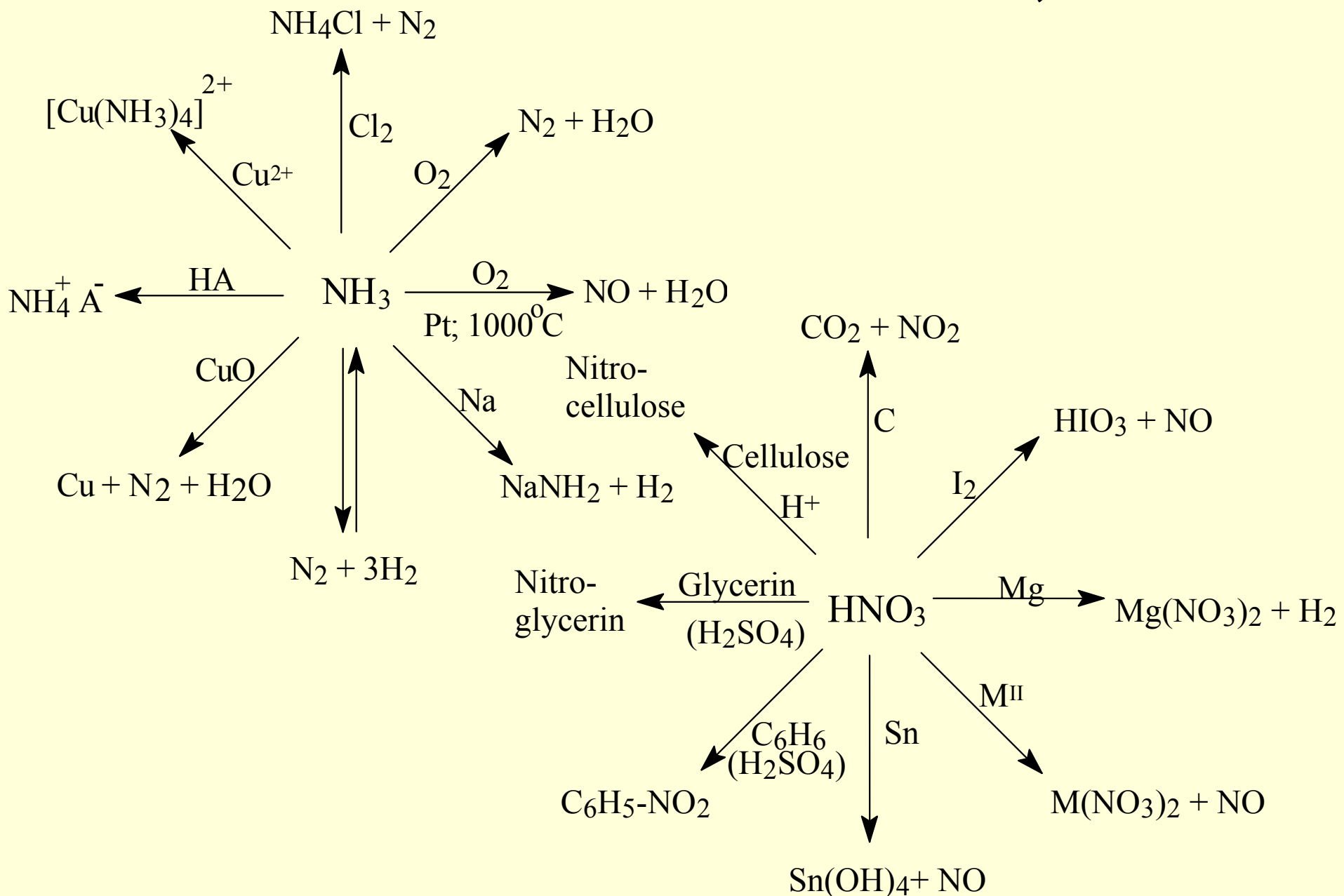


TriNitroToluen (TNT)

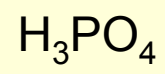
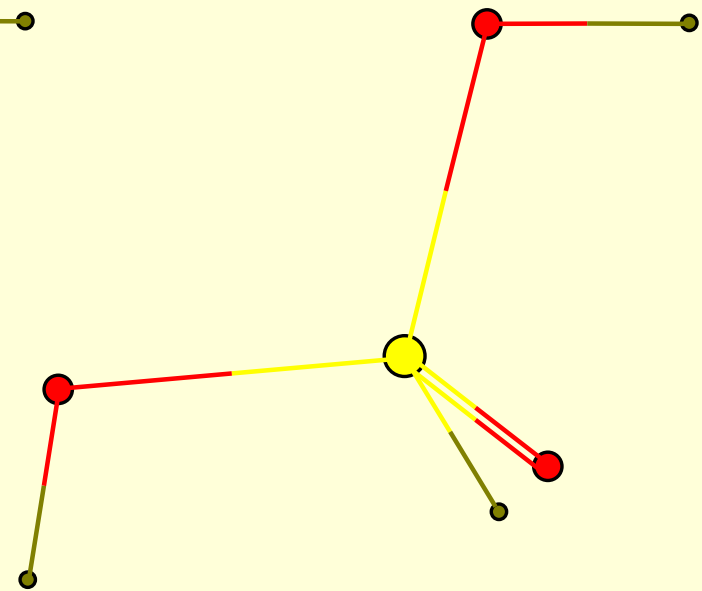
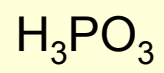
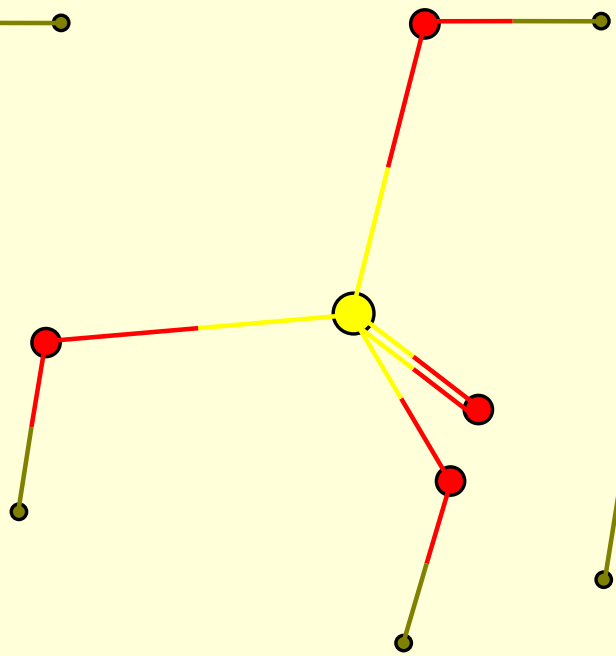
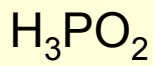
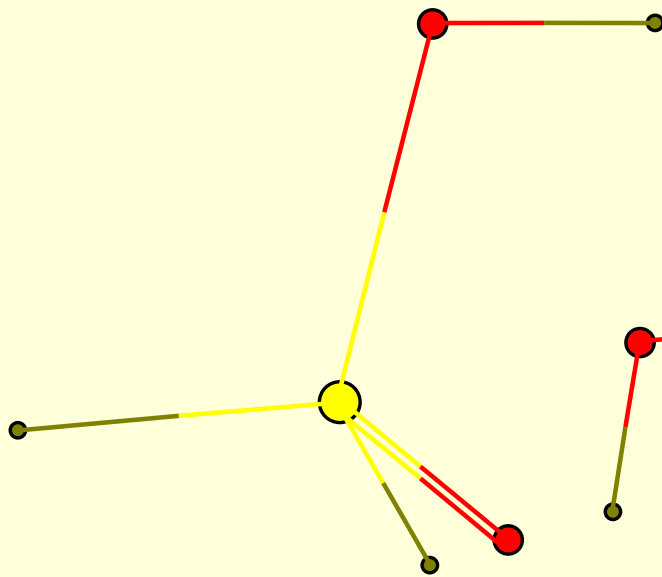
- TNT este explozibil din două motive. În primul rând, acesta conține elementele carbon, oxigen și azot, ceea ce înseamnă că, atunci când materialul arde produce substanțe foarte stabile (CO , CO_2 și N_2) cu legături puternice, astfel eliberând o mare cantitate de energie. Aceasta este o caracteristică comună a majorității explozivilor; acestea sunt invariabil formate din mai multe grupe ce conțin azot sau oxigen (de obicei sub formă de 2, 3 sau mai multe grupe nitro-), atașate la un schelet organic mic.



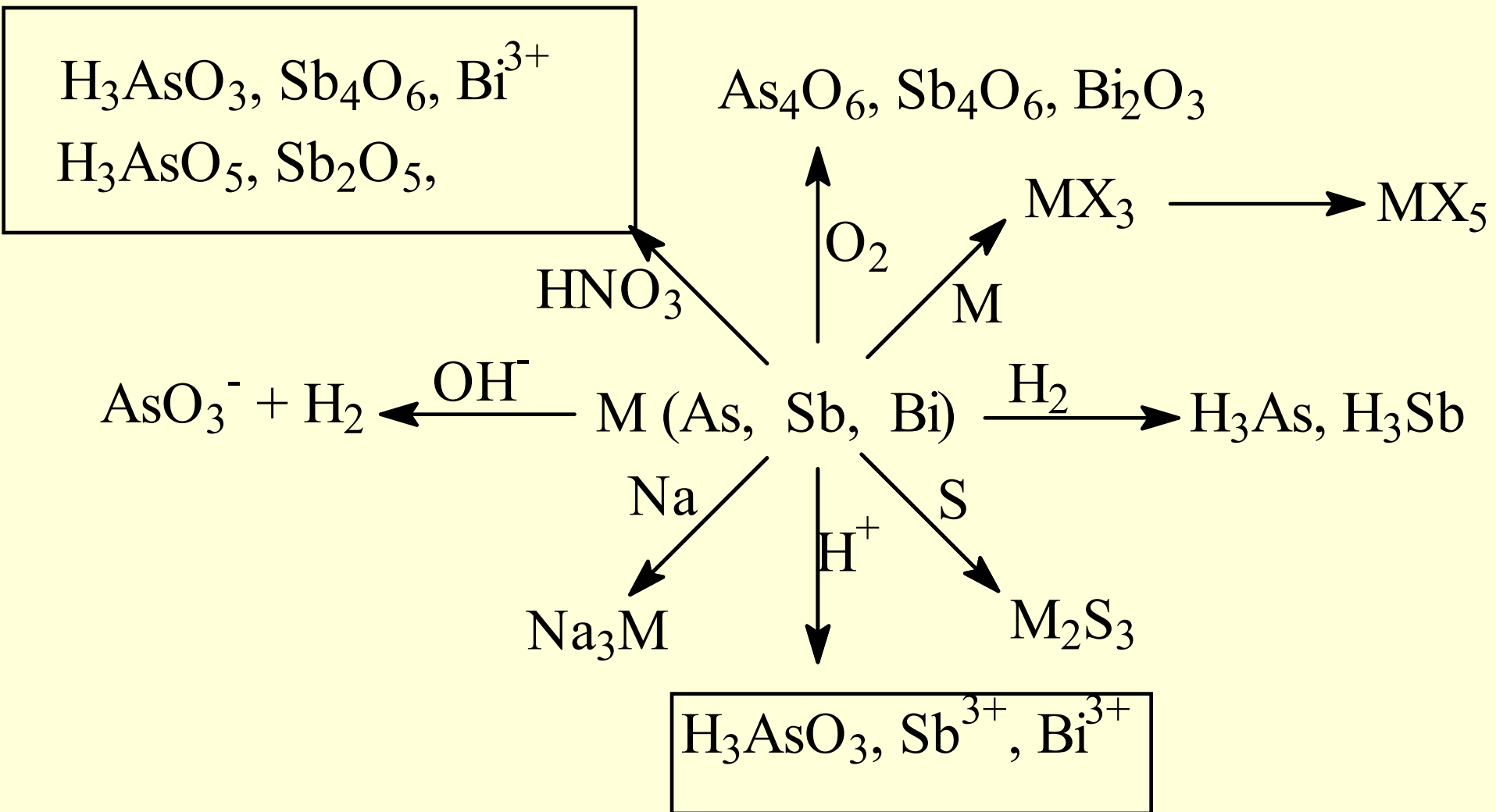
Amoniac și acid azotic - proprietăți chimice



Oxiacizii fosforului



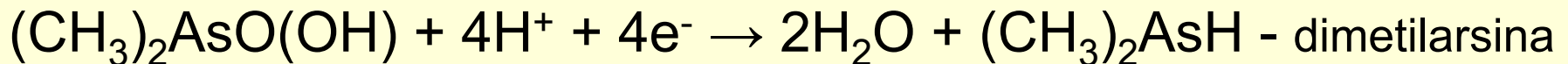
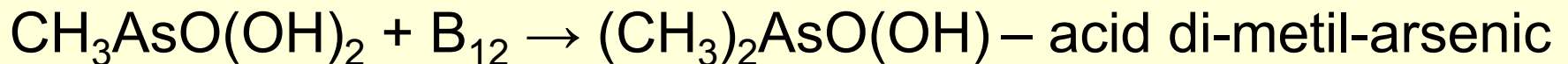
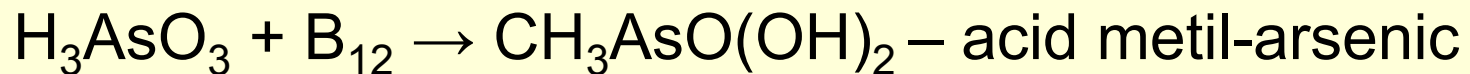
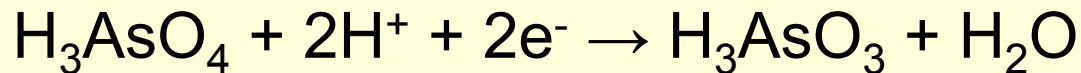
As, Sb, Bi – proprietăți chimice



As, Sb, Bi - Toxicitate

- As, Sb și toate combinațiile acestora, inclusiv oxizii și sărurile sunt toxice. Bi nu este toxic, dar compușii lor, cu unele excepții, sunt. Volatilitatea As și a compușilor săi cuplată cu toxicitatea face din acesta un element foarte periculos. As și compușii săi pot apare ca poluanți ai apei și ai aerului. Ca și în cazul Hg, poate fi transformat de bacterii în metil-derivați, chiar mai toxici și mobili:

Methyl-cobalt-amine = vitamina B₁₂



Întrebări și răspunsuri

În legătură cu elementele grupei 15 (N, P, As, Sb, Bi):

0 N este utilizat pentru chibrituri

1 P este utilizat pentru chibrituri

0 P are aplicații în tratamentul suprafețelor - fosfurare

1 N are aplicații în tratamentul suprafețelor - nitrurare

0 N și P și compușii acestora sunt toxici pentru organismele biologice

1 As și Sb și compușii acestora sunt toxici pentru organismele biologice

0 Bi este utilizat în îngrășaminte: BiH_4BiO_3

1 N este utilizat în îngrășaminte: NH_4NO_3

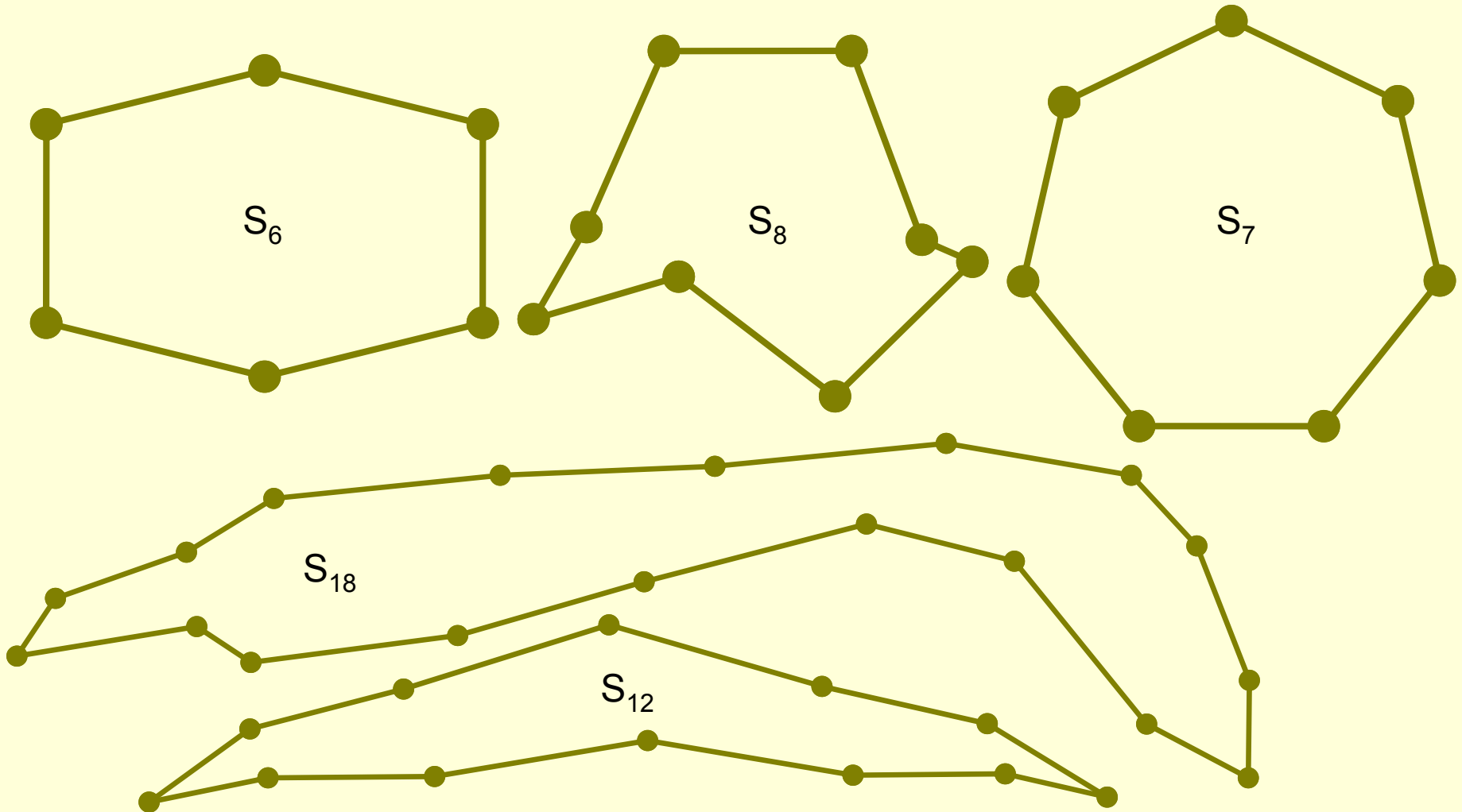
0 As și Sb susțin viața (As: enzime, proteine; Sb: țesuturi nervoase, oase, citoplasma celulelor)

1 N și P susțin viața (N: enzime, proteine; P: țesuturi nervoase, oase, citoplasma celulelor)

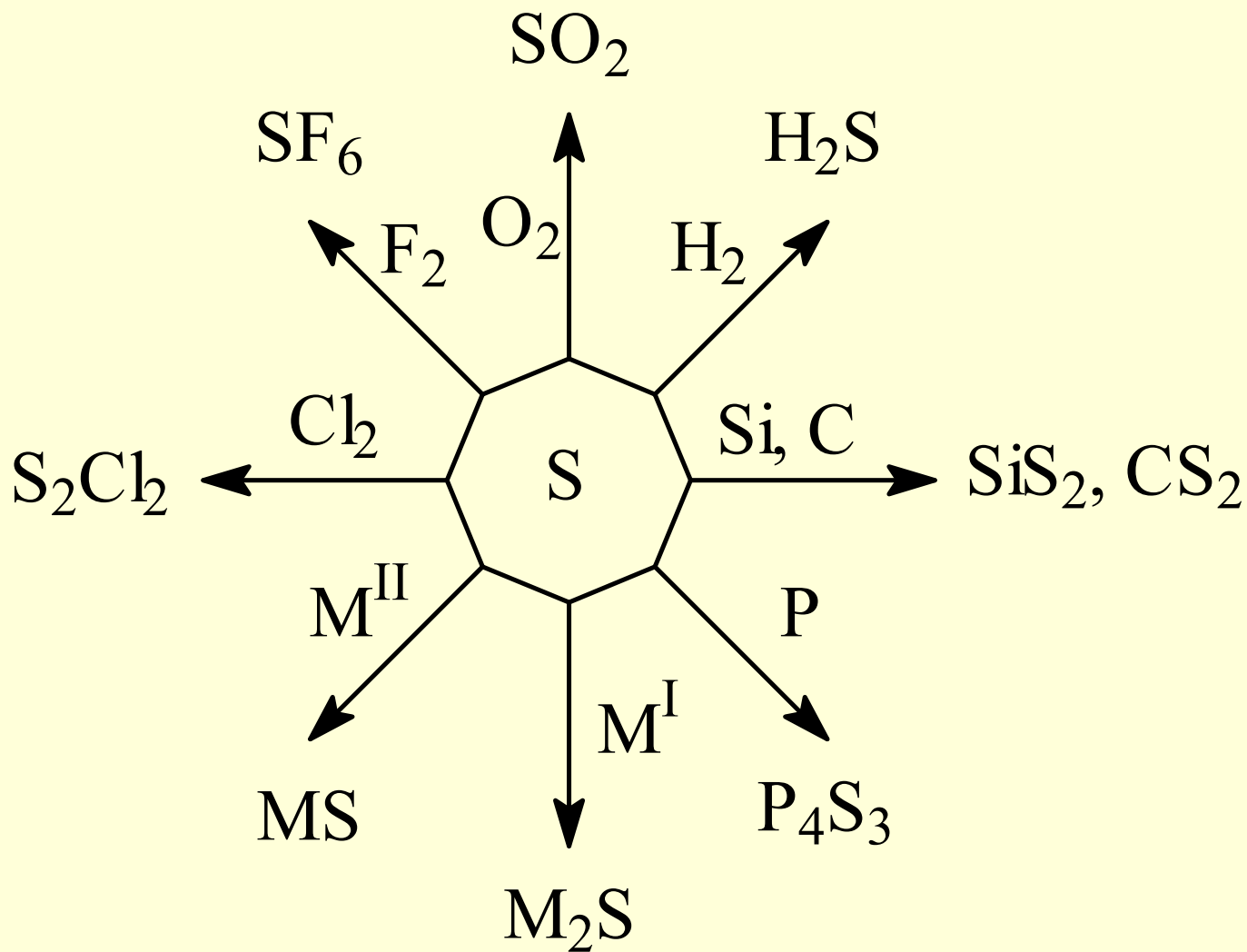
Alotropii sulfurului

Peste 30 (mai mult decât oricare alt element)

Un amestec de alotropi conține în principal S_8 cu cantități mici de S_6 și S_7 .



Sulf: proprietati chimice



Biochimia sulfurului

- Sulfurul este un element constitutiv esențial, chiar în cantități mici, în proteine și amino-acizi, cum ar fi cisteina și metionina.
- În ambele proteine și enzime sulfurul este găsit ca punți -S-S-. Vitamina B1, coenzima A și multe alte organice conțin S (de exemplu, muștarul și usturoiul). Fermentațiile bazate sulfur făcute de unele microorganisme anaerobe - care, în procesele lor de oxidare reduc sulfați la sulfuri (SO_4^{2-} la S^{2-}) joacă un rol important în formarea rezervelor de petrol.
- Există bacterii care prelucrează sulfur și altele procesează oxigenul și supraviețuiesc la temperaturi de până la 150°C .

S, Se, Te - Utilizari

- **S** folosește în principal sub formă de combinații. Pe scară largă este produs H_2SO_4 (cca. 90% din sulf). Aproximativ 60% din H_2SO_4 este pentru producerea de îngrășăminte. Sulfiți, bisulfiți și SO_2 sunt utilizate la înălbitori. **S** elementar este utilizat pentru obținerea CS_2 (precursor al CCl_4) și fibrelor de viscoză. Importantă este vulcanizarea cauciucului cu **S**. Alte aplicații includ obținerea de fungicide, pesticide și praf de pușcă (amestec de KNO_3 - 75% , C - 15% , S - 10%).
- **Se** este utilizat pentru decolorarea sticlei (și un amestec de Cu, S & Se pentru colorarea sticlei în gama de culori roșii) . Aplicațiile includ copiatoarele, capturarea imaginii (film subțire de Se pe suport de Al) și celule fotovoltaice. Seleniuri sunt utilizate pentru tonifiere în tehnica fotografică. Adăugarea de **Se** în oțel și aliaje, în general, crește rezistența la coroziune. În cantități mici, este o parte a unor enzime. Cantități mari sunt toxice.
- **Te** este folosit ca element de aliere pentru oțel și aliaje neferoase (cu Cu, Ag, Pb), la culoarea în albastru la ochelari, în tehnica fotografică, precum și pentru vulcanizarea cauciucului.

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu elemente ale grupei 16 (O, S, Se, Te, Po):

0 Există organisme vii bazate pe Te

0 Există organisme vii bazate pe Se

1 Există organisme vii bazate pe S

0 $S + H_2 \rightarrow H_6S$

1 $S + H_2 \rightarrow H_2S$

0 $O_2 + F_2 \rightarrow OF_6$

0 $S + F_2 \rightarrow SF_2$

1 $O_2 + F_2 \rightarrow OF_2$

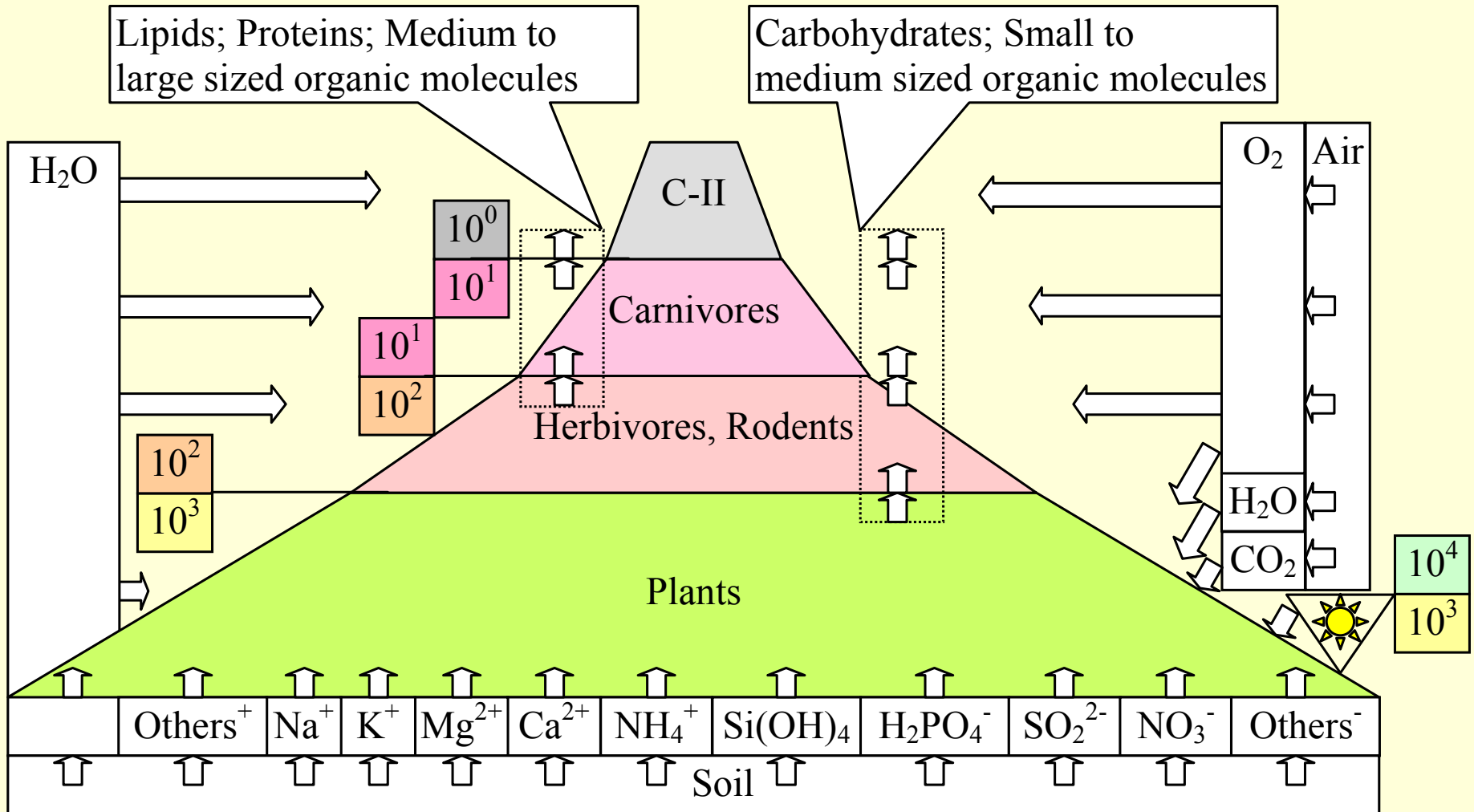
1 $S + F_2 \rightarrow SF_6$

0 Te are peste 30 de alotropi ($Te_2, Te_3, Te_4, Te_5, Te_6, Te_7, Te_8, Te_9, \dots$)

0 Se are peste 30 de alotropi ($Se_2, Se_3, Se_4, Se_5, Se_6, Se_7, Se_8, Se_9, \dots$)

1 S are peste 30 de alotropi ($S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, S_9, \dots$)

Lanțul trofic, biomasa și conversia energiei

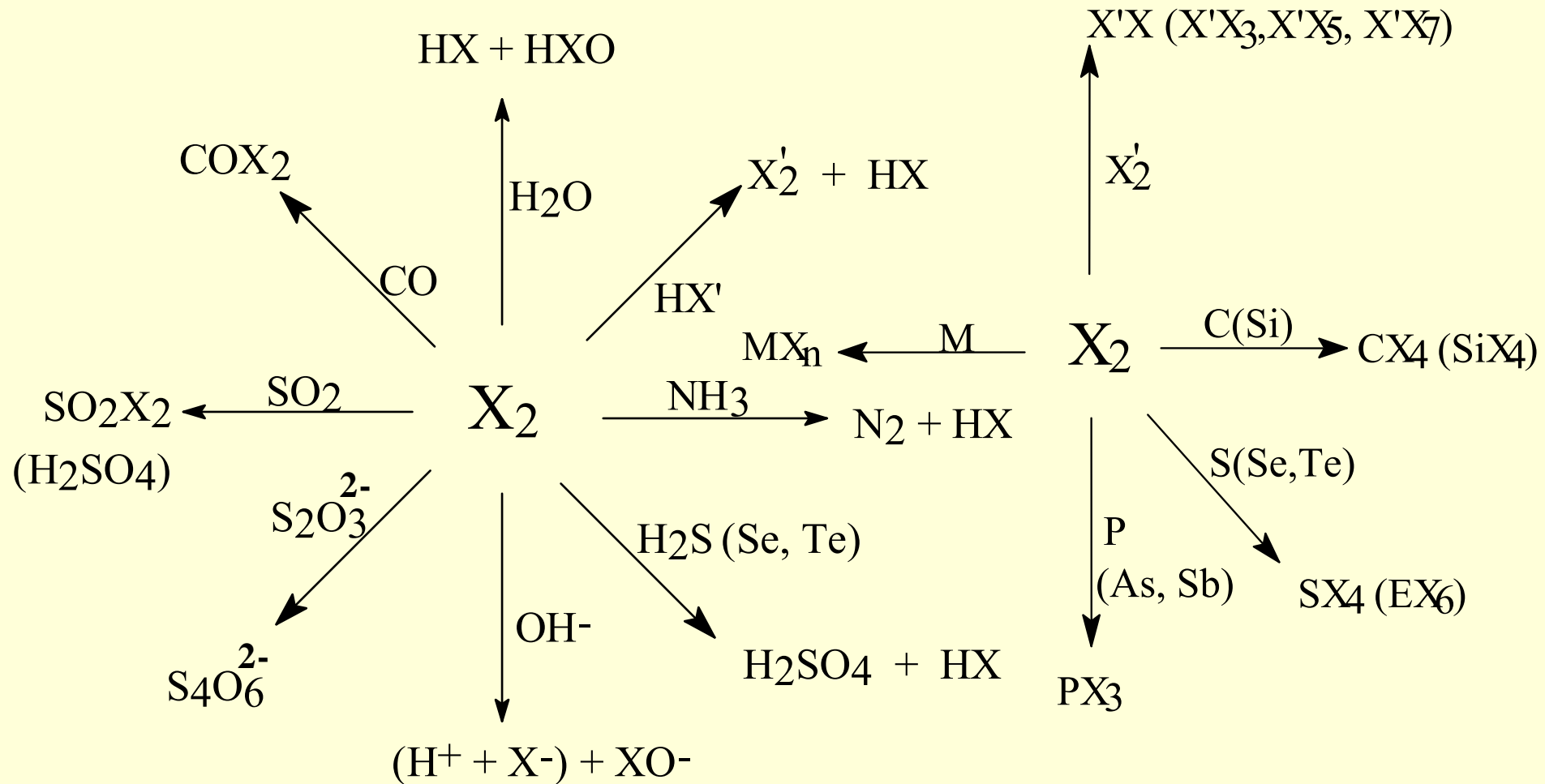


Halogeni – proprietati fizice

Proprietate	F	Cl	Br	I	At
P.t., °C	-220	-101	-7	114	
P.f., °C	-188	-35	59	183	
Solubilitate, in apa, la 20°C	-	0.09	0.21	0.002	
Electronegativitate (Pauling)	4	3	2.8	2.5	2.2
ϵ^0 – potential de reducere, V	2.87	1.36	1.07	0.54	0.3
Energie de disociere, kJ·mol ⁻¹	157	244	193	15.1	116
Raza atomica, nm	6.4	9.9	11.1	21.8	-
Raza ionica, nm	13.3	18.1	19.6		-

Toți halogenii au un miros neplăcut caracteristic, toxic. Toți se dizolvă în solvenți organici.

Halogeni – proprietati chimice



Întrebări și răspunsuri

Identificați care stări de oxidare sunt date corect pentru clor:

<input type="checkbox"/>	0	$\text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Cl}: +1$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Cl}: 0$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Cl}: -1$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{HClO} \Rightarrow \text{Cl}: +1$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{HClO} \Rightarrow \text{Cl}: -1$
<input type="checkbox"/>	0	$\text{HCl} \Rightarrow \text{Cl}: +1$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{HClO}_4 \Rightarrow \text{Cl}: +7$
<input type="checkbox"/>	1	$\text{HCl} \Rightarrow \text{Cl}: -1$

Halogeni – utilizari

- Fluorul este utilizat pentru obținerea industrială a CFC (cloro-fluorocarburi - abreviat CFC) substanțe importante pentru generarea aerosoli și ca agenți de refrigerare și agenți de spumare (pentru a obține polimeri poroși). O anumită categorie de CFC și-a găsit aplicație ca sânge artificial (incolor). Pot fi, de asemenea, utilizate în sinteza industrială de politetrafluoretilenă (PTFE scurt, un polimer cunoscut sub denumirea comercială Teflon®), care în funcție de numărul de unități în lanț poate fi un lubrifiant (ulei) sau material plastic rezistent mecanic și termic, garnituri (chiar și la presiuni ridicate) sau ca un agent care previne aderența (de exemplu vase acoperite cu PTFE). Tot fluor elementar se folosește pentru sintetizarea UF_6 - un intermediar necesar la separarea izotopilor ^{235}U folosiți în centralele nucleare.

Halogeni - utilizari

- Clorul este utilizat pentru sinteza organică: triclorofenolul este un dezinfectant, clorura de vinil - pentru producerea de clorură de polivinil (PVC) - unul dintre cei mai utilizați polimeri. De asemenea, servește pentru obținerea hipocloritului de sodiu, dezinfectant și agent de albire, CaCl_2 - saramură pentru instalații de răcire, împotriva gheții și prafului de pe drumuri, și pentru uscare. Gazul de clor a fost prima armă chimică de luptă; derivați de clor au același scop astăzi, cum este gazul muștar ($\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$). Acesta este utilizat rareori pentru tratarea apei potabile și dezinfecție. Tot clorul oferă importanți solvenți industriali: cloroform - CHCl_3 , tetraclorura de carbon - CCl_4 . De asemeni, 111-triclorețan și percloretilena (tetracloroetilena) sunt solvenți industriali folosiți în degresare sau curățătorii chimice. Cloroformul - CHCl_3 , a fost primul anestezic general folosit în chirurgie. Astăzi alți derivați de halogen (de exemplu, $\text{CF}_3-\text{CHBrCl}$) i-au luat locul ca anestezice. În plus, clorura de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, este un anestezic local.

Halogeni - utilizari

- **Brom:** multe sinteze organice, de exemplu obținerea 1,2-dibrometan, un aditiv al benzinei care previne arderea bruscă a benzinei, creșterea cifrei octanice, sinteza brom-clor-metan (CH_2BrCl) - lichid folosit la stingerea incendiilor - în prezența unor forme de căldură se formează o perdea de gaze grele (densitate mare), care acoperă flacăra și previne ardere.
- **Iodul** sub formă de soluție alcoolică, cu iodură de potasiu servește ca un dezinfectant și fungicid în tratamentul leziunilor superficiale și anumite boli de piele. De asemenea, în becurile cu iod (cunoscut sub numele de becuri halogen) determină o creștere a luminozității și extinderea duratei de viață. De exemplu descompunerea clorurii de wolfram gazos pe filamentul de tungsten incandescent este exact unde ar trebui să fie (locuri mai subțiri), deoarece datorită efectului termic al curentului electric, temperatura filamentului este mai mare. Iodoformul (CHI_3) pe de altă parte, este un dezinfectant mult folosit - a cărui sinteză este de asemenea folosit iod.

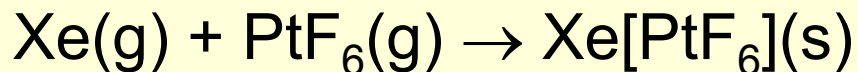
Întrebări și răspunsuri (v. & Curs1)

43	În legătură cu halogenii (X: F, Cl, Br, I, At):
0	F este cel mai electropozitiv element
1	F este cel mai electronegativ element
0	$S + Cl_2 \rightarrow SCl_6$
1	$S + F_2 \rightarrow SF_6$
0	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_6$ (X=I, X''=F)
1	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_7$ (X=I, X''=F)
0	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_4$ (X=Br, X''=F)
1	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_5$ (X=Br, X''=F)
0	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_2$ (X=Cl, X''=F)
1	$X_2 + X''_2 \rightarrow XX''_3$ (X=Cl, X''=F)

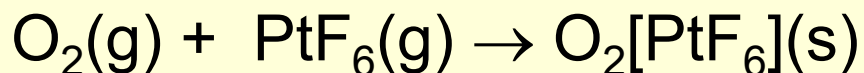
(He), Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

- **Inerte?**

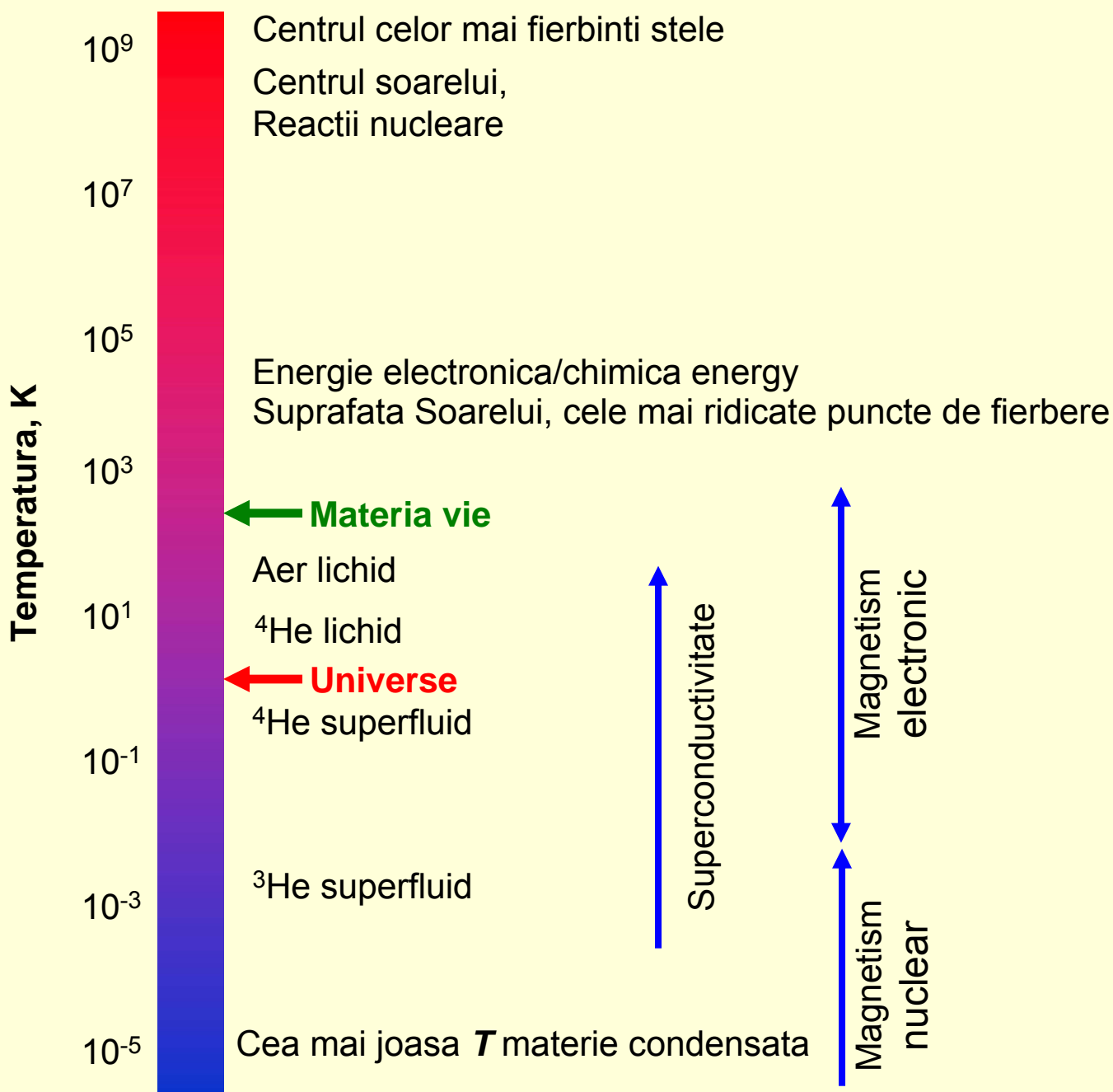
- În 1962 britanicii Bartlett și Lohman au sintetizat prin reacție hexafluoroplatinatul de xenon:



- Descoperirea a fost sugerată de o reacție de oxidare a oxigenului (într-o serie de încercări de a obține oxidanți mai energici) ie:



- Autorul descoperirii remarcă că energia de ionizare a oxigenului molecular (O_2) este foarte aproape de a Xe. Încercarea experimentală a fost un succes - xenonul se comportă asemănător cu oxigenul molecular.



Gaze rare - utilizari

- **Heliul** are cel mai mic punct de fierbere de toate lichidele folosite în congelare, fiind util pentru obținerea de temperaturi extrem de scăzute (aplicații în supraconductoare și lasere), și termometre cu gaz la astfel de temperaturi. Acesta a fost, de asemenea, utilizat ca gaz de răcire în unele reactoare nucleare și purtător în analizoare gaz cromatografice. De asemenea, este utilizat pentru a înlocui buteliile de azot în rol de gaz inert pentru că heliul este mai puțin solubil în sânge decât azotul. La o astfel de eliberare bruscă de presiune, bule dizolvate de azot ar bloca fluxul de sânge, provocând moartea prin "embolie de gaz" iar riscul de solubilitate din accidente este redusă atunci când se utilizează heliu în loc de azot. Lasere He-Ne sunt deja utilizate pe scară largă pentru lumină roșie (633 nm). Heliul a fost folosit, fiind ușor și neinflamabil, pentru baloane atmosferice.

Gaze rare - utilizari

- Cantități mari de **argon** sunt folosite pentru a face atmosferă protectoare în special în cercetarea din industria materialelor și a compușilor chimici. Sudura de oțel inoxidabil, titan, magneziu sau aluminiu și producția de titan prin procese Kroll și IMI sunt principalii consumatori de argon. Oarecum cantități mai mici sunt consumate în procesele de creștere de cristale de siliciu și germaniu. De asemenea, este utilizat pentru becurile incandescente cu argon sau amestecuri de argon-azot, este folosit pentru a proteja filamentul de tungsten incandescent - ducând astfel, la prelungirea duratei de viață a filamentului. Argonul este, în același scop, folosit pentru tuburile fluorescente și contoare Geiger-Müller necesare pentru măsurătorile de radioactivitate. De asemenea, "torțe" pe bază de plasmă de argon sunt utilizate în analiza spectrală și acestea sunt consumatoare de argon.

Gaze rare - utilizari

- Neonul este folosit în cantități mici, pentru iluminat public (lămpi fluorescente), acestea conținând gaze rarefiate, și având culoare roșu-portocaliu. Pentru a obține alte culori sunt utilizate diverse amestecuri cu alte gaze inerte.
- Kripton e folosit în tuburile cu descărcare, producând lumină albă și având aplicații necesitând lumină intensă cum sunt luminile avertizoare în aeroporturi. Este un element care apare și în urma reacțiilor de fisiune (din bombe nucleare) iar prezența sa este o indicație de activitate nucleară pe o scară planetară.
- Lămpi cu Xenon sunt utilizate în faruri halogene auto și blițuri, tehnica fotografică, oferind o lumină albă, foarte intensă, chiar în focalizare la dimensiuni mici, care permite fotografierea în lumină artificială.

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu gazele rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn):

0 Xe e folosit în baloane atmosferice

1 He e folosit în baloane atmosferice

0 ^{132}Xe se folosește în criogenie

1 ^3He se folosește în criogenie

0 Xe se comporta similar cu H_2

1 Xe se comporta similar cu O_2

0 $\text{O}_2(\text{g}) + \text{PtH}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}[\text{PtH}_6](\text{s})$

0 $\text{Xe}(\text{g}) + \text{PtH}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}[\text{PtH}_6](\text{s})$

1 $\text{O}_2(\text{g}) + \text{PtF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}[\text{PtF}_6](\text{s})$

1 $\text{Xe}(\text{g}) + \text{PtF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}[\text{PtF}_6](\text{s})$

Curs 7

Blocul “d¹-d⁵”

Grupele de elemente

	3 (d ¹)	4 (d ²)	5 (d ³)	6 (d ⁴)	7 (d ⁵)	8 (d ⁶)	9 (d ⁷)	10 (d ⁸)	11 (d ⁹)	12 (d ¹⁰)
4	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
5	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
6	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
7	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Elemente tranzitionale, perioada 4, starea de oxidare - regula?

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Structura electronica	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
Numere de oxidare	II III	II III IV	II III IV V	I II III IV V VI	II III IV V VI VII	II III IV V VI	II III IV V	II III IV	I II III	II

Mn & Cr – elementele cu cele mai multe stari de oxidare

În legătură cu elementele tranzitionale ale perioadei a 4-a (Sc: $3d^14s^2$, Ti: $3d^24s^2$, V: $3d^34s^2$, Cr: $3d^54s^1$, Mn: $3d^54s^2$, Fe: $3d^64s^2$, Co: $3d^74s^2$, Ni: $3d^84s^2$, Cu: $3d^{10}4s^1$, Zn: $3d^{10}4s^2$):

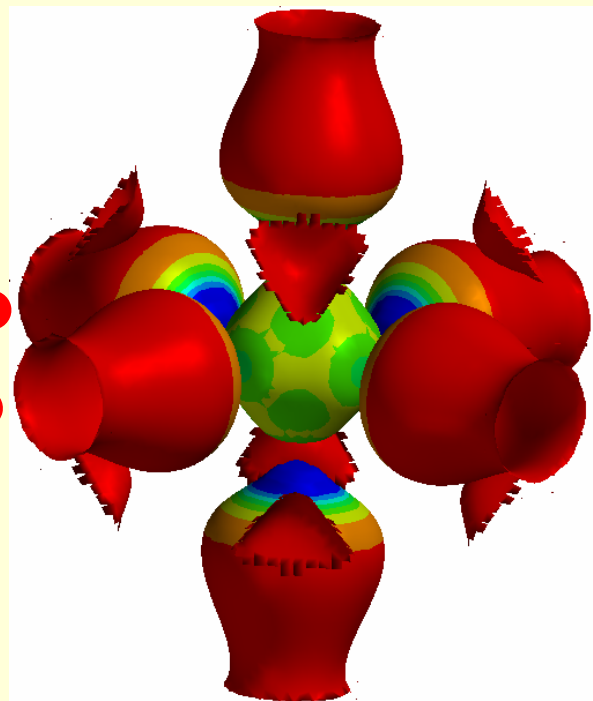
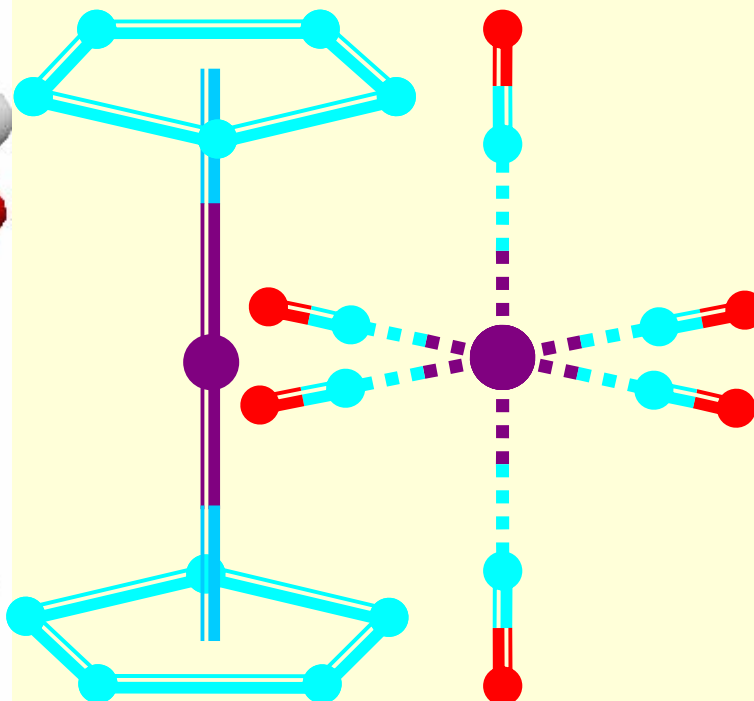
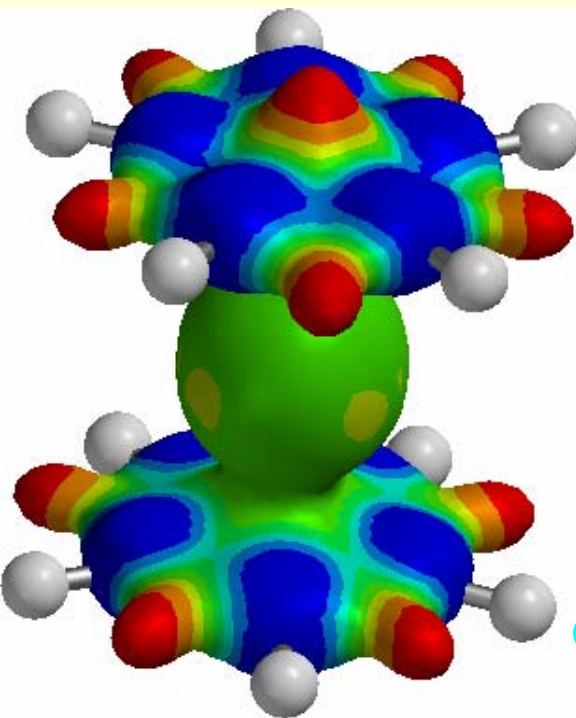
1	Pot forma complecși cu stări de oxidare neuzuale (zero sau negative) cum sunt $(Fe(C_5H_5)_2)$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $V(CO)_6^-$
0	Zn poate avea 6 numere de oxidare pozitive: Zn^{2+} , Zn^{3+} , Zn^{4+} , Zn^{5+} , Zn^{6+} , Zn^{7+} ($Zn(NO_2)_2$, $ZnPO_4$, $(Zn(NO_3)_4)$, K_3ZnO_4 , K_2ZnO_4 , $KZnO_4$)
1	Mn poate avea 6 numere de oxidare pozitive: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} ($Mn(NO_2)_2$, $MnPO_4$, $(Mn(NO_3)_4)$, K_3MnO_4 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$)
0	Ti poate avea 6 numere de oxidare pozitive: Ti^{1+} , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{5+} , Ti^{6+} (TiH , $TiSO_4$, TiB , $TiCl_4$, TiF_5 , TiO_2F_2)
1	Cr poate avea 6 numere de oxidare pozitive: Cr^{1+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} (CrH , $CrSO_4$, CrB , $CrCl_4$, CrF_5 , CrO_2F_2)
0	Un singur element - V - poate avea numărul de oxidare +7 (V^{+7})
0	Un singur element - Cr - poate avea numărul de oxidare +7 ($Cr_2O_7^{2-}$)
1	Un singur element - Mn - poate avea numărul de oxidare +7 (MnO_4^-)
0	Cu o singură excepție (Cu) acestea pot avea numărul de oxidare +3 (ionii Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Zn^{3+})
1	Cu o singură excepție (Zn) acestea pot avea numărul de oxidare +3 (ionii Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+})
0	Toate dintre acestea pot avea numărul de oxidare +3 (ionii Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} , Zn^{3+})
1	Toate dintre acestea pot avea numărul de oxidare +2 (ionii Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})
0	Dintre acestea Sc poate avea numărul de oxidare +1 (ionul Sc^{1+})
1	Dintre acestea Cr și Cu pot avea numărul de oxidare +1 (ionii Cr^{1+} și Cu^{1+})

Întrebări și răspun- suri

Elemente tranzitionale – combinatii complexe

- Elementele tranzitionale au o predilecție pentru a forma combinații complexe cu molecule sau ioni capabili să doneze perechi de electroni (de exemplu, NH_3 , H_2O , CN^- , X^- , etc). De obicei, în stările de oxidare III complexiile sunt mult mai stabili decât cei în starea de oxidare II. În stări de oxidare superioare aceste elemente doar în combinații complexe - Fe (VI), Co (VI), Ni (IV). În combinații complexe se pot atinge un număr mai mare de legături decât cele corespunzătoare valenței formale. De asemenea, formează complecși în stări de oxidare neobișnuite (zero sau negative), de exemplu metal-carbonili ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) sau ferocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) - ambele conțin metale în stare de oxidare 0).

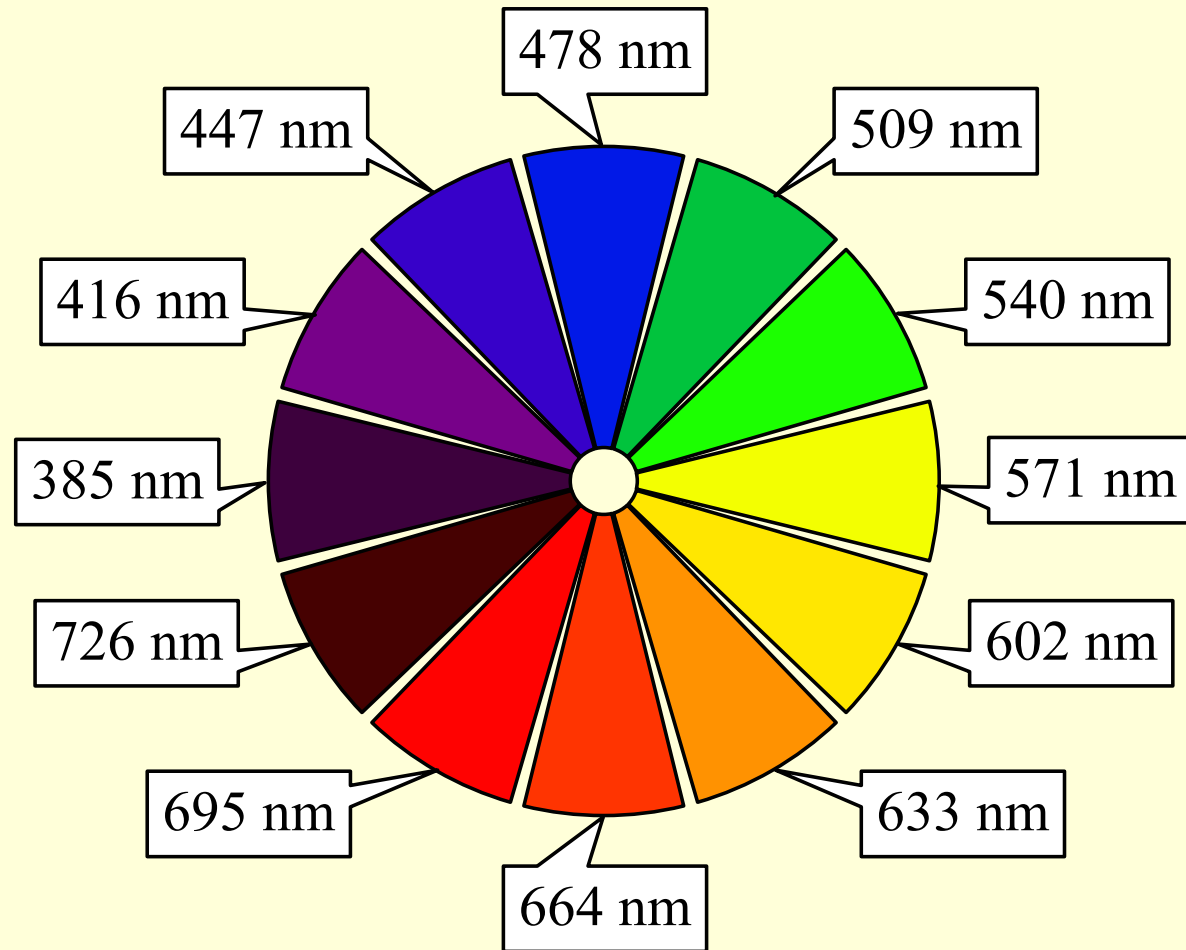
Legături coordinative fără stare de oxidare



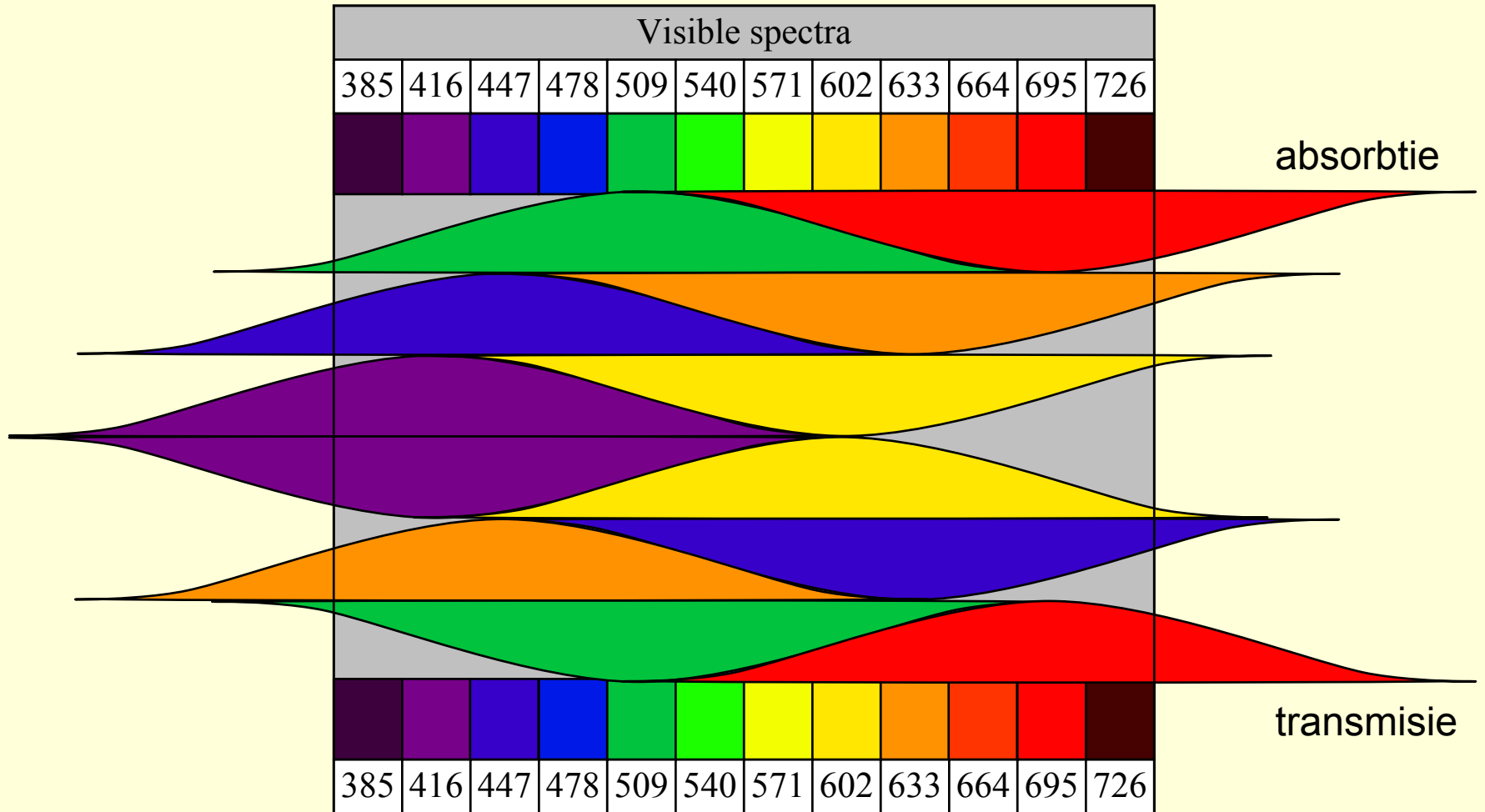
Distributia sarcinii obtinuta cu Spartan 14

Elementele tranziționale - o sursă de culoare

Dacă fotoni de o anumită lungime de undă sunt absorbiți de materie, atunci când vom observa lumina reflectată sau transmisă de acea materie, ceea ce vedem este **culoarea complementară**, alcătuită din celelalte lungimi de undă vizibile rămase. De exemplu, beta-caroten are absorbția maximă la 454 nm (albastru deschis), prin urmare, ceea ce rămâne ca lumină vizibilă apare portocaliu.



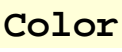


















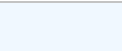




Culori complementare



Absorbție vs. transmisie

Culoarea ionilor de tranziție

Cea mai importantă sursă de culoare la elemente de tranziție este din existența unor niveluri incomplete d și f. Ionii acestor elemente pot promova electroni de la un nivel la d, un alt nivel d cu energie mai mare, ceea ce duce la absorbția în vizibil.

Compound/Ion	Color	Name	#R-G-B
$(\text{MnO}_4)^{3-}_{(\text{aq})}$		DarkBlue	#00008B
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$		MediumBlue	#0000CD
$(\text{VO})^{2+}_{(\text{aq})}$		Blue	#0000FF
$(\text{MnO}_4)^{2-}_{(\text{aq})}$		DarkGreen	#006400
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$		Teal	#008080
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		DarkTurquoise	#00CED1
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$		DodgerBlue	#1E90FF
$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}_{(\text{aq})}$		RoyalBlue	#4169E1
$(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{2+}_{(\text{aq})}$		MediumSlateBlue	#7B68EE
$\text{V}^{3+}_{(\text{aq})}$		DarkSeaGreen	#8FBC8F
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$		LightGreen	#90EE90
$(\text{MnO}_4)^{-}_{(\text{aq})}$		DarkViolet	#9400D3
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		PaleGreen	#98FB98
$(\text{CuCl}_4)^{2-}_{(\text{aq})}$		YellowGreen	#9ACD32
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$		Chocolate	#D2691E
$\text{V}^{2+}_{(\text{aq})}$		Lavender	#E6E6FA
$\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}$		Violet	#EE82EE
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$		AliceBlue	#F0F8FF
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Magenta	#FF00FF
$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}_{(\text{aq})}$		Orange	#FFA500
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		LightPink	#FFB6C1
$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$		Pink	#FFC0CB
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}_{(\text{aq})}$		Gold	#FFD700
$(\text{VO}_2)^{+}_{(\text{aq})}$		Yellow	#FFFF00

Complecși de Co

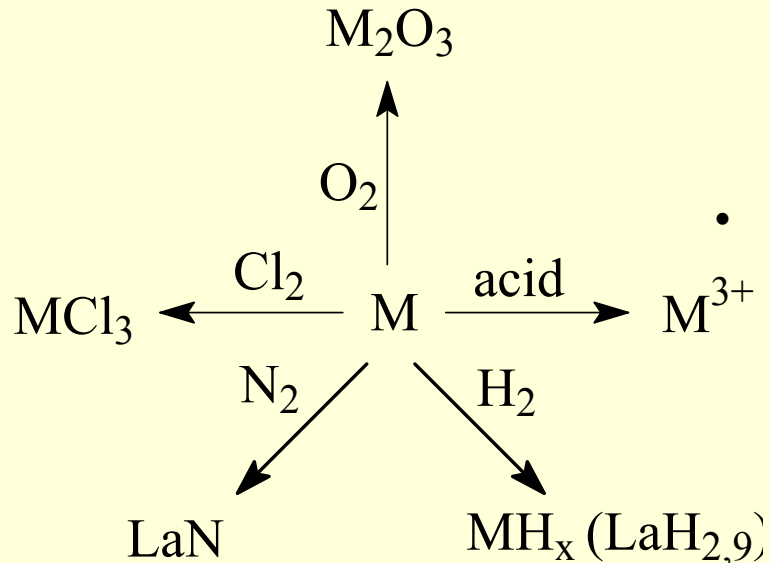
Ligands	Co ³⁺ complex	Absorbed	Seen
6(I ⁻)	[Co(I) ₆] ³⁻	800 nm	pale yellow
6(Br ⁻)	[Co(Br) ₆] ³⁻	770 nm	yellow
6(Cl ⁻)	[Co(Cl) ₆] ³⁻	740 nm	lime
6(F ⁻)	[Co(F) ₆] ³⁻	700 nm	green
6(OH ⁻)	[Co(OH) ₆] ³⁻	650 nm	sky blue
4(OH ₂); 2(OH ⁻)	[Co(OH ₂) ₄ (OH) ₂] ¹⁺	620 nm	blue
6(H ₂ O)	[Co(OH ₂) ₆] ³⁺	600 nm	violet
5(NH ₃); 1(Br)	[Co(NH ₃) ₅ (Br)] ²⁺	540 nm	brown
5(NH ₃); 1(Cl)	[Co(NH ₃) ₅ (Cl)] ²⁺	522 nm	red
5(NH ₃); 1(OH)	[Co(NH ₃) ₅ (OH)] ²⁺	502 nm	carmine
5(NH ₃); 1(OH ₂)	[Co(NH ₃) ₅ (OH ₂)] ³⁺	487 nm	orange
6(NH ₃)	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	472 nm	gold
5(NH ₃); 1(NO ₂ ⁻)	[Co(NH ₃) ₅ (NO ₂)] ²⁺	456 nm	yellow
6(NO ₂ ⁻)	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻	365 nm	light yellow
6(CN ⁻)	[Co(CN) ₆] ³⁻	310 nm	pale yellow

Compuși interstițiali

- Rețelele cristaline ale elementelor de tranziție sunt, în general, compacte și conține lacune tetraedrice sau octaedrice, unde pot intra atomi nemetalici cu volum mic (H, B, C, N) când formează compuși interstițiali, care sunt, de obicei, non-stoechiometrici (cu compoziție variabilă). Aceste combinații - carburi, nitruri, boruri - se topesc la temperaturi foarte ridicate (TiC - 3140°C, ZrC - 3430°C, HfC - 3890°C), au o duritate foarte bună (8 până la 10 pe scara Mohs) și unele sunt extrem de inerte la acțiunea substanțelor chimice. Datorită acestor proprietăți au aplicații tehnice speciale (a se vedea ceramicele refractare discutate).

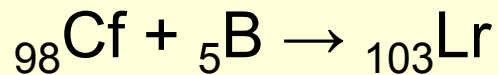
Scandiu, Ytriu, Lutetiu, Lawrenciu

Proprietati chimice



- Sc este mult mai abundent în soare și alte stele decât pe pământ. $\text{ScI}_3 + \text{NaI}$, adăugat la o lampă cu vapori de mercur, produce o formă de lampă cu halogenuri metalice, care e o sursă de lumină albă cu indice de redare superioară a culorilor care seamănă suficient cu lumina naturală pt. a permite buna reproducere a culorii cu camerele TV.
- Cca 31ppm din scoarța Pământului este ytriu (28) - 400 de ori mai frecvent decât Ag. Roci lunare colectate în proiectul Apollo au un conținut relativ ridicat de ytriu. Ytriu nu are rol biologic cunoscut, dar tinde să se concentreze în ficat, rinichi, splină, plămâni, și oase de oameni. Cu până la 700 ppm, semințele de plante lemnoase au cele mai mari concentrații cunoscute.

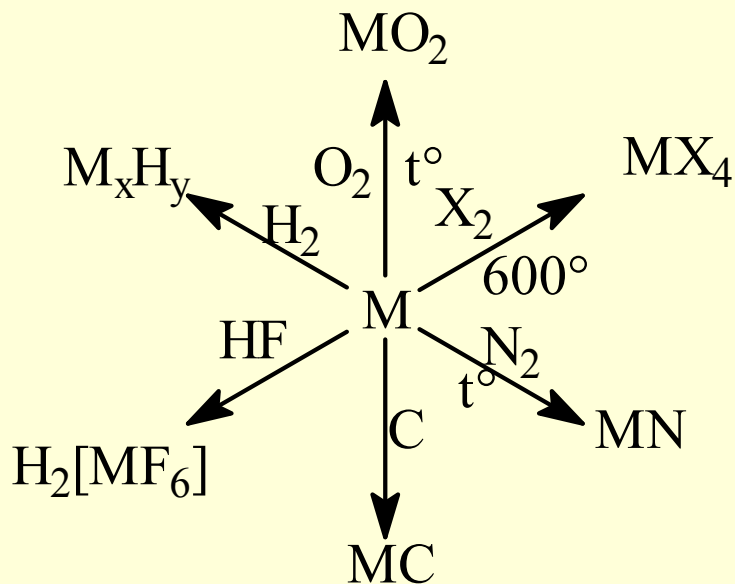
Sinteza Lawrenciului



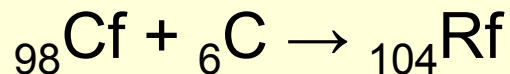
- Lutetiatul de aluminiu ($\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$) poate fi utilizat ca material de lentilă de mare refracție. Tantalatul de lutetiu (LuTaO_4) este cel mai dens material alb stabil cunoscut ($9,81 \text{ gcm}^{-3}$). Singurul material alb mai dens este ThO_2 (10 gcm^{-3}), dar Th e radioactiv.

Titan, Zirconiu, Hafniu, Rutherfordiu

Proprietati chimice



Sinteza Rutherfordiului



Metale foarte rezistente la agenții chimici, la temperaturi moderate, datorită formării unui strat de oxid protector pe suprafață. La temperatura camerei, nu sunt atacate de acizi sau baze. Au proprietatea de gaze absorbante (H_2 , O_2 , N_2) și sunt, prin urmare, utilizate pentru producerea de vid înaintat.

Ti are multe utilizări: este mai puternic decât oțelul, mai ușor și cu o mai mare rezistență la coroziune, păstrând proprietățile sale mecanice la temperaturi ridicate.

Zr este utilizat în fabricarea de echipament chimic și tehnologia nucleară deoarece absoarbe neutroni.

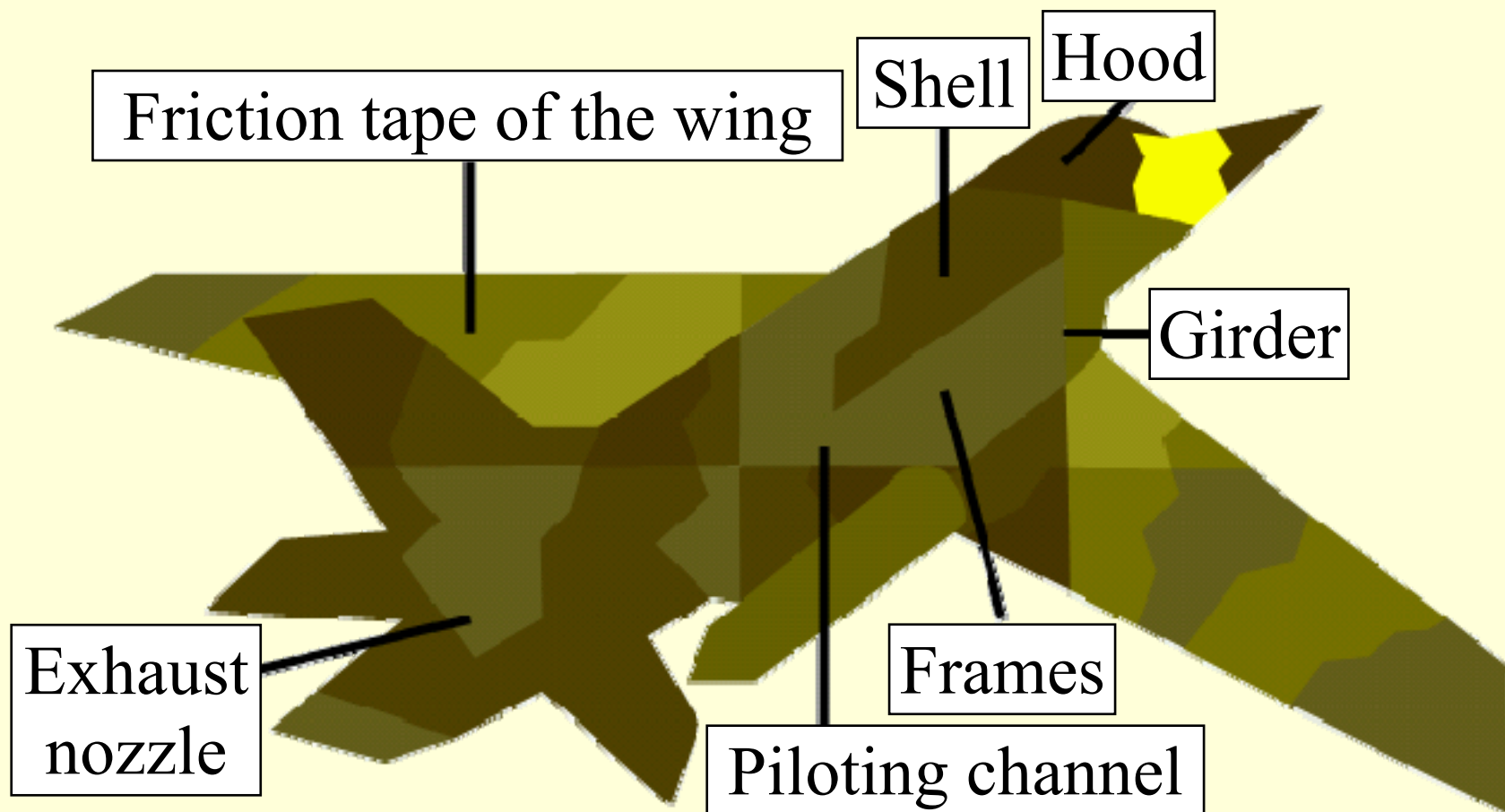
Hf este utilizat în construcția de reactoare nucleare și submarine nucleare.

Amestecul de 80% TiC și 20% HfC este extrem de refractar (topire la $4215^\circ C$).

$ZrO_2 + 15\% Y_2O_3$ oferă o lumină albă intensă și este utilizat în lămpi speciale (lămpi Nernst).

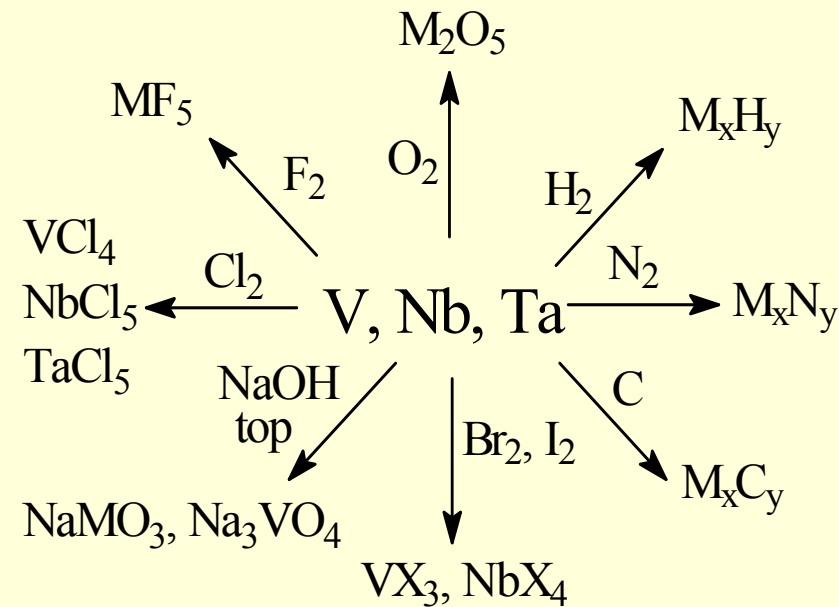
- Aliajul de titan cu 6% Al și 4% V are proprietăți mecanice bune și este utilizat pentru rezervoare de gaz (H_2 , O_2 , F_2) și rachete. Combină fericit caracteristicile de bază ale titanului și își găsește aplicabilitatea în industria aerospațială. 90% din producția curentă de titan este utilizată în construcția de avioane supersonice și nave spațiale.

F2 fighter - titanium and its alloys uses

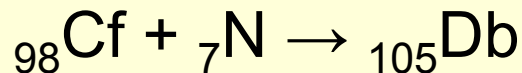


Vanadiu, Niobiu, Tantal, Dubniu

Proprietati chemice



Sinteza Dubniului

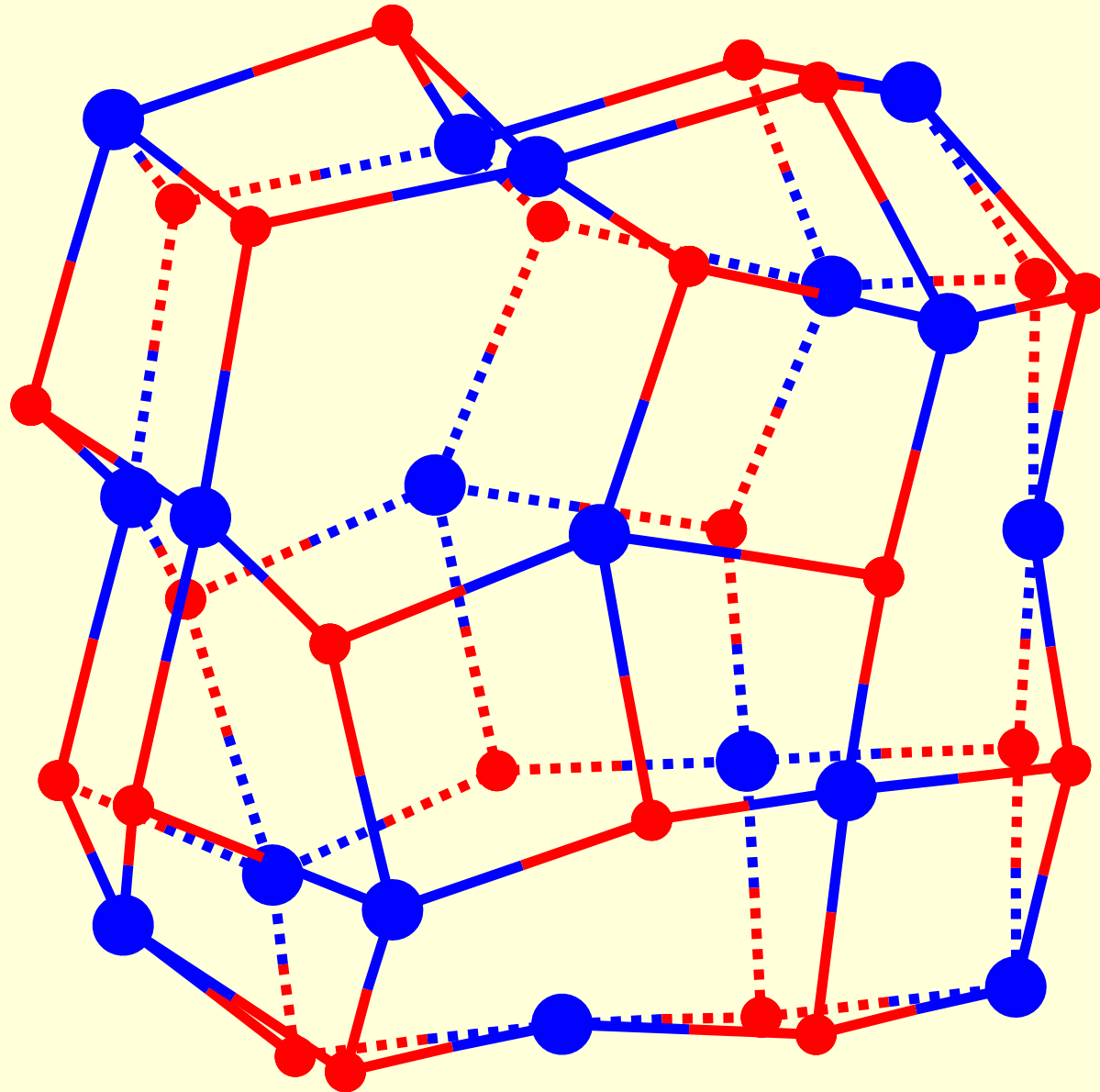


Vanadiul este utilizat în special pentru Ferovanadiu (aliaj Fe-V) - pentru proprietăți mecanice îmbunătățite, duritate crescută, coroziune și rezistență la șocuri. Pentaoxidul de vanadiu, V_2O_5 , este un bun catalizator pentru reacțiile de oxidare (de exemplu pentru obținerea de H_2SO_4 - catalizator pentru oxidarea SO_2 în SO_3).

Nb și Ta au o capacitate mare de emisie de electroni, și sunt capabile de a absorbi gaze la cald. Aliaje cu Nb, Ta, și NbC sunt termorezistente, termostabile, greu atacate de acizi, și mecanic extradure.

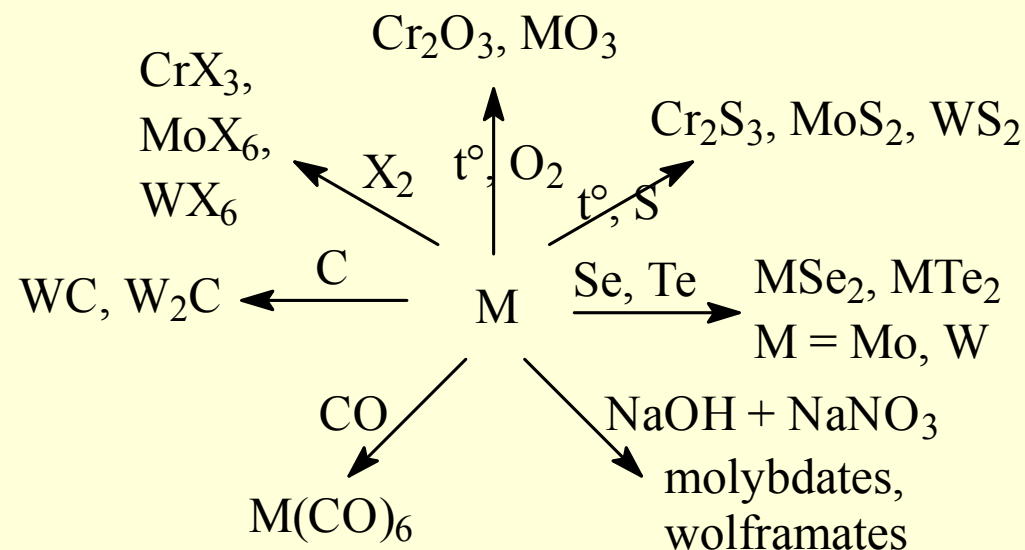
Ta înlocuiește Pt, Au, Ag și aliajele acestora în construcția de aparate chimice rezistente la acizi sau baze concentrate, cum ar fi schimbătoare de căldură, pompe, supape. Ta catalizează făcând diamante sintetice din grafit (presiunea ~ 1 GPa și temperaturi de circa 2200°C). Fire de Ta sunt utilizate în chirurgie.

Cușca $[V_{18}O_{30}]^{12+}$, parte din cușca $[V_{18}O_{42}]^{12-}$

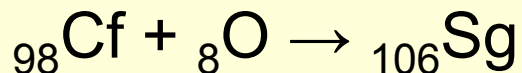


Crom, Molibden, Tungsten, Seaborgiu

Proprietati chimice



Sinteza Seaborgiului



W posedă cel mai înalt punct de topire, elemental (3380 °C). Cr se dizolvă în acizi diluați (HCl, H₂SO₄), în timp ce W este dizolvat numai în HF + HNO₃ (eliminând NO în loc de H₂). În HNO₃ Cr se acoperă cu un strat protector de oxid. La temperatura normală, Cr, Mo și W sunt rezistente la aer și umiditate. Cr reacționează numai la temperaturi ridicate cu nemetale: O₂, X₂, N₂, S, B, C. Mo și W reacționează pic mai greu. W este foarte rezistent la acizi.

Cr-W-Co-C 'super hard high-speed tool steel'

C	Cr	W	Mo	V	Co	Si	Mn	Fe
1.7-4.1%	3-10%	1-20%	1-15%	1-15%	≤15%	≤2%	≤1%	remaining
Carbon	$0.1 \leq C - C_{eq} \leq 0.6$; $C_{eq} = 0.06Cr + 0.033W + 0.063Mo + 0.2V$							
Molybdenum	$18\% \leq W + 2Mo \leq 40\%$							
Steel	(88%-98%) above mixture and (2-12%) G1, G2, or G3							
G1	nitrides of M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta							
G2	carbides of M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta							
G3	carbonitrides of M, M= Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta							
Hardness	≥ HRC71 (ASTM E18 & EN ISO 6508)							
USPTO	US4880461 (Norimasa UCHIDA, November 14, 1989)							

Crom - utilizari

- Cromul este elementul de aliere pentru oțeluri speciale, oferindu-i proprietăți mecanice și rezistență ridicată la coroziune.
- Aliaje de Cr cu Ni și Cu au utilizări în fabricarea de termocupluri.
- Cromarea electrolytică este una dintre cele mai eficiente metode de protecție a metalelor împotriva coroziunii.
- Dicromații (mai ales de sodiu, mai ieftin) și alaunul de crom este utilizat în bronzare (proces de tratare a pieilor de animale), și ca mordant (de a stabiliza coloranții), în vopsitorie.
- Dicromații sunt utilizați ca oxidanți în chimia organică. Unele combinații de Cr au utilizări importante, ca pigmenți, producând culori frumoase și foarte stabile.

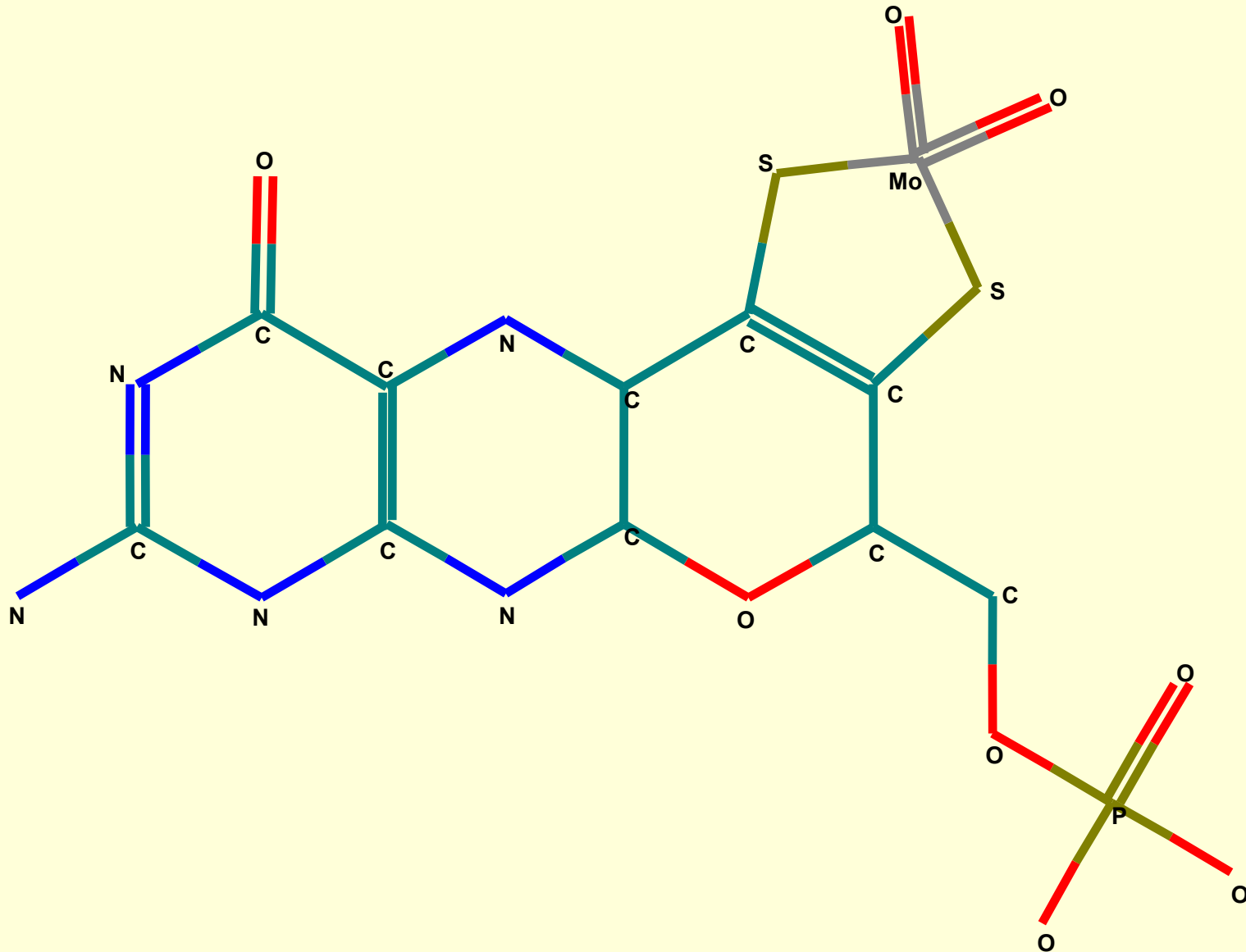
Pigmenți de crom

MoCl ₂	MoCl ₃	MoCl ₄	MoCl ₅	MoCl ₆

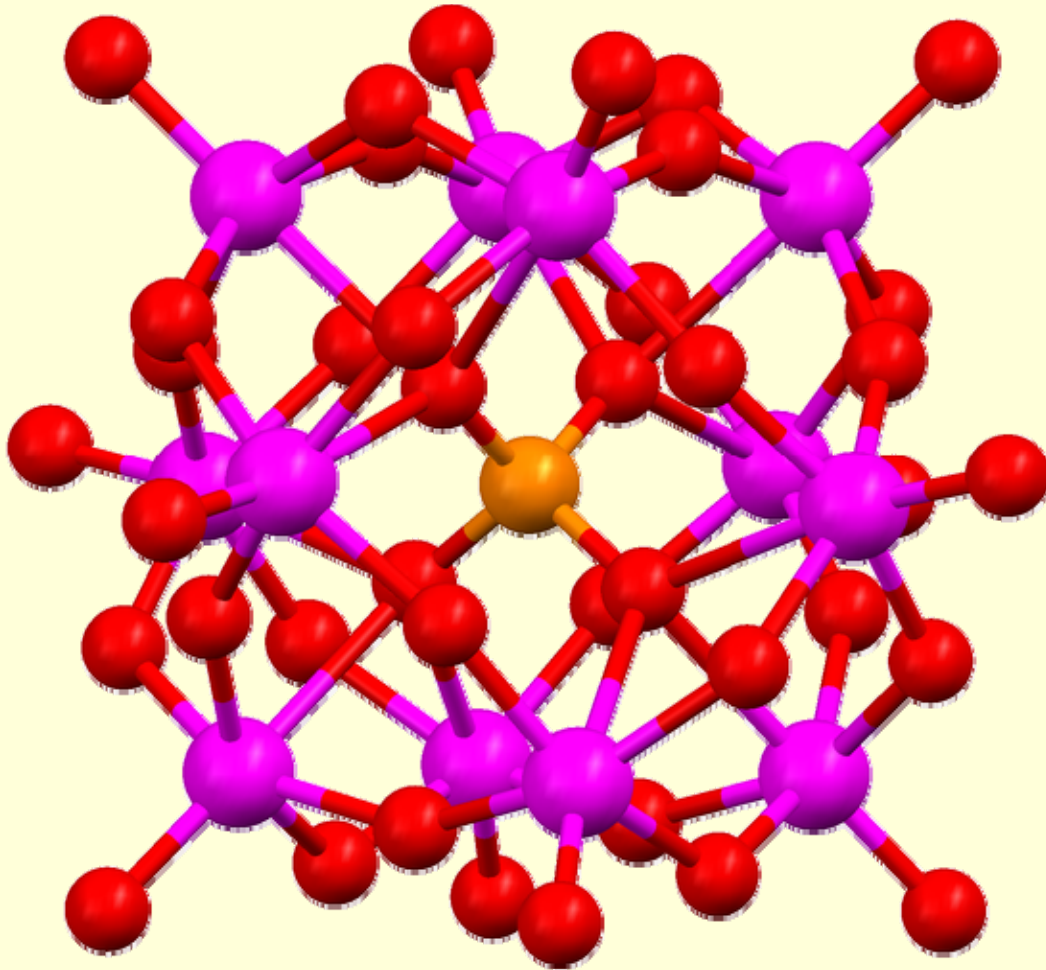
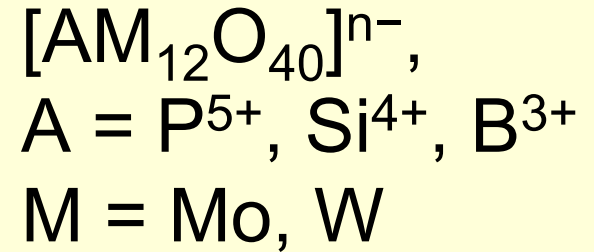
Molibden - utilizari

- MoS_2 este utilizat ca lubrifiant solid si ca agent antiuzura de inalta presiune si temperatura. Este un semiconductor – are aplicatii in electronica.
- MoSi_2 este conductor electric (ceramica cu utilizari pentru elemente de incalzire operand la temperaturi peste 1500°C in aer).
- MoO_3 este utilizat ca adeziv intre ceramici si metale.
- $\text{PbMoO}_4 + \text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ este un pigment **portocaliu** utilizat pentru ceramici si plastice.
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**galben-verde**) este fertilizator.
- Enzimele cu Molibden in plante si animale catalizeaza oxidarea si uneori reducerea unor molecule mici, ca parte a regularizarii ciclurilor azotului, sulfului si carbonului. Toate enzimele cu molibden identificate pana acum in natura folosesc substanta ‘cofactorul molybden’.

Cofactorul Molibden



Structuri Keggin

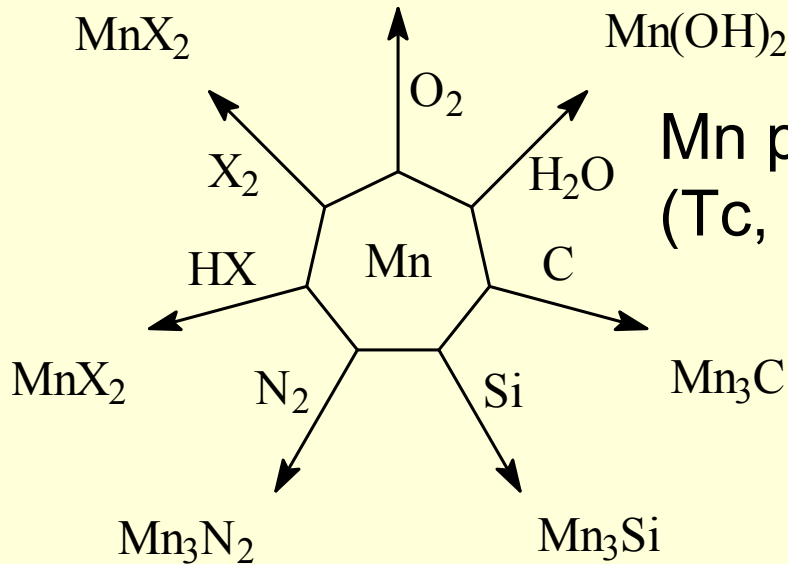


Primul anion Keggin,
 $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$
(fosfomolibdat de amoniu), a
fost raportat pentru prima dată
de Berzelius in 1826.

JF Keggin cu utilizarea
difracției de raze X a
determinat experimental
structura anionilor Keggin în
1934.

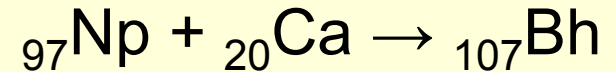
Anionii Keggin folosesc drept
catalizatori în hidratare,
polimerizare și oxidare.

Mangan, Technetiu, Rheniu, Bohriu



Mn proprietati chimice
(Tc, Re – similar)

Sinteza Bohriului



O.N.	-3	-2	-1	0
Compound	MnH_3	MnH_2	$\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$
Color	White/Colorless	White/Colorless	White /Colorless	
O.N.	0	+1	+2	+3
Compound	$\text{Mn}(\text{OH}_2)_6$	$\text{Br}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	MnCl_2	MnF_3
Color				
O.N.	+4	+5	+6	+7
Compound	MnO_2	K_3MnO_4	K_2MnO_4	KMnO_4
Color				

Mangan - utilizari

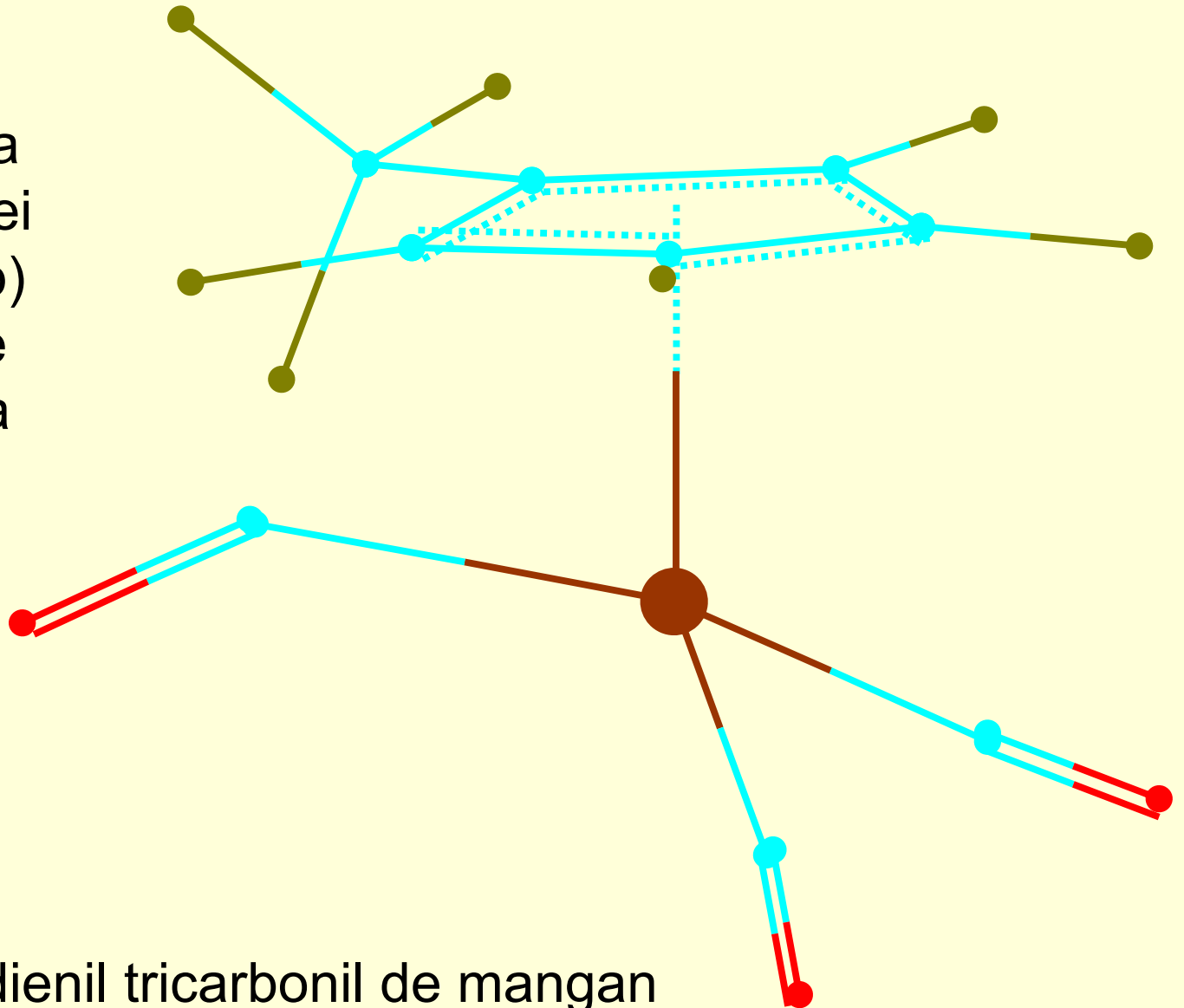
- Cel mai utilizat este manganul în industria producătoare de feroaliaje (ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților, sau pentru efectuarea de procese diferite - Feromanganeziu - $MnO_2 + Fe_2O_3$ - servește ca dezoxidant pentru oțel). Alte utilizări sunt în construcții, mașini, și transport - cu cererea de mangan de aproximativ 29%, 10%, și 10%, respectiv (în SUA, în 2008). Alte utilizări includ producția de baterii de celule uscate, la îngrășăminte de plante și hrană pentru animale, și ca colorant în cărămidă.



Aliajele de aluminiu rezistente la coroziune (cu peste 95% Al) au un conținut de mangan de 1-1,5% și sunt utilizate pentru doze de băuturi.

Catalizator de ardere a benzinei

Un supliment la aditivul benzinei (tetraetil-plumb) pentru a crește cifra octanică a combustibilului



Metilciclopentadienil tricarbonil de mangan

Technetiu si Reniu - utilizari

- **Tc** este elementul cu cel mai mic număr atomic, fără izotopi stabili; orice izotop e radioactiv. Din 1860 până în 1871, formele incipiente ale tabelului periodic propus Dimitri Mendeleev conținea un decalaj (Tc, Z = 43) între Mo (Z = 42) și Ru (Z = 44). Descoperirea elementului 43 a fost confirmată în cele din urmă abia în decembrie 1936.
- **Tc** este în primul rând artificial, doar cantități de urme sunt existente în natură, chiar dacă izotopul cel mai stabil are înjumătățirea mai mare decât al doilea izotop al manganului ($T_{1/2}({}^{98}\text{Tc}) = 4,2 \text{ mil. ani} > T_{1/2}({}^{53}\text{Mn}) = 3.7 \text{ mil. ani}$).
- Utilizarea **Tc** provine din următorul lanț de reacții nucleare: ${}^{98}\text{Mo} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{99}\text{Mo}$; ${}^{99}\text{Mo} \rightarrow {}^{99\text{m}}\text{Tc}$ (66h); ${}^{99\text{m}}\text{Tc} \rightarrow {}^{99}\text{Tc} + \gamma$ (6h) ; $\gamma = 140500\text{eV}$. O multime de radiofarmaceutice se bazează pe Tc pentru imagistică și studii funcționale la creier, miocard, tiroida, plămâni, ficatul, vezica biliara, rinichi, schelet, sânge, și tumori (un izotop instabil, ${}^{99}\text{Mo}$, se descompune într-unul stabil, ${}^{99}\text{Tc}$ ($T^{1/2} = 210 \text{ mii ani}$), fără a emite particule periculoase, doar un foton).
- **Re** are punctul de topire al treilea cel mai mare și cel mai înalt punct de fierbere între elemente. **Re** se adaugă la refractoare pentru piese de motoare cu reacție (70 % din producția de reniu la nivel mondial) . O altă aplicație importantă este catalizatori de platină - reniu, care sunt în principal utilizați în sinteza benzinei fără plumb, cu cifră octanică ridicată.

Lockheed Martin F-35B Lightning II

Un singur loc, cu un singur motor, a cincea generație de luptători multirol în curs de dezvoltare pentru a efectua atac la sol, recunoaștere, și misiuni de apărare aeriană cu capacitatea de invizibilitate (Lansat la 18 decembrie 2007). Noile aliaje de a treia generație 'un singur cristal' conțin 6% reniu, și sunt utilizate în motoarele F-35.



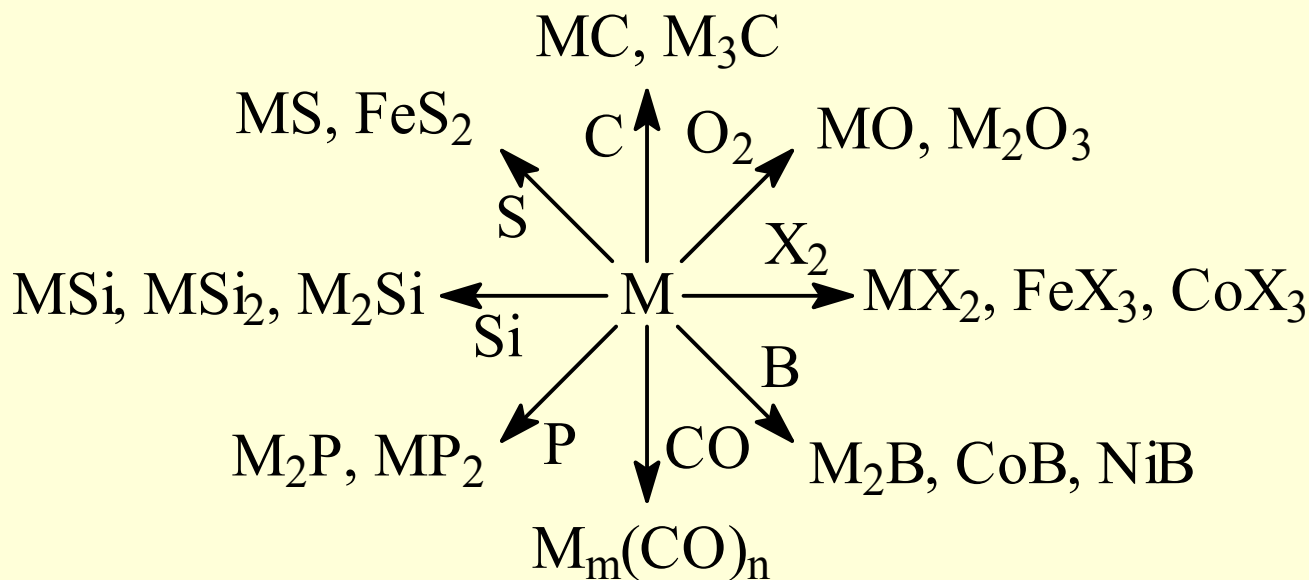
Curs 8

Blocul “d⁶-d¹⁰”

Fier, Ruteniu, Osmiu, Hassiu

Cobalt, Rhodiu, Iridiu, Meitneriu

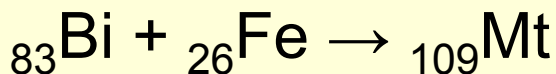
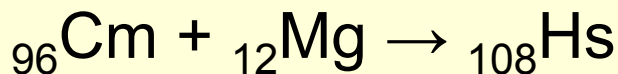
Nichel, Paladiu, Platina, Darmstadtium



Sinteza Hassiu

Sinteza Meitneriu

Sinteza Darmstadtium

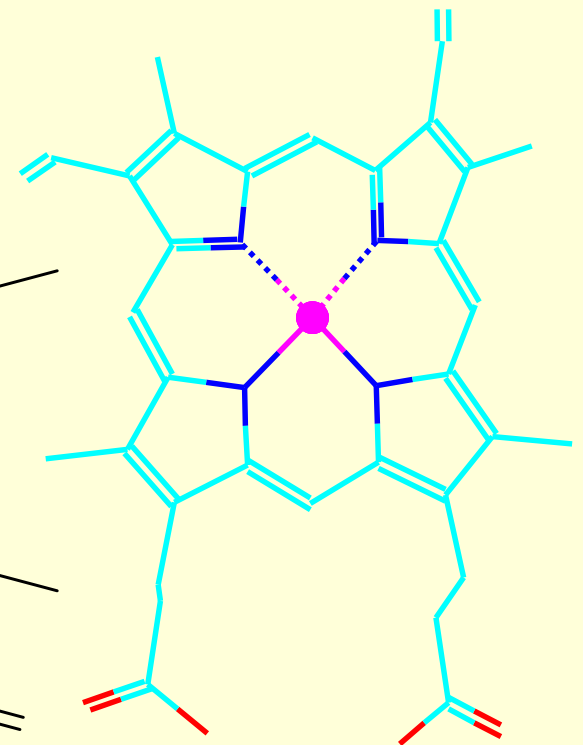
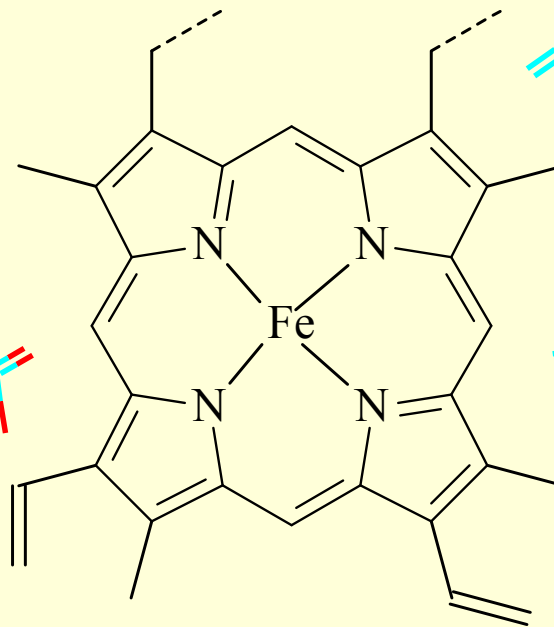
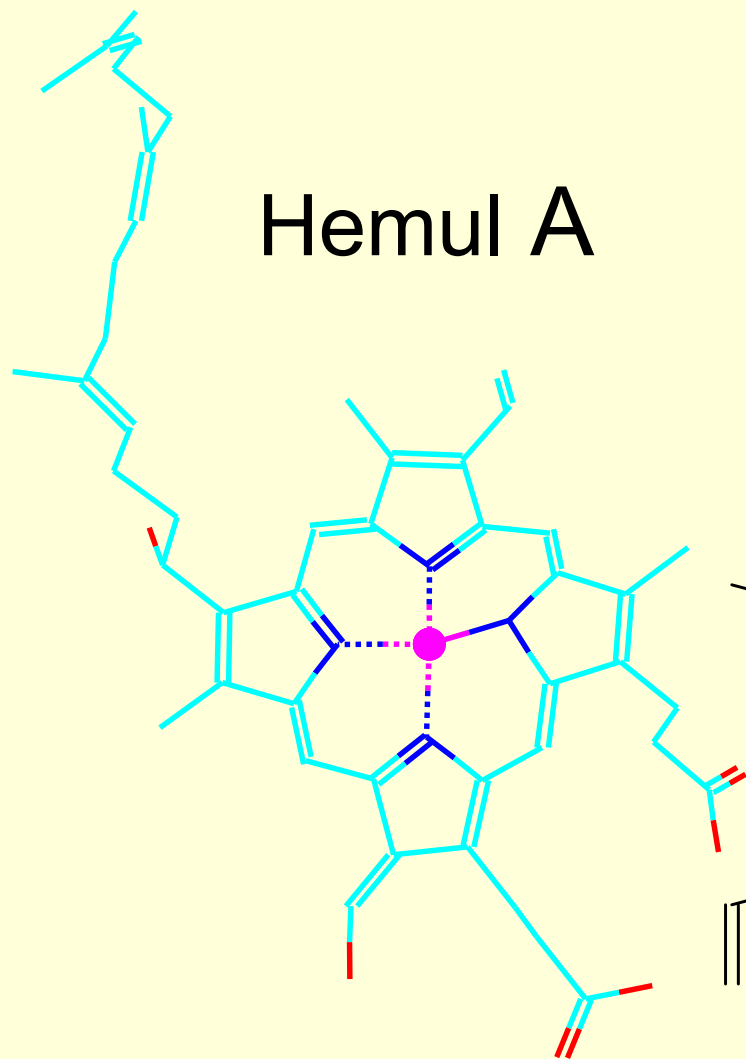


Raspandire Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

- Miezul planetei este în principal un aliaj Ni-Fe. **Fe** este al 4-lea element ca răspândire în scoarță (6%, ca oxizi, sulfuri și carbonați): Fe_2O_3 - hematita, Fe_3O_4 - magnetita, FeS_2 - pirita, FeCO_3 - siderit.
- **Ni** este de aproximativ 700 de ori mai puțin răspândit decât **Fe** ca $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ (pentlandită), NiS (milerită), NiAs (nichelină).
- **Co** este de aproximativ 3 ori mai puțin răspândit decât **Ni** ca CoAsS (cobaltită), CoAs_2 (saflorită) și CoAs_3 (scuterudită).
- Restul elementelor (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) pot fi găsite ca metalele libere și rareori combinate cu S, Se, și Te.
- **Pd** este de aproximativ 5000 de ori mai puțin răspândit decât **Co**, **Pt** este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândită decât **Pd**, **Os** este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât **Pt**, **Ru** este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât **Os**, **Rh** este de aproximativ 1,5 ori mai puțin răspândit decât **Ru**, și **Ir** este de aproximativ 1,5 ori mai puțin răspândit decât **Rh**.

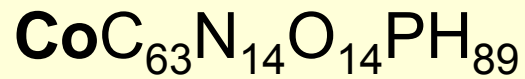
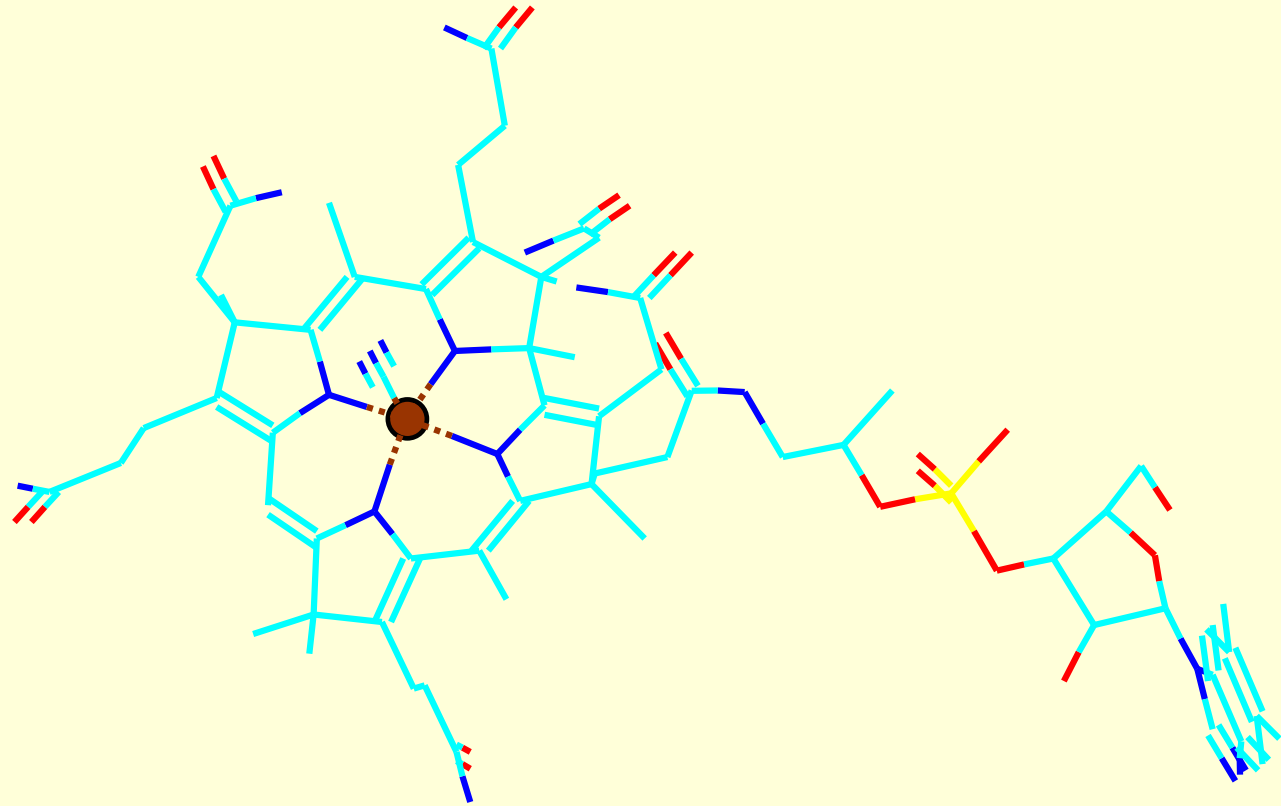
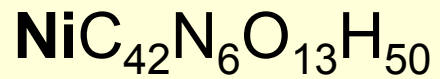
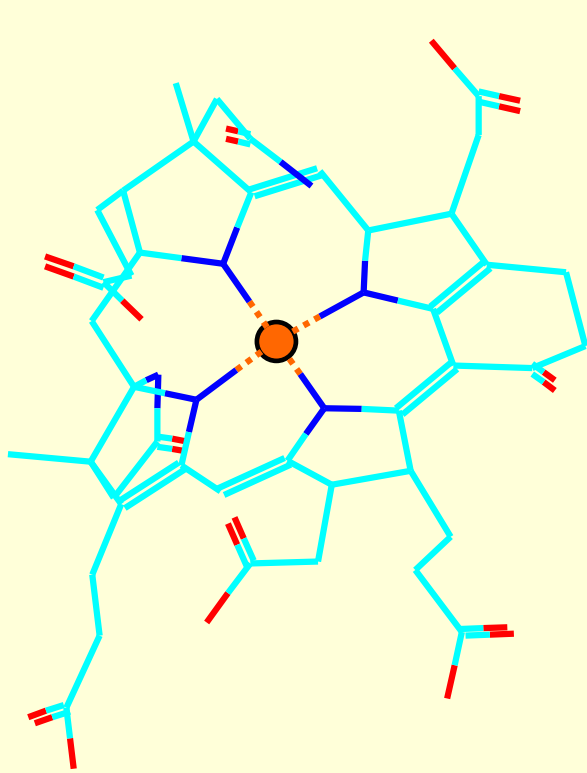
Hemoglobina & Mioglobina

- Hemoglobina (abreviată **Hb**) metalo-proteina din celulele roșii din sânge ce conține Fe și transportă oxigen. **Hb** din sânge transportă O_2 de la organele respiratorii (plămâni sau branhii) la restul corpului unde se eliberează oxigen pentru a arde nutrienți, furnizând energie pentru a alimenta funcțiile organismului, și colectează CO_2 rezultat pe care îl aduce înapoi la organele respiratorii. Molecula de **Hb** poate lega și transporta până la 4 molecule de O_2 .
- Mioglobina (abreviată **Mb**) este o proteină care conține Fe și leagă O_2 – și este situată în țesutul muscular fiind conjugată hemoglobinei. **Mb** este o proteină globulară singur lanț de 153 sau 154 aminoacizi, care conține un hem (fier fixat de o porfirină) și o masă de aproximativ 17,700 g/mol (cu hem), și este pigmentul primar care transportă O_2 din țesuturile musculare. Concentrații mari de **Mb** în celulele musculare permite organismelor să își țină respirația mai mult. Mamifere scufundătoare, cum ar fi balenele și focile au mușchii cu abundență deosebit de mare în **Mb**.



O hem constă dintr-un ion de fier conținut în centrul unui inel heterociclic organic mare numit porfirină. Hemul este component al hemoglobinei; este, de asemenea, component ale altor hemoproteine (precum este Mioglobina).

Coenzima F430 & vitamina B12



Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au - extragere

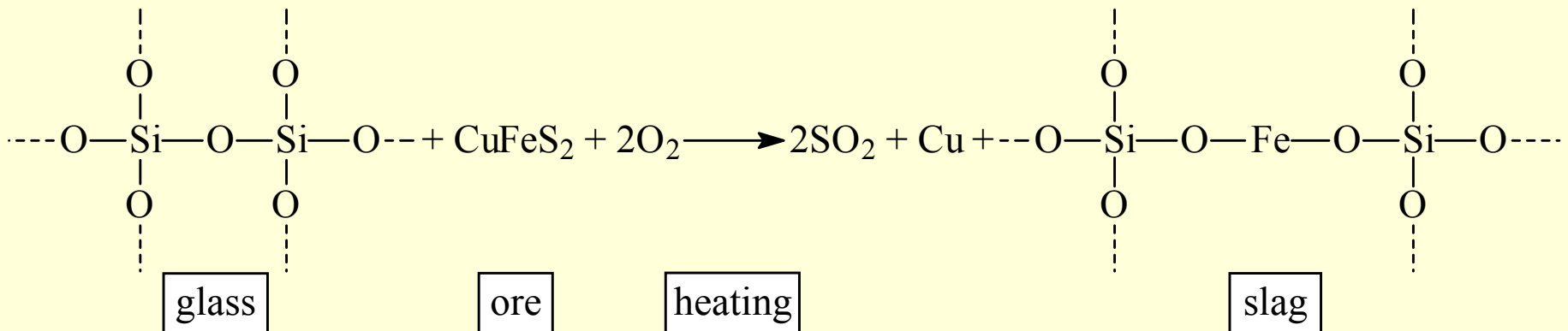
- (1) Găsirea minereului și crearea accesului la; (2) Mărunțirea minereului și colectarea pieselor de minereu; (3) Transportul minereului la locul de prelucrare și rafinare; (4) Prelucrare; (5) Tratarea refractară a minereului: $M_2S_n + NO_2 \rightarrow 2M + nSO_2$; (6) Solubilizare (leșiere): $M(s) + KCN(aq) + O_2(aer) + H_2O \rightarrow K[M(CN)_{n+1}]_{(aq)} + KOH$; (7) Concentrare; (8) Adsorbție cu carbon: $C_{(s)} - K[M(CN)_{n+1}]_{(s)} \leftrightarrow K[M(CN)_{n+1}]_{(aq)}$; (9) Re-solubilizare (Re-leșiere); (10) Rafinare (>95%); (11) Reducere: $M^{n+}(aq) + nH_2(g) \rightarrow M_{(s)} + 2nH^+_{(aq)}$; (12) Solubilizarea (cu apă regală $3HCl + 1HNO_3$, cu excepția Ru, Os, Ir): $Ag(s) + M(s) + nH^+ + HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + M^{n+} + NO_2 + H_2O$; $2Rh^{3+} + 6NaHSO_4 \rightarrow Rh_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 6H^+$; $Ru^+ + Os_8Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Na_2[RuO_4(OH)_2] + Na_2[OsO_4(OH)_2] + 6Na_2O$; (13) Iridiul este cel mai rezistent la coroziune metal cunoscut: $Ir + F_2 \rightarrow IrF_6$; (14) Rafinare electrolitică (> 99%)

- Platinum Metals Reviews (<http://platinummetalsreview.com>) journal (open access)
 - Patents, January 2012 (Issue 1)
 - Producing Iridium-Containing Catalysts
 - Ruthenium-Based Carbene Catalyst
 - Platinum-Palladium in Exhaust System
 - Palladium-Bismuth Catalyst
 - Hydrogen Production Apparatus
 - Osmium in a Series of Penetrator Rods
 - Osmium(II) Arene Azo Anticancer Complexes
 - Palladium-Based Dental Alloy
 - Bridged Ring Metal Complexes for photoconversion
 - Patents, October 2012 (Issue 4)
 - Carbon Supported Palladium Catalyst
 - Ruthenium-Carbene Complexes
 - Manufacture of Vinyl Chloride
 - Saccharification of Biomass Materials
 - Hydrogenation of Vegetable Oil
 - Lean-Burn Engine Oxidation Catalyst
 - Oxygen Evolution Catalyst
 - Os and Ru Analyte Sensor
 - Novel Platinum Nanoparticles
 - Manufacturing Osmium Membrane

Ru, Rh,
Pd, Os,
Ir, Pt -
utilizari

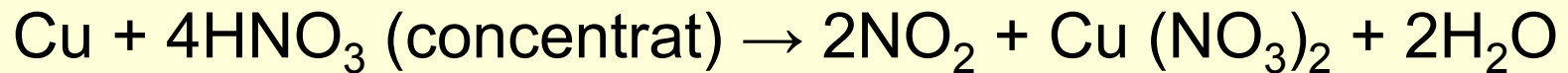
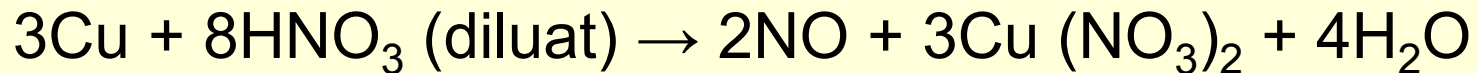
Cupru – obtinere si utilizari

- Cupru pot fi găsit nativ sau combinat (ca CuS_2 - calcocită, CuFeS_2 - calcopirită). Separarea Cu din Fe se desfășoară cu siliciu (vezi imaginea).
- Cu^{2+} este solubil în apă, și servește în concentrații mici ca bacteriostatic, fungicid și la conservarea lemnului, precum și ca nutrient esențial în urme pentru toate plantele superioare și a animalele vii. La concentrații mari este otrăvitor pentru organisme superioare. Principalele locuri unde cuprul se găsește în animalele sunt ficat, mușchi și oase.
- Cererile de cupru includ cablurile electrice - 60%, acoperișuri și instalații sanitare (țevi) - 20%, și utilaje industriale - 15%. Când este necesară o duritate mai mare, atunci este aliat (5% din consumul total) în alamă și bronz. O mică parte este utilizată în producția de suplimente nutritive și fungicide în agricultură.

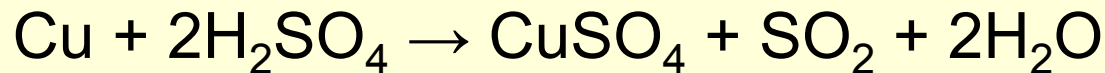


Cupru, Argint, Aur – proprietati chimice

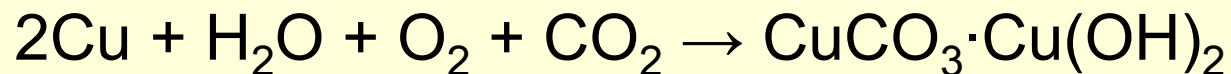
- Cu, Ag și Au au potențial de reducere standard pozitiv, și nu reacționează cu apa să elimine hidrogen din hidracizi. Caracterul nobil crește de la Cu la Au, odată cu creșterea reactivității cu alcalii. Inerția chimică a Au e similară cu a platinoidelor. Cu reacționează cu HNO₃ diferit, în funcție de concentrație (Ag numai în concentrat):



- Cu & Ag reacționează cu H₂SO₄ concentrat la cald:

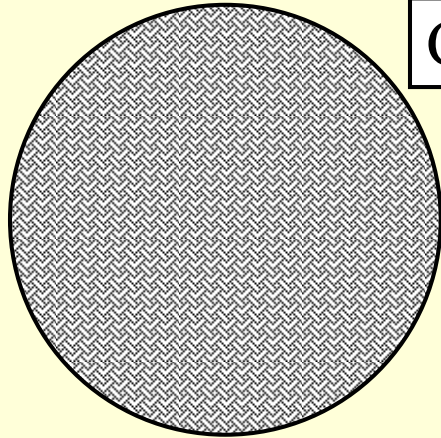


- Cu se oxidează ușor în aer umed acoperindu-se cu o peliculă verde:

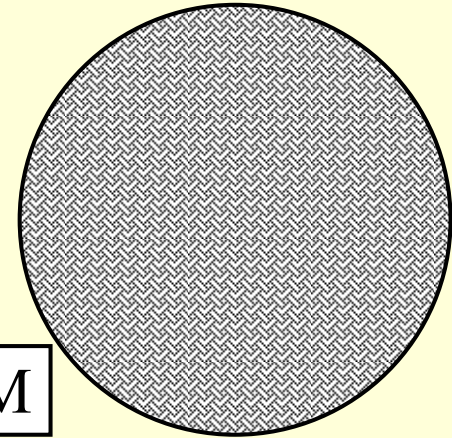


- Au reacționează cu HNO₃ & H₂SO₄ doar în prezența catalizatorilor (HCl, MnO₂, HIO₃)
- Cu halogeni: Cu(II), Ag(I), Au(III) + X₂ → CuX₂, AgX, AuX₃

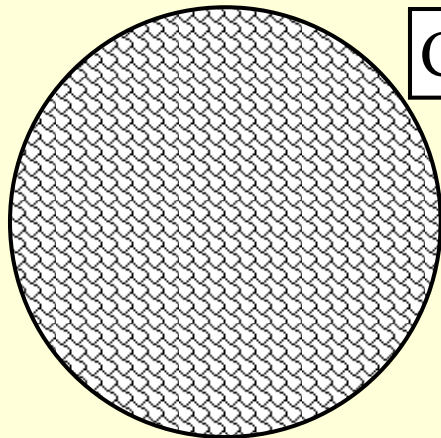
Proiectarea texturii compozitelor polimerice



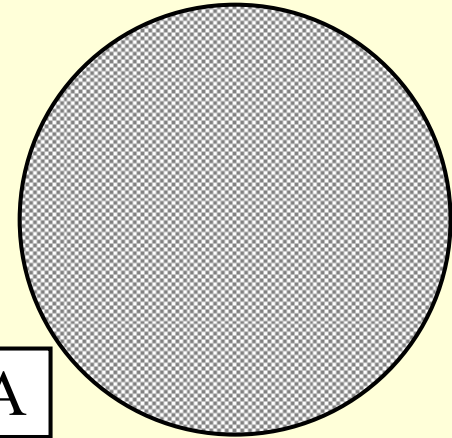
Cu-S-PNIPAM



Ag₂-S-PNIPAM



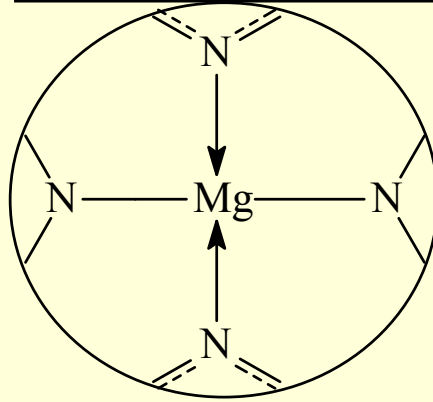
Cu-S-PNIPAM-MAA



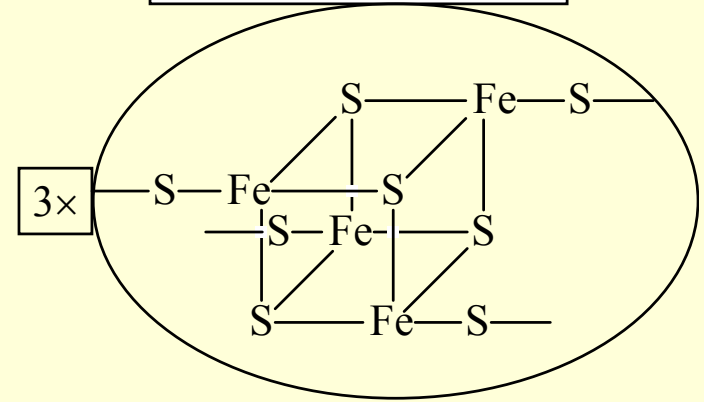
Ag₂-S-PNIPAM-MAA

Cu & Ag: microsferă cu diferită textură de compozit polimer metal-sulfura
P=poly; NIPAM-MAA=*N*-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid

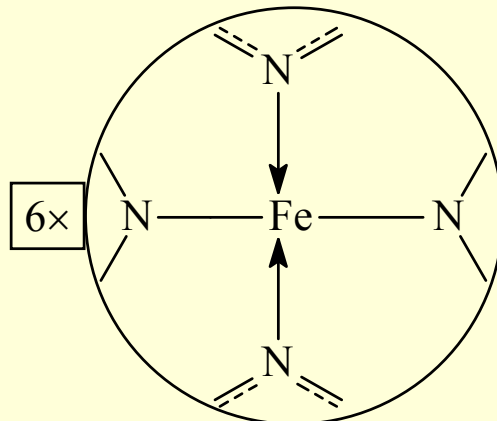
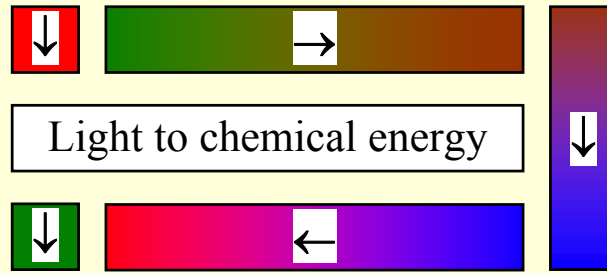
Chlorophyll



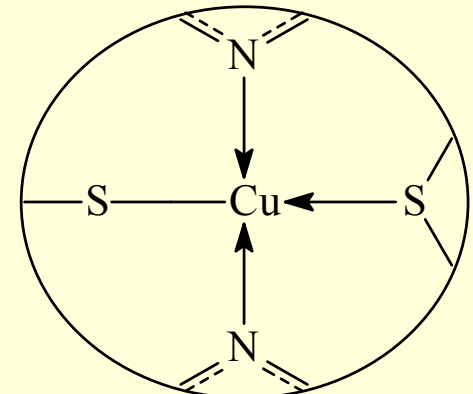
[Fe4S4]-ferredoxins



Fe, Cu, Mg –
rol biologic



Cytochrome f



Plastocyanin

Argint - utilizari

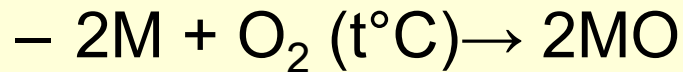
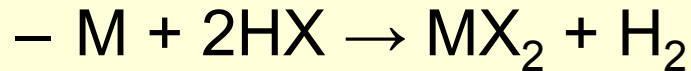
- AgCdO este rezistent la arc și este folosit în contactele de înaltă tensiune. Dispozitive mici, cum ar fi aparate auditive și ceasurile de mână, utilizează baterii cu AgO (durată lungă de viață și rată mare energie-greutate). O altă utilizare este la bateriile de mare capacitate Ag-Zn și Ag-Cd .
- Prin pulverizare catodică, împreună cu alte straturi optice transparente, argintul este aplicat pe sticlă (strat de 10-15 nm grosime), creând acoperiri de emisivitate joasă folosite în geamurile izolante de înaltă performanță. Reflectoare solare pot folosi Ag ca strat reflectorizant.
- Ag absoarbe ușor neutroni liberi și este folosit pentru a face bare de control pentru reacția în lanț de fisiune în reactoarele nucleare, ca aliaj (80% Ag , 15% In , 5% Cd).
- Ionii și compușii de Ag prezintă efect toxic asupra unor bacterii, virusuri, alge și ciuperci, fără grad ridicat de toxicitate pentru om, oferind gamă largă de aplicații medicale.

Aur - utilizari

- Aurul este un reflector bun de radiații EM, cum ar fi lumina infraroșie și vizibilă, precum și unde radio și poate fi fabricat atât de subțire încât să pară transparent. Prin urmare, este folosit în unele aeronave la ferestre la cabina de pilotaj pentru dezgheț sau anti-îngheț prin trecerea de energie electrică prin el, pentru acoperiri de protecție pe sateliți artificiali, în fațete de protecție la IR în costume de protecție termică și căști de astronauți. Aurul este folosit ca strat reflectorizant pe unele CD-uri 'high-end' și în automobile pentru ecranarea căldurii (cum ar fi în compartimentul motorului).
- Unele săruri de aur au proprietăți anti-inflamatorii și sunt utilizate ca medicamente în tratamentul artritei și similare. Preparate injectabile pe bază de aur au fost explorate ca un mijloc de a ajuta la reducerea durerii și umflăturii artritei reumatoide și a tuberculozei.
- Aliaje de aur sunt utilizate în stomatologia restaurativă, în special în restaurările dentare, cum ar fi coroane și punți permanente. Aliajele de Aur ușor maleabile facilitează crearea suprafețe de contact și produce rezultate care sunt în general mult mai satisfăcătoare decât cele produse prin crearea de coroane de porțelan.

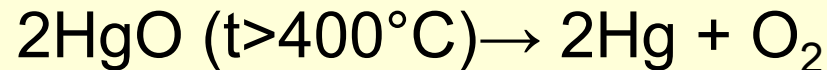
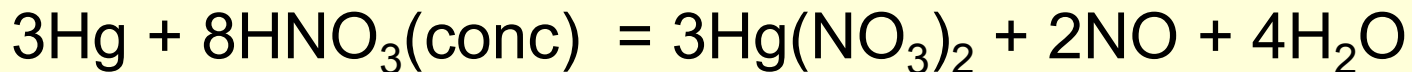
Zinc, Cadmiu, Mercur, Coperniciu

- (M=Zn, Cd):



- $Zn + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$

- Hg:



Sinteza Coperniciului



Zn, Cd – proprietati

- Zincul este un metal gri albastrui, care se pătează în aer, acoperire cu un strat protector de oxid. Este destul de fragil la temperaturi obișnuite, dar devine maleabil la 100-150°C, și poate fi tras în foi, dar peste 200°C devine din nou casant.
- Cadmiul este similar cu zincul, se deosebesc prin punctul de topire (mai mic la cadmiu). Începe să sublime la 160°C. Reactivitatea este mai mică la cadmiu decât la zinc. Cadmiu are o bună capacitate de aliere.
- Mercurul este lichid la temperatura camerei și emite vapori chiar și la această temperatură. Mercur lichid are o presiune de vapori considerabilă la temperatura camerei, și prin urmare, suprafața acestuia trebuie să fie protejată, (cu toluen) pentru a evita vaporii toxici. Surprinzător, Hg este solubil atât în solvenți polari și nepolari (o soluție saturată de Hg în apă conține $6 \cdot 10^{-8}$ gHg/g). Mercurul are capacitatea de a forma aliaje cu multe metale, numite amalgame. Cel mai simplu este amalgamează Na, K, Ag și Au, ceva mai greu Zn, Cd, Sn, Pb, Cu. Nu amalgamează Mn, Fe, Co și Ni, deci fierul este folosit pentru a face containere pentru mercur. Amalgamul apare prin simpla amestecare de metale reci.

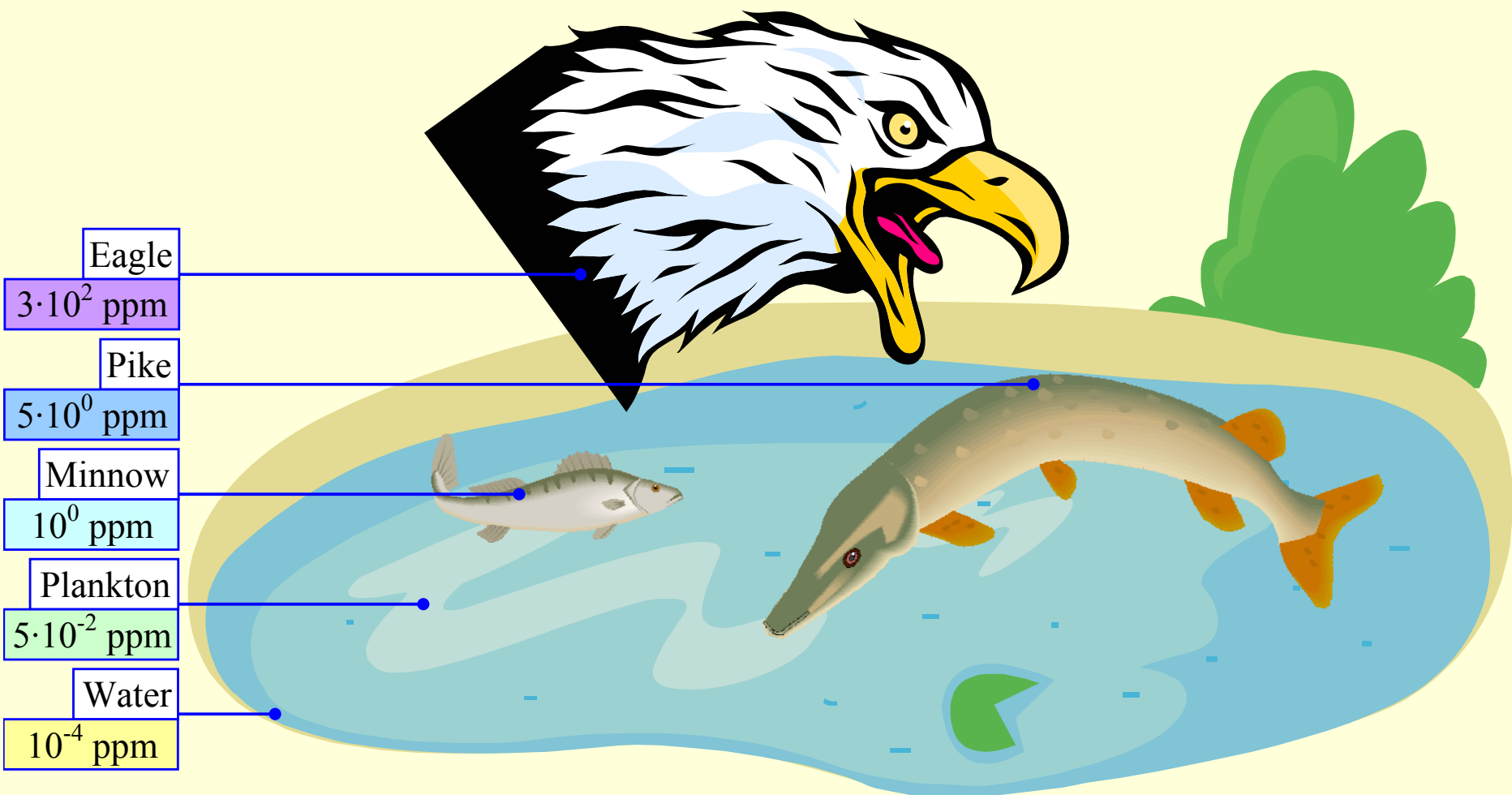
Zn, Cd, Hg - utilizari

- Zincul este produs în cantități mari, producția mondială este de peste 7 milioane de tone/an și este utilizată în principal pentru a proteja fierul de coroziune. Acest lucru poate fi realizat prin placare (galvanizare), prin imersie în metalul topit zinc (așa - numita "galvanizare la cald"), sau prin acoperire de pulbere de zinc și încălzire. Cantitățile mari de zinc sunt folosite ca foaie ("galvanizată"). Aliaje de zinc sunt, de asemenea, utilizate pe scară largă, mai ales alama (aliaj Cu-Zn cu 20-50% Zn). Electrozii de baterii uscate sunt realizați din zinc. Dintre compușii de zinc, ZnO (alb de zinc) este utilizat mai mult ca pigment și clorura de zinc, ZnCl₂, pentru tratarea textilelor și curățarea suprafețelor metalice (dizolvă oxizi metalici).
- Cadmiul este utilizat în principal pentru a proteja oțelul împotriva coroziunii prin galvanizare. Este, de asemenea, utilizat ca un absorbant de neutroni în reactoarele nucleare, baterii (Ni-Cd). Cu punct de topire scăzut, cadmiul se utilizează pentru lipit și siguranțe. CdS este un pigment galben major folosit în pictură.
- Mercurul este folosit în cea mai mare cantitate ca electrod în celulele electrolitice pentru producția de NaOH și clor. De asemenea, este utilizat în lămpi cu vapori de mercur în 'metre' (termometre, manometre), și în extracția metalelor prețioase (aur și argint). Compuși organici de mercur au activitate fungicidă și sunt utilizați în agricultură, fiind foarte toxici.

Cd, Hg - biochimie

- În timp ce zincul este un element important pentru viață, congenerii săi, Cd și Hg, sunt extrem de toxici. Principalele surse de zinc cadmiu sunt topiturile, de unde gazele de cadmiu pot scăpa. Prin ingerarea de cadmiu se acumulează în rinichi și cauzează tulburări și, de asemenea, pot înlocui Zn în enzime și previn funcțiile lor.
- Combinațiile de mercur sunt considerate printre cele minerale cele mai toxice. Vaporii de mercur sunt toxici și provoacă amețeli și tulburări ale creierului și/sau plămânilor. Mercurul este o otrăvă cumulativă și nu are rol biologic, și nici un mecanism de eliminare din organism. El are atât acțiune corozivă locală (gură, intestin, rinichi) și acțiune toxică generală. Cele mai importante surse industriale toxice de mercur sunt acetaldehida și clorură de vinil (monomer la fabricarea PVC), în cazul în care compușii cu Hg sunt folosiți drept catalizatori, precum și în electrolitiza NaOH și Cl₂, unde mercurul este utilizat ca catod.
- O toxicitate mai mare au combinațiile organice de mercur metalic (compuși alchil și aril ai mercurului).

Acumularea Mercurului



Enzime fixatoare de metale

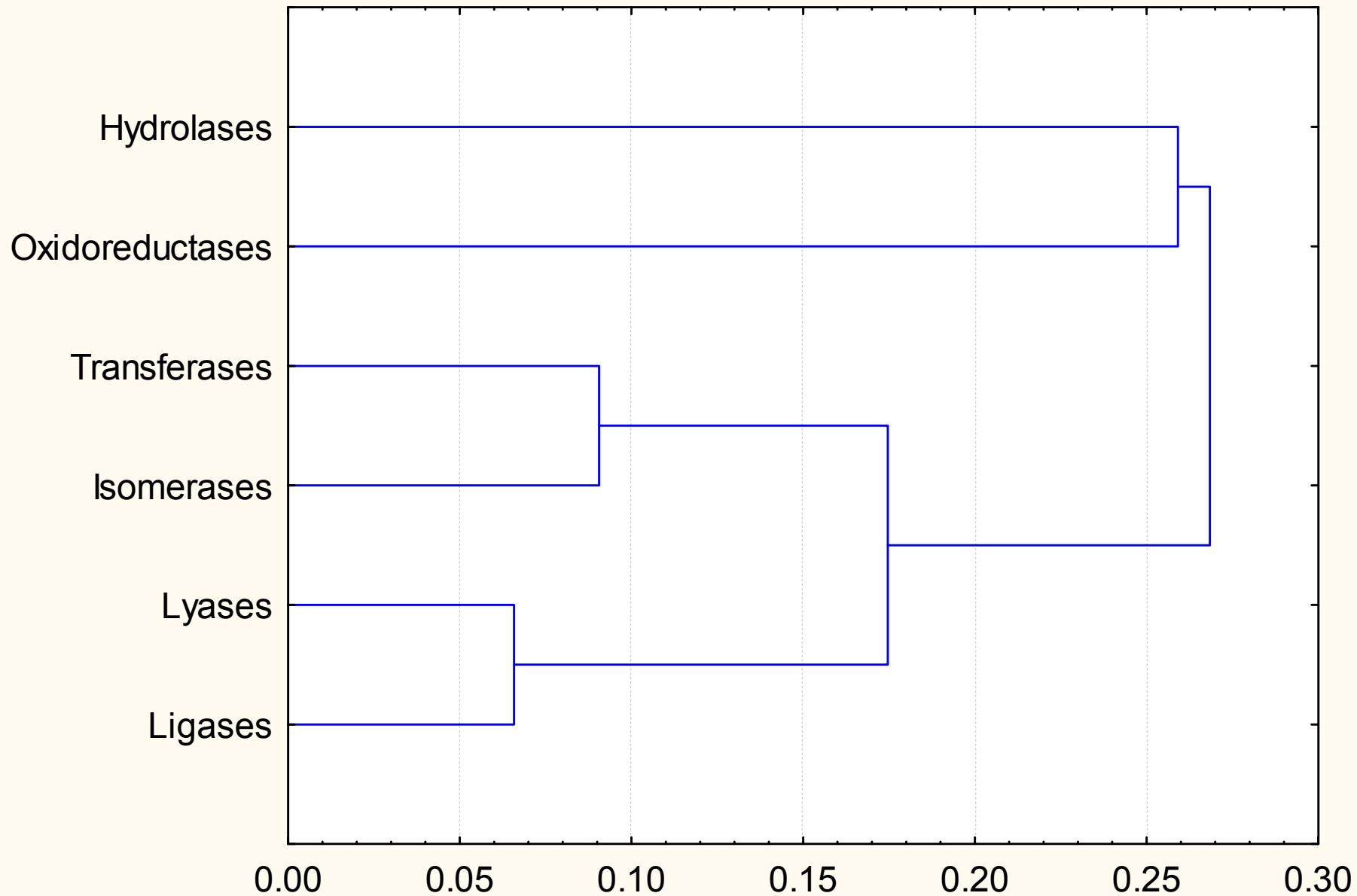
Enzymes\Element	Ca	Na	K	Mg	Fe	Zn	Sr	Rb	Al	Cu	Pb	Cd	Nb	Ni	Mn
Hydrolases	2752	1265	231	1437	184	2451	9	9	0	30	7	99	0	148	429
Transferases	593	553	213	1762	9	896	6	0	0	11	7	59	0	59	368
Oxidoreductases	545	413	217	394	412	758	6	0	0	473	5	41	0	105	203
Lyases	168	348	108	498	27	747	1	1	0	8	2	10	0	23	121
Ligases	36	35	25	263	0	327	0	0	0	0	0	3	0	18	51
Isomerases	47	90	14	203	7	87	0	0	3	1	1	8	0	19	117

The Research Collaboratory for Structural Bioinformatics (RSCB), www.rcsb.org
 Query on December 27, 2012

v. http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_enzymes pentru rolul lor

Tree diagram for metal containing enzymes

"1-Pearson r" single linkage distances (www.rscb.org, Dec 27, 2012)



Q & R

În legătură cu elementele tranzitionale:

0	Aliajele pe bază de Al cu adaos de Mg sunt folosite pentru dozele de băuturi
1	Aliajele pe bază de Al cu adaos de Mn sunt folosite pentru dozele de băuturi
0	Oțelul de scule de mare viteză ultra dur Cr-W-Co-C este un aliaj pe bază de Al
1	Oțelul de scule de mare viteză ultra dur Cr-W-Co-C este un aliaj pe bază de Fe
0	Zr ₂ O este un bun catalizator pentru reacții de oxidare (cum ar fi pentru obținerea H ₂ SO ₄ - catalizator pentru oxidarea SO ₂ la SO ₃)
1	V ₂ O ₅ este un bun catalizator pentru reacții de oxidare (cum ar fi pentru obținerea H ₂ SO ₄ - catalizator pentru oxidarea SO ₂ la SO ₃)
0	Aproximativ 10% din producția curentă de titaniu este folosită în construcția de avioane supersonice și nave spațiale
1	Aproximativ 90% din producția curentă de titaniu este folosită în construcția de avioane supersonice și nave spațiale
0	Aliajul de zinc cu 6% Al și 4% V are foarte bune proprietăți mecanice și este utilizat pentru rezervoare de gaz (H ₂ , O ₂ , F ₂) și rachete
1	Aliajul de titaniu cu 6% Al și 4% V are foarte bune proprietăți mecanice și este utilizat pentru rezervoare de gaz (H ₂ , O ₂ , F ₂) și rachete
0	Ti, Zr și Hf sunt foarte puțin rezistente la agenți chimici la temperaturi moderate datorită formării unui strat neproductiv de oxid la suprafață
1	Ti, Zr și Hf sunt foarte rezistente la agenți chimici la temperaturi moderate datorită formării unui strat protectiv de oxid la suprafață
0	Tantalatul de Lutetiu (LuTa ₄) este cel mai dens material alb cunoscut (9.81 g/cm ³)
1	Tantalatul de Lutetiu (LuTaO ₄) este cel mai dens material alb cunoscut (9.81 g/cm ³)

Q
&
R

În legătură cu elementele tranzitionale:

0 Mercurul este bioacumulant pentru că concentrația sa ($[Hg]$) în ecosisteme tinde să evolueze în progresia: $[Hg]_{ap\grave{a}} \sim 500 \cdot [Hg]_{plancton}$; $[Hg]_{plancton} \sim 20 \cdot [Hg]_{stridii}$; $[Hg]_{stridii} \sim 5 \cdot [Hg]_{\text{\u015ftiuc\text{a}}}$; $[Hg]_{\text{\u015ftiuc\text{a}}} \sim 60 \cdot [Hg]_{vultur}$

1 Mercurul este bioacumulant pentru că concentrația sa ($[Hg]$) în ecosisteme tinde să evolueze în progresia: $[Hg]_{plancton} \sim 500 \cdot [Hg]_{ap\grave{a}}$; $[Hg]_{stridii} \sim 20 \cdot [Hg]_{plancton}$; $[Hg]_{\text{\u015ftiuc\text{a}}} \sim 5 \cdot [Hg]_{stridii}$; $[Hg]_{vultur} \sim 60 \cdot [Hg]_{\text{\u015ftiuc\text{a}}}$

0 FeO (fier alb) este utilizat ca pigment

1 ZnO (zinc alb) este utilizat ca pigment

1 Mg este prezent în clorofilă

0 Fe este prezent în clorofilă

0 Mg este prezent în mioglobină și hemoglobină

1 Fe este prezent în mioglobină și hemoglobină

0 Rh este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Ir, Ru este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Rh, Os este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Ru, Pt este de aproximativ 1.5 ori mai puțin răspândit decât Os, și Pd este de aproximativ 1.5 ori mai puțin răspândit decât Pt

1 Pt este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Pd, Os este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Pt, Ru este de aproximativ 2 ori mai puțin răspândit decât Os, Rh este de aproximativ 1.5 ori mai puțin răspândit decât Ru, și Ir este de aproximativ 1.5 ori mai puțin răspândit decât Rh

0 Co este de aproximativ 700 de ori mai puțin răspândit decât Pd, Ni este de aproximativ 3 ori mai puțin răspândit decât Co, Fe este de aproximativ 5000 de ori mai puțin răspândit decât Ni

1 Ni este de aproximativ 700 de ori mai puțin răspândit decât Fe, Co este de aproximativ 3 ori mai puțin răspândit decât Ni, Pd este de aproximativ 5000 de ori mai puțin răspândit decât Co

Curs 9

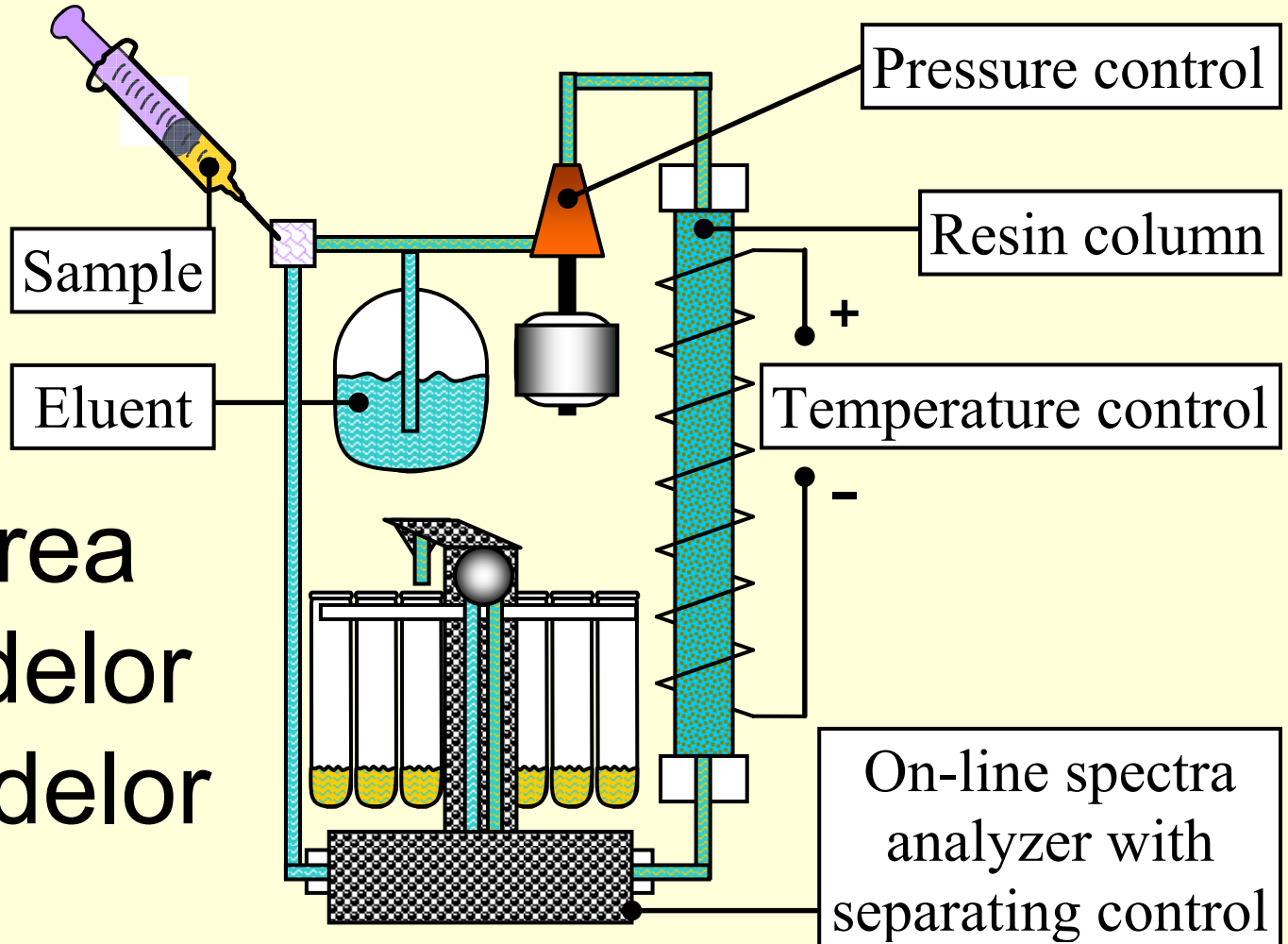
Blocul "f"

Lantanide si actinoide - separare

- Pentru că au o asemănare aproape perfectă a proprietăților chimice și electrochimice, separarea elementelor din grupele actinidelor și lantanidelor, unul câte unul, pur, este foarte dificil de realizat. Primele încercări s-au bazat pe separarea prin cristalizare fracționată a sărurilor duble de nitrați, hidroxizi sau descompunerea fracționată a oxalațiilor - aceste procese au fost lungi și aproximativ 20.000 de operațiuni au fost necesare pentru a obține probe pure de la un singur element. Astăzi, separarea se face mai ușor datorită apariției schimbătorilor de ioni. Astfel, pe o coloană de cation, RH , se aplică o soluție constând dintr-un amestec de săruri ale tuturor lantanidelor. Ionii grei sunt mai puțin voluminoși vor fi complexați mai puternic cu ioni de citrat petrecând o perioadă mai mare de timp în soluție și, evident, mai puțin în faza fixată de rășină. Cu alte cuvinte, ionii mai puțin voluminoși vor migra mai rapid de-a lungul coloanei, venind primii la ieșirea din coloană.

Sample: mixture of lanthanoids and actinoids

Probleme:
Mase similare
Sarcini similare



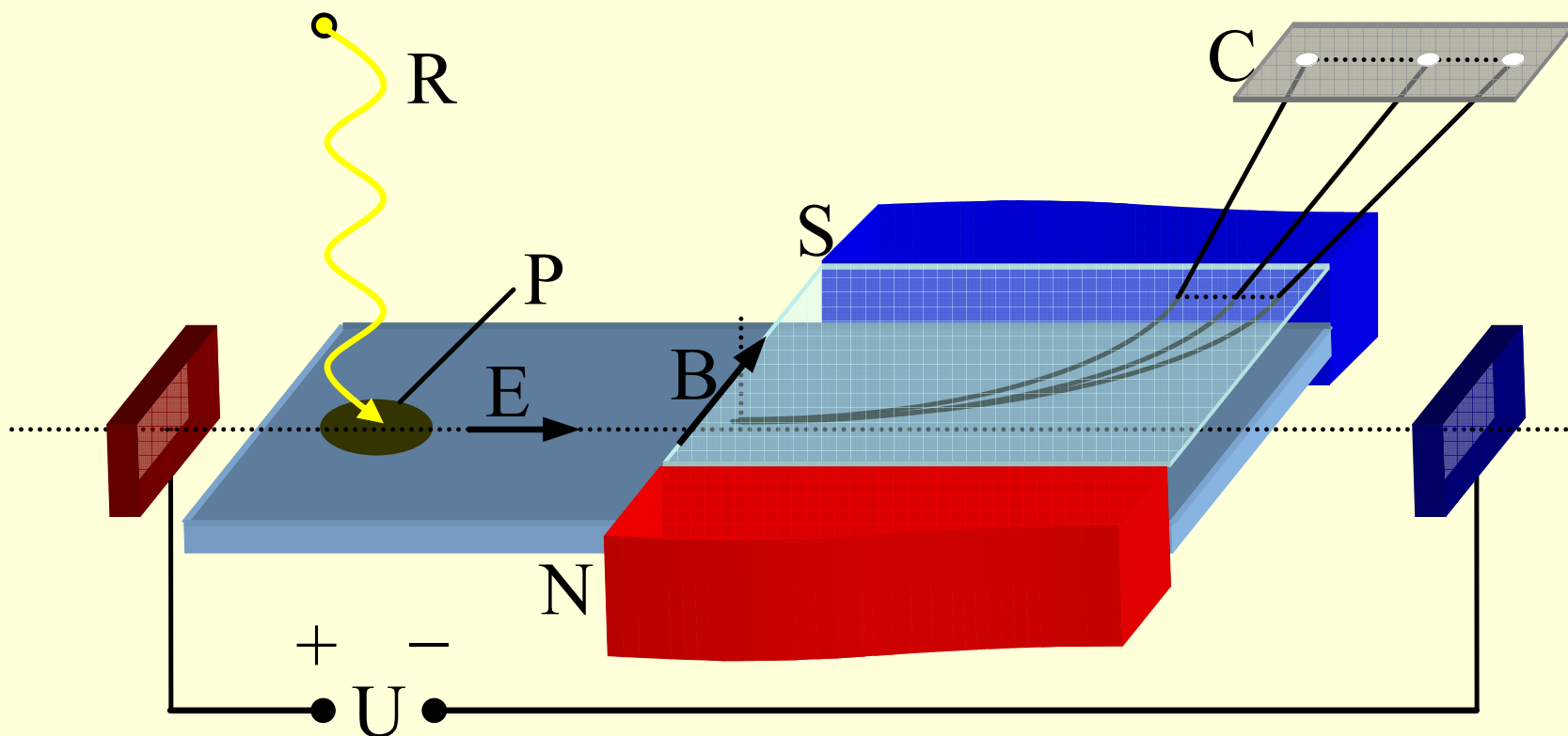
Separarea lantanoidelor și actinoidelor

Solutie:
Optimizarea
procesului

Eluent: Alcohol + HCl/HNO₃ mixture

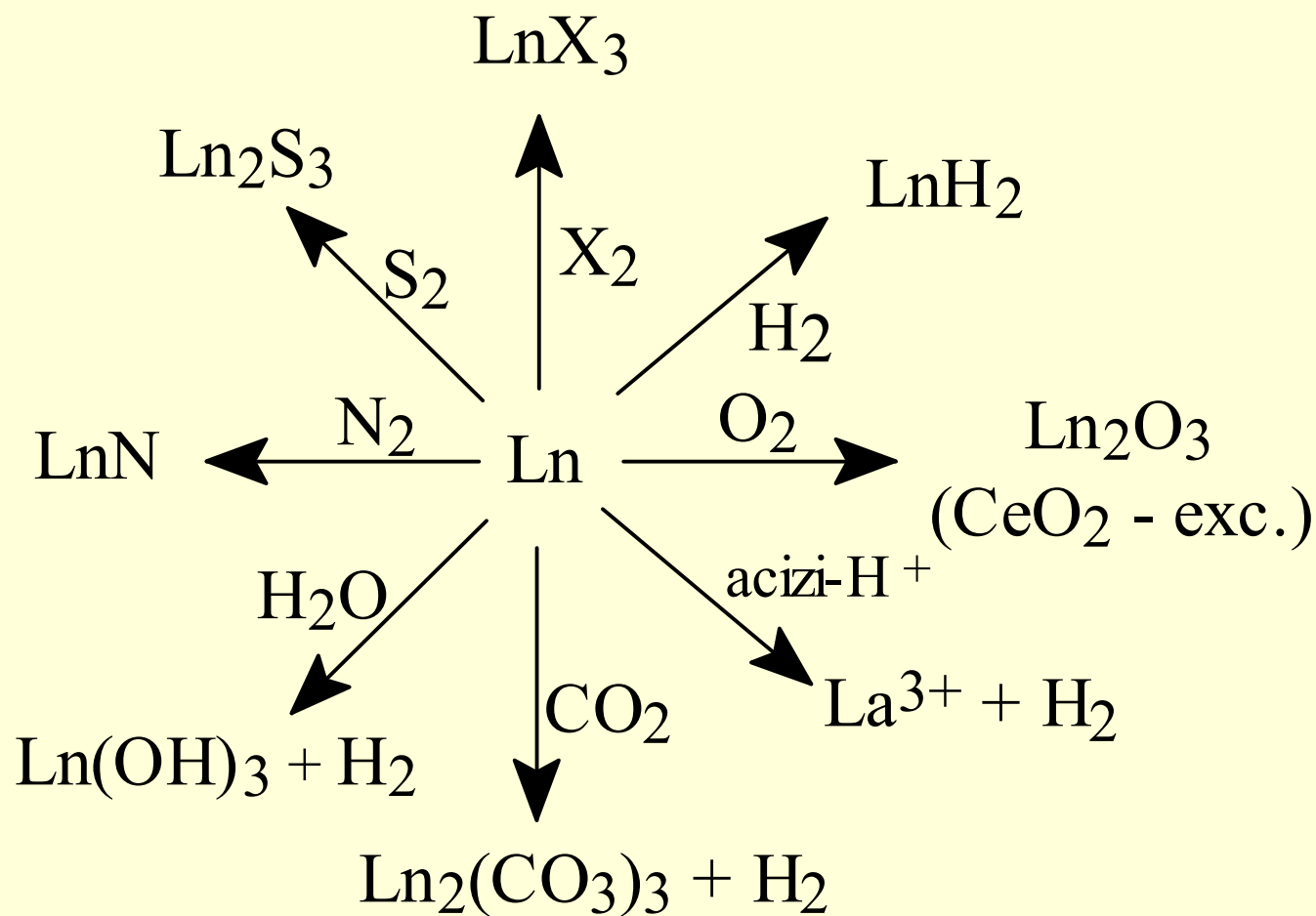
Resin: alternate copolymer of phenylene and substituted pyridine rings

Spectrometria de masa



Aplicând un potențial electric U se poate crea un flux de ioni pozitivi la electrodul încărcat negativ și un flux de electroni la electrodul încărcat pozitiv. Fluxul de ioni pozitivi este trecut printr-o regiune de câmp magnetic B și suferă abateri de la calea cea dreaptă, iar un ecran fotosensibil C înregistrează purtătorii de sarcină electrică pozitivă în funcție de raportul m/q unde m este masa și q este sarcina purtătorului. Metoda este utilizată pentru a determina compoziția cantitativă a probelor.

Lantanide –proprietati chimice



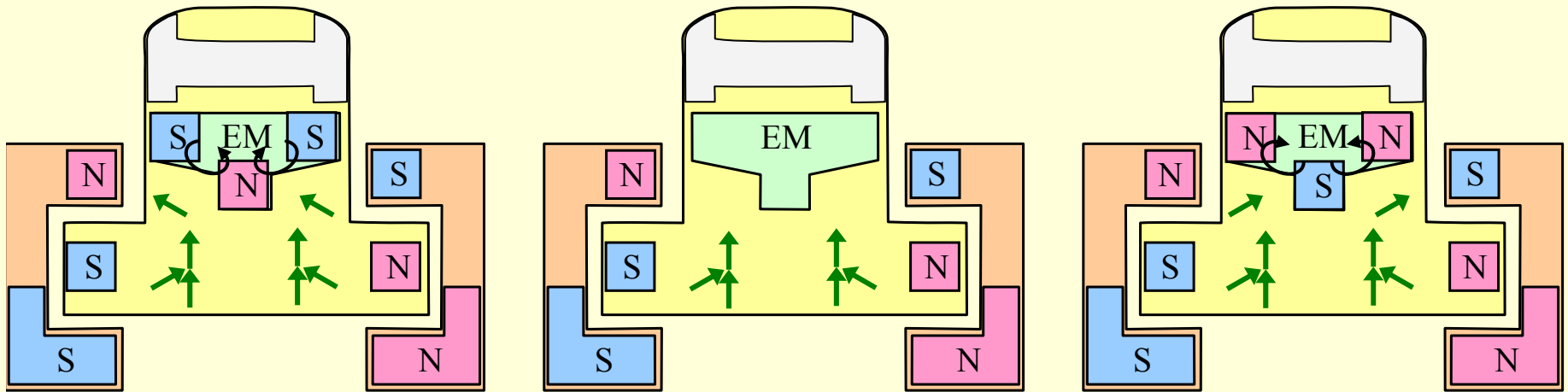
Aplicatii ale lantanidelor

- Superconductori: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ devine superconductor la T de la 26K la 43K (la 4GPa); $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ la 55K; cele mai multe supraconductoare descoperite se bazeaza pe cupru;
- Magneti permanenti puternici: SmCo_5 , $\sim 150 \text{ kJ/m}^3$ (densitatea de energie maxima); $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\sim 160 \text{ kJ/m}^3$; $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\sim 270 \text{ kJ/m}^3$; comparativ: SrFe , $\sim 35 \text{ kJ/m}^3$; AlNiCo – HDD (8–12% Al, 15–26% Ni, 5–24% Co, pana la 6% Cu, pana la 1% Ti, Fe este in rest) $\sim 35 \text{ kJ/m}^3$;
- Optoelectronica: incorporarea ionilor Eu^{3+} & Dy^{3+} in materiale sticloase cu metale grele creste luminescenta in rosu & galben/albastru;
- Rezonatori scalabili pe domeniul microundelor: $(x)\text{A}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3 \cdot (1-x)\text{NaNbO}_3$ (A = Na, Li; Ln = La, Nd, Sm) scalabili ca rezonatori de microunde variind valoarea lui x;
- Ecrane de raze X, detectori de neutroni, scintilatori de particule alfa; pentru detectorii de X, n^0 , & γ : $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}$, Ln = Tb - verde (max la 545 nm), Ln = Eu - rosu (627 nm), Ln = Pr - verde (513 nm)

Magneti de pamanturi rare

NdFeB strong permanent magnets								
Nd ₂ Fe ₁₄ B (std)	Remanence	Coercivity	Intrinsic H	B _H max	t max	Comparison		
	(B _r , T)	H _{cB} (kA/m)	H _{cJ} (kA/m)	kJ/m ³	°C	Magnet	kA/m	T
N35	1.17-1.21	868	955	263-287	80	BaFe ₁₂ O ₁₉	360	0.4
N38	1.21-1.25	899	955	287-310	80	Co ₁₀ Fe ₇ Ni ₄ Ti ₂ CuAl	50-150	0.6
N40	1.25-1.28	923	955	302-326	80	Fe ₅₀ Ni ₁₀ Al ₂ Nb	50	1.2
N42	1.28-1.32	923	955	318-342	80	MnBi	370	0.5
N45	1.32-1.38	876	955	332-366	80	Ce(CuCo) ₅	450	0.7
N48	1.38-1.42	835	876	366-396	80	SmCo ₅	1000	0.8
N50	1.38-1.45	835	876	374-406	80	Sm ₂ Co ₁₇	600	1.1
N52	1.44-1.48	836	876	390-422	80	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1100	1.2
N35M	1.17-1.21	868	1114	263-287	100			
N38M	1.21-1.25	899	1114	287-310	100			
N40M	1.25-1.28	923	1114	302-326	100			
N42M	1.28-1.32	963	1114	318-342	100			
N45M	1.32-1.38	995	1114	332-366	100			
N48M	1.37-1.42	1018	1114	358-390	100			
N50M	1.40-1.45	1042	1114	374-406	100			
N28AH	1.04-1.10	772	2786	207-231	220			
N30AH	1.08-1.17	812	2786	223-255	220			
N33AH	1.14-1.22	851	2786	247-279	220			
N35AH	1.17-1.25	876	2786	263-295	220			

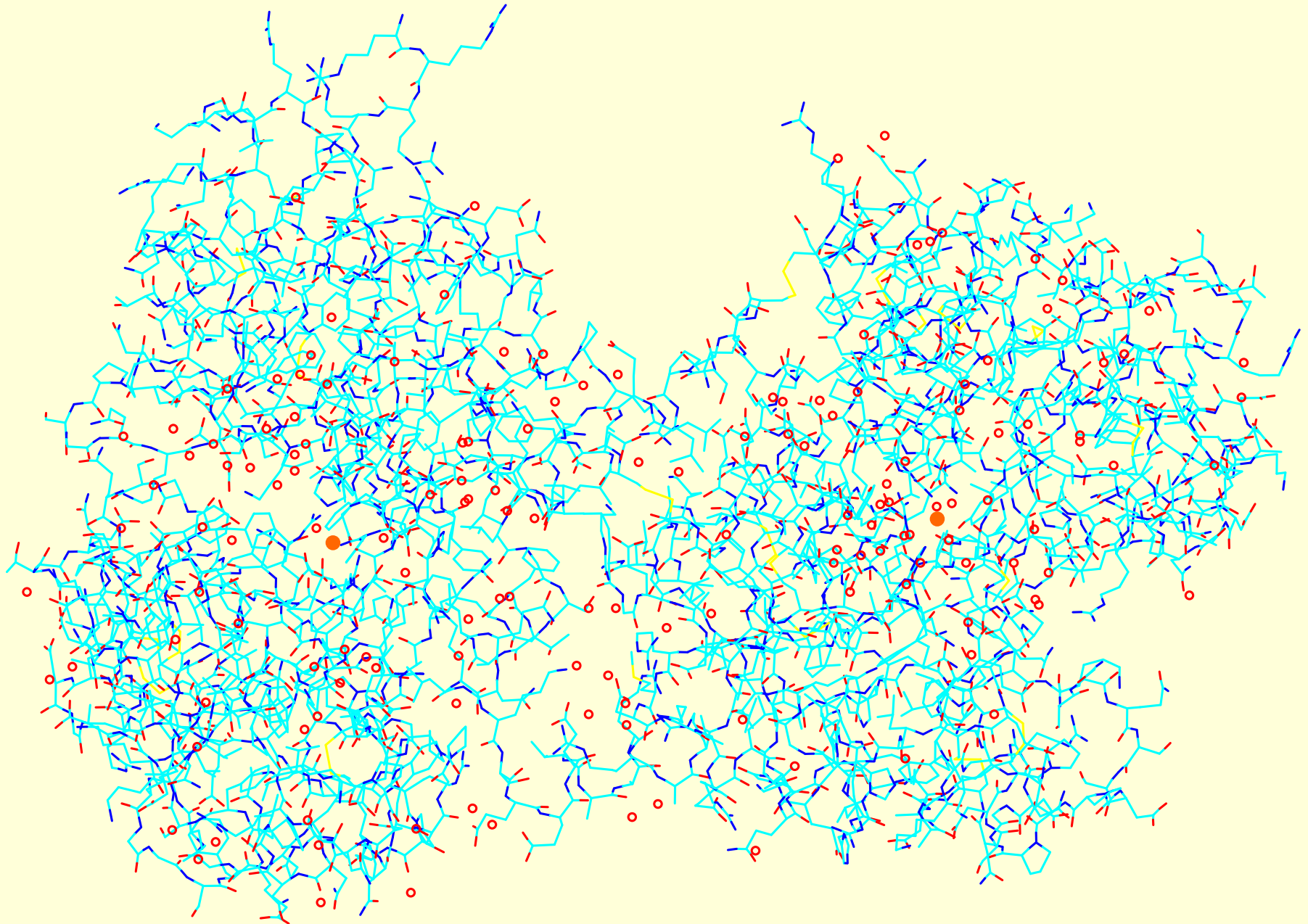
Aplicatii de levitatie magnetica



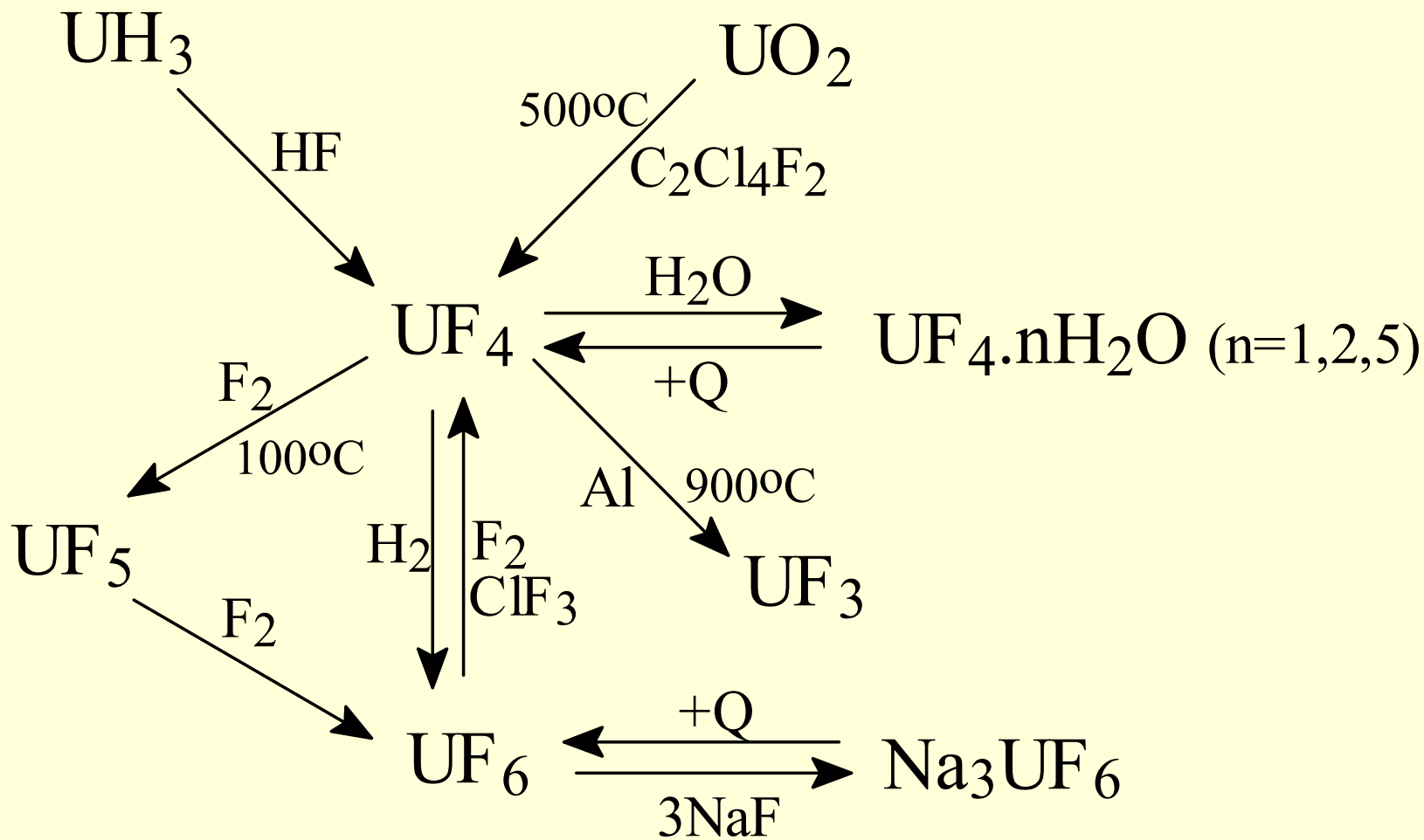
Car	Max. Speed	Weight	Load	Magnets	Power supply
"MagneMotion"	160 km/h	5000 kg	2000 kg (40%)	PM & EM	480V AC
"MagLev GA"	160 km/h	11350 kg	5250 kg (46%)	PM	600V DC
"CDOT 200"	160 km/h	25370 kg	12172 kg (48%)	EM	3000V DC

http://www.fta.dot.gov/documents/FTA_LowSpeedMaglev_LessonsLearned.pdf

Lactoferina umana dicerica



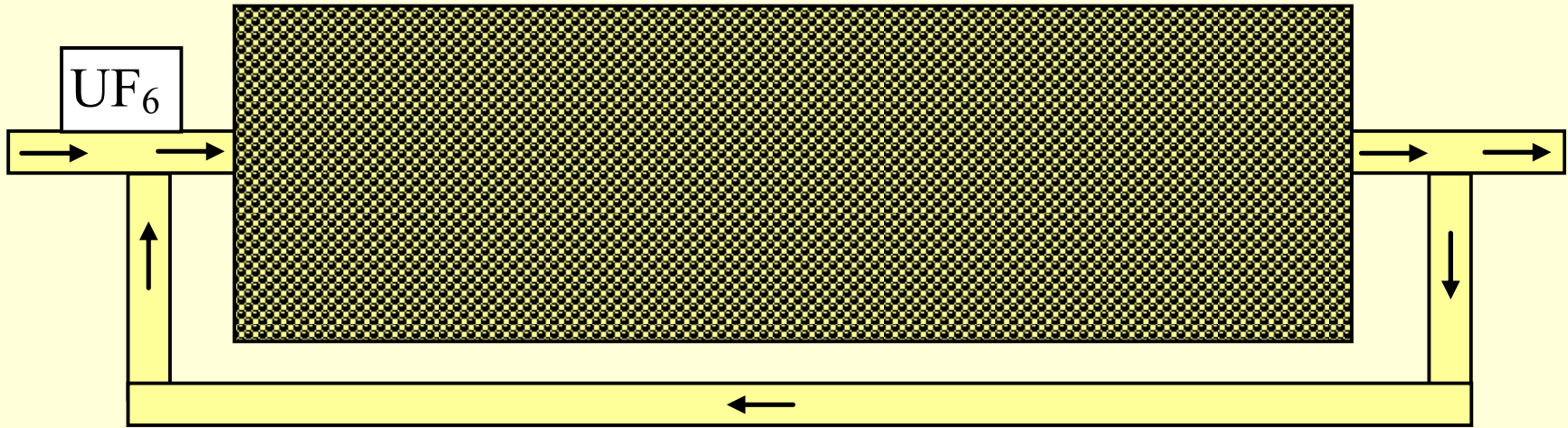
UF_4 – separarea izotopilor ^{235}U si ^{238}U



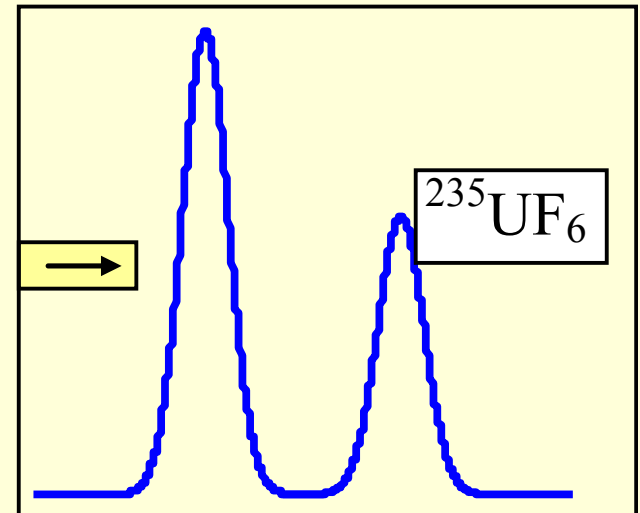
Extragerea U

- În procedeul uscat, concentrate de oxid de uraniu sunt întâi calcinate (încălzite puternic) pentru înlăturarea unor impurități, apoi aglomerate și zdrobite. Pentru procedeul umed, concentratul se dizolvă în HNO_3 . Soluția rezultată de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este supusă unui proces de extracție cu solvent în contracurent, folosind fosfat de tributil dizolvat în kerosen sau dodecan. Uraniul este colectat prin extracție în faza organică, din care poate fi spălat cu HNO_3 diluat și apoi se concentrează prin evaporare. Soluția este apoi calcinată într-un reactor cu pat fluidizat pentru a produce UO_3 .
- U_3O_8 purificat din procedeul umed și UO_3 din procedeul uscat sunt apoi reduse într-un cuptor de hidrogen la UO_2 :
$$\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \& \quad \text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Acest oxid redus reactionează, într-un alt cuptor cu HF la UF_4 :
$$\text{UO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- UF_4 este introdus într-un reactor cu pat fluid sau turn cu flacăra împreună cu $\text{F}_{2(g)}$ pentru a obține UF_6 :
$$\text{UF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$$

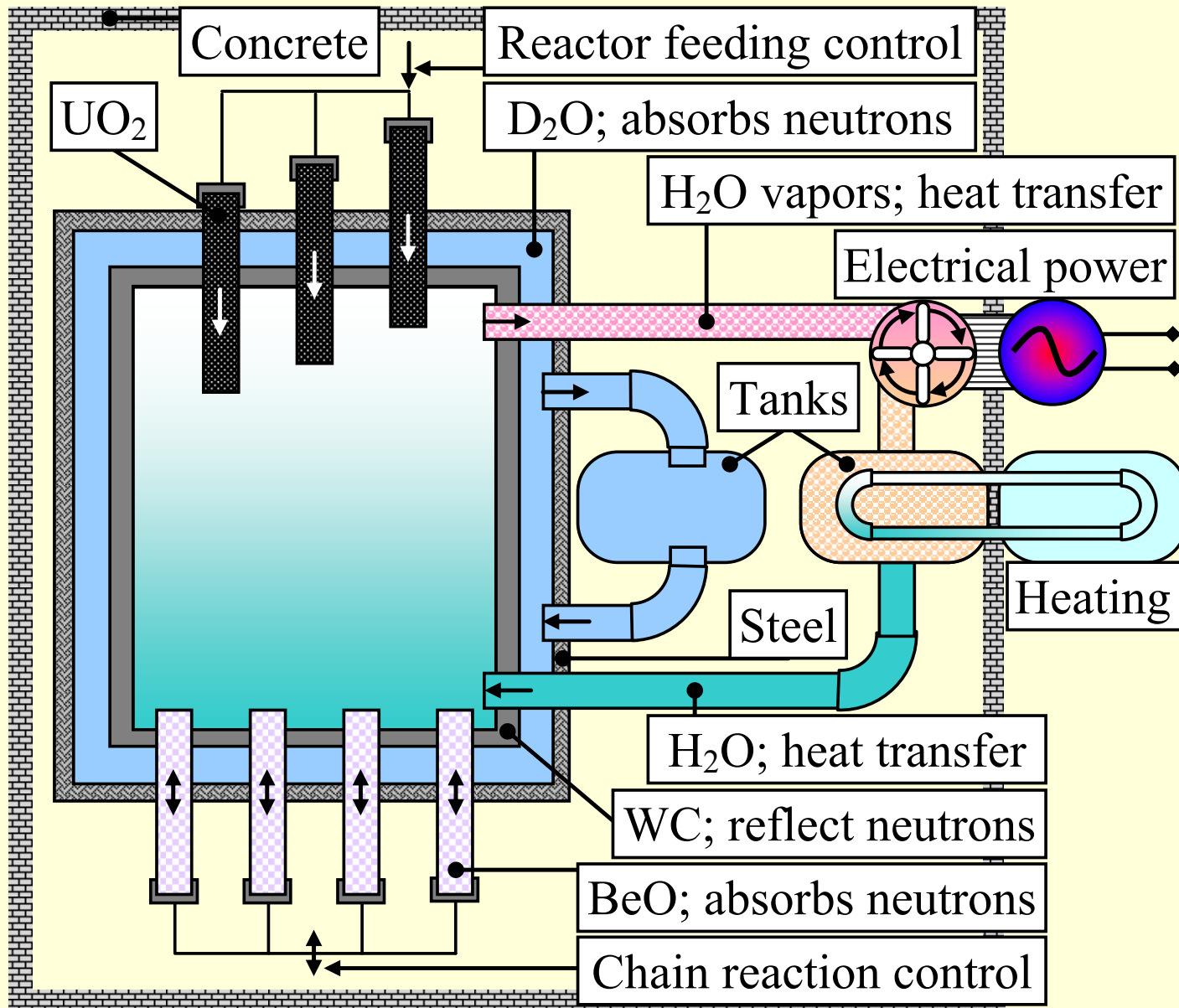
Îmbogățirea ^{235}U



UF_6 este trecut printr-un material barieră poros; moleculele mai ușoare conțin ^{235}U și penetrează bariera mai ușor și mai rapid, și cu suficiente etape, o separare semnificativă poate fi realizată.

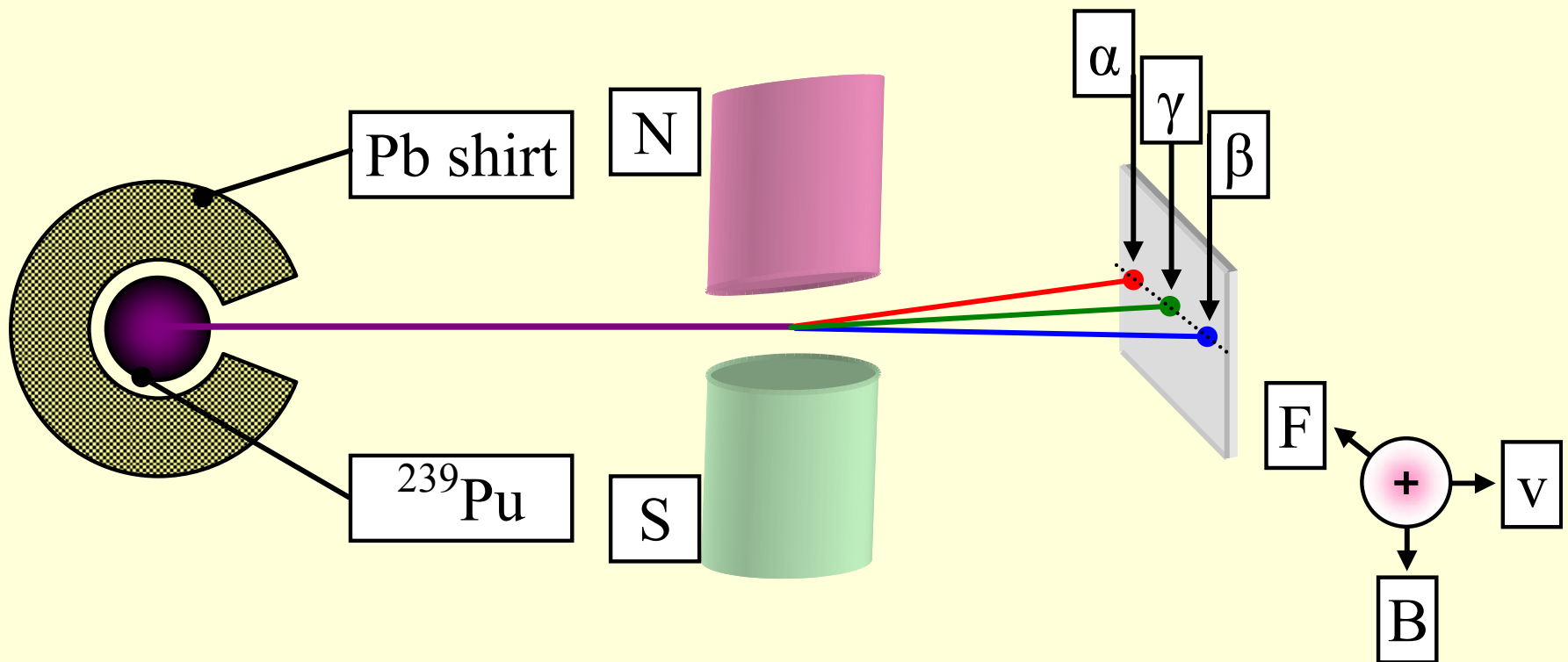


Aplicații ale actinoidelor: puterea nucleară

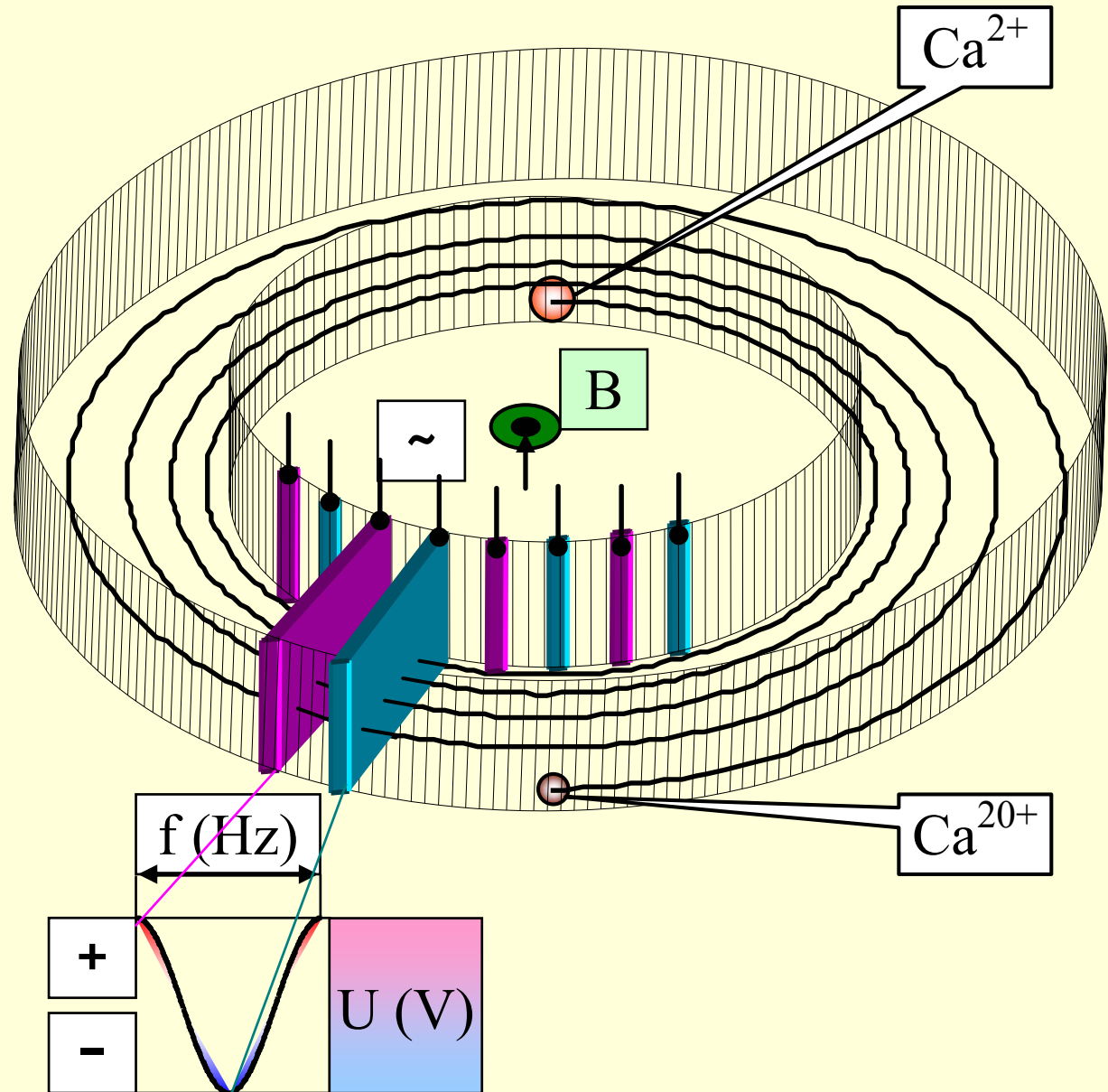


Radiatii

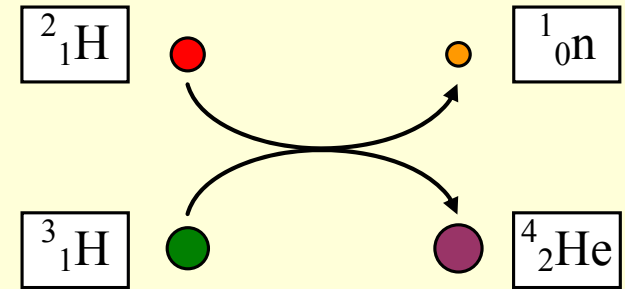
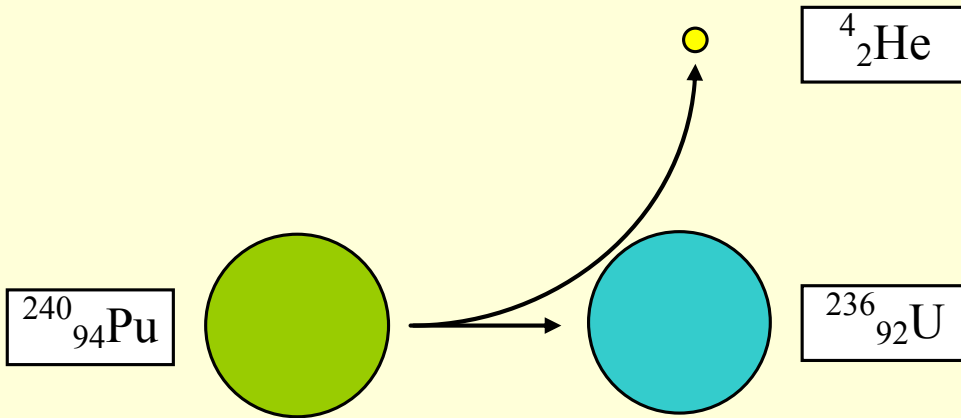
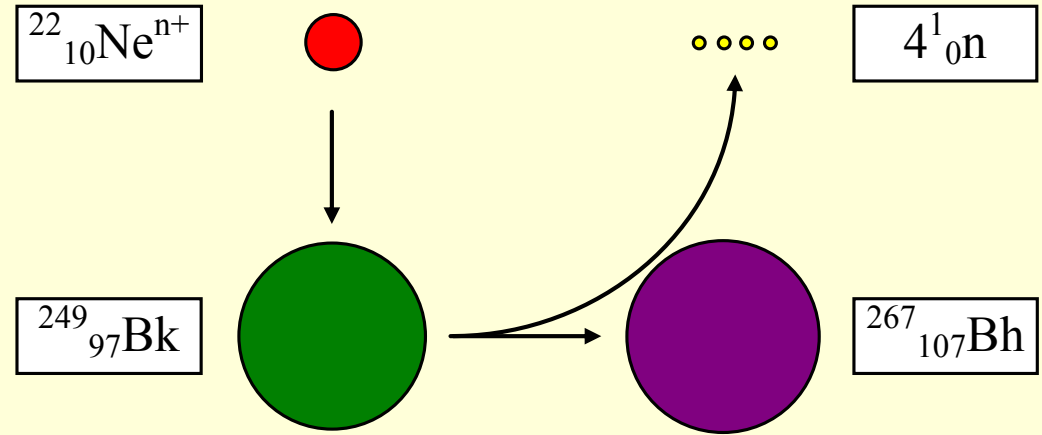
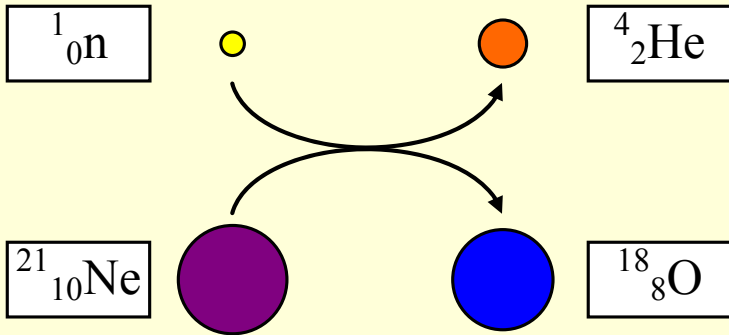
- *Radiatii α* – He^{2+} ;
- *Radiatii β* – e^- (β^- ; ‘pozitroni’, β^+);
- *Radiatii γ* – electromagnetice (cum e lumina), cu λ mult mai mica decat razele X;



Ciclotronul



Fisiune & fuziune



Fission

Fusion

Q & R

În legătură cu lantanidele și actinidele:

0 În reacțiile nucleare masa se transformă în energie ($\Delta E = c^2 \cdot \Delta m$)

1 În reacțiile nucleare masa se conservă ($\Delta m = 0$)

0 Izotopul U cu $Z=92$ și $A=135$ are aplicații în producerea de energie

1 Izotopul U cu $Z=92$ și $A=235$ are aplicații în producerea de energie

0 Exemple de combinații ale uraniului sunt: UH_6 , UO_4 , UF_7 , UF_8

1 Exemple de combinații ale uraniului sunt: UH_3 , UO_2 , UF_5 , UF_6

0 Lantanidele au aplicații în metalurgie, cosmetică și recuperare medicală

1 Lantanidele au aplicații în superconductibilitate, magnetism și optoelectronică

0 Lantanidele (Ln) în reacție cu oxigenul formează compuși de forma LnO_2 exceptând Ceriul (Ce_2O_3)

1 Lantanidele (Ln) în reacție cu oxigenul formează compuși de forma Ln_2O_3 exceptând Ceriul (CeO_2)

1 Lantanidele sunt dificil de separat

0 Lantanidele sunt ușor de separat

0 Lantanidele au proprietăți chimice și electrochimice foarte diferite

1 Lantanidele au proprietăți chimice și electrochimice foarte similare

0 Lantanidele au tendința să formeze ioni $1+$

0 Lantanidele au tendința să formeze ioni $2+$

1 Lantanidele au tendința să formeze ioni $3+$

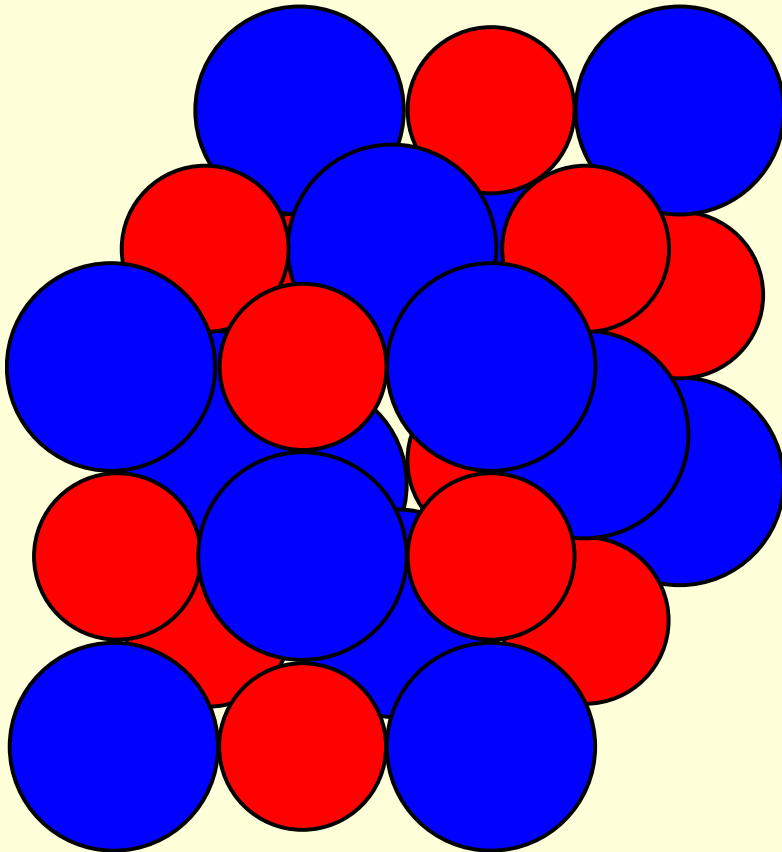
Cristalografie

- În creșterea unui cristal particulele sunt aranjate în rânduri și rețele ordonate și simetrice. Cea mai scurtă distanță între punctele unei secvențe infinite se numește pasul translației celei mai scurte sau fundamentale. În structura cristalului, aceasta este distanța dintre atomi.
- Șirurile, rețelele plane și 3D sunt considerate infinite. În cele mai multe cristale, distanța dintre atomi este 3-5Å și în numai 1 mm³ sunt cca. 10²¹ particule, care oferă presupunerea practic infinită. O deplasare liniară de la un punct (sursă) până când proprietățile observabile și măsurabile din acest punct sunt din nou la fel (destinație) dă o deplasare de bază. Una dintre caracteristicile unei deplasări de bază este că ea este cea mai scurtă cale care face ca proprietățile să se repete. Constanta mișcării este de obicei notată cu 'a'.

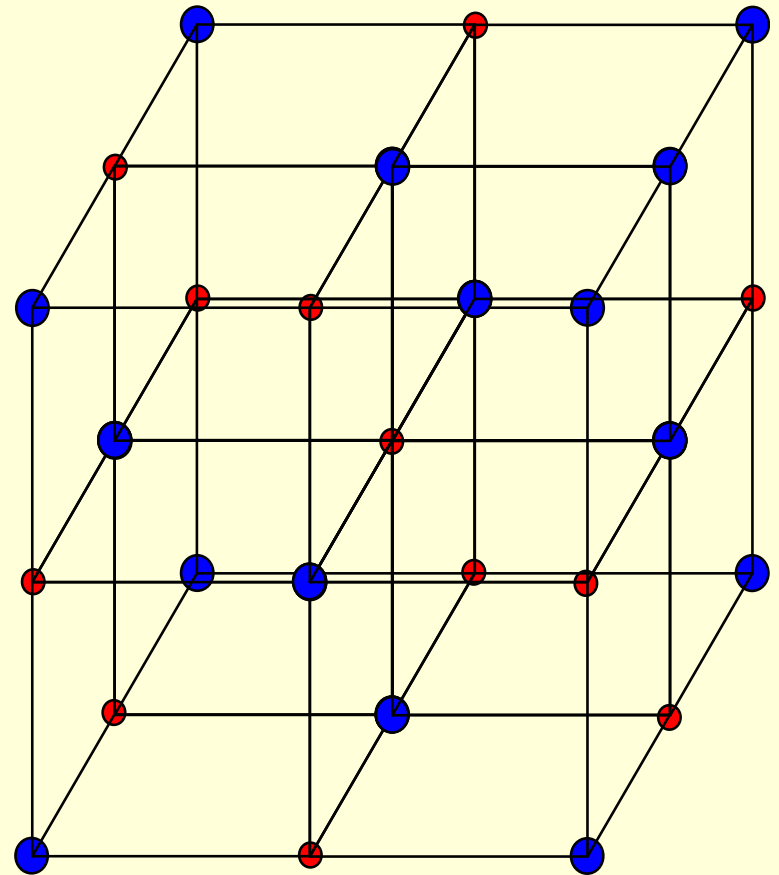
Retele Cristaline

Structura sarii (NaCl)

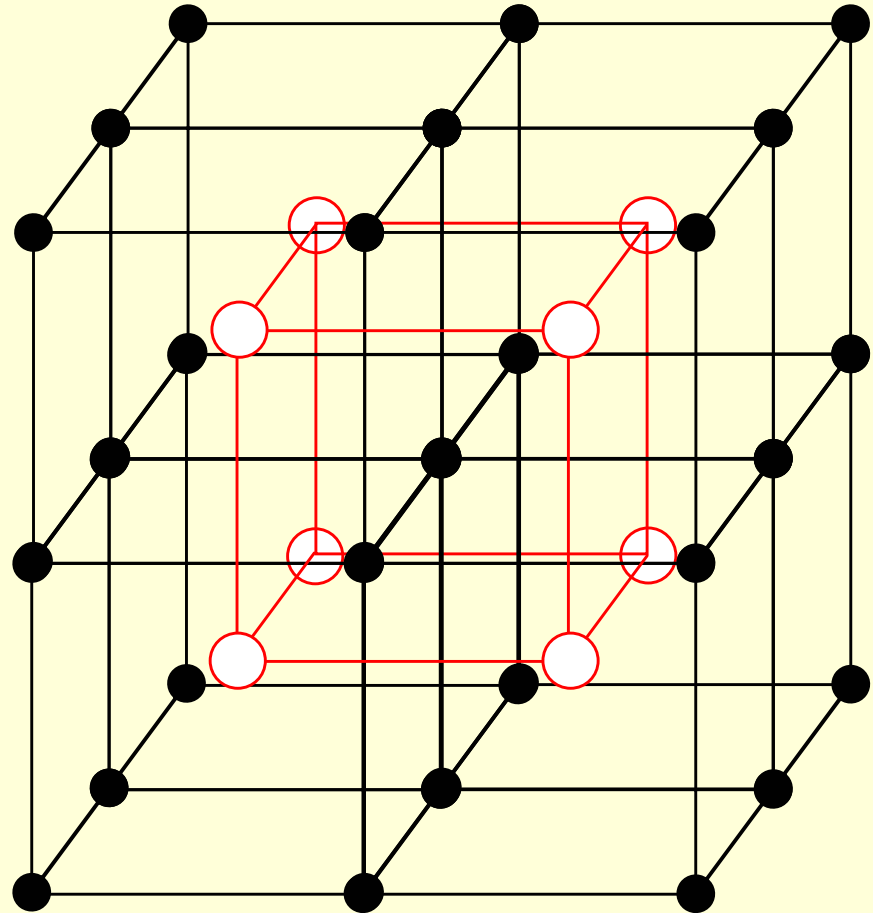
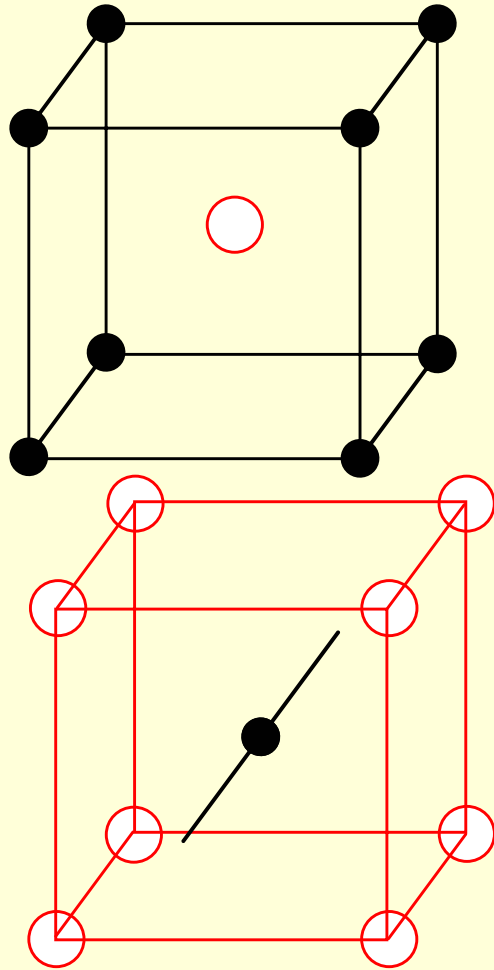
model



schema



Formulă chimică vs. structură cristal



Reds: $(n_x - 1) \cdot (n_y - 1) \cdot (n_z - 1)$
Blacks: $n_x \cdot n_y \cdot n_z$
Ratio: $(1 - n_x^{-1})(1 - n_y^{-1})(1 - n_z^{-1}) \rightarrow 1$

Poliedre

Numarul de poliedre pt. un
numar dat de varfuri (sau fete)

4	1	9	2606	14	1496225352
5	2	10	32300	15	23833988129
6	7	11	440564	16	387591510244
7	34	12	6384634	17	6415851530241
8	257	13	96262938	18	107854282197058

Numarul de poliedre pt. un numar dat de muchii

6	1	12	12	18	4199	24	5623571	30	10204782956
7	0	13	22	19	13384	25	19358410	31	36249143676
8	1	14	58	20	43708	26	67078828	32	129267865144
9	2	15	158	21	144810	27	233800162	33	462669746182
10	2	16	448	22	485704	28	819267086	34	1661652306539
11	4	17	1342	23	1645576	29	2884908430	35	5986979643542

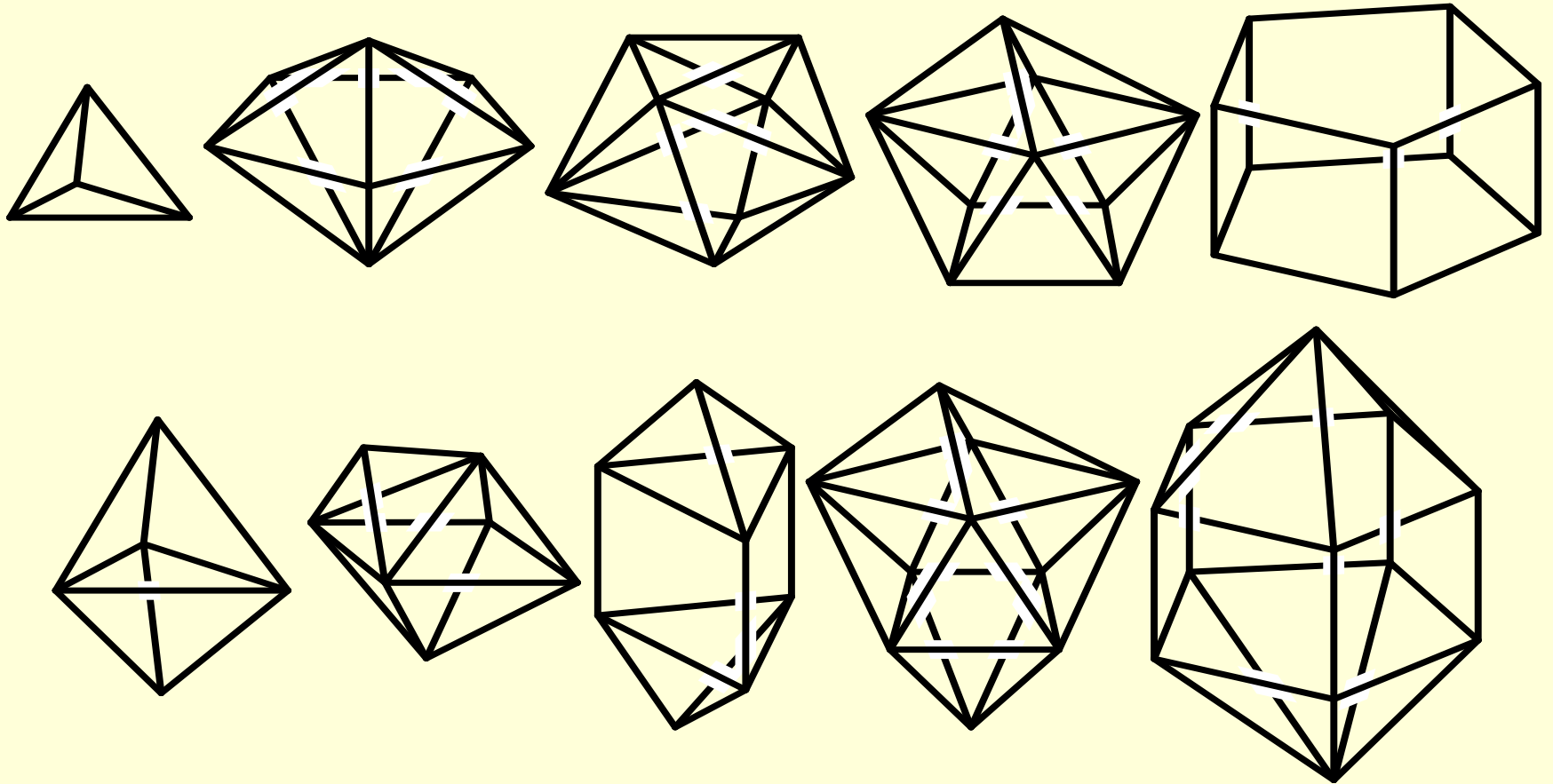
“Counting Polyhedra”, Gérard P. Michon & Stuart E. Anderson, © 2000-2001, upd. 2002 <http://home.att.net/~numeriana/data/polycount.htm>

Numarul de poliedre dependent de numarul de varfuri si de fete

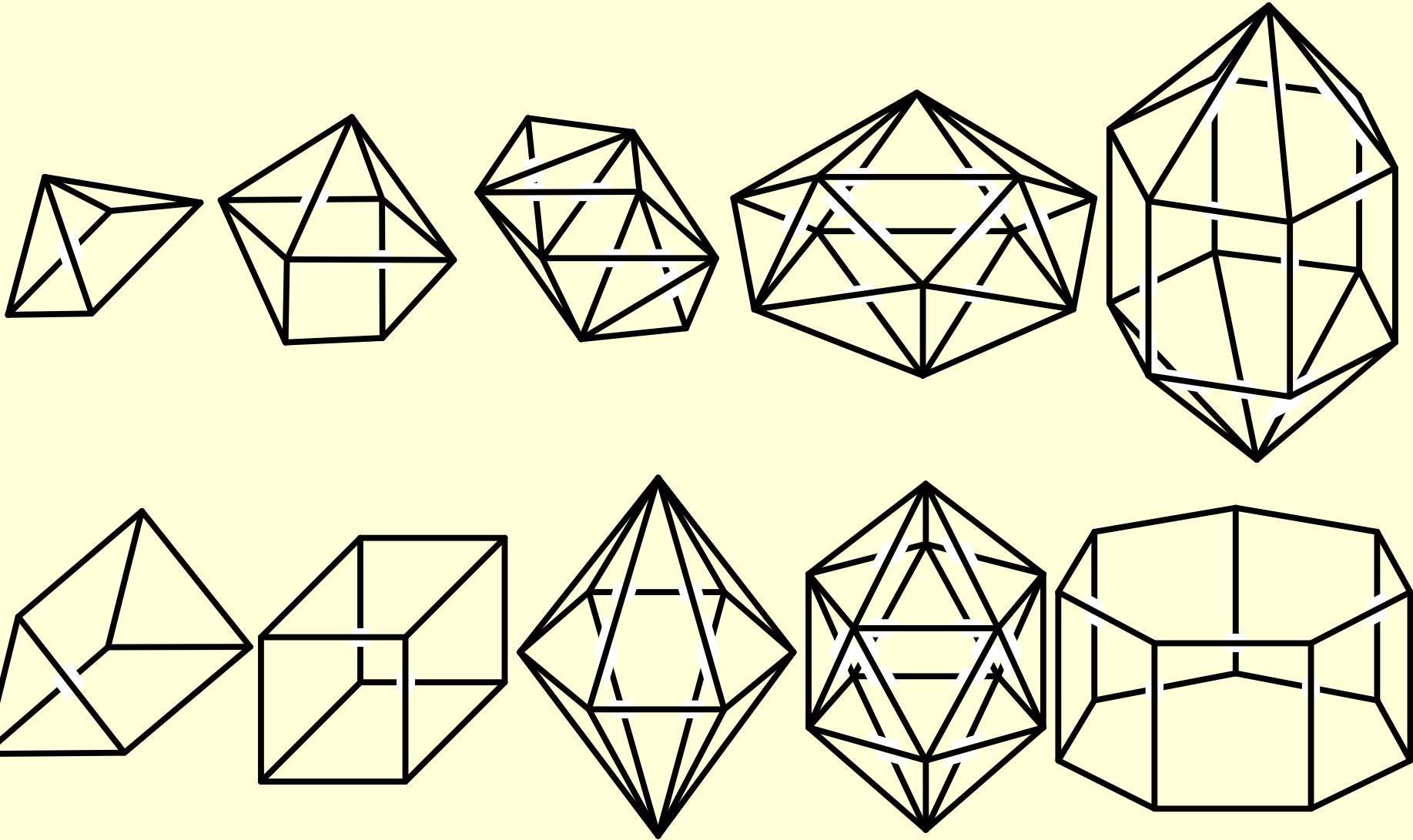
muchii =
varfuri +
fete - 2

	4	5	6	7	8	9	10	11				
4	1											
5		1	1									
6			1	2	2	2						
7				2	8	11	8	5				
8					2	11	42	74	76	38		
9						8	74	296	633	768		
10							5	76	633	2635	6134	
11									38	768	6134	25626

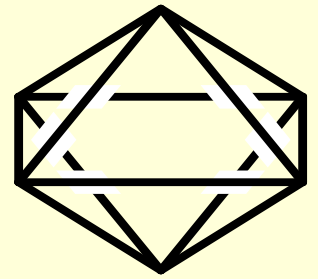
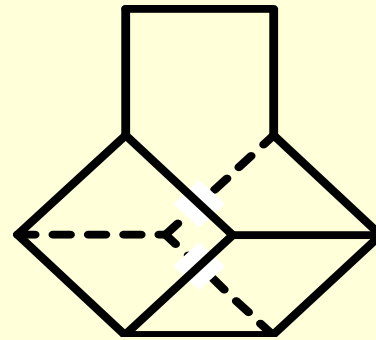
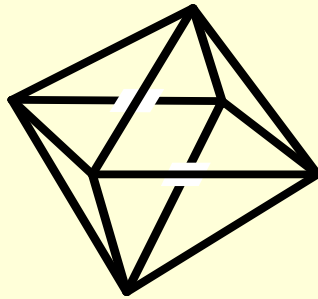
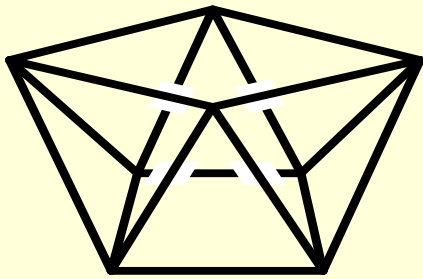
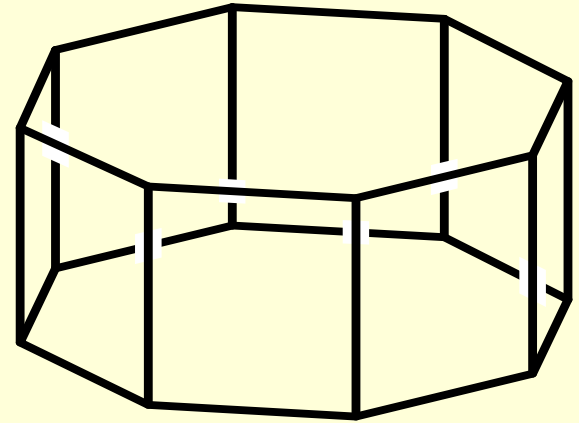
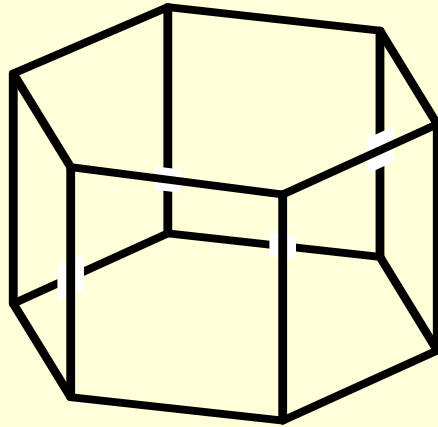
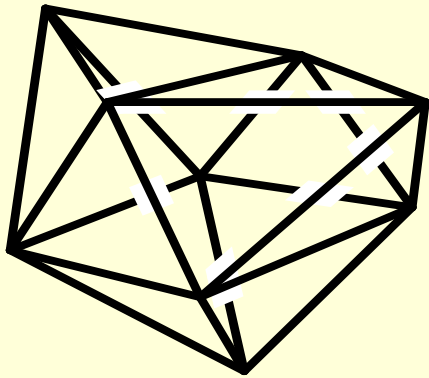
Poliedre (1)



Poliedre (2)



Poliedre (3)



Curs 10

Grupa Borului

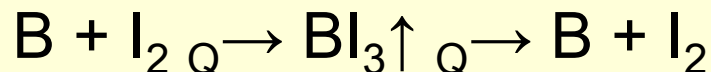
Grupa Carbonului

Blocul "p"

	p1	p2	p3	p4	p5	p6
2	B	C	N	O	F	Ne
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
e ⁻	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶

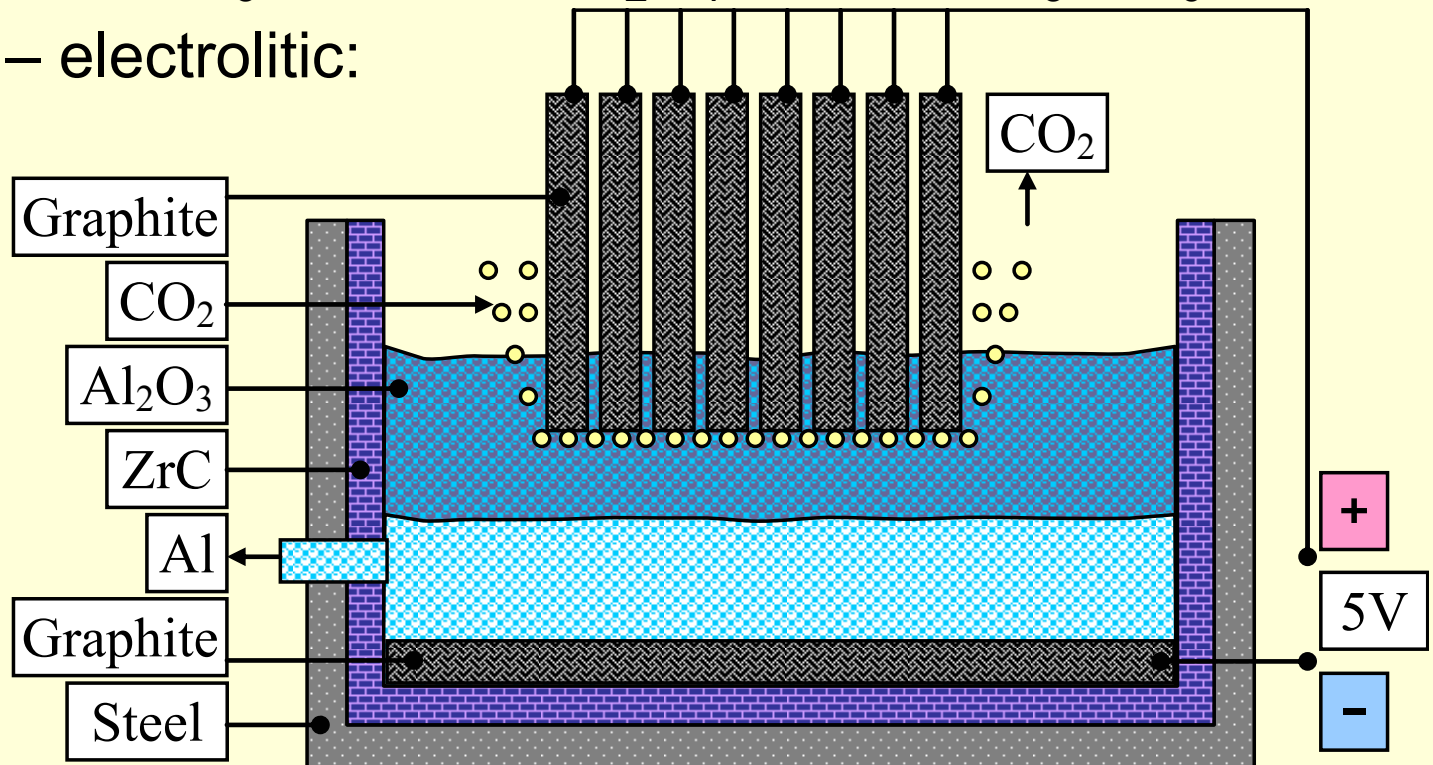
Borul

- **Structura cristalina:** o structura repetitiva de *icosaedru* (12 varfuri & 20 fete); 7 forme alotropice, diferind prin modalitatea de legare a icosaedrelor;
- **Stare naturala:** Clark: $5 \cdot 10^{-3}\%$. Prezenta sa este esentiala pentru cresterea plantelor; minerale: *borax* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *kernita* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *borocalcita* $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ & *colemanita* $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- **Obtinere:** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{NaCl} \quad \text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{Q}} \text{H}_2\text{O} \quad \text{B}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{Mg}} \text{MgO} \quad \text{B} -$
este obtinuta o solutie solida amorfa maro de bor si oxid de bor. Bor de inalta puritate se obtine din electroliza tetrafluoroboratului de potasiu KBF_4 sau descompunerea termica a diboranului: $\text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Q}} 2\text{B} + 3\text{H}_2$
- **Purificare:** procedura “Van Arkel” – “de Boer”:

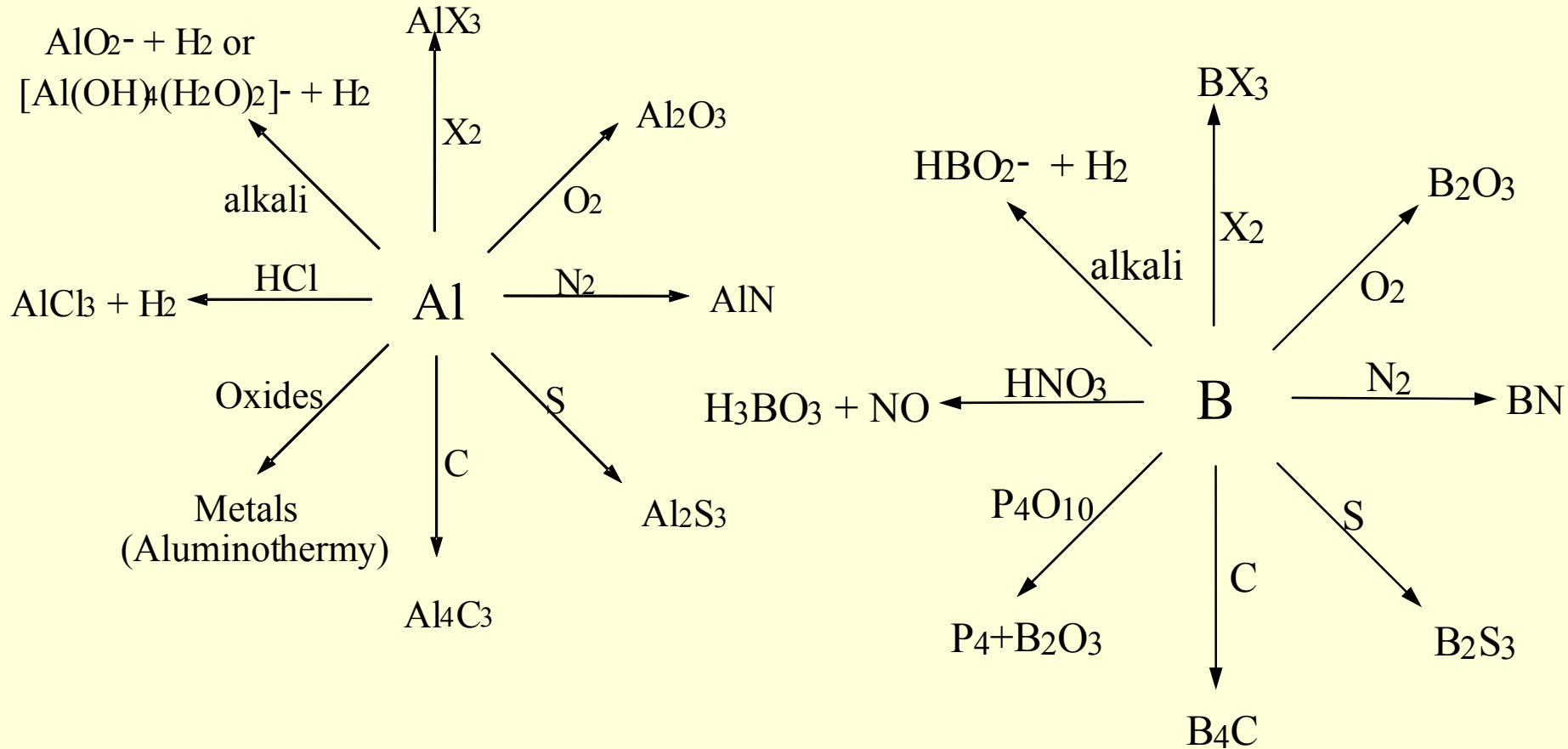


Aluminiu

- **Structura cristalina:** metal, hexagonal-compact;
- **Stare naturala:** Clark: 7.45%; multe minerale; *bauxita*, $\text{AlO}(\text{OH})$ – calea industrială de obținere a aluminiului; *corindon*, Al_2O_3 & varietatile sale colorate (datorate impuritatilor cu ioni): *rubin* (Cr), *sapfir* (Ti), *topaz* (Ni); *hidrargilita* $\text{Al}(\text{OH})_3$; *spinel* MgAl_2O_4 ; *criolite* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$;
- **Obținere** – electrolitic:



Bor & aluminiu – proprietati chimice



Bor & aluminiu – proprietati fizice

Proprietate	B	Al
E.I.(1), eV	8.30	5.95
E.I.(2), eV	25.15	18.82
E.I.(3), eV	37.92	28.44
$\varepsilon^0 M^{3+}/M$ (V)	-0.73	-1.67
ρ (g/cm ³)	2.4	2.7
P.t. (°C)	2300	660
P.f. (°C)	2550	2500
Raza atomica (pm)	90	143
Raza covalenta (pm)	84±3	121±4
Raza Van der Waals (pm)	192	184

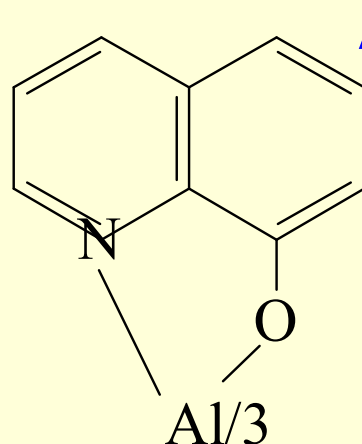
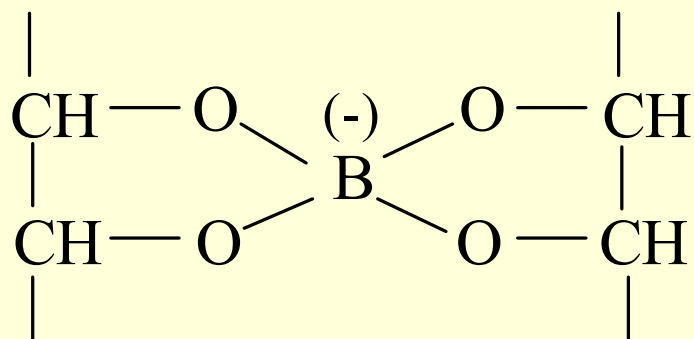
Ga, In, Tl – proprietati fizice

Proprietate	Ga	In	Tl
E.I.(1), eV	6.0	5.8	6.1
E.I.(2), eV	20.4	18.8	20.3
E.I.(3), eV	30.6	27.9	29.7
$\epsilon^0 M^{3+}/M$ (V)	-0.52	-0.34	0.72
$\epsilon^0 M^+/M$ (V)	-	-0.25	-0.34
ρ (g/cm ³)	5.93	7.29	11.85
P.t. (°C)	29.8	156	449
P.f. (°C)	2070	2100	1390
Raza atomica (pm)	135	167	170
Raza covalenta (pm)	122±3	142±5	145±7
Raza Van der Waals (pm)	187	193	196

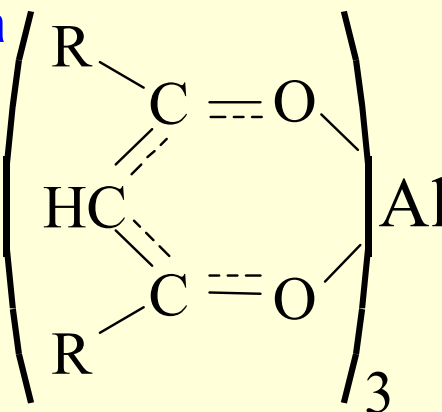
Bor & aluminiu – utilizari

- **Bor:** folosește ca element de aliere în oțel (crește rezistența la impact), în aliaje asigura duritatea și rezistența la coroziune; borurile metalice au proprietăți mecanice și chimice bune; în centrale nucleare este utilizat pentru a controla energia neutronilor de fisiune;
- **Aluminiu:** după fier este elementul cel mai utilizat; ieftin, ușor, rezistent la coroziune, păstrează în timp proprietățile, poate fi tras în foi și fire, are conductivitate termică bună; la relativ la densitate este mai bun conductor electric;
- Din aluminiu sunt proiectate aliaje ușoare și rezistente mecanic și sunt utilizate în construcții și vehicule. Are proprietăți bune de aliere cu fier, siliciu, magneziu, cupru și zinc.

Bor & aluminiu - combinații complexe



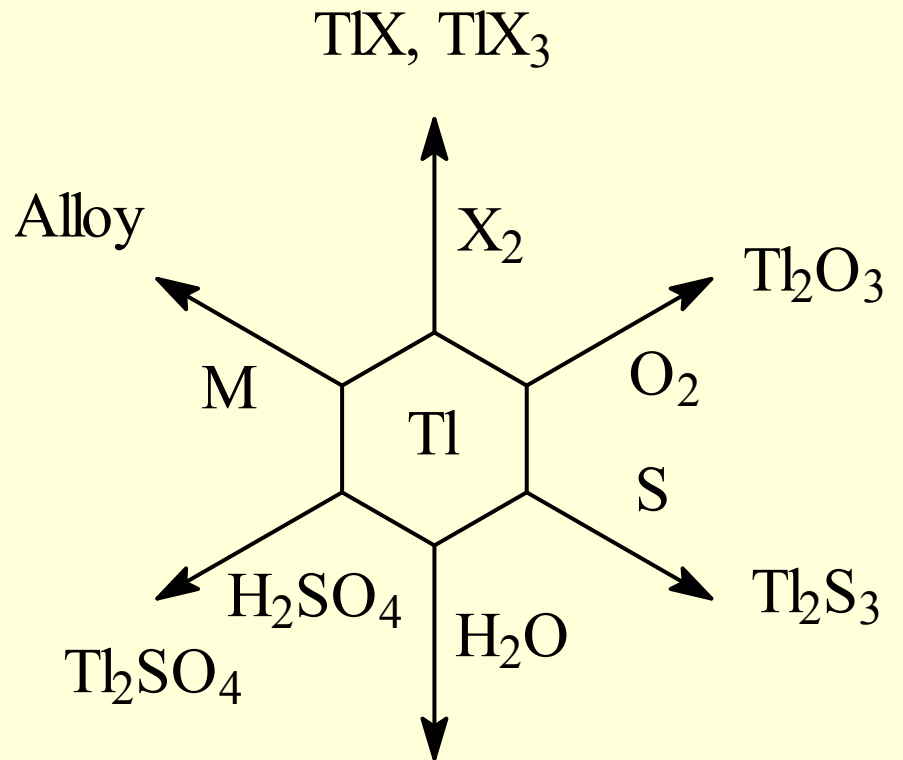
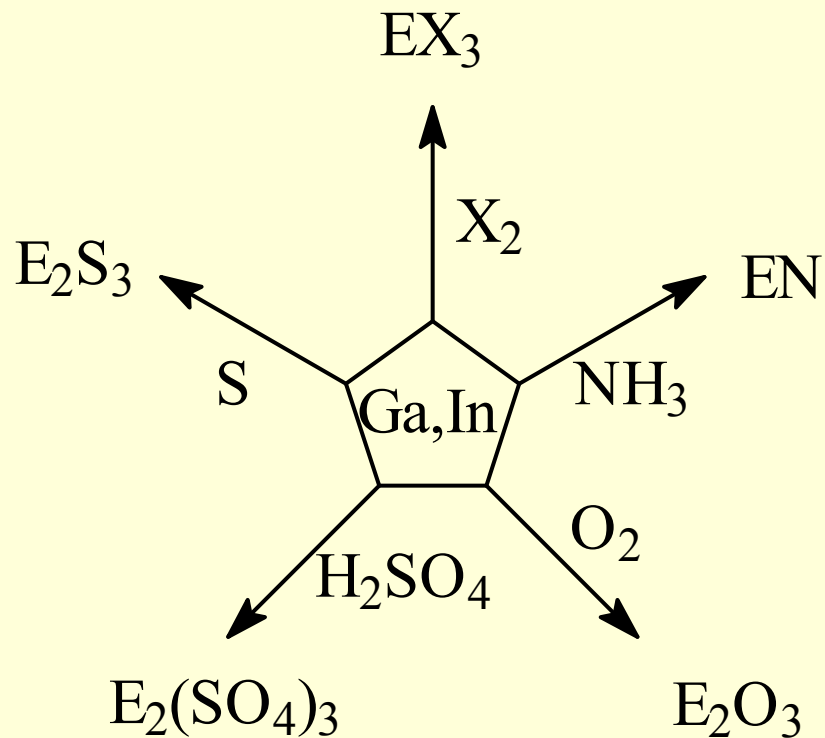
Al ↔ Ga



- **Borul** produce ușor combinații tetra-covalente; are o serie de combinații di-hidroxi și poli-hidroxi cum ar fi cu glicerina (3 - OH) și manitolul (6 -OH); Aluminiu furnizează complecși cu β -di-cetone;
- **Borazolul** $B_3N_3H_6$ – este numit *benzen anorganic*:

$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \rightarrow B_3N_3H_6 + 3LiCl + 12H_2$$
- **Nitrura de Bor** BN – unii alotropi posedă proprietăți similare diamantului;

Ga, In, Tl – proprietati chimice

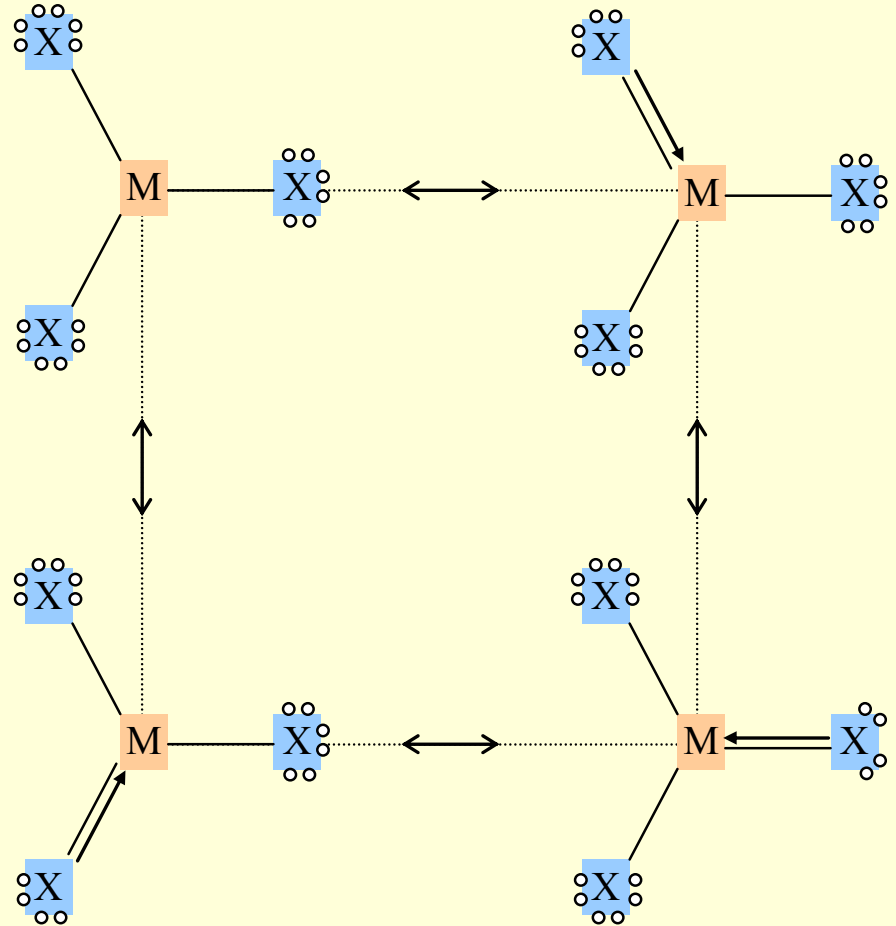


Ga, In, Tl - utilizari

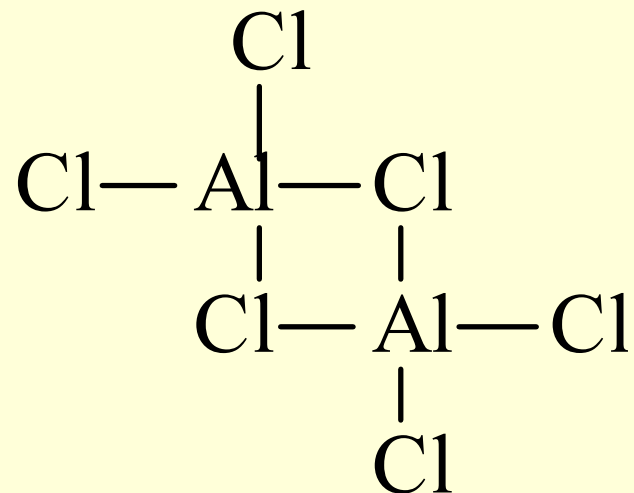
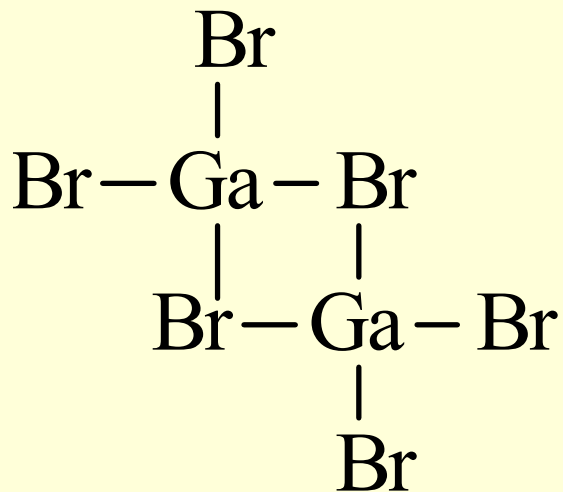
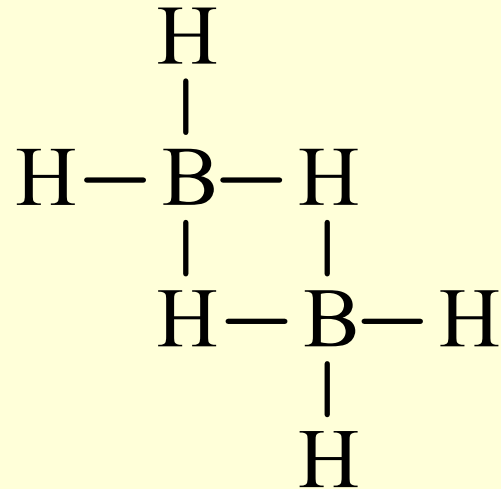
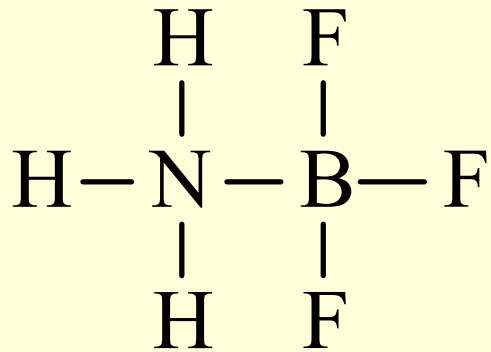
- **Galiu:** obținere de aliaje cu puncte de topire joase folosite ca siguranțe electrice. Fiind non-toxic și topindu-se ușor, servește ca mediu de transfer termic în schimbătoarele de căldură în industria nucleară, în termometre lichide pentru temperaturi ridicate și în tehnica de etanșare de vid. De asemenea, este folosit pentru a obține compuși semiconductori GaAs și GaP.
- **Indiu:** are proprietatea de a reflecta cea mai mare parte a spectrului vizibil - foarte util pentru oglinzi în acest domeniu. Producerea de aliaje pentru lagăre (cu auto-lubrifiere exemplu, In-Pb), oglinzi de reflexie de putere (similar cu Ag, dar mai rezistent la coroziune).
- **Taliu:** obținerea de sticle speciale, creșterea indicelui de refracție al sticlei și fabricarea de catalizatori.

Grupa 13. Lagaturi chimice

- Grupa 13 oferă compuși cu legături covalente MX_3 ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \dots$), care sunt deficitare în electroni - nu sunt destul de stabile și stabilizarea are loc prin transferul de electroni din interiorul sau din exteriorul moleculei. Dacă electronii provin din atomi de același tip, rezultă dimeri sau polimeri; dacă provin de la atomii de alt tip, atunci sunt obținuți compuși donor-acceptor și au simetrie Td sau Oh .



Compuși coordinativi și dimeri



Întrebări și răspunsuri

În legătură cu elementele grupei 13 (B, Al, Ga, In, Tl) și 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb):

0

Lungimea legăturilor covalente scade cu scăderea electronegativității și a ordinului de legătură

0

Lungimea legăturilor covalente crește cu creșterea electronegativității și a ordinului de legătură

1

Lungimea legăturilor covalente crește cu scăderea electronegativității și a ordinului de legătură

1

Lungimea legăturilor covalente scade cu creșterea electronegativității și a ordinului de legătură

0

Elementele grupei 13 dau compuși cu legături covalente MX (BF, AlCl) care sunt în exces de electroni

1

Elementele grupei 13 dau compuși cu legături covalente MX₃ (BF₃, AlCl₃) care sunt deficienți în electroni

Grupa 14. Proprietati fizice

Element	Raza covalenta (nm)	Stare de oxidare	Electronegativitate (Pauling)	P.t. K	P.f. K
C	7.7	-IV, II, IV	2.55	3800	4300
Si	11.7	- IV, IV	1.90	1687	3173
Ge	12.2	- IV, II, IV	2.01	1211	3093
Sn	14.0	- IV, II, IV	1.96	505	2875
Pb	14.6	- IV, II, IV	2.33	601	2022

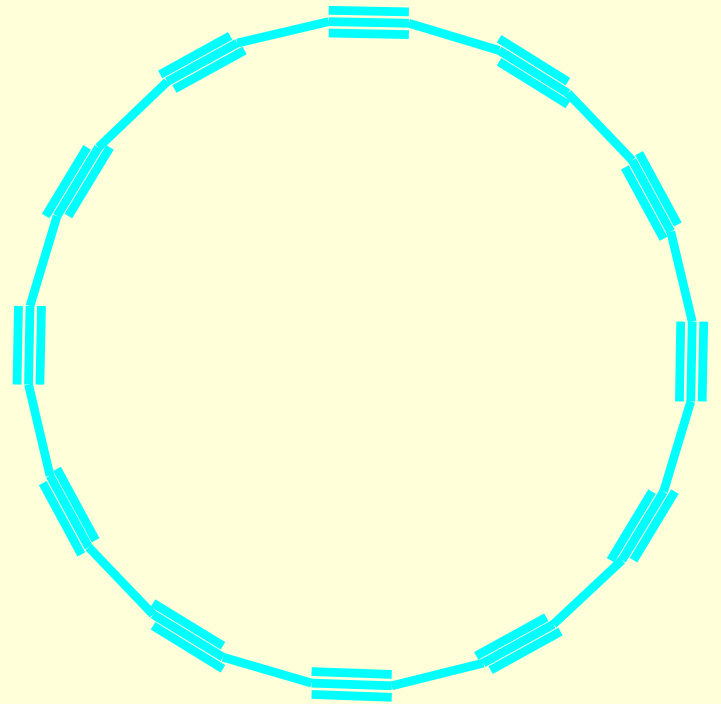
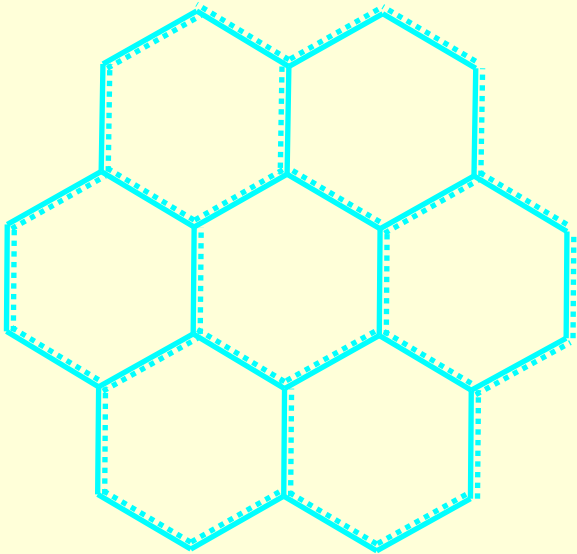
Grupa 14: Lungimi de legaturi

Bond	Length (pm)		Bond	Length (pm)		Bond	Length (pm)
N≡N	110		F-H	92		C-H	109
C≡N	116		O-H	96		Si-H	148
C≡C	120		N-H	101		Ge-H	153
C=O	123		C-H	109		C-O	143
C=N	128		F-C	135		Si-O	163
C=C	134		O-C	143		Ge-O	173
C-O	143		N-C	147		C-Si	186
N-N	145		C-C	154		Si-Si	326
C-N	147						
O-O	148						
C-C	154						

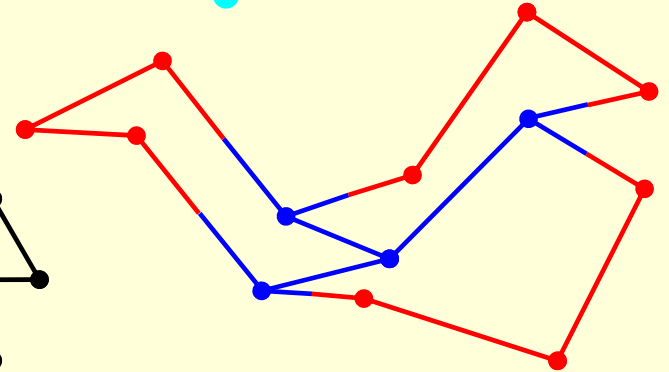
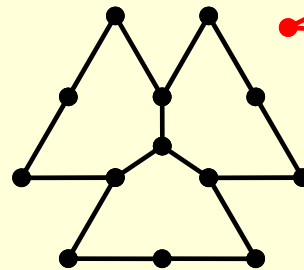
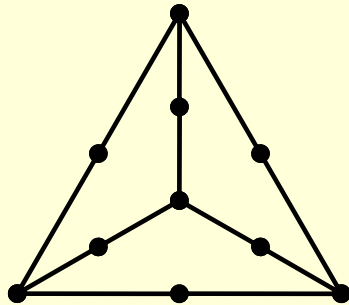
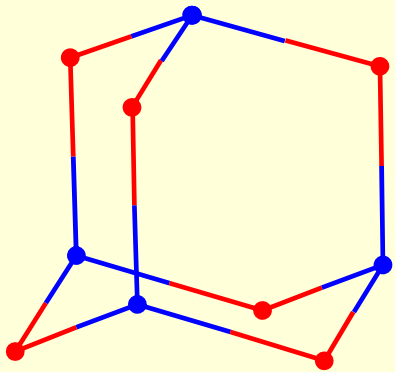
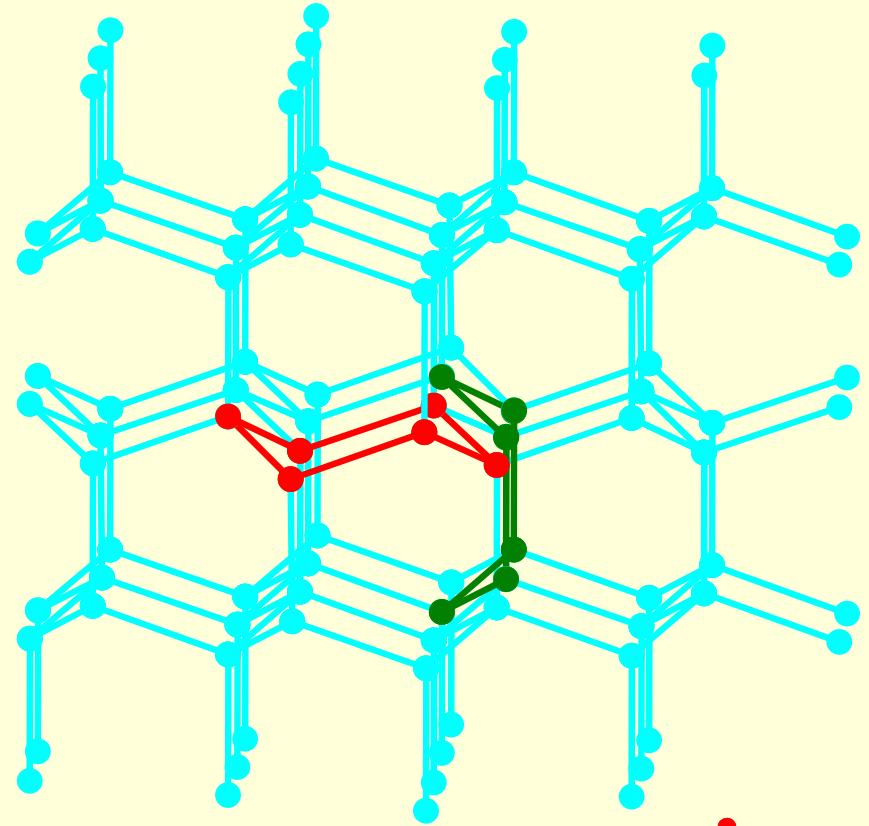
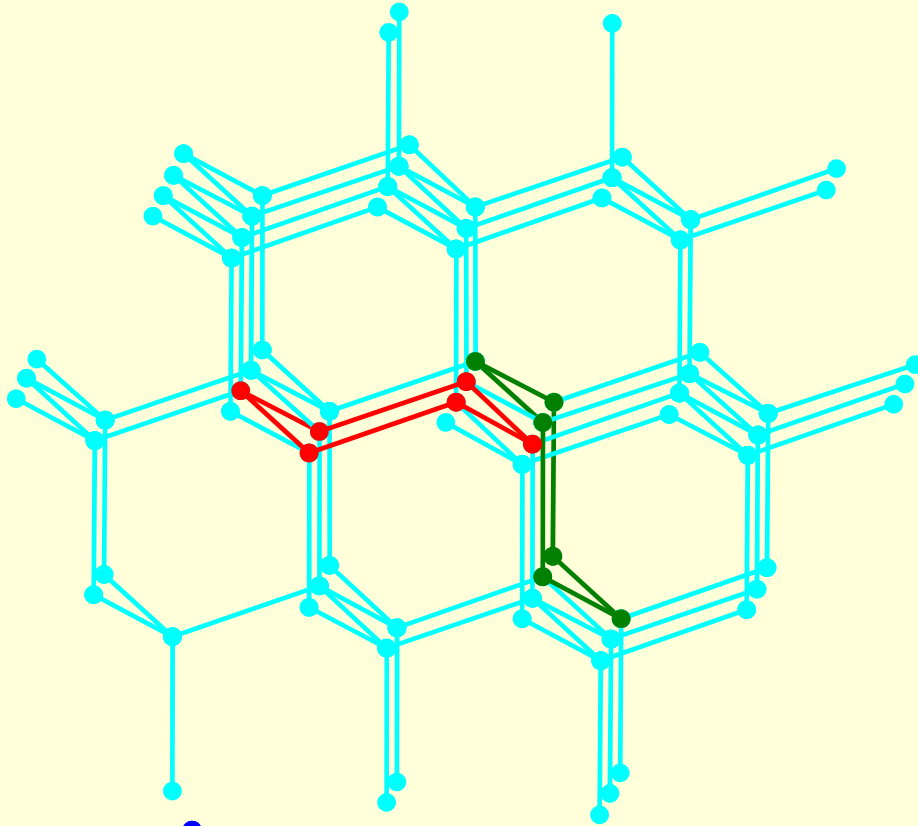
Alotropii carbonului

- Natural
 - Amorf
 - Grafit
 - Diamant cubic
- Sintetici
 - Polyyna (polimer $-C\equiv C-$)
 - Grafena (un singur strat de grafit)
 - Diamant hexagonal (gasit de asemenea in meteoriti)
 - Fullerene (pentagoane si hexagoane de atomi de carbon)
 - Nanotuburi (hexagoane de atomi de carbon)
 - Carbon nanospume (hexagoane si heptagoane de atomi de carbon)
 - Carbon sticlos (hexagoane de atomi de carbon dezordonate spatial)

Grafena & Poliina



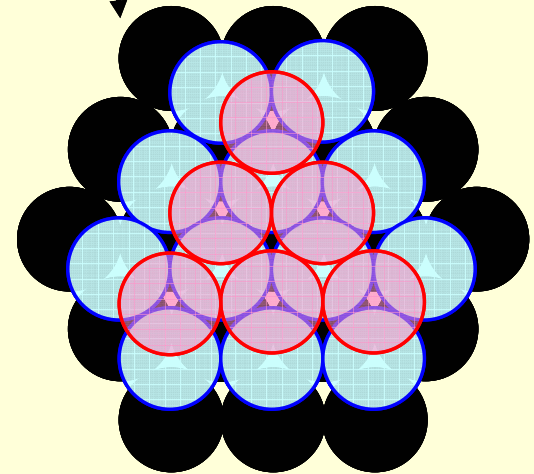
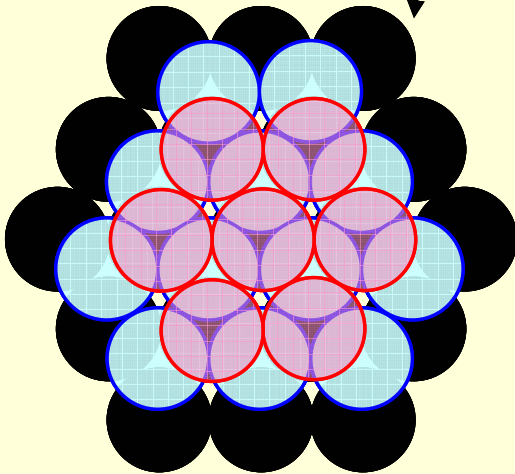
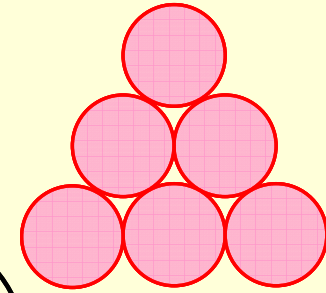
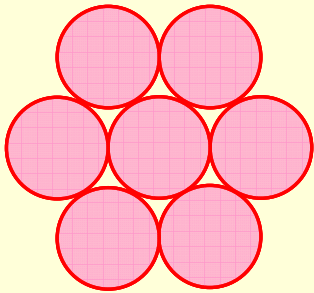
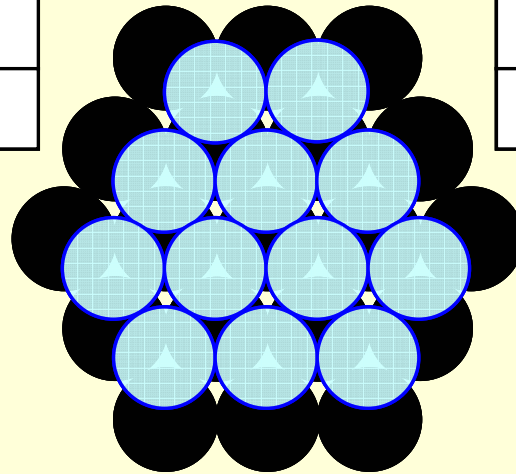
Diamant: cubic & hexagonal



Diamant: 'close-packed'

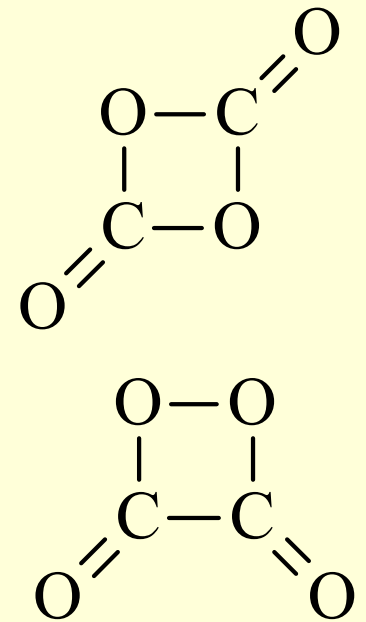
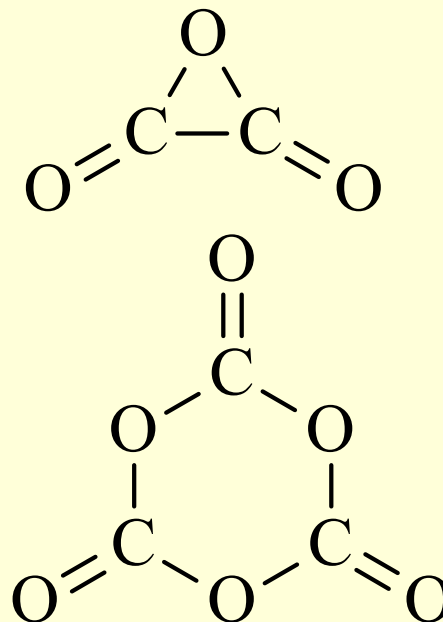
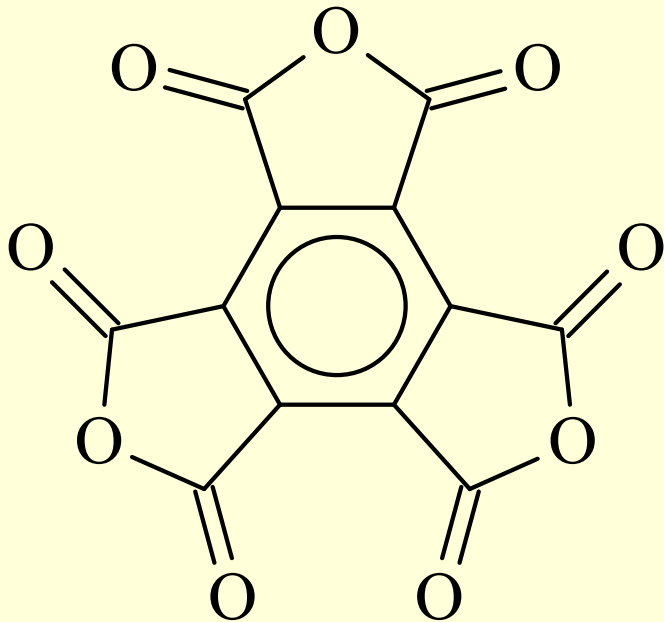
hexagonal close-packed
Hexagonal diamond
("Lonsdaleite")

cubic close-packed (ccp)
Cubic diamond; Platinum
face-centered cubic (fcc)



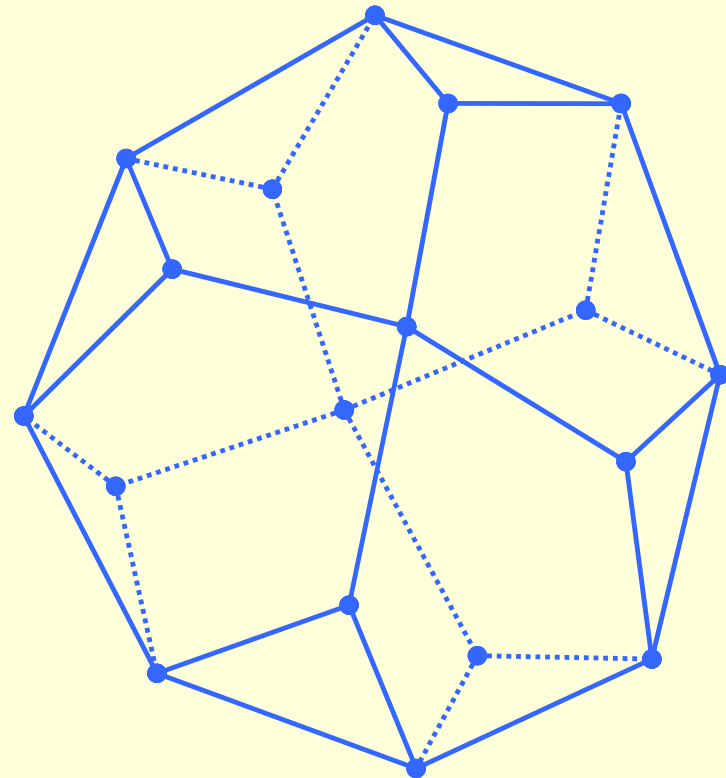
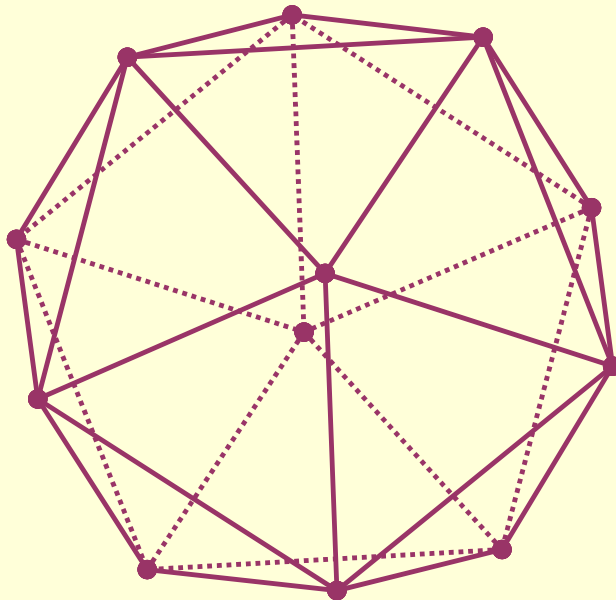
Carbon si oxigen

- Fomeaza o serie de compousi gazosi cu oxigenul: monoxidul de carbon, $C=O$, dioxidul de carbon, $O=C=O$, suboxidul de carbon, $O=C=C=O$, dioxidul de tricarbon $O=C=C=C=O$, si dioxidul de tetracarbon $O=C=C=C=C=O$. A fost obtinuta prin piroliza fulger a 2,4,6-tris(diazo)ciclohexan-1,3,5-trionei ($C_6N_6O_3$) dioxidul de pentacarbon $O=C=C=C=C=C=O$ care e stabil pana la $-96\text{ }^\circ\text{C}$, cand polimerizeaza. Alte molecule neliniare sunt ilustrate:



- Carbura de bor este una dintre cele mai dure materiale cunoscute, locul trei după diamant și nitrura de bor. Acesta este cel mai dur material produs în cantități de tonaj. Ea nu are nici o structură repetitivă clară. Are un raport de bor:carbon variind de la 23:2 la 19:6. Mai jos sunt prezentate două aranjamente posibile, în care o parte din atomi de bor sunt înlocuiți cu atomi de carbon.

B:C
12:0
11:1
10:2

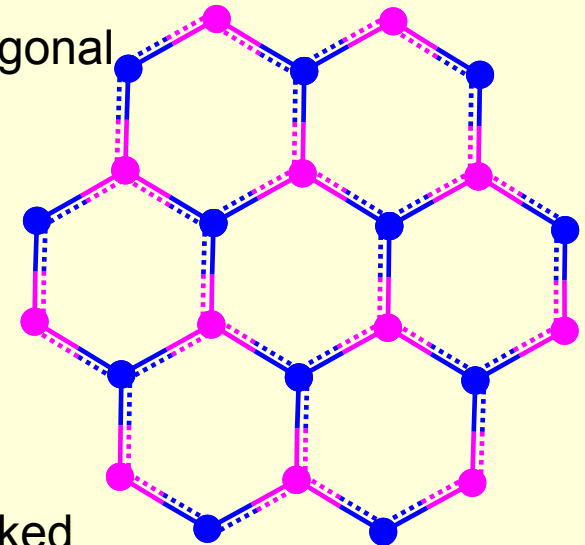


B:C
18:0
16:2
14:4

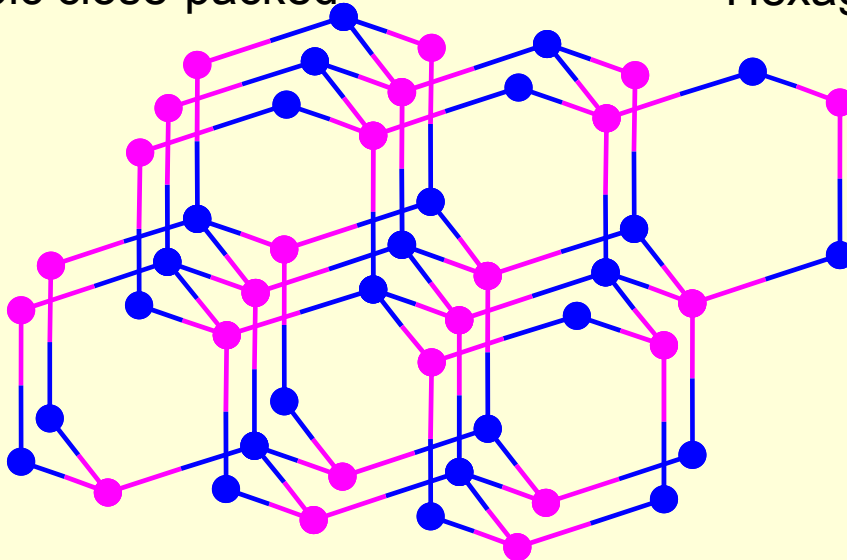
Nitrura de bor

- Forma hexagonală este un lubrifiant bun
- Formă cubică 'ambalată-aproape' este stabilă termic și chimic, și duritatea este inferioară numai diamantului
- Forma hexagonală 'ambalată-aproape' nu a fost sintetizată, dar este probabil să fie mai dură decât cub forma cubică

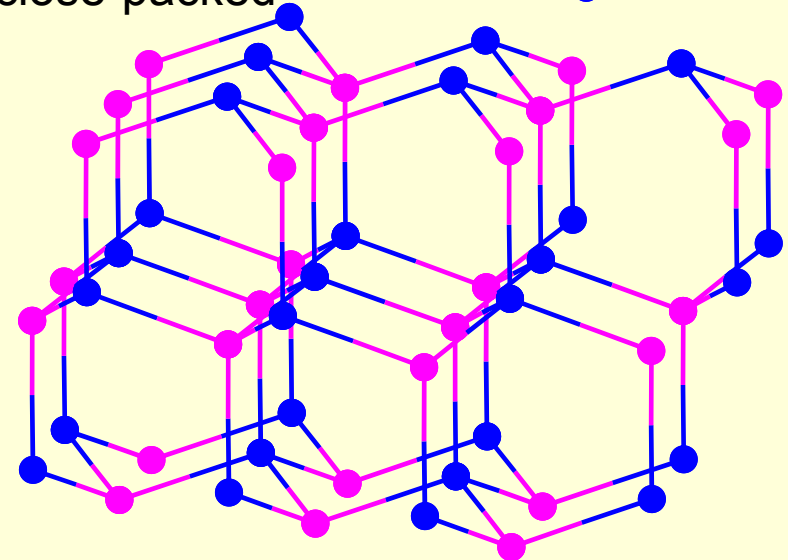
Hexagonal

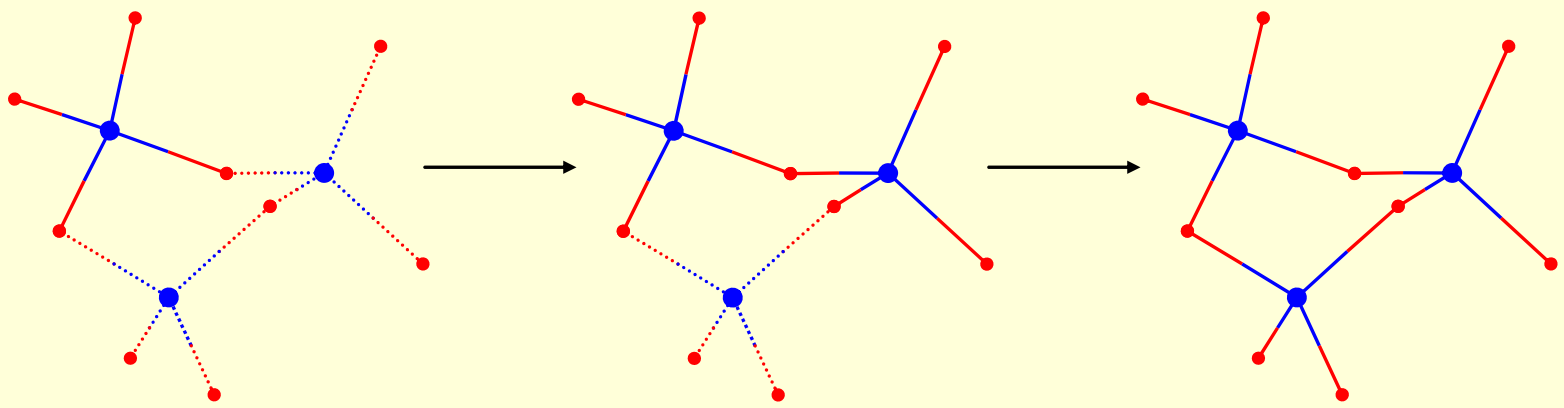


Cubic close-packed

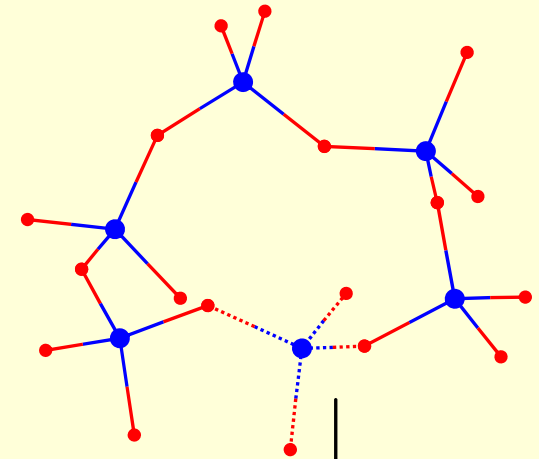


Hexagonal close-packed

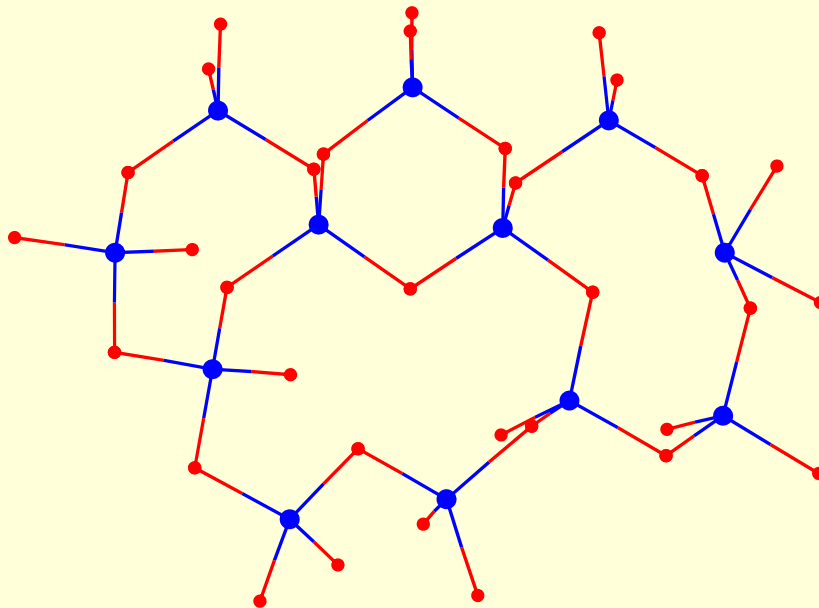




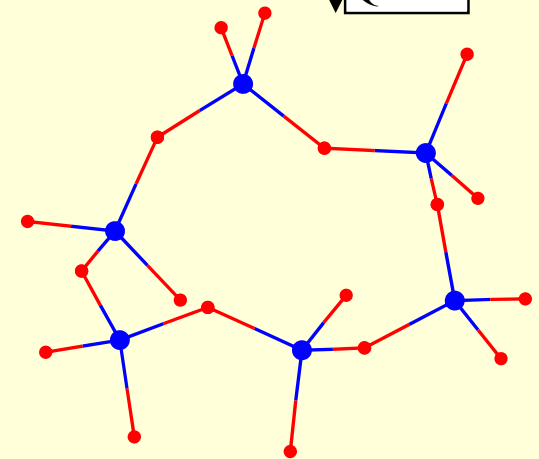
Polimerizarea SiO_2

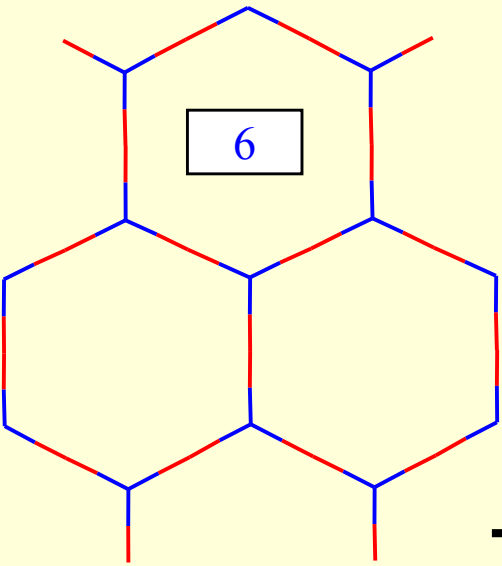


↓ Quartz

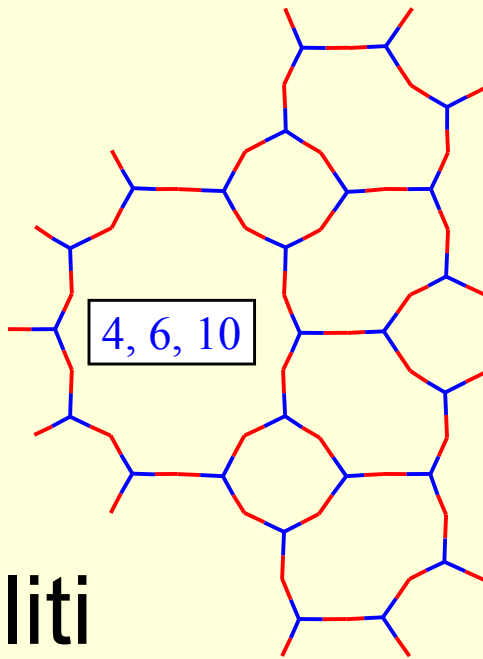


← Glass

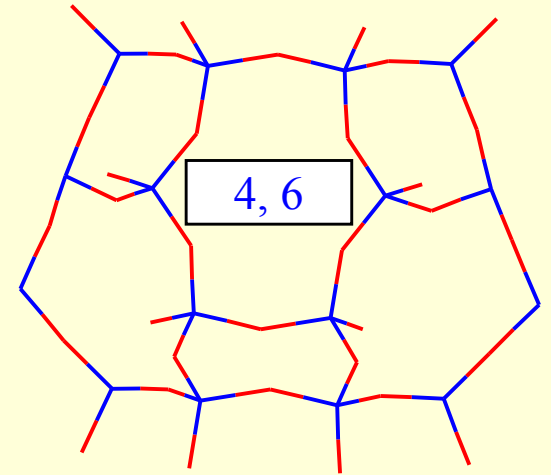




6

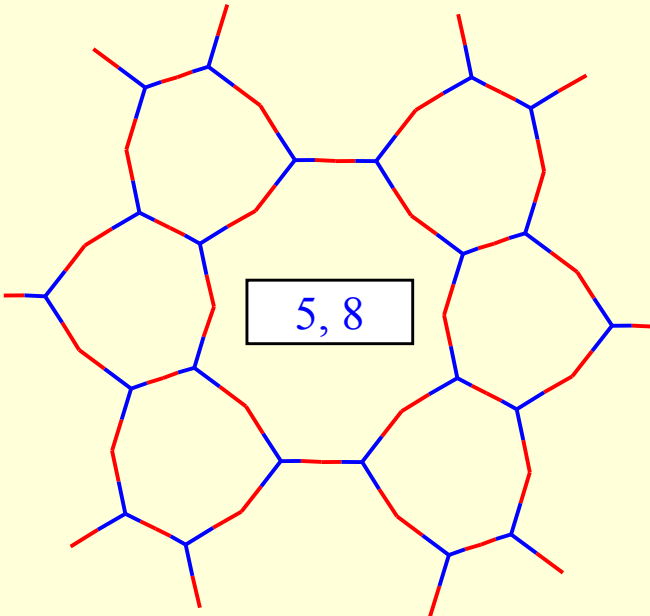


4, 6, 10

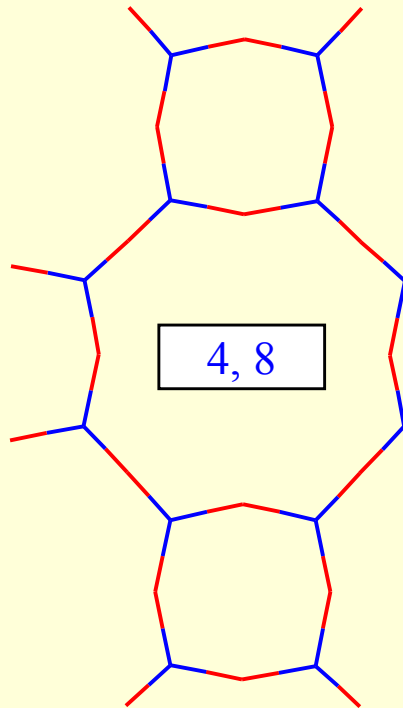


4, 6

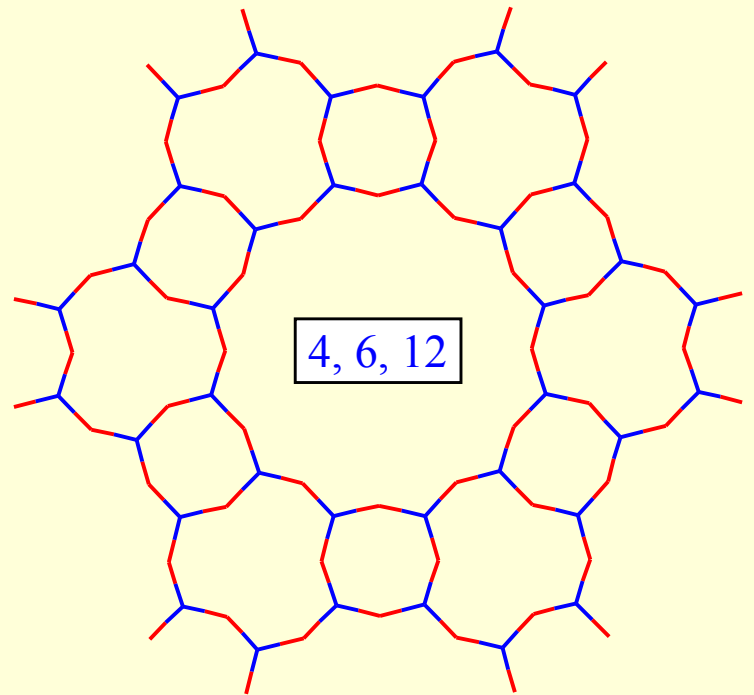
Zeoliti



5, 8

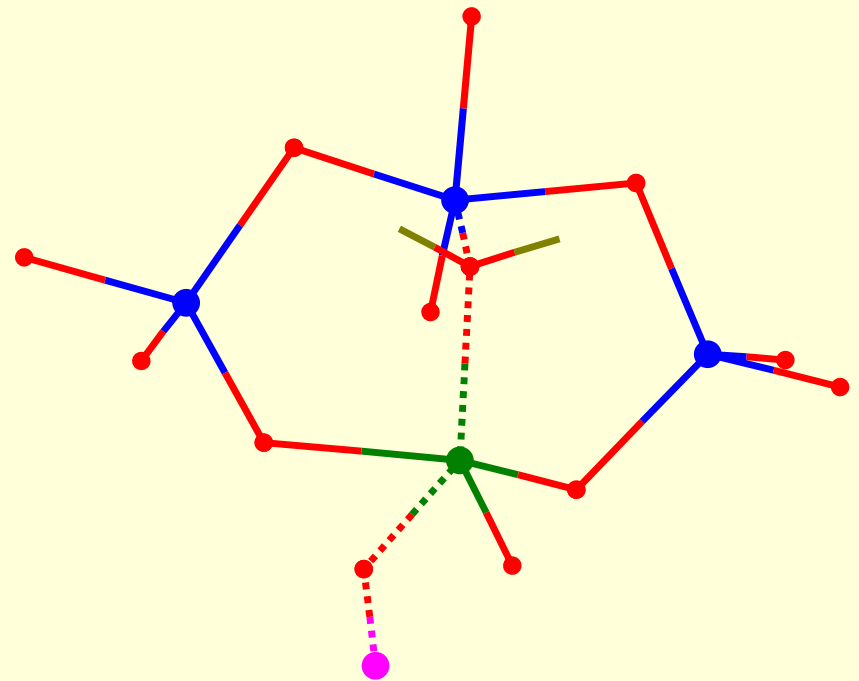
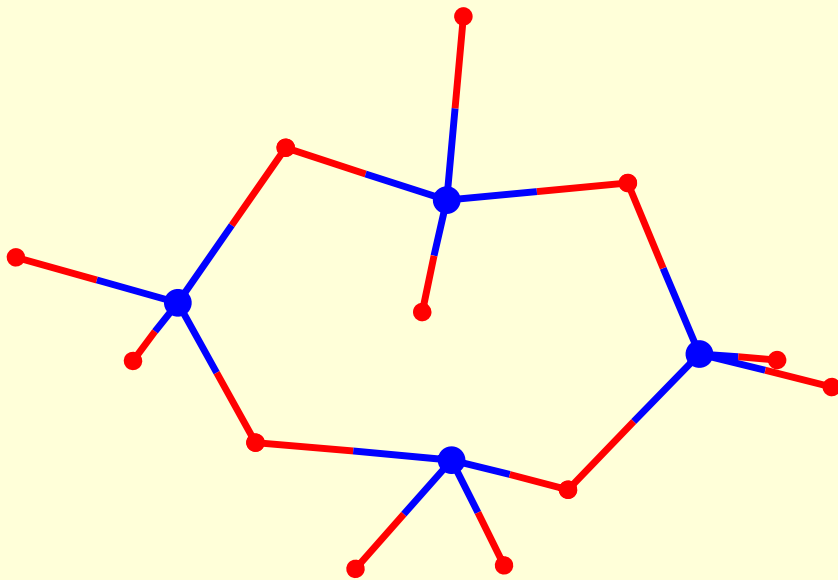
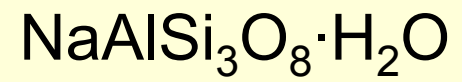
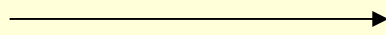
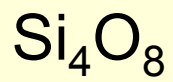


4, 8



4, 6, 12

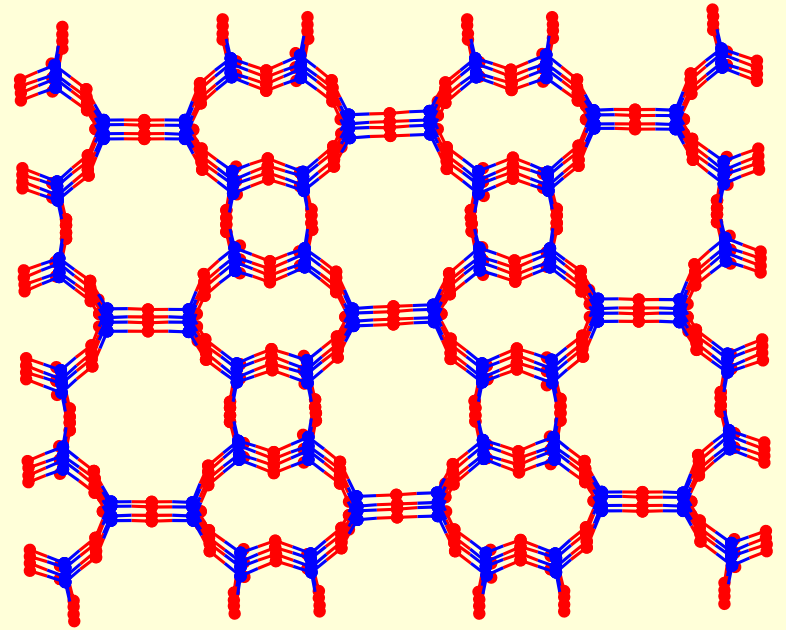
Formarea zeolitilor



Zeoliții au capacitatea de a acționa ca catalizator pentru reacțiile chimice care au loc în cavitățile interne. O categorie importantă de reacții sunt cele catalizate de zeoliții schimbători de hidrogen, a căror protoni legați de cadru dau naștere la o aciditate foarte mare. Acest lucru este exploatat în numeroase reacții organice, inclusiv cracarea țițeiului, izomerizare și sinteza de combustibil.

Datorită proprietăților lor unice poroase, zeoliți sunt utilizați într-o varietate de aplicații, cu o piață globală de mai multe milioane de tone pe an. În lumea occidentală, utilizări majore sunt în cracarea petrochimică, schimbul ionic (dedurizarea apei și purificare), și în separarea și îndepărtarea gazelor și solventilor. Alte aplicații sunt în agricultură, creșterea animalelor și construcții. Sunt adesea menționați ca 'site moleculare'.

Utilizarea zeolitilor



Zeoliti – Adsorbție & Separare

- Proprietatea zeoliților de selectivitate a formei este, de asemenea, baza pentru utilizarea lor în adsorbția moleculară. Capacitatea preferențială de a absorbi anumite molecule, excluzând pe altele, a deschis o gamă largă de aplicații de cernere moleculară. Uneori este pur și simplu o chestiune de mărime și formă de pori care controlează accesul în zeolit. Dacă diferite tipuri de molecule intră în zeolit, unele difuzează prin canale mai repede, lăsând altele blocate în spate, la fel ca în purificarea para-xilenului prin silicalit.
- Acest lucru este exploatat într-un mod major în dedurizarea apei, în cazul în care metalele alcaline, cum ar fi sodiu sau potasiu preferă să se schimbe din zeolit, fiind înlocuit cu mai "duri" calciu și magneziu din apă. Mulți detergenți comerciali conțin cantități substanțiale de zeolit. Apele reziduale comerciale care conține metale grele, și apele uzate care conțin izotopi radioactivi pot fi, de asemenea, curățate cu ajutorul zeoliților.

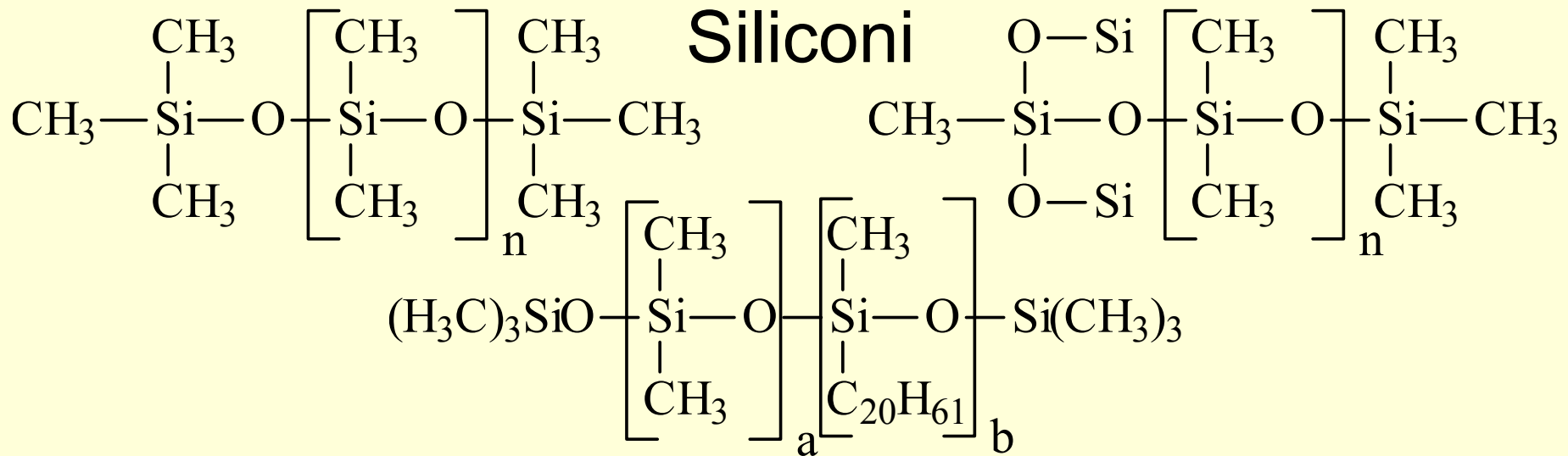
Copolimerizarea SiO₂

$O=Si=O$	+	$3H-(C,H,N,O,S,P)$	\rightarrow	$\begin{array}{c} (C,H,N,O,S,P) \\ \\ HO-Si-(C,H,N,O,S,P) \\ \\ (C,H,N,O,S,P) \end{array}$	+	OH_2
Silica powder (SiO ₂)		Organics (possibly polymer)		Organic-silica compounds		Water
$2O=Si=O$	+	$2H-(C,H,N,O,S,P)$	\rightarrow	$\begin{array}{c} (C,H,N,O,S,P) \\ \\ O=Si-O-Si=O \\ \\ (C,H,N,O,S,P) \end{array}$	+	OH_2

Organo-silicații conțin legături Si-C. În condiții bine controlate, se obțin ciclosiloxani (inele cu 3-6 atomi de Si, care au utilizate în impermeabilizarea de clădiri, mașini, și pantofi).

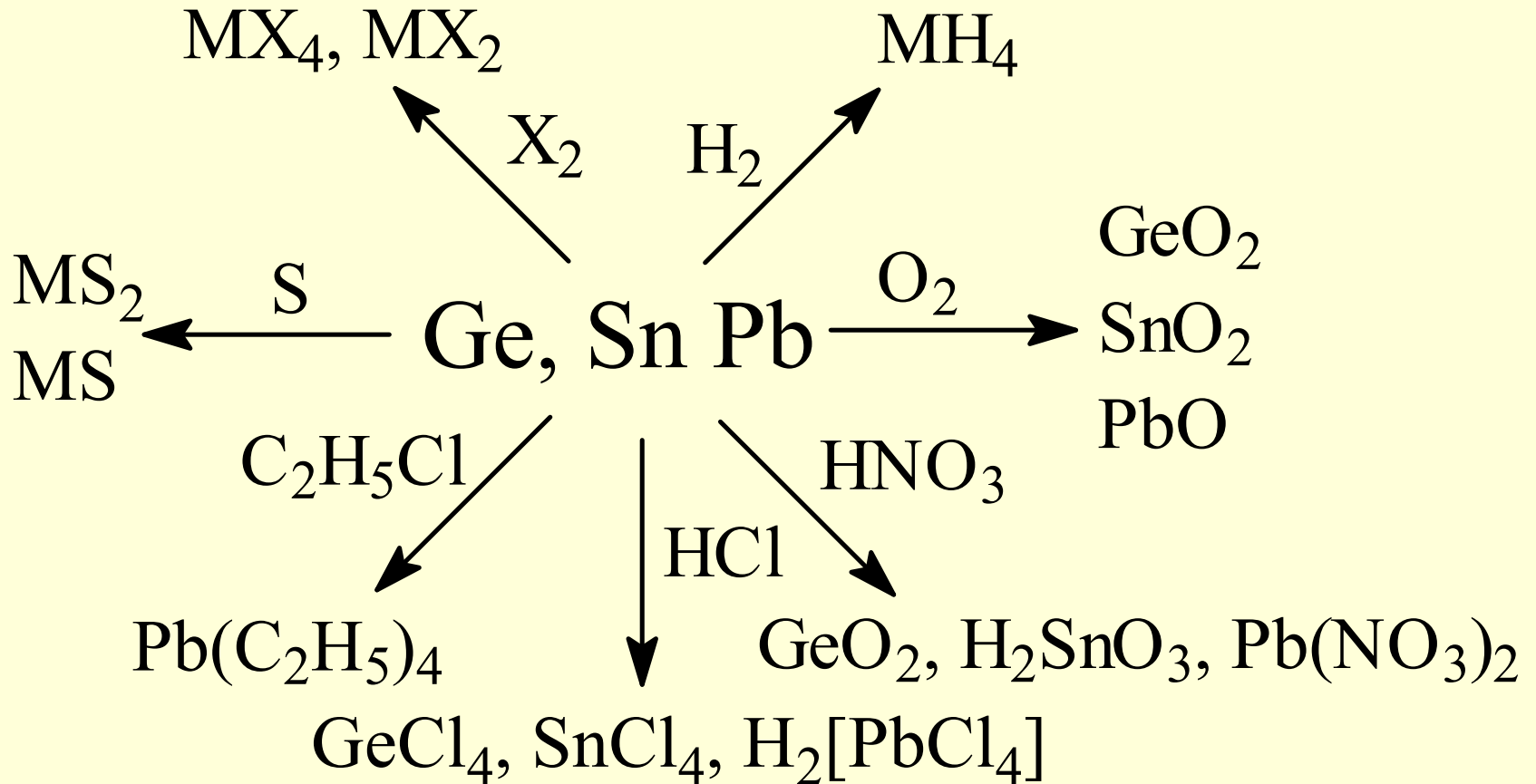
Siliconii sunt compuși cu proprietăți speciale, bine valorificate în tehnică și includ uleiul, vaselina, cauciucul, rășina, și adezivul siliconic.

Comparând cu polimerii organici, siliconii au stabilitate termică mai bună - pot fi utilizați în medii calde. Acesta are inerție chimică - rezistent la oxidare, la acțiunea apei și la o gamă largă de agenți chimici.



- Cu $20 \leq n \leq 500$ & $C/Si > 2$ sunt **uleiuri siliconice**. Aplicațiile includ lubrifianți, dielectrice, și lichide hidraulice. Vezi de ex. US Patent no. 8355209 / Jan. 15, 2013.
- Cu $900 \leq n \leq 2000$ & $C/Si > 2$ sunt **vaseline siliconice**, utilizate ca lubrifianți de asemenea. Vezi de ex. US Patent no. 8017684 / Sept. 13, 2011.
- Cu $6000 \leq n \leq 60000$ & $C/Si \sim 2$ sunt **cauciucuri siliconice**. Vezi de ex. US Patent no. 8344067 B2 / Jan. 1, 2013.
- Cu $C/Si < 2$ sunt **rasini siliconice** (similare bachelitei). Vezi de ex. US Patent no. 8334022 / Dec. 18, 2012.
- Copolimeri cu aprox. 1% catene lungi organice sunt **adezivi siliconici**. Vezi de ex. US Patent no. 5783719 / Jul. 21, 1998.

Ge, Sn, Pb – proprietati chimice



Întrebări și răspunsuri

În legătură cu elementele grupei 13 (B, Al, Ga, In, Tl) și 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb):

0 Siliconii au schelet de oxid de carbon ($-(>)C-O-(>)C-O-(>)C-$) și terminații grupari silicil ($-SiH_3$)

1 Siliconii au schelet de oxid de siliciu ($-(>)Si-O-(>)Si-O-(>)Si-$) și terminații grupari metil ($-CH_3$)

0 Siliciul are tendința să polimerizeze ($\dots-Si-Si-Si-\dots$)

0 Dioxidul de carbon are tendința să polimerizeze ($\dots-O-C(O)_2-O-\dots$)

1 Dioxidul de siliciu are tendința să polimerizeze ($\dots-O-Si(O)_2-O-\dots$)

1 Carbonul are tendința să polimerizeze ($\dots-C-C-C-\dots$)

0 Carbonul are tendința să formeze cicluri de 3, 4 și 5 atomi

1 Carbonul are tendința să formeze cicluri de 5, 6 și 7 atomi

Curs 11

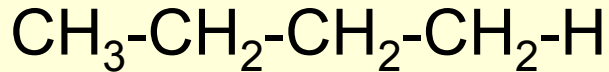
Chimie organica
Duritate si materiale dure

Alcani (C_nH_{2n+2} , $n>0$)

Structură generală: R-H

Grupare funcțională: nu

Exemplu:

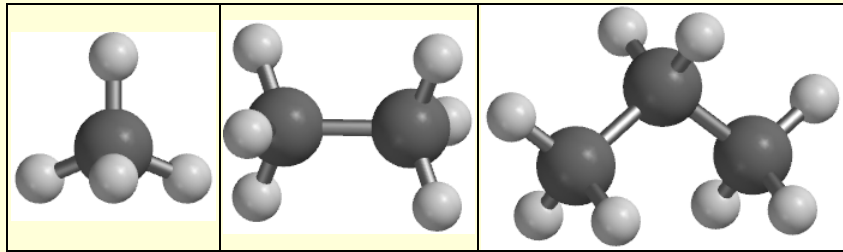


(nume: n-Butan)

Izomerii n-Butanului →
(rotameri: "Gauche g-",

"Gauche g+";

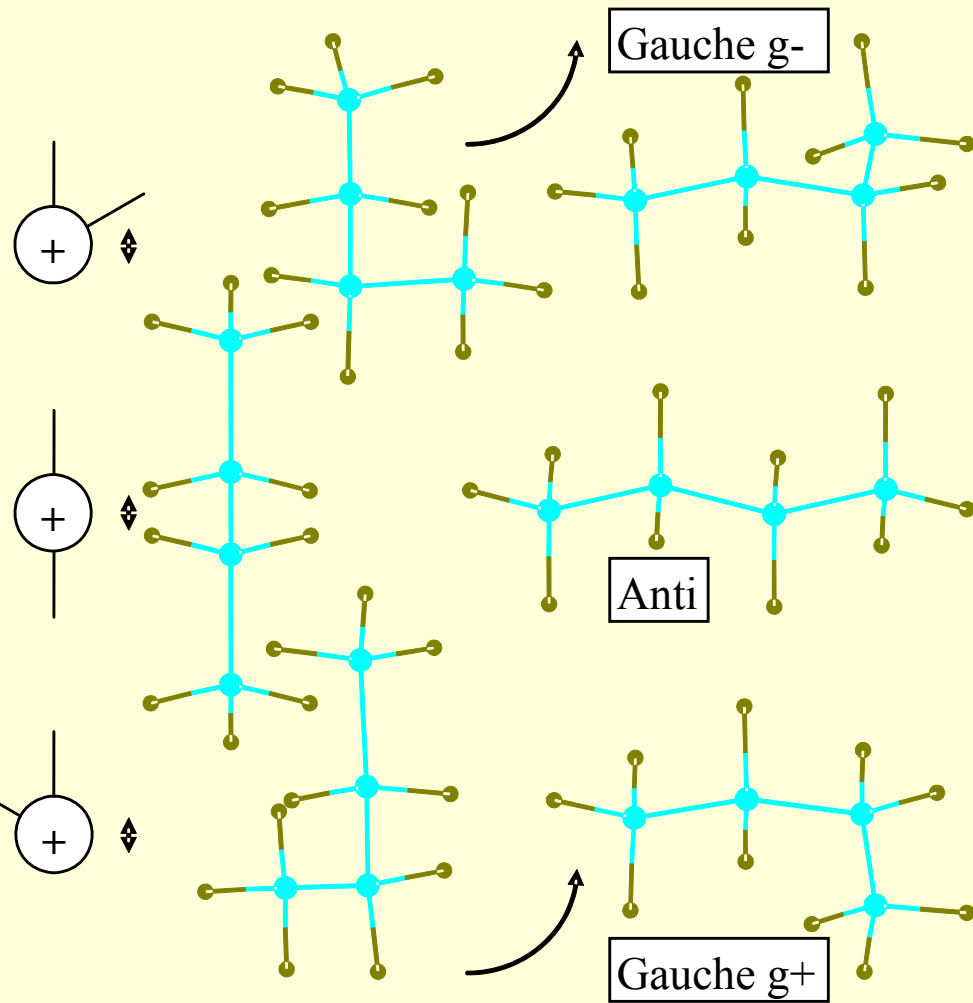
conformer: "Anti")



metan

etan

propan



Alcani: izomeri de structura

n = 1; CH ₄	1 (CH ₄)
n=2; C ₂ H ₆	1 (CH ₃ -CH ₃)
n=3; C ₃ H ₈	1 (CH ₃ -CH ₂ -CH ₃)
n=4; C ₄ H ₁₀	2 (butan (3 izomeri geometrici) & 2-metil-propan)
n=5; C ₅ H ₁₂	3
n=6; C ₆ H ₁₄	5
n=7; C ₇ H ₁₆	9
n=8; C ₈ H ₁₈	18
n=9; C ₉ H ₂₀	35
...	
In general?	'Problema dificila'—v. open encyclopedia of integer sequences
	http://oeis.org
n	OEIS: A000602 (http://oeis.org/A000602)
	A000602=A000022+A000200 (n>0)
	A000602, A000022, A000200: Fara formula explicita!
	A000602, A000022, A000200: Fara formula de recurenta!

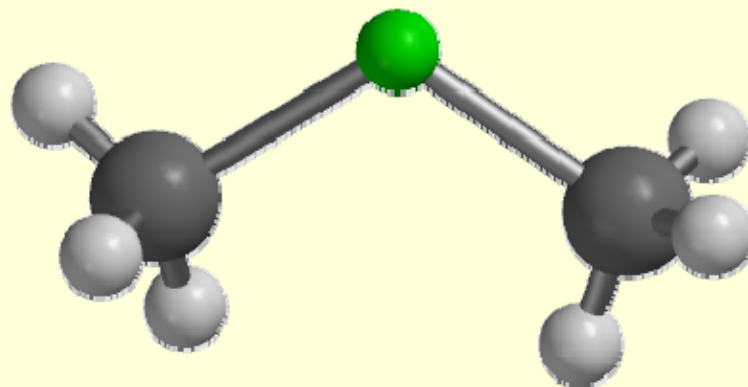
Chimie organica

Grupari functionale, clase de compusi si denumiri asociate

Alcani substituiți

Structură generală: R-G

Grup funcțional: G



Exemplu 1

CH_3HgA , CH_3CdA ("A": anion "1-")

Nume: "A"-metilmercur, "A"-metilcadmiu

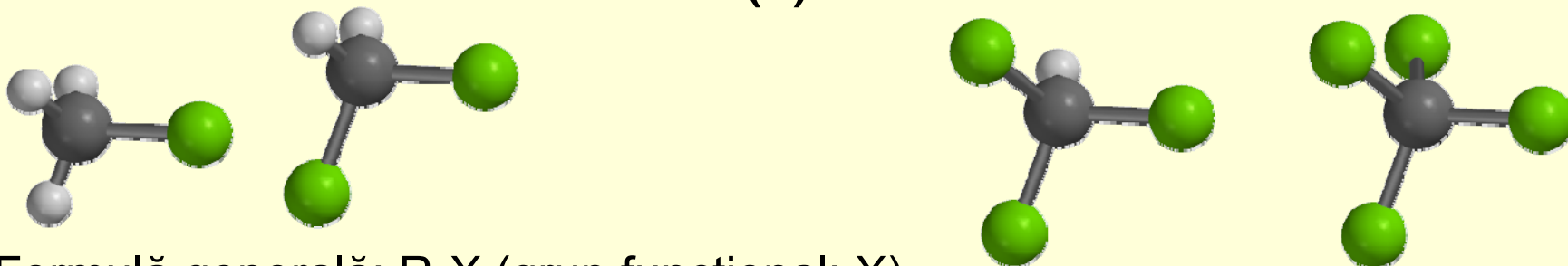
Remarcă: $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ este un bioacumulant toxic pentru mediu, $[\text{CH}_3\text{Cd}]^+$ este de asemenea toxic

Exemplu 2

CH_3HgCH_3 , CH_3CdCH_3 , CH_3ZnCH_3 (dimetilmercur, dimetilcadmiu, dimetilzinc)

$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ este unul dintre cele mai puternice neurotoxine cunoscute, $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ este de asemenea toxic, $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ arde spontan

Halo(-)alcani



Formulă generală: R-X (grup funcțional: X)

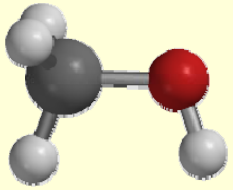
Exemplu 1: CH_3Cl (clorură de metan, clormetan)

Este toxic și extrem de inflamabil. Este intermediar în producția polimerilor siliconului. Congenerul $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ este utilizat în "alchilare": $\text{RH} + \text{ICH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{CH}_3 + \text{HI}$

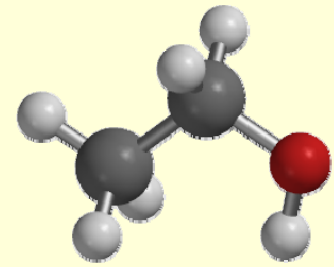
Exemplu 2: CH_2Cl_2 (clorură de metilen, diclormetan). Este utilizat pe scară largă ca solvent (nu e miscibil cu apa, e miscibil cu mulți alți solvenți organici), în curățarea picturilor și ca degresant.

Exemplu 3: CHCl_3 (cloroform, triclormetan). Este un solvent "relativ" nereactiv, miscibil cu cea mai mare parte a lichidelor organice, "convenient" volatil.

Exemplul 4: CCl_4 (tetraclorură de carbon, tetraclormetan). Folosește ca solvent de curățire "uscată" (e.g. fără apă) și ca refrigerent. Este una dintre cele mai potente hepatotoxine (toxic pentru ficat, cauzează necroză fulminantă).



Alcooli



Formulă generală: R-OH (grup funcțional: OH)

Exemplu 1: CH₃-OH (metanol, metil alcool)

Metanolul este produs natural în metabolismul anaerob al multor varietăți de bacterii și este un solvent uzual în laborator. Este utilizat la obținerea formaldehidei (și de la aceasta la plastice, placaje, vopsele, explozibili. În aditie la utilizarea directă ca combustibil (alternativă la gazolină) servește în "transesterificarea" trigliceridelor către "bio(-)dieselii".

Exemplu 2: CH₃-CH₂-OH (etanol, etil alcool)

Utilizat pe scară largă ca combustibil (și aditiv la; alternativă la gazolină), e principalul "psihoactiv" în băuturile alcoolice, cu efect depresiv asupra sistemului nervos central (ingerarea pe lungă durată poate produce daune serioase ficatului). Este utilizat la șervețelele medicale și la gelurile sanitizoare antibacteriene pentru mâini. Omoară cea mai mare parte a bacteriilor și ciupercilor, și mulți dintre viruși denaturându-le proteinele și dizolvându-le lipidele, dar este inefectiv împotriva sporilor bacterieni.

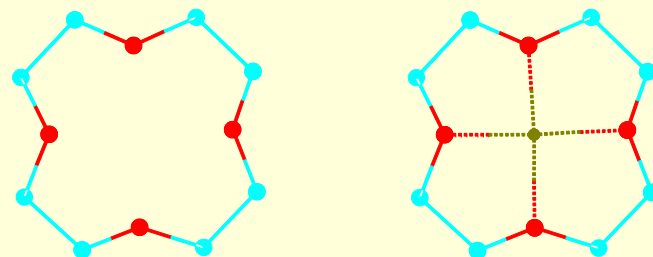
Eteri

Formulă generală R-O-R' (grup funcțional: O)

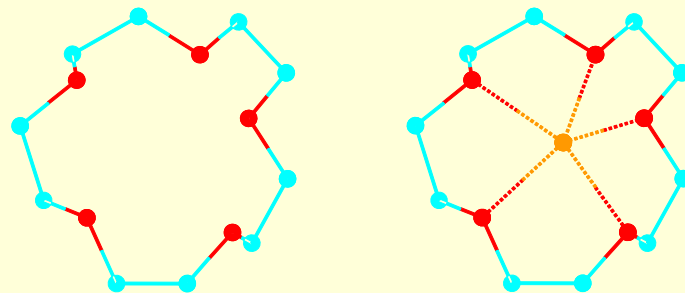
Exemplu 1: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (dietileter) - solvent și anestezic.

Exemplu 2: eteri "coroană" (polieteri = eteri cu mai mult de o grupare funcțională).

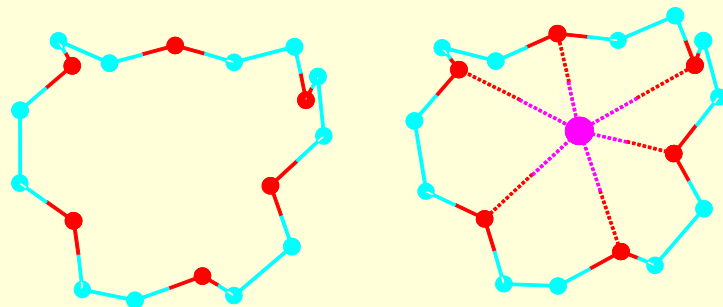
12-coroană-4 (afinitate pentru Li^+)



15-coroană-5 (afinitate pentru Na^+)



18-coroană-6 (afinitate pentru K^+)



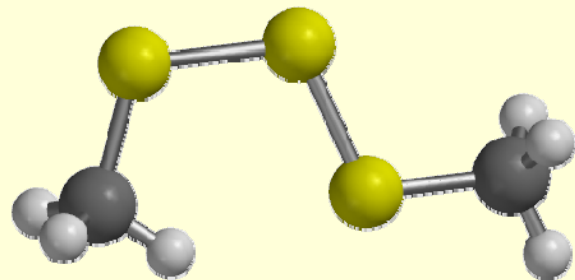
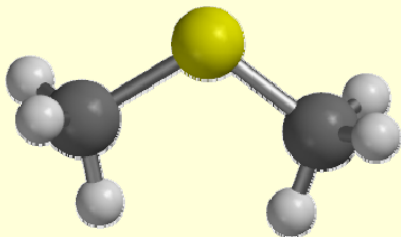
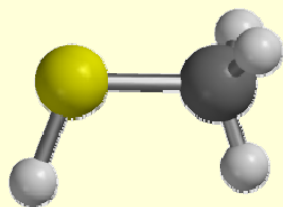
Tioli ($S \leftarrow O \rightleftharpoons$ Tioli \leftarrow Alcoolii)

Formulă generală: R-SH (grup funcțional: SH).

Exemplu 1: CH_3SH (metantiol, sulfură de metil). E prezent în sânge și creier la om și animale și în țesutul plantelor. Eliminat prin fecale (cu miros extrem de puternic și respingător) e toxic atacând sistemul respirator, plămâni și sistemul nervos central.

Exemplu 2: CH_3SCH_3 (sulfură de dimetil). Cu miros specific de varză e prezent (în concentrații mici) ca aditiv alimentar. La gătitul sfeclei, sparanghelului, verzei, porumbului și fructelor de mare se produce sulfură de dimetil.

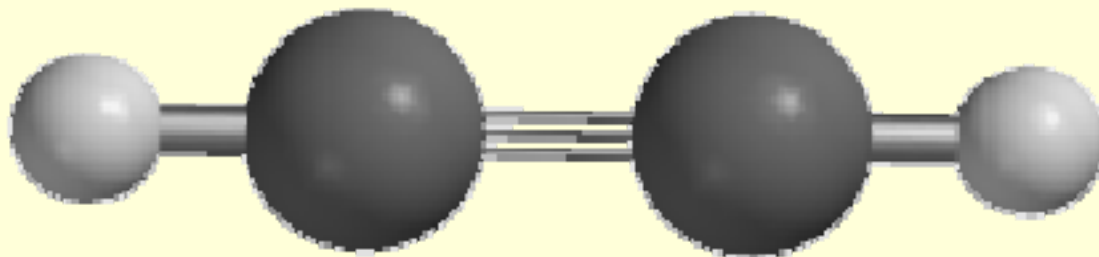
Exemplu 3: CH_3SSSCH_3 (trisulfură de dimetil). Este unul din compușii volatili emanați de ceapa, prazul, brocoli, varza gătite și este gustul respingător al berii și sake-ului stătute.



Alchine

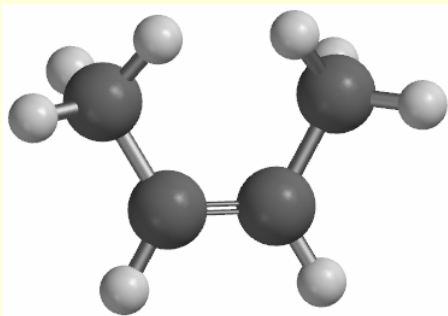
Formulă generală: $\text{RC}\equiv\text{CR}$ (grup funcțional: $\text{C}\equiv\text{C}$).

Exemplu: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (acetilenă, etină). Aproximativ 20% din acetilenă e consumată pentru sudură și tăiere cu gaz oxiacetilenic ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{C}_2$).



$d(\text{C},\text{C})$	[Å]	O.L.	$d, \angle(\text{C},\text{H})$	[Å]	°
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.540	1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.085	110.6
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1.531	1	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1.096	111.4
C_6H_6	1.385	1.5	C_6H_6	1.072	120.0
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1.331	2	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1.088	121.9
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1.205	3	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1.067	180.0

Alchene



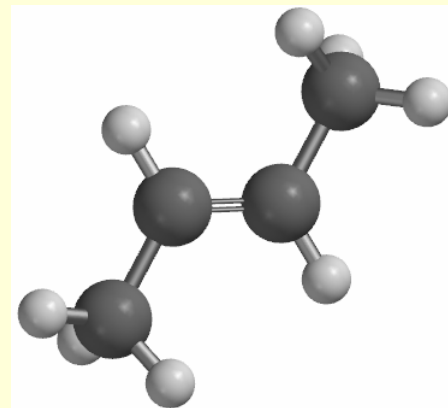
Formula generală: $RC=CR'$

(grup funcțional: $C=C$)

Exemplu 1: $CH_3CH=CHCH_3$

($R=R'=CH_3$; 2-butena)

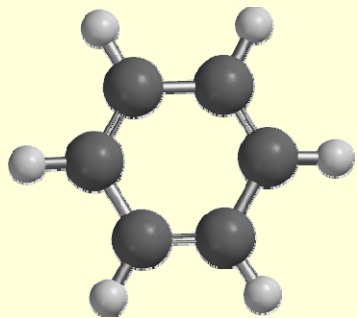
← "cis" (izomeri) "trans" →



Exemplu 2: $H_2C=CHCH_3$ (propena). E produsă în natură de anumite specii de pomi. E de asemenea produs de ardere (la arderea pădurilor, în fumul de țigară și în gazul de eșapament). Cu un timp de înjumătățire relativ mic nu e bioacumulant și e cu toxicitate acută scăzută la inhalare.

Exemplu 3: $H_2C=CH_2$ (etena). Gaz incolor inflamabil cu un miros slab dulce și musc; e un hormon natural al plantelor utilizat în agricultură să forțeze coacerea fructelor și cu o utilizare de nișă ca anestezic.

Exemplu 4: $H_2C=CHCH_2CH_3$ (1-butenă). Foarte inflamabil, formând amestecuri explozive cu aerul.



Arene (compuși aromatici)

Formulă generală: Aril-H (grup funcțional: "aril"; $C_6H_6 = PhH$; $Ph = \text{"fenil"}; \text{"fenil"} \subseteq \text{"aril"}$).

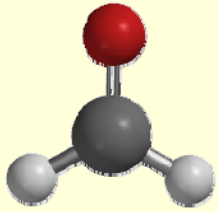
Exemplu 1: C_6H_6 (benzen). Constituent natural al petrolului nerafinat, foarte inflamabil având miros dulceag și potență carcinogenă. Dintre aplicații: benzen \rightarrow stiren \rightarrow polistiren (material plastic).

Exemplul 2: $C_6H_5CH_3$ (toluen). Solvent comun, poate fi utilizat pentru creșterea cifrei octanice la benzine și pentru extragerea cocainei din frunzele de coca (în producția de sirop de cola).

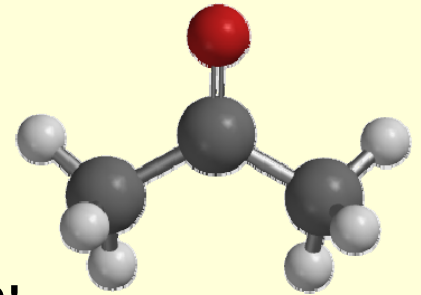
Exemplu 3: $CH_3C_6H_4CH_3$ (xilen; dimetilbenzen). Are 3 izomeri de structură: "orto-", "meta-" și "para-".

Hidrocarburi aromatice policiclice (PAH). Exemplu: $C_{14}H_{10}$ (izomeri: fenantren și antracen).

xilen			$C_{14}H_{10}$	
orto-xilen	meta-xilen	para-xilen	fenantren	antracen



Aldehyde și cetone



Formulă generală: $R(C=O)H$ și $R(C=O)R'$
(grup funcțional: COH și CO)

Exemplu 1: $H(C=O)H$ (formaldehidă), $CH_3(C=O)H$ (acetaldehidă)

Polimerizare: $nH_2CO \rightarrow \text{---}[CH_2O]n\text{---}$

Paraformaldehida ($n=8..100$) e utilizată pentru stocarea în stare solidă a formaldehidei și care prin descompunere la formaldehidă servește ca dezinfectant, fumigant, fungicid, și fixativ. Poliformaldehida ($n=600..3000$, US patent: 5318813A) e un termoplastic utilizat în componente de precizie ce necesită rigiditate ridicată, fricțiune scăzută și stabilitate dimensională. Acetaldehida e răspândită larg în natură (cafea, pâine, fructe coapte) și e produsă de plante ca parte a procesului lor normal de metabolism.

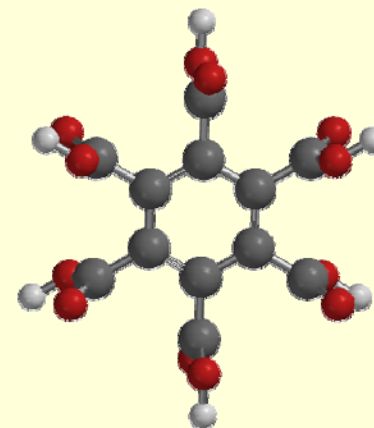
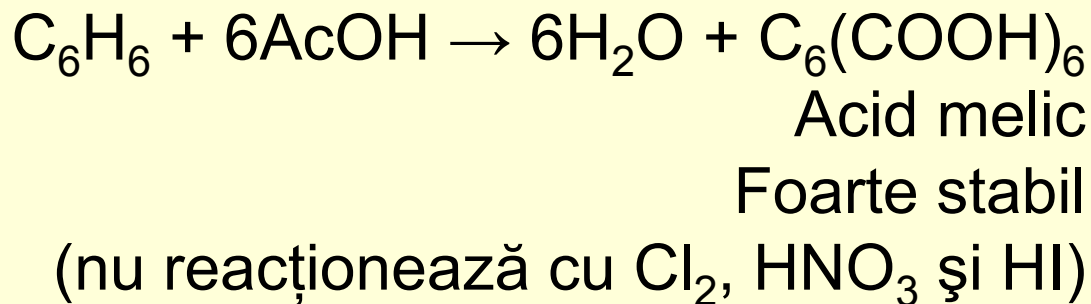
Exemplul 2: $CH_3(C=O)CH_3$ (acetonă, propanonă). E produsă și eliberată în corpul uman ca parte a procesului metabolic normal, e prezentă în sânge și urină și servește ca solvent (ex. la dizolvarea polistirenului).

Acizi carboxilici

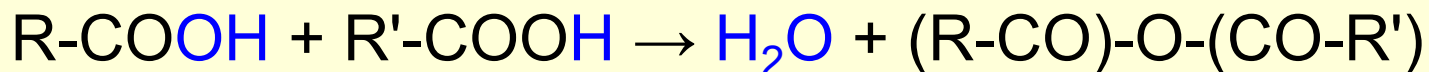
Formulă generală: R-COOH (grup funcțional: COOH).

Exemple:

Nume acid	Formulă	Remarci
formic	HCOOH	E prezent în înțepăturile de albine și furnici
acetic	CH ₃ COOH (AcOH; Ac = acetil)	E principalul component al oțetului
oxalic	HOOC-COOH	Mordant în procesele de vopsire, în înălbitori pentru celuloză
tartaric	(HOOC)(CHOH) ₂ (COOH)	Prezent în struguri și banane
citric	C(OH)(COOH)(CH ₂ COOH) ₂	Prezent în "citrice"
acetilsalicilic	(HOOC)(o-C ₆ H ₄)(OAc)	Aspirina e medicația utilizată în tratarea durerii, febrei și inflamației

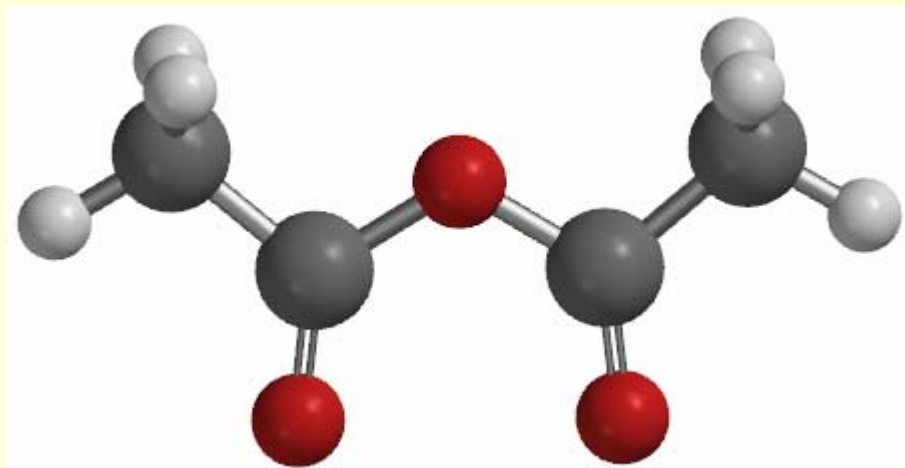


Anhidride

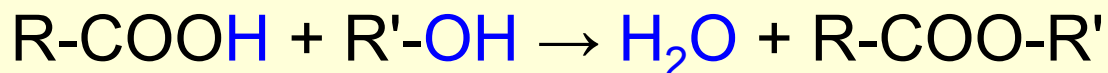


Formulă generală: $\text{R}(\text{CO})\text{O}(\text{CO})\text{R}'$ (grup funcțional: $(\text{CO})\text{O}(\text{CO})$).

Exemplu: Ac_2O ($\text{Ac} \leftarrow \text{H}_3\text{C-C=O}$; anhidrida acetică). E reactiv utilizat pe scară largă în sinteza organică ("acid salicilic" + " Ac_2O " \rightarrow "aspirină" + "oțet").



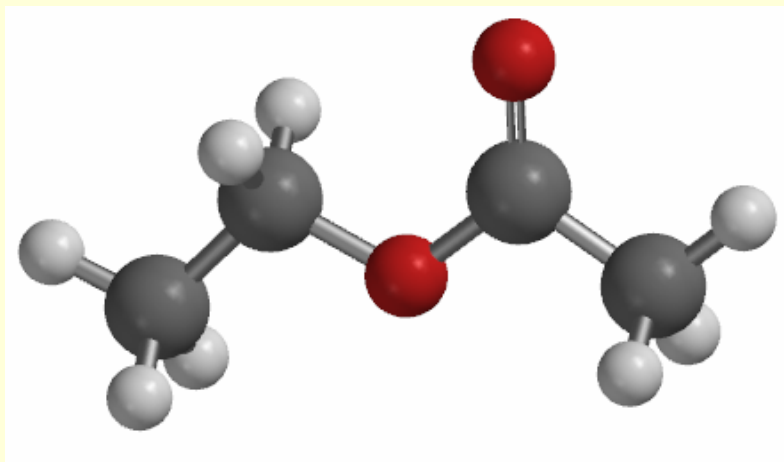
Esteri



Formulă generală: RCOOR' (grup funcțional: COO).

Grăsimile și uleiurile naturale sunt esteri de acizi grași (acid gras = RCOOH cu R având de la 4 la 28 atomi de carbon).

Exemplu: AcOEt ($\text{Et} = \text{CH}_2\text{CH}_3$) - etil acetat. Cu miros caracteristic de pere, e utilizat în lipici, cafeaua și ceaiul decofeinizate și e cel mai comun ester în vin.



Amide

Denumire	Formulă
Acizi	$R-(C=O)-OH$
Esteri	$R-(C=O)-OR'$
Amide	$R-(C=O)-NR'R''$

Grup funcțional: $O=C-N$
Amidele sunt utilizate în natură și tehnologie ca materiale structurale.

Exemplu 1: $HCON(CH_3)_2$ (dimetilformamidă; DMF). E un solvent cu o viteză de evaporare scăzută.

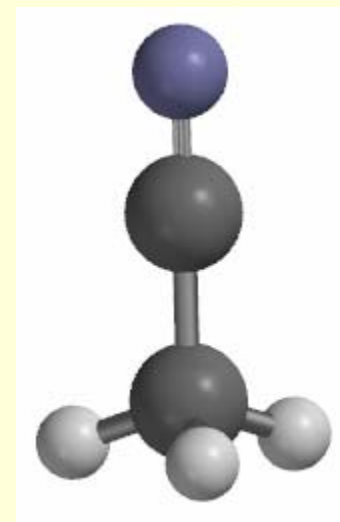
Exemplu 2: $(H_2C=CH)(C=O)NH_2$ (acrilamidă). Servește la sinteza poli(acrilamidei) (legătura dublă $C=C$ se rupe la polimerizare).

Nitrili

Formulă generală: $R-C\equiv N$ (grup funcțional: $C\equiv N$).

$Me^{n+} + HCN \rightarrow nH^+ + Me(CN)_n$	cianuri
$R-OH + HCN \rightarrow H_2O + R-CN$	nitrili

Exemplu: H_3CCN (acetonitril). E utilizat ca solvent la purificarea butadienei.



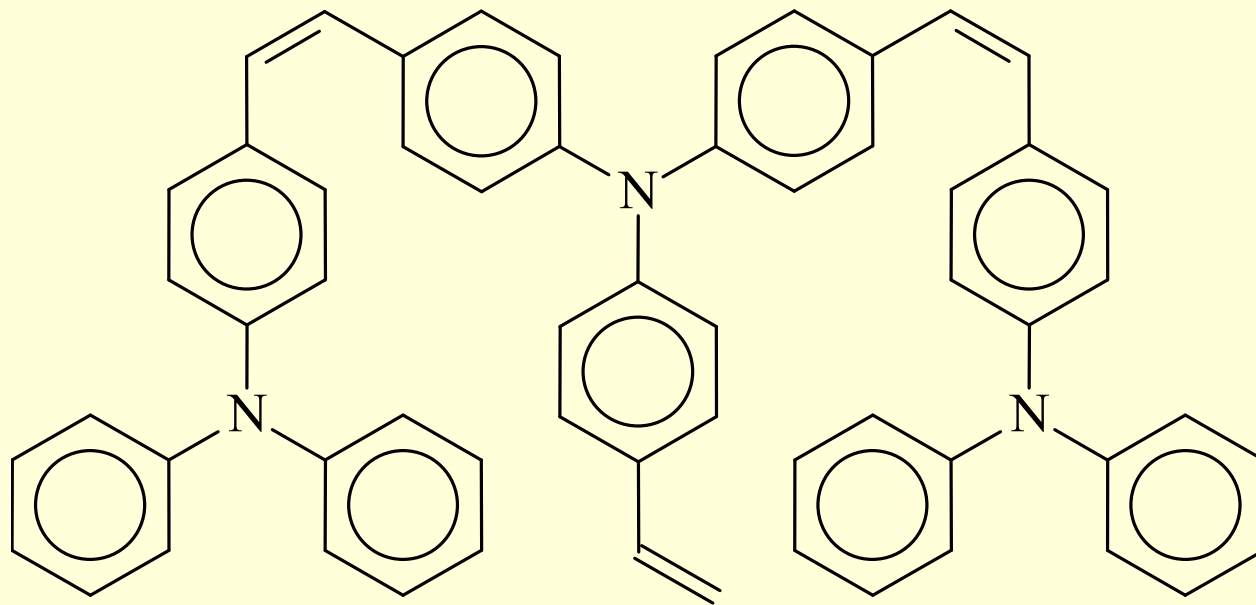
Amine

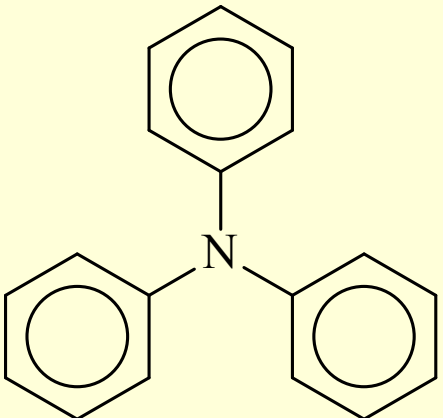
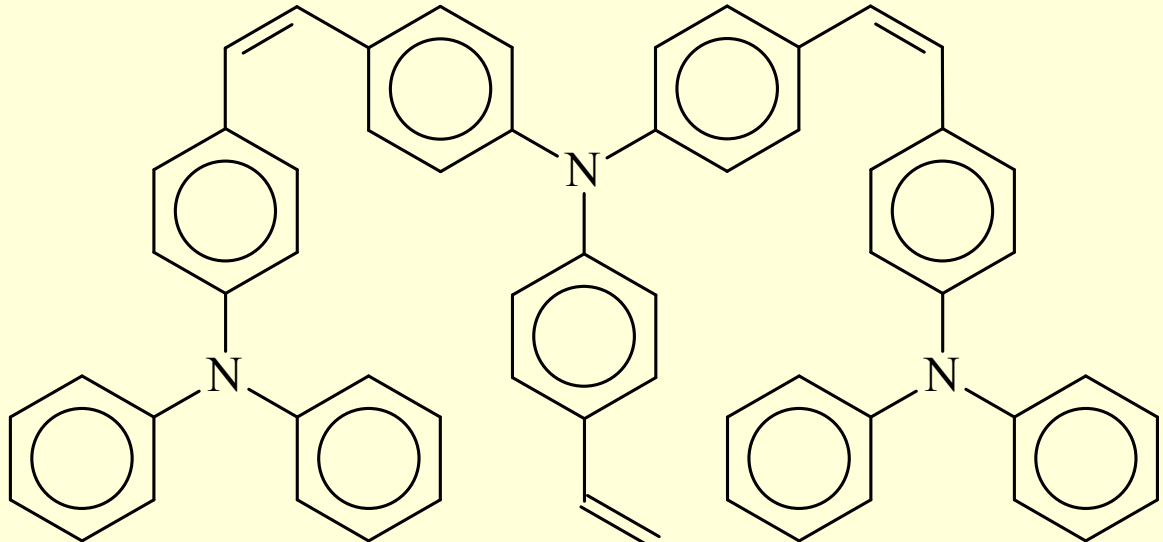
Formulă generală: $\text{NRR}'\text{R}''$ (grup funcțional: N).

Exemplu: H_2NCH_3 - metilamină, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ - dimetilamină, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ - trimetilamină.

Metilaminele sunt gaze cu un puternic miros similar cu cel de pești; sunt unități constructive pentru mulți compuși (ex.: $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - trifenilamina - derivații acesteia sunt folosiți în LED-urile organice (LED = light emitting diode))

Derivat de
trifenilamină
pentru celule
solare

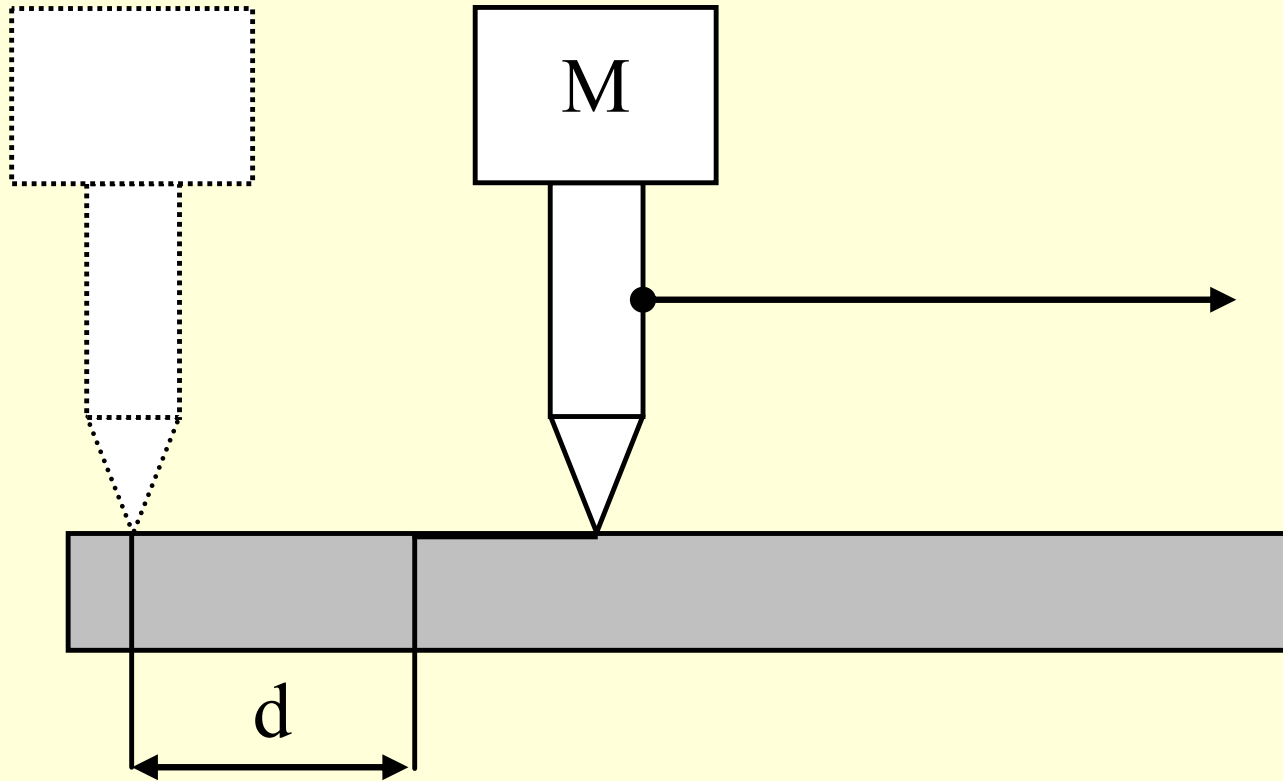


Amines		
General structure: R_3N	Functional group: N	
Example: H_2NCH_3	Example: $HN(CH_3)_2$	Example: $N(CH_3)_3$
Name: Methylamine	Name: Dimethylamine	Name: Trimethylamine
Methylamines are gases with strong odor similar to fish; are used as building blocks for the synthesis of many compounds.		
	Example: $(C_6H_5)_3N$	
	Name: Triphenylamine	
	Remarks: Triphenylamine derivatives have useful applications in electric conductivity and electroluminescence, and they are used in organic light-emitting diodes.	
	Triphenylamine derivative for solar cells	
		

Duritate

- În mineralogie, duritatea de obicei se referă la capacitatea unui material de a penetra materiale mai moi. Un obiect fabricat dintr-un material dur va zgâria un obiect confecționat dintr-un material mai moale - **duritate de zgâriere** realizată cu **sclerometrul**.
- De asemenea, este cunoscută sub numele de duritate dinamică sau absolută, **duritatea de recul** ce măsoară adâncimea cavității realizate de un dorn lăsat să cadă pe un material folosind un instrument numit **scleroscop** - duritatea de recul, dinamică sau absolută.
- În știința materialelor, duritatea este caracteristică a unui material solid care exprimă rezistența la **deformare permanentă** - **duritate de indentare**.

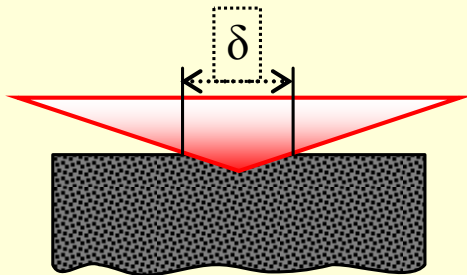
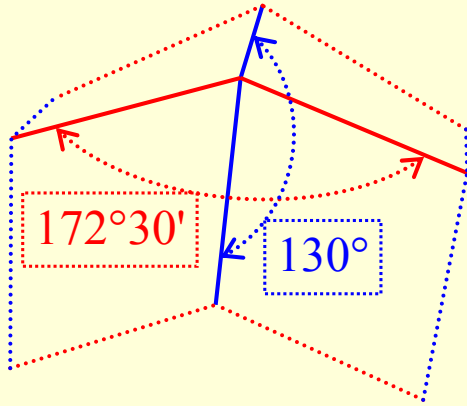
Duritatea cu sclerometrul



Sclerometru, instrument folosit (de obicei) de mineralog pentru a măsura duritatea materialelor. Instrumentul este proiectat pentru a determina gradul de duritate al unui anumit mineral prin aplicarea unei presiuni asupra unui punct de diamant în mișcare până când are loc o "zgârietură".

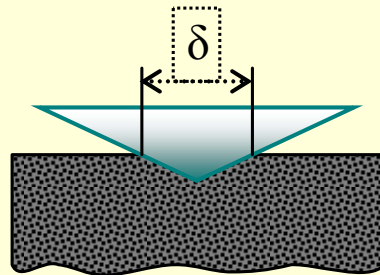
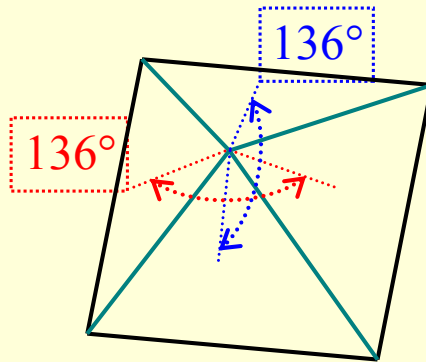
Duritatea cu scleroscopul (intendor)

Knoop



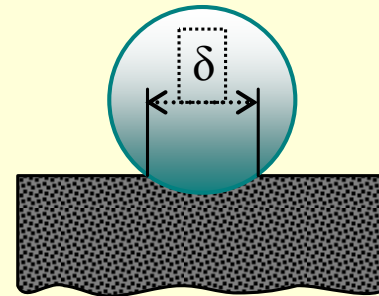
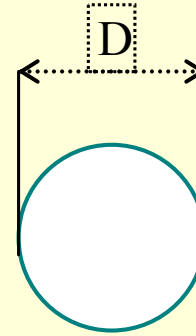
$$H_K = 0.01423 \frac{F}{\delta^2}$$

Vickers



$$H_V = 0.001854 \frac{F}{\delta^2}$$

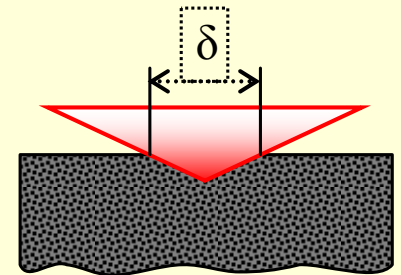
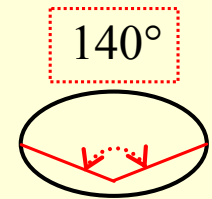
Brinell



$$H_B = \frac{2F}{\pi D} \left(D - \sqrt{D^2 - \delta^2} \right)^{-1} H_R = 100 - 182\delta$$

$F \in \{600, 1000, 1500\}$

Rockwell



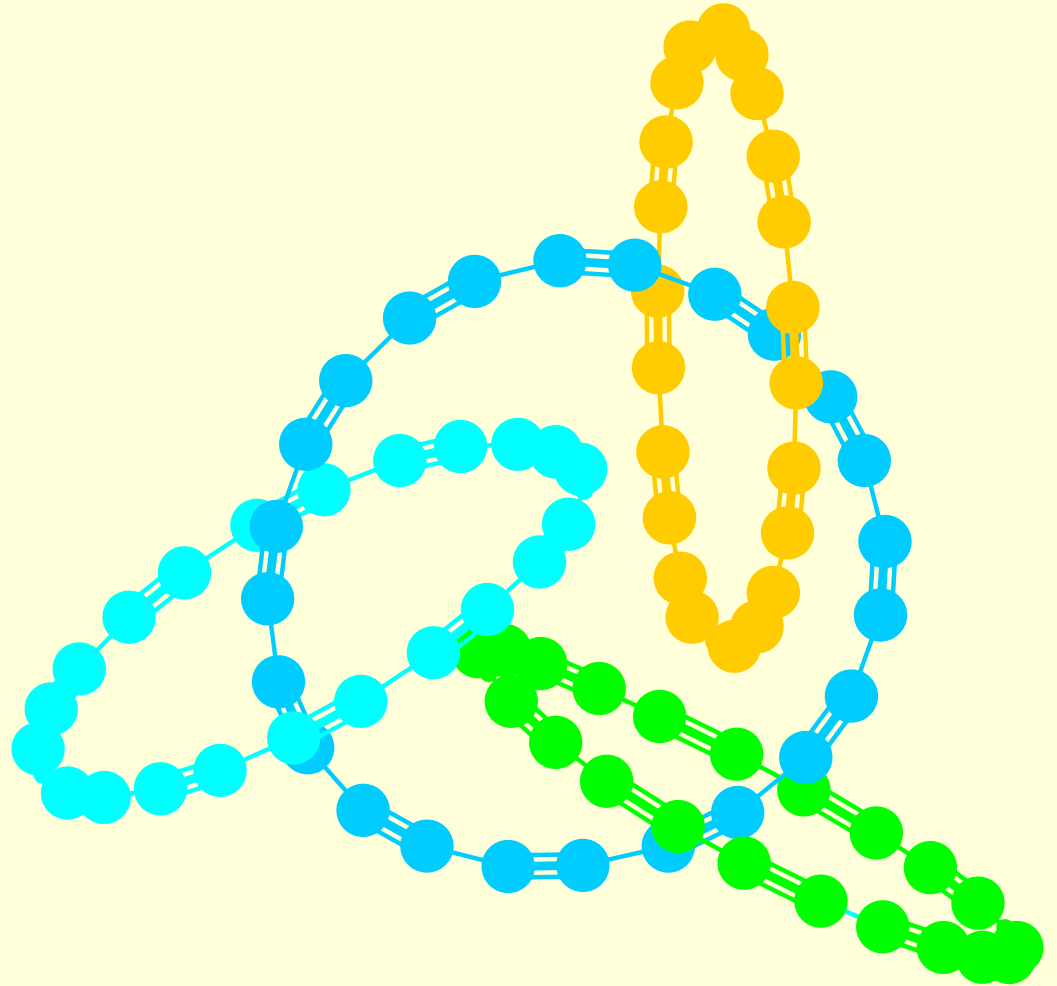
$$[F]=N; [D] = [\delta] = \text{mm}$$

Materiale avansate ultra-dure – β -CN

- În 1989, Marvin Cohen și proaspătul său absolvent Amy Liu (atunci la UC Berkeley) a conceput un model teoretic pentru a prezice rigiditatea unui cristal. Modelul Cohen a indicat în mod clar că un cristal de nitrură de carbon ar trebui să fie mai rigid (și, eventual, mai dur) decât diamantul. Cursa a fost pentru o a obține în formă cristalină și a măsura proprietățile sale. Unele prime eforturi ale echipei lui Yip-Wah Chung (Northwestern University) a condus la un compozit cu straturi de nitrură de titan și nitrură de carbon (o așa-numită super-lattice), care a fost, surprinzător, aproape la fel de tare ca diamantul. Estimările structurii moleculare propuse indică că duritatea de nitrurii de carbon beta ar trebui să fie, de asemenea, mai mare decât a diamantului. Acest material nu a fost încă sintetizat cu succes.

Materiale avansate ultra-dure - $C\equiv C$

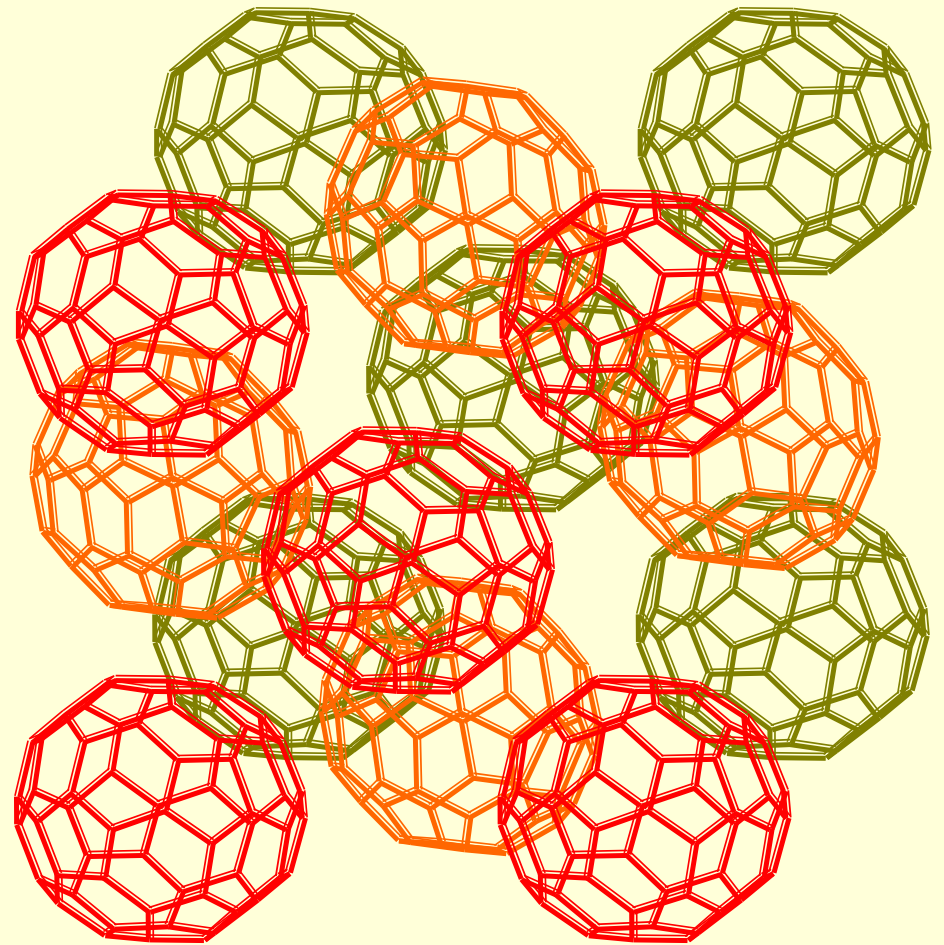
- În 4 decembrie 2005 în gazeta The Jerusalem Post, profesorii Eli Altus, Harold Basch și Shmaryahu Hoz, împreună cu doctorandul Lior Itzhaki raportează descoperirea Polyynei, un material de 40 de ori mai dur decât diamant. Este o tijă moleculară super-dură, compusă din unități de acetilenă.



Materiale avansate ultra-dure – C_{60} cristalizata ca ‘cub cu fete centrate’

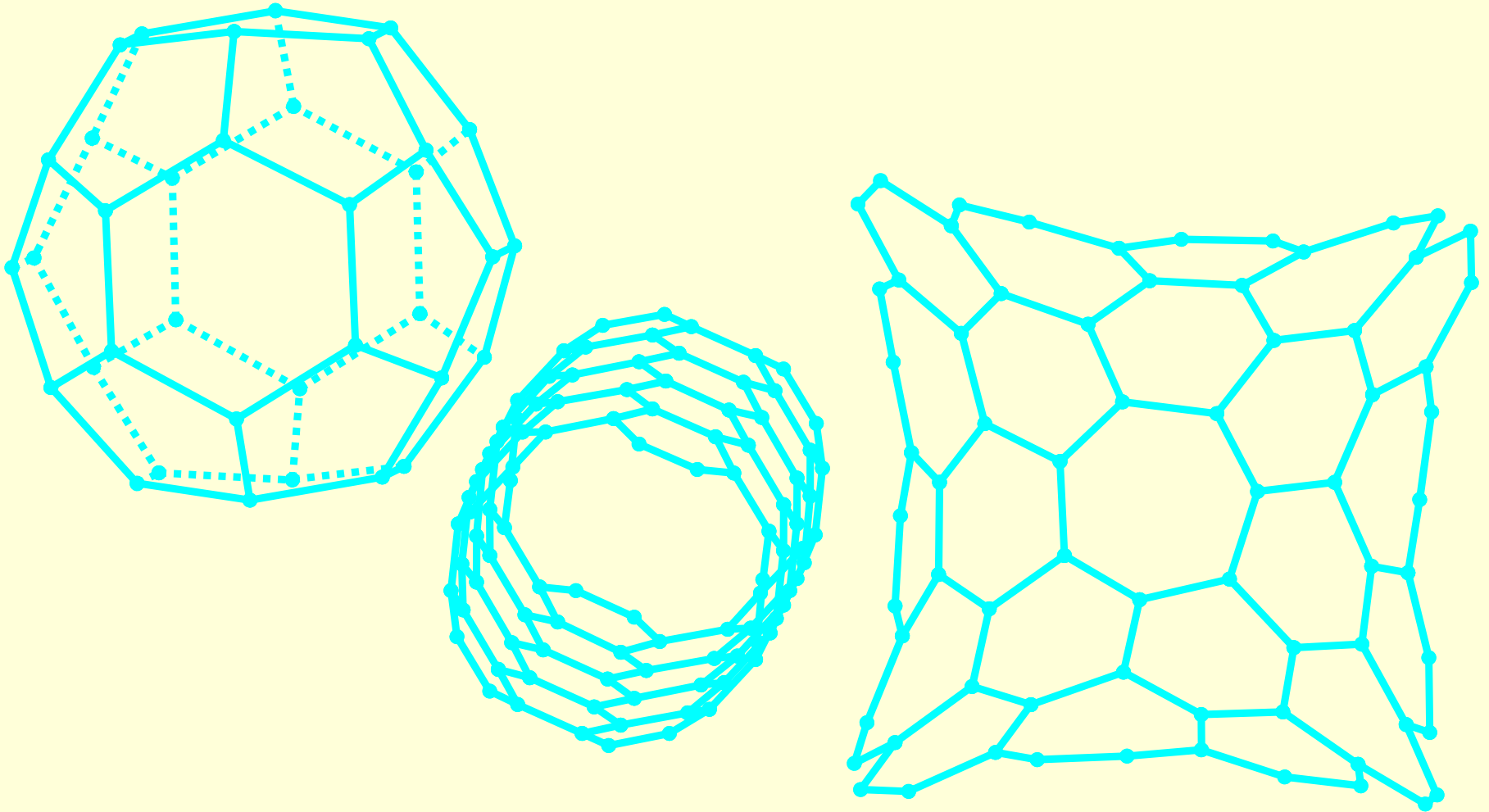
“ C_{60} -Fulerena la 153 K, C_{60}
cristalizeaza intr-un
aranjament cubic cu fete
centrate” -

H-B Burgi, E Blanc, D
Schwarzenbach,
Shengzhong Liu, Ying-jie
Lu, M M Kappes, J A
Ibers, Angew Chem Int Ed
Engl 1992;31:640



Fulerita ultra-dura

Fulerene, nanotuburi & nanospongi



Numarul de fulerene

n	Fulerene	n	Fulerene
<20	0	34	6
20	1	36	15
22	0	38	17
24	1	40	40
26	1	42	45
28	2	44	89
30	3	46	116
32	6	48	199
...
2n	A007894 (http://oeis.org/A007894)		

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu compușii carbonului:

0 Fullerenele, nanotuburile și nanospumele sunt alotropi ai siliciului

1 Fullerenele, nanotuburile și nanospumele sunt alotropi ai carbonului

0 $\text{H}-(\text{CO})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ este o amină și $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ este o amidă

1 $\text{H}-(\text{CO})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ este o amidă și $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ este o amină

0 $\text{HC}_3-(\text{CO})-\text{H}$ este o cetonă și $\text{HC}_3-(\text{CO})-\text{CH}_3$ este o aldehydă

1 $\text{HC}_3-(\text{CO})-\text{H}$ este o aldehydă și $\text{HC}_3-(\text{CO})-\text{CH}_3$ este o cetonă

0 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ este o alchină și $\text{HC}\equiv\text{CH}$ este o alchenă

1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ este o alchenă și $\text{HC}\equiv\text{CH}$ este o alchină

0 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ este un tiol și $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ este un eter

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu compușii carbonului:

1 $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$ este un eter și $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$ este un tiol

1 HCOOH și CH_3COOH sunt acizi

0 HCOOH și CH_3COOH sunt alcooli

0 CH_3OH și $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sunt acizi

1 CH_3OH și $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sunt alcooli

0 Haloalcanii au structura generală R-H , unde H este hidrogen

1 Haloalcanii au structura generală R-X , unde X este halogen

0 Alcanii au formula moleculară C_nH_{2n} (ex. CH_2)

1 Alcanii au formula moleculară $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (ex. CH_4)

Curs 12

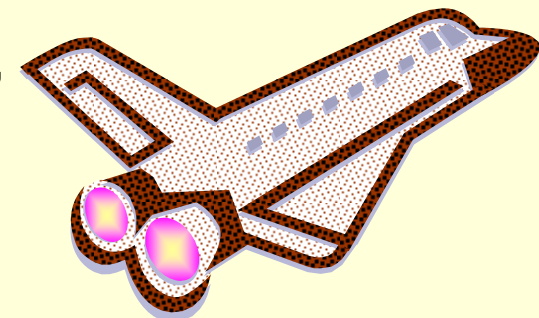
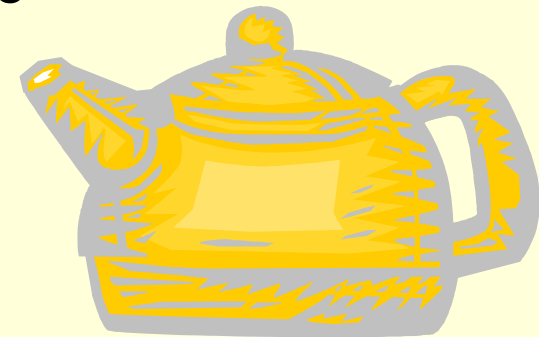
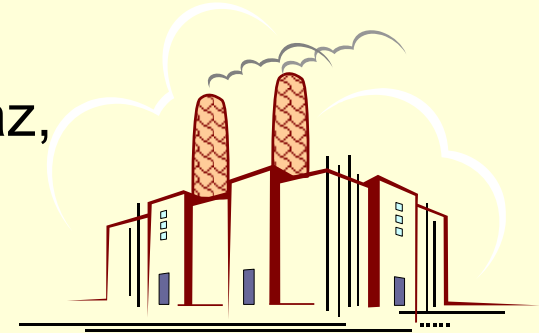
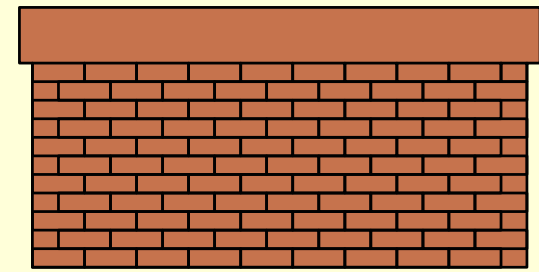
Ceramici

Semiconduttori

Superconduttori

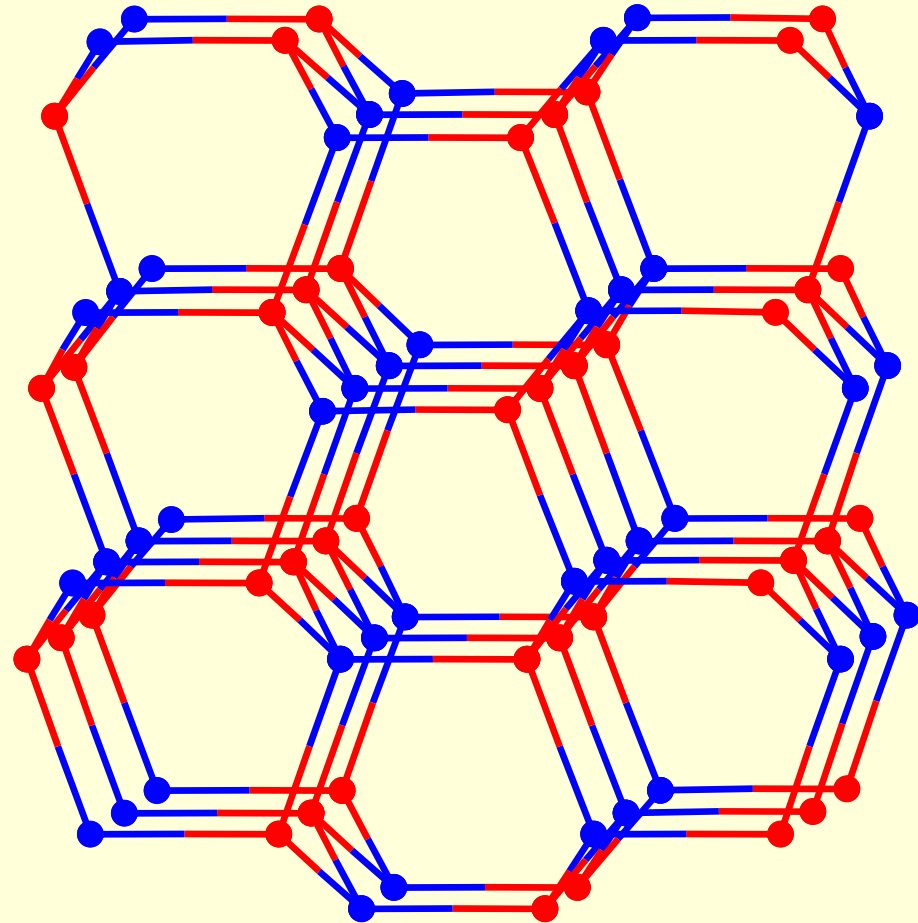
Tipuri de ceramici

- Structurale (pentru construcții)
 - cărămizi, țevi, podea și țigle
- Refractare
 - garnituri de cuptor, radianți pentru foc cu gaz, creuzete pentru fabricarea de oțel și sticlă
- Faianțe
 - tacâmuri, vase de gătit, faianță, alte produse ceramice casnice și obiecte sanitare
- Tehnice (ingineresti, avansate, speciale)
 - gresie utilizată în programul navetelor spațiale, duze de arzător de gaz, protecție balistică, paleți de oxid de uraniu ca combustibil nuclear, implanturi biomedicale, acoperiri de palete de turbine cu jet la motoare, disc de frână ceramic, vârfurile conice ale rachetelor



Ceramici tehnice

- Oxizi
 - alumina, beril, ceria, zirconia
- Non-oxizi
 - carburi, boruri, nitruri, siliciuri
- Materiale compozite
 - Reinforsate cu particule, cu fibre, combinatii de oxizi si non-oxizi



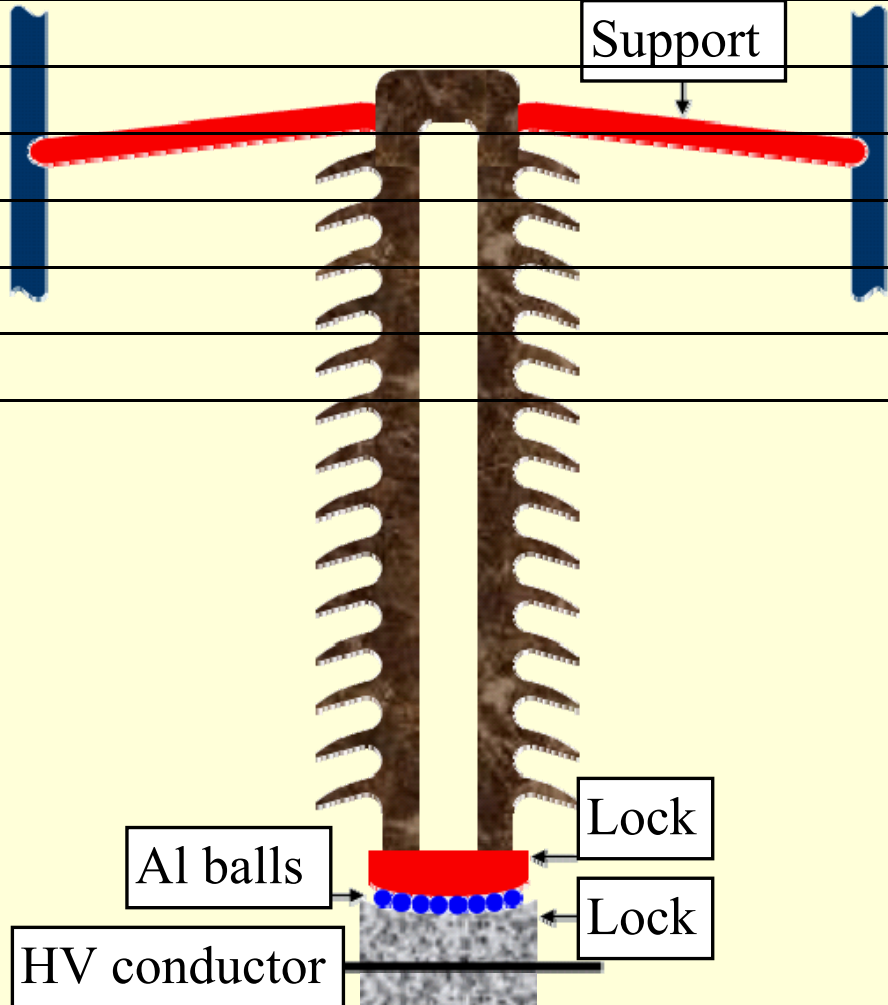
BeO: Formarea BeO din Be și O₂ eliberează mai mare energie per masă de reactanți pentru o reacție chimică, aproape de 24Mj/kg.

Ceramici tehnice pentru aplicatii

- Porțelanuri de înaltă tensiune
- Ceramică cu proprietăți electrice speciale
- Ceramică cu proprietăți magnetice speciale
- Ceramică cu proprietăți termice speciale

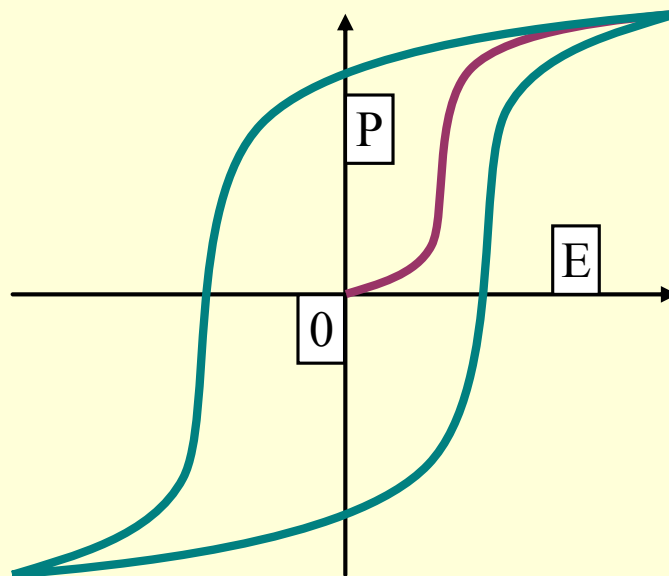
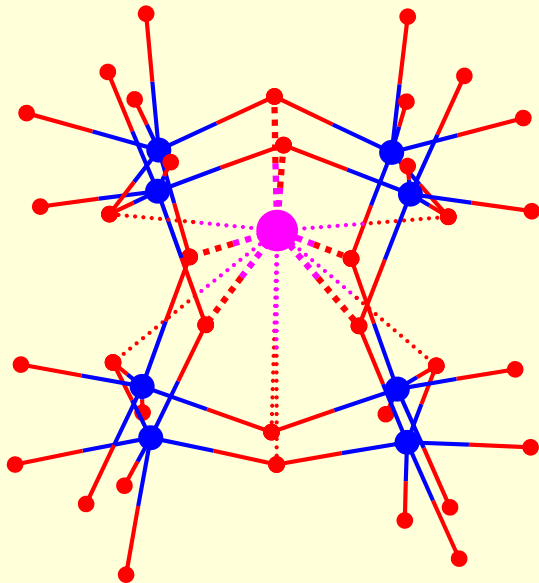
Izolatori de inalta tensiune

%	Feldspar ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	Quartz (SiO_2)	Clay
SiO_2	[43-69]	≥ 98	[50-70]
Al_2O_3	[18-37]	≤ 1	[20-35]
K_2O	[0-17]	≤ 1	≤ 1
CaO	[0-12]	≤ 1	≤ 1
Na_2O	[0-20]	≤ 1	≤ 1
Insulator	[20-25]	[15-20]	[55-65]



Feroelectrici

- Aceste materiale reunesec constante dielectrice bune cu factori mici de pierderi electrice.
- De exemplu, dacă un material feroelectric este plasat între plăcile unui condensator, și crește intensitatea câmpului de încărcare electrică sarcina rezultată nu va fi proporțională ca în dielectricii simpli (comportă cicluri de histerezis).
- Materialele cele mai feroelectrice sunt cu structura perovskitica.
- Celula elementară conține $3 \cdot O^{2-}$, $1 \cdot M^{2+}$ și $1 \cdot Ti^{4+}$. R este, de obicei, Ba^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Rb^{2+} , Cd^{2+} pot fi adăugați pentru a oferi o gamă largă de proprietăți feroelectrice).

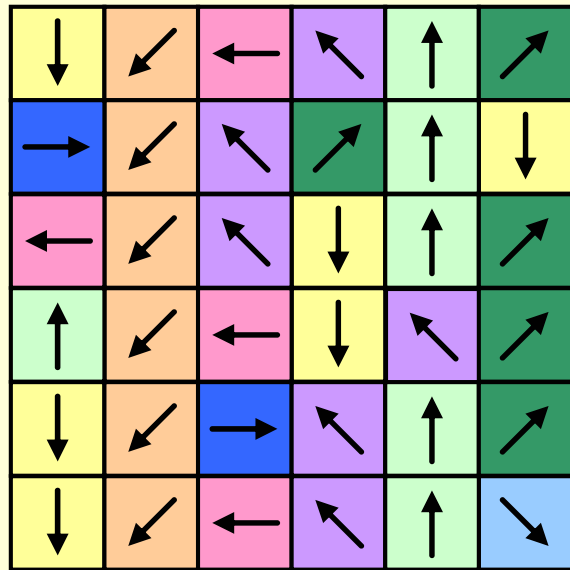


P polarizare
E camp electric

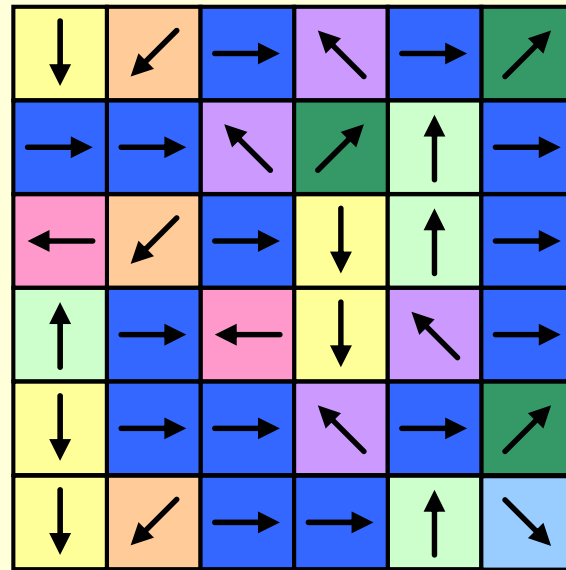
Feromagneti

- Toate materialele feromagnetice posedă o relație ireversibilă între domeniul aplicat H și magnetizarea indusă B . Aceasta cauzează histerezis, evidențiată la toate materialele magnetice: cristalele care sunt formate în aceste materiale magnetice conțin entități (unități cuantice elementare de volum). Când nu este magnetizat, câmpul magnetic este aleatoriu. Când este parțial magnetizat, există o aliniere, dar în nici un totală. Dar atunci când este saturat magnetic, toate câmpurile sunt aliniate.
- Acestea sunt folosite pentru suprafețe de unități de disc magnetic (dischete, hard-disk-uri). De exemplu, la discheta de 3.5" și 1.44 MB trebuie aplicat un câmp magnetic de 300 Oersted pentru a realiza o scriere corectă. Prin urmare, este câmpul magnetic de saturație. Depășirea acestui domeniu este de asemenea interzisă, ea afectând zonele învecinate de care este câmpul de scris.

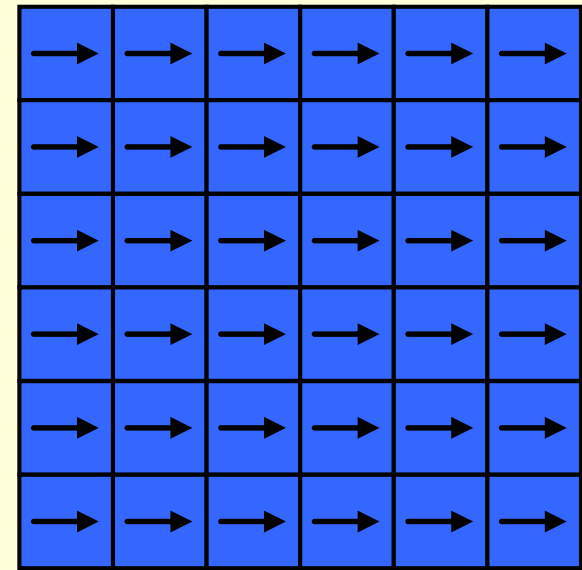
Memorii magnetice



$H = 0 \text{ A/m}$

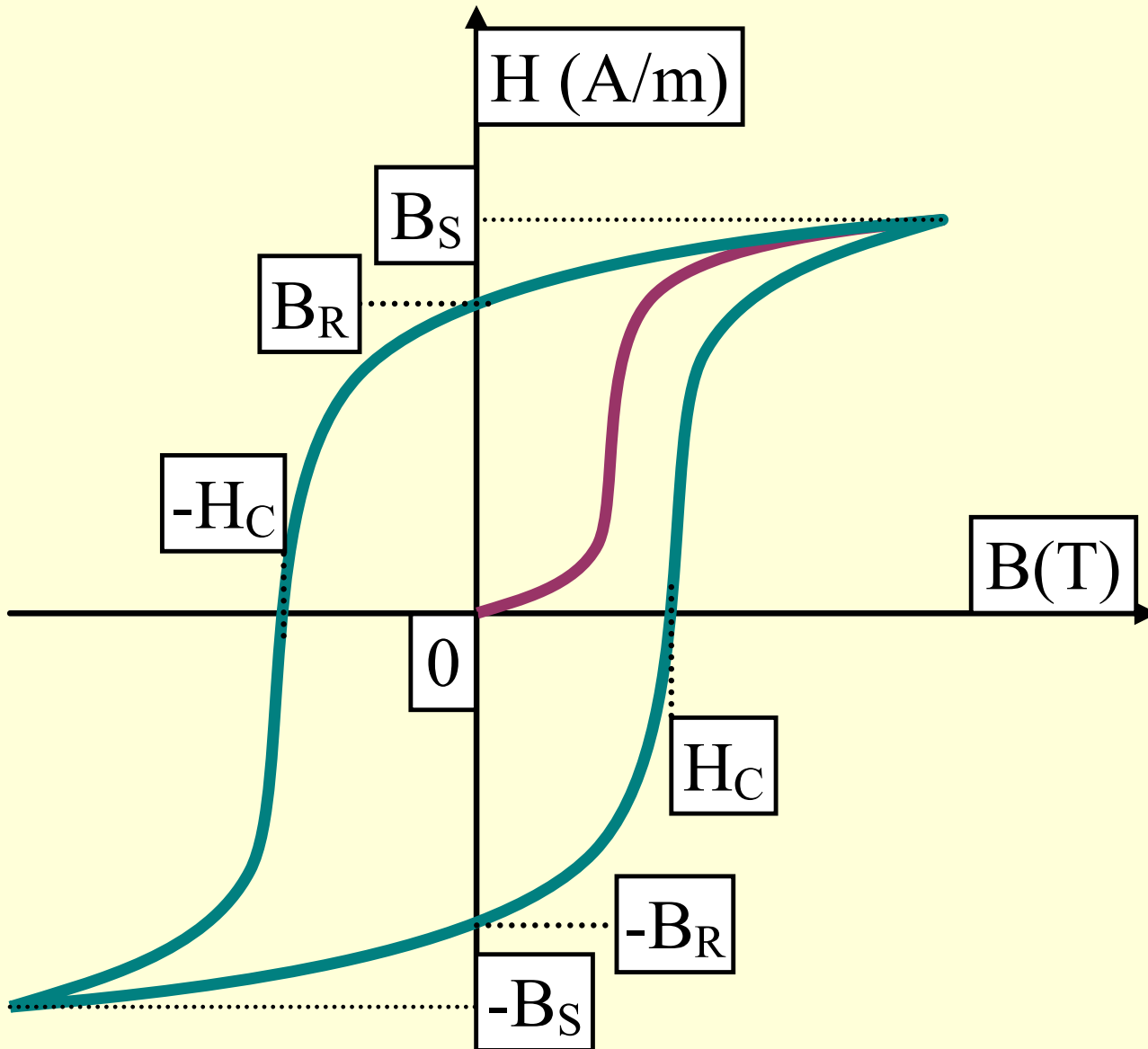


$H = 12 \text{ kA/m}$



$H = 24 \text{ kA/m}$

Histerezis magnetic



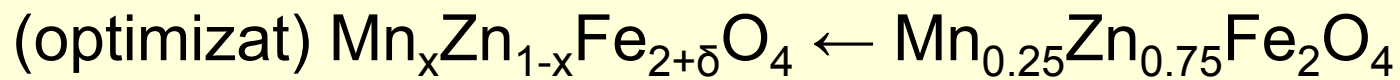
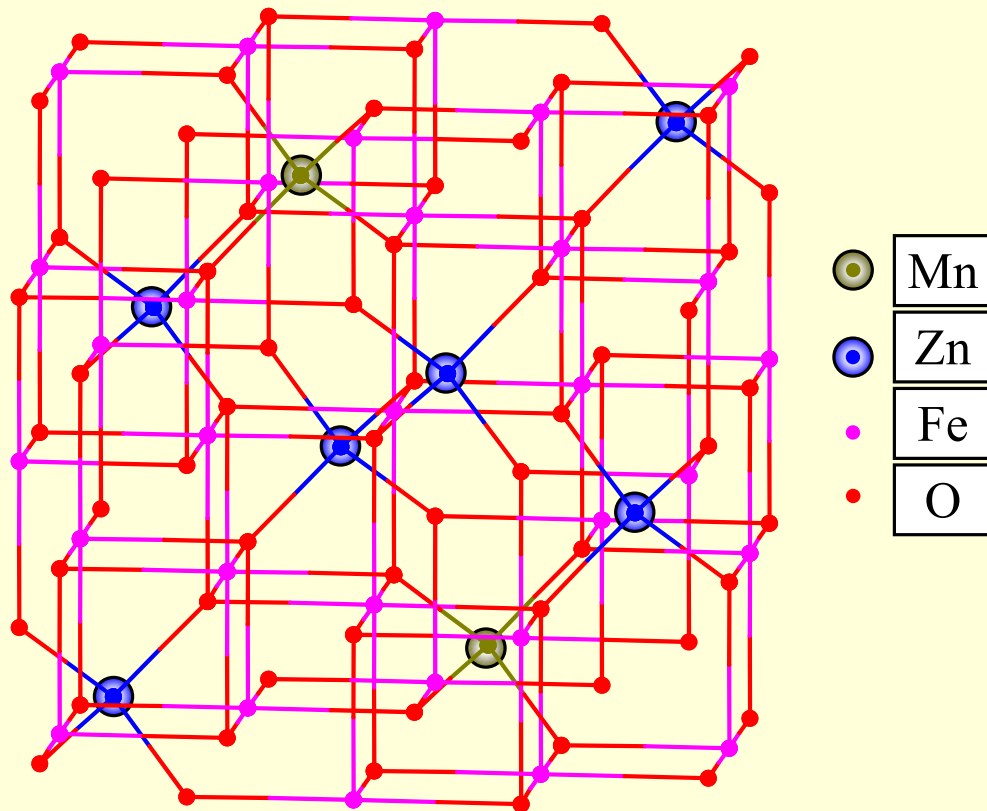
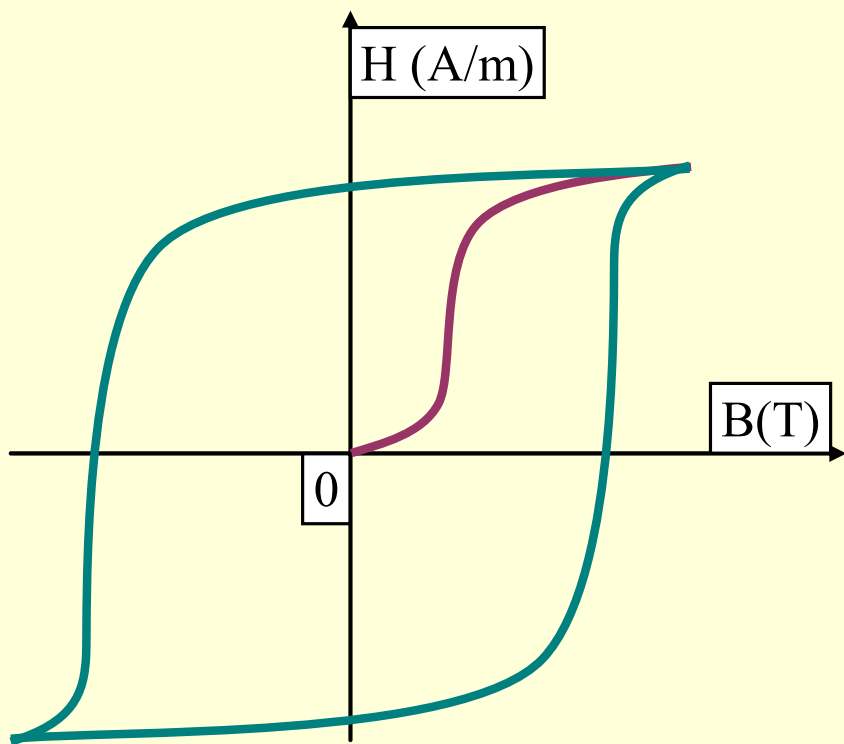
histerezis magnetic - explicatie

- Această diagramă reprezintă câmpul aplicat (H) pe abscisă și magnetizarea indusă (B), pe ordonată. Din punctul fără condiții magnetice (0) relația dintre H și B evoluează ca curbă în formă de S (cu un punct de inflexiune). La punctul de maximă intensitate magnetică aplicată H_S , magnetizarea indusă este $+B_S$. În cazul în care câmpul acum aplicat scade, magnetizarea evoluează pe curbele 2, 3 și 4, intersectează ordonata în B_R (magnetizare remanentă), abscisa în $-H_C$ (anularea intensității câmpului de magnetizare rezidual) și în cazul în care continuă magnetizarea $-H_S$ va fi apoi $-B_S$. Re-aplicând acum creșterea câmpului magnetic va determina magnetizare care evoluează pe curbele 5, 6 și 7, cu aceeași semnificație pentru punctele $-B_R$, $+H_C$ și $+B_S$. Chiar dacă nu mai aplică câmp magnetic o lungă perioadă de timp curba de la 0 la $+B_S$ nu va fi niciodată urmată de materialul ceramic cu excepția cazului în care este demagnetizat. Aceasta se poate realiza, de exemplu, prin încălzirea peste temperatura Curie. Al doilea cadran, sau curba de demagnetizare este foarte importantă pentru materialele utilizate la fabricarea magneților permanenți.
- Temperatura Curie: temperatura la care un material își pierde proprietățile magnetice

Ferite

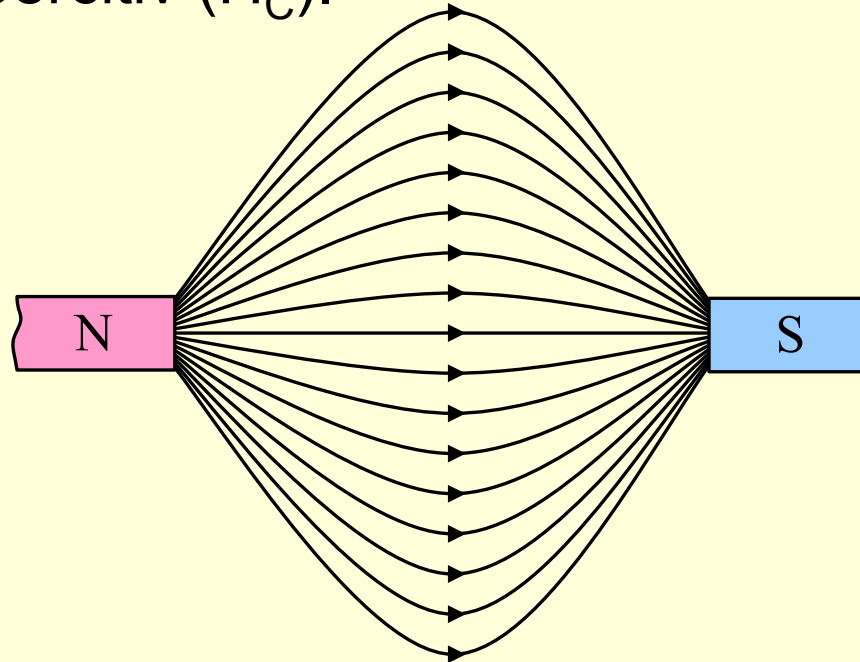
- Aceste materiale magnetice ușoare au o structură de spinel: MFe_2O_4 unde M poate fi Mg, Ni, Co, Cd, Zn sau Mn. Sunt utilizate pentru fire de antenă, materiale magnetostrictive, miezuri de memorie, componente de descărcare din tuburile catodice și transformatoare.
- Trebuie să aibă atât proprietăți fizice și electrice bune și aceste proprietăți trebuie să fie uniforme atât în întreaga masă cât și de la o componentă la alta. Acești magneți ceramici sunt valoroși în nuclee de transformatoare de înaltă frecvență din cauza unei pierderi foarte mici de histerezis. Ferite speciale cu formă pătrată de histerezis cum se vede, sunt utilizate ca elemente de memorie în calculatoarele de mare viteză.

Memorii de calculator: bucla de histerezis si celula elementara de structura



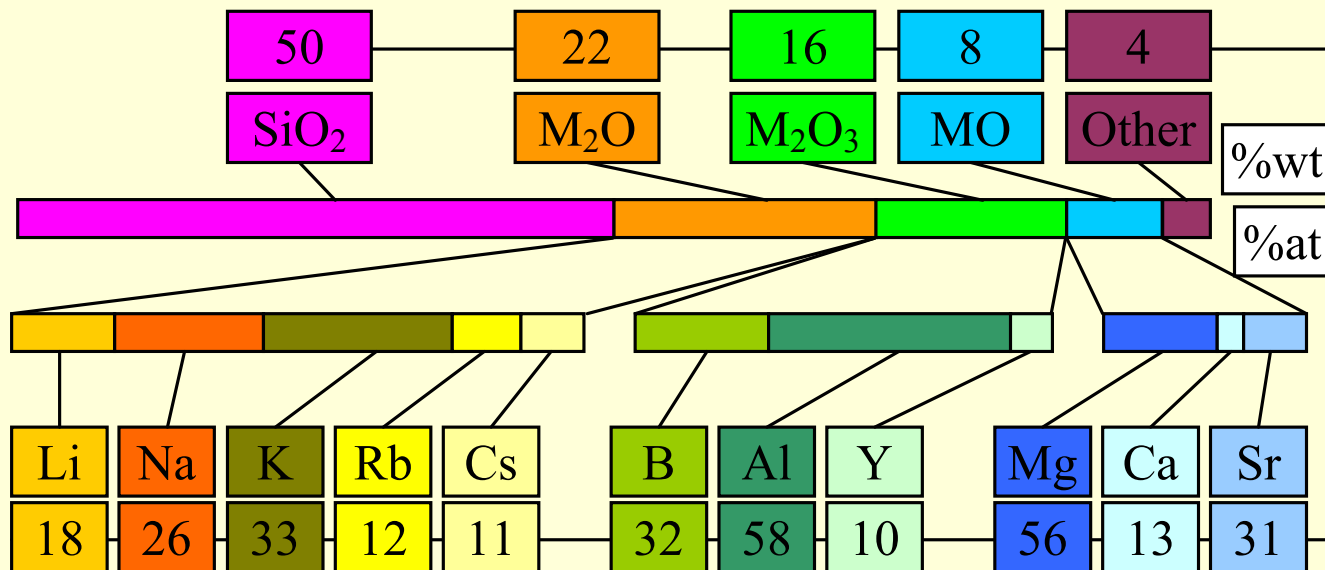
Magneti permanenti

- $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ este de mult cunoscută ca având proprietăți magnetice. Acest mineral este baza oricărui magnet ceramic permanent, cu câteva excepții. Au fost sintetizați compuși pentru a înlocui Pb cu Ba și Sr în structura matricei. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ structura ideală este aproape similară cu structura spinelului. Magneti permanenti ceramici au un nivel ridicat de remanență (B_R) și coercitiv (H_C).



Radioceramici

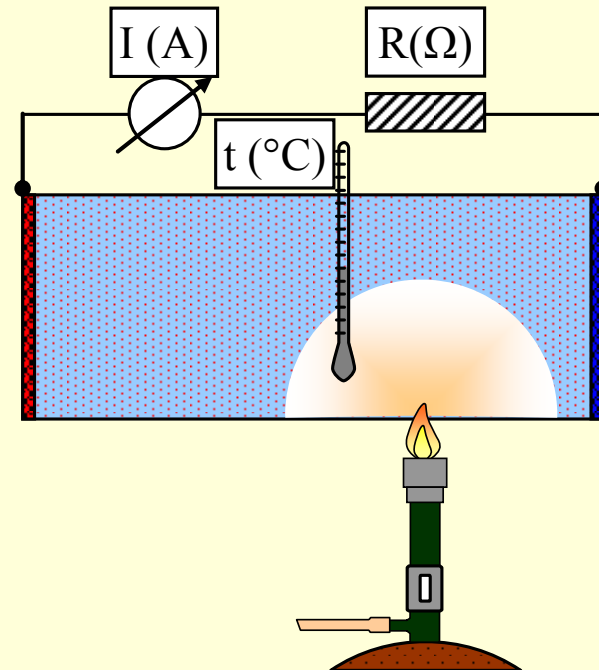
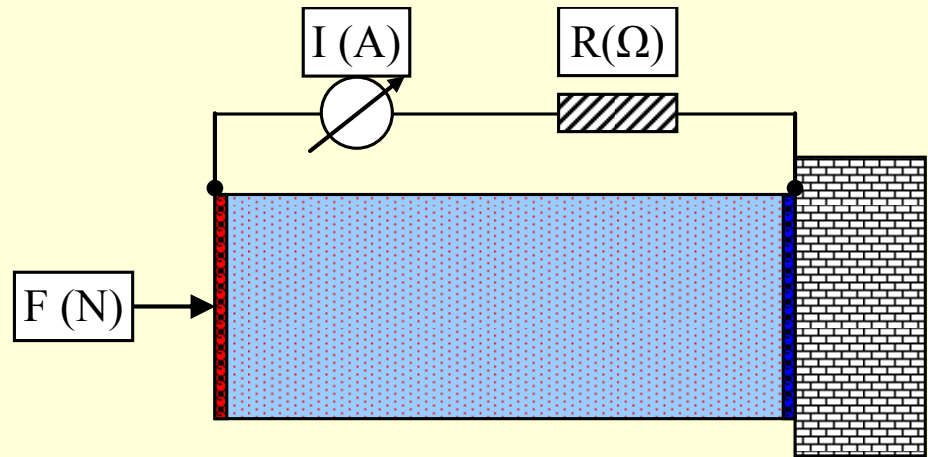
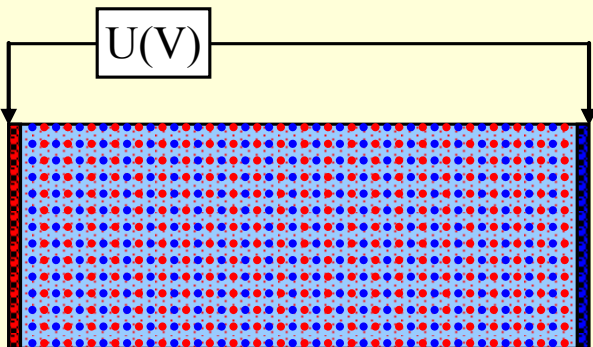
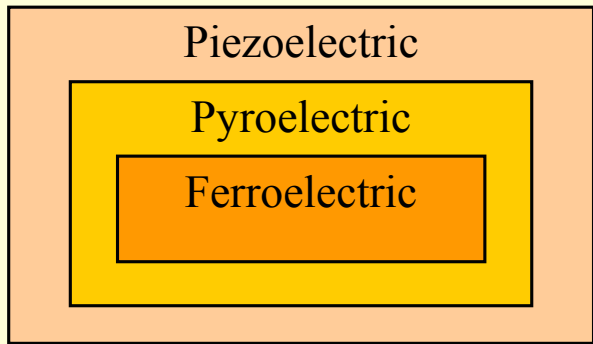
- Au fost fabricate mai multe tipuri de ceramică capabile să livreze fluxuri de unde radio de înaltă frecvență cu distorsiuni minime. Materialele utilizate sunt alumina, corindonita și oxid de siliciu sinterizat. Este esențial ca porozitatea, dacă este cazul, să fie distribuită uniform și, prin urmare, au suprafață cu toleranță foarte scăzută. O problemă care apare aici este dimensiunea mare necesară pentru aceste corpuri ceramice.



Compoziție
tipică pentru o
radioceramica

Piezoelectrici, piroelectrici & feroelectrici

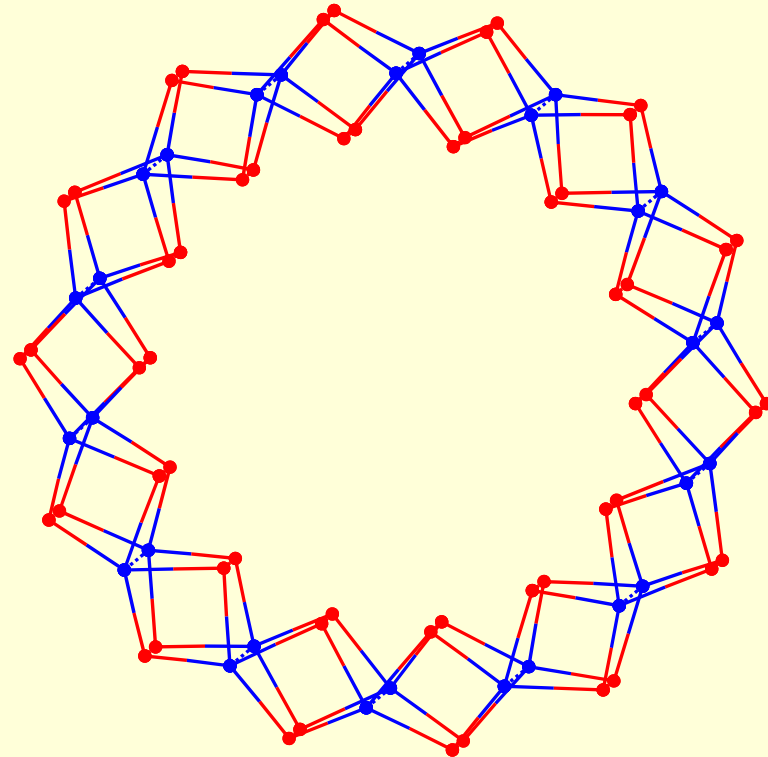
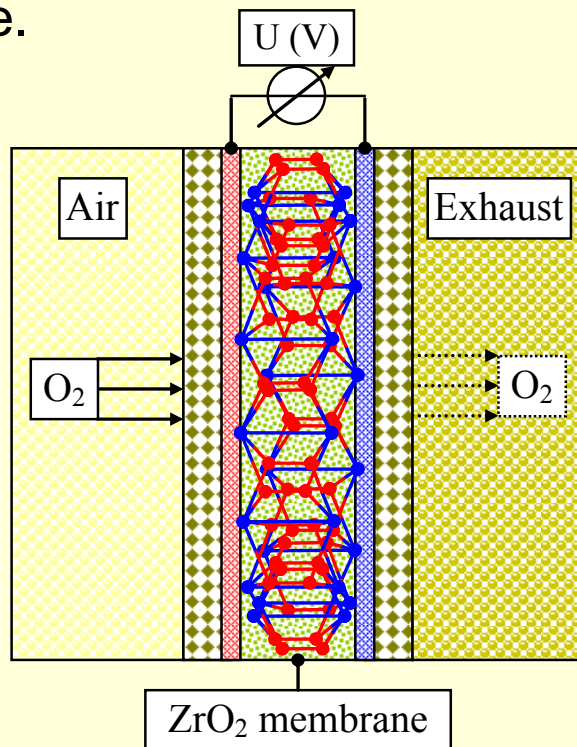
47±6% KNbO ₃	
0.06±0.04%	LiNbO ₃
0.06±0.035%	SrTiO ₃
0.003±0.002%	BiFeO ₃
52±6% NaNbO ₃	
Piezoelectric: 100-200 pC/N	



Ceramici conductoare

- Unul dintre secretele cel mai bine păzite de Corning Glass Co a fost materialul de cositorire pentru electrozii de oxid folosiți în tuburile cinescop. Brevete de producție au fost emise în Statele Unite pe acest subiect: 1952 (SnO_2 , 0,5-5% Ca, Bi, Sn, topindu-se la 1400°C , $\rho = 2\Omega\cdot\text{cm}^{-3}$); 1963 (0,5-5% V_2O_5 , topindu-se la $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$, $\rho = 1\Omega\cdot\text{cm}^{-3}$), 1966 (.1-0,5% CuO, 0,5-1% ZnO, 0,3-1,2% SnO_2 , $\rho = 1\Omega\cdot\text{cm}^{-3}$). Chiar și așa, terminalele de contact sunt întotdeauna o problemă. Titanatul de magneziu (MgTiO_4) este utilizat pentru rezistoare ce necesită curenți și stabilitate ridicate.

Senzorul ZrO_2 utilizat pentru monitorizarea gazelor de evacuare de automobile.



Compoziție chimică

Termistor NTC: oxizi de Mn, Ni, Co, Cu și/sau Fe

Termistor PTC: $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ și aditivi (Ta, Si, Mn)

Rezistență detector de temperatură:

Pt (-260°C..850°C) sau Cu (-100°C..260°C) sau Ni (-100°C..260°C)

Termocupluri:

"Alumel" = (95% Ni, 2% Al, 2% Mn, 1% Si)

"Constantan" = (55% Cu, 45% Ni)

Tip "K": Ni-Cr/Ni-Alumel;

Tip "J": Fe/Constantan;

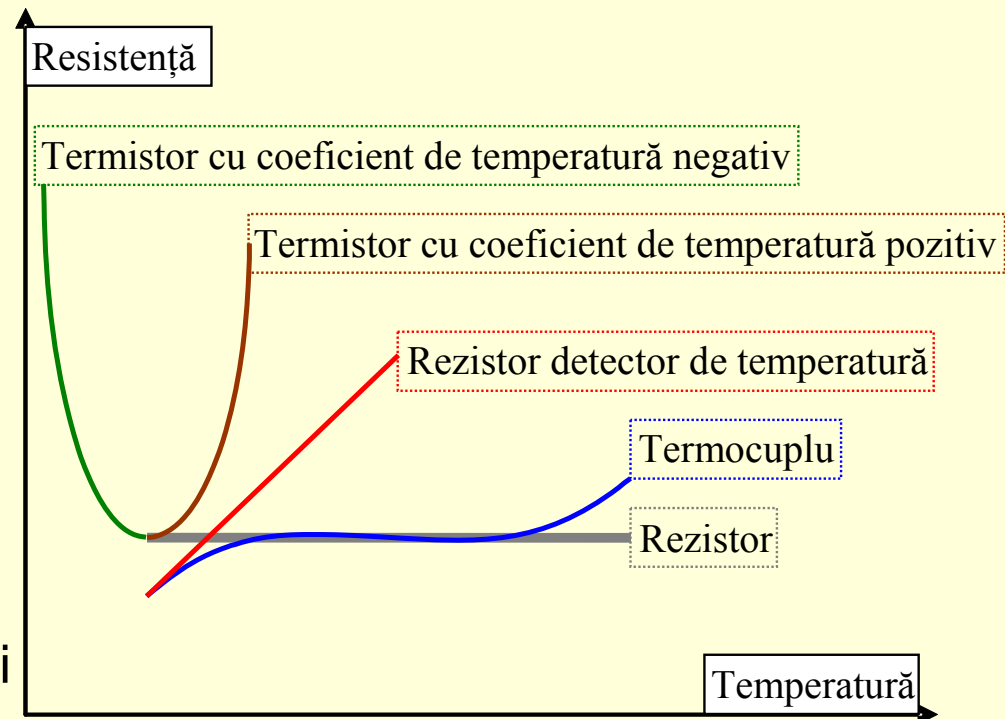
Tip "T": Cu/Constantan;

Tip "E": Ni-Cr/Constantan

Rezistori: Pe bază de cărbune (particule fine de carbon lipite cu adeziv - clei) sau prin depunere unei pelicule de cărbune sau metal pe ceramică.

Termistori

Un termistor este un tip de rezistor a cărui rezistență variază semnificativ cu temperatura, mai mult decât în rezistențele standard.



Ceramici pentru încălzire

- Elementele de încălzire electrică metaloide constau din carbură de siliciu și oxizi de molibden. În formă de tijă sau tub spirală, elementele CSi sunt utilizate pe scară largă pentru încălzirea electrică la temperaturi ridicate. Ele pot fi folosite la temperaturi de 1600°C pentru perioade scurte și la 1500°C , sub care lucrează continuu.
- Elementele de încălzire MoSi_2O_6 pot fi utilizate la temperaturi de 100°C - 200°C peste limita elementelor SiC și sunt utilizate pentru părți expuse la temperaturi ridicate, în cuptoare.
- Elementele de încălzire ca oxizii de zirconiu și toriu devin conductoare atunci când sunt încălzite la roșu. Cuptoarele construite cu aceste elemente sunt capabile de temperaturi de 2000°C în aer.



The diagram shows a horizontal zigzag line representing a heating element. A rectangular box labeled 'U(V)' is connected to the element by two vertical lines, indicating a voltmeter measurement across the element. Below the zigzag line is a horizontal bar with a wavy, sawtooth-like bottom edge, shaded with a gradient from light orange to dark orange, representing a furnace or a high-temperature environment.

U(V)

Ceramici refractare

- Un material refractar își păstrează tăria la temperaturi ridicate.
- Ceramicile de înaltă temperatură sunt alegeri bune pentru mai multe aplicații extreme: materiale de protecție termică pe vehicule hipersonice aerospațiale sau vehicule re-utilizabile cu re-intrare atmosferică, componente specifice pentru propulsie, elemente de cuptoare, creuzete refractare, etc. Această familie de compuși ceramici se face din boruri, carburi, nitruri cum sunt ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , TaC , HfN care sunt caracterizate prin puncte de topire ridicate.

Compound	Density (g/cm ³)	Melting (°C)
HfC	12.8	3900
TaC	14.5	3800
ZrC	6.6	3400
HfN	13.9	3385
HfB ₂	11.2	3380
ZrB ₂	6.1	3245
TiB ₂	4.5	3225
TiC	4.9	3100
TaB ₂	12.5	3040
ZrN	7.3	2950
TiN	5.4	2950
TaN	14.3	2700
SiC	3.2	2545*
* dissociates		

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu ceramicile:

0 Sunt proiectate a poseda proprietăți electrice, magnetice și termice uzuale

1 Sunt proiectate a poseda proprietăți electrice, magnetice și termice speciale

0 Sunt proiectate pentru aplicații de înaltă elasticitate

1 Sunt proiectate pentru aplicații de înaltă tensiune

0 Conțin compuși ai metalelor cu ceriul

0 Conțin compuși ai metalelor cu fluorul

0 Conțin compuși ai metalelor cu heliul

0 Conțin compuși ai metalelor cu hidrogenul

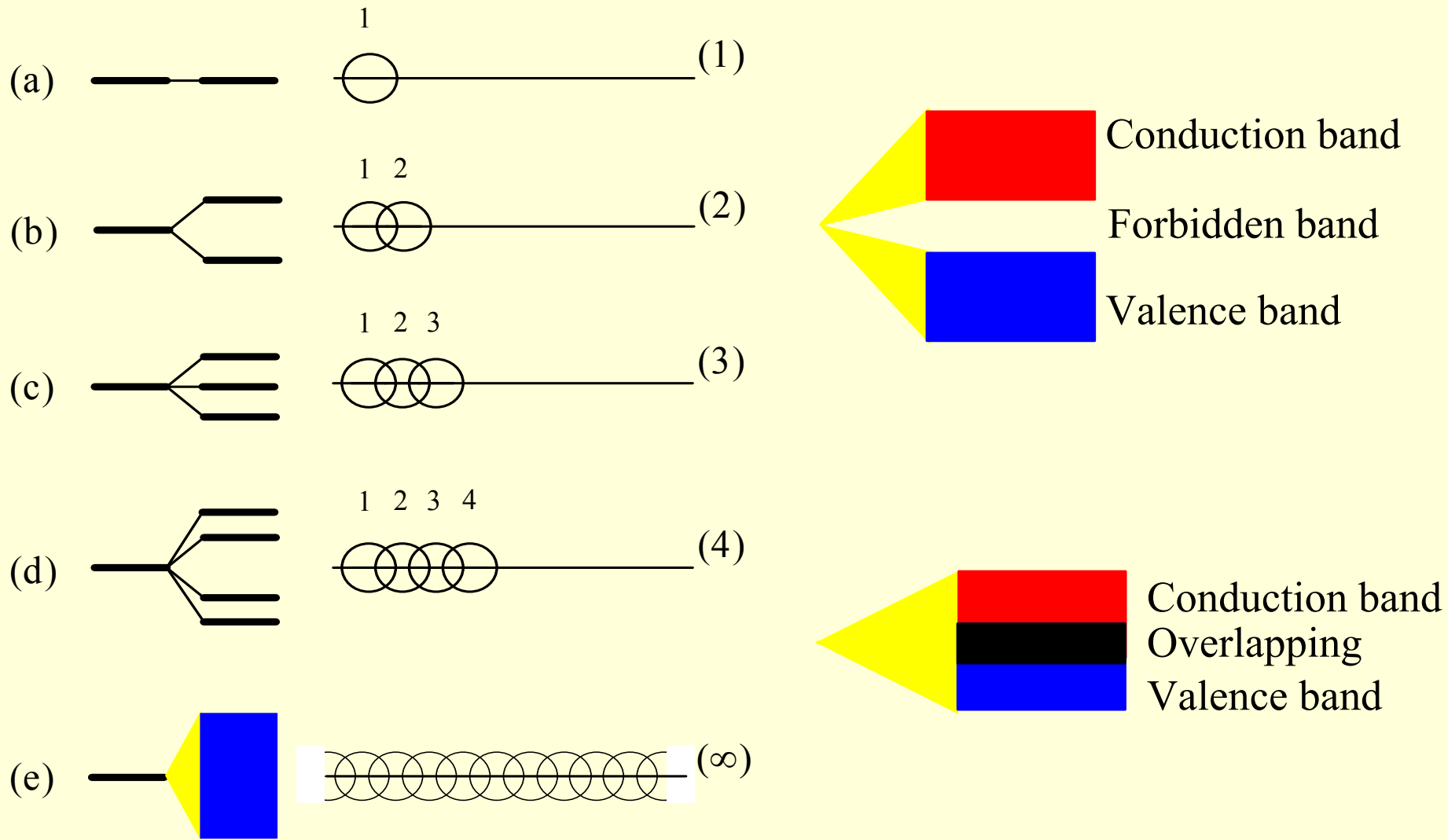
1 Conțin compuși ai metalelor cu siliciul

1 Conțin compuși ai metalelor cu borul

1 Conțin compuși ai metalelor cu azotul

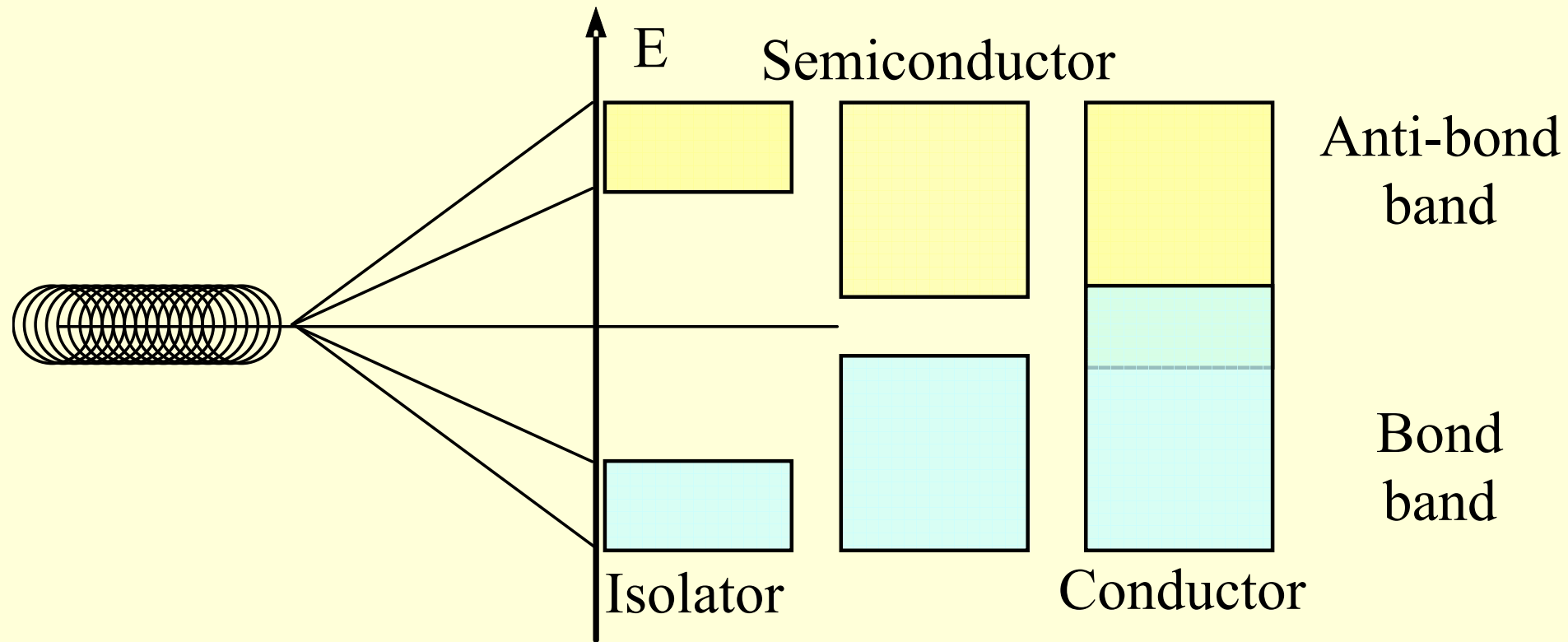
1 Conțin compuși ai metalelor cu oxigenul

Benzi electronic in solide



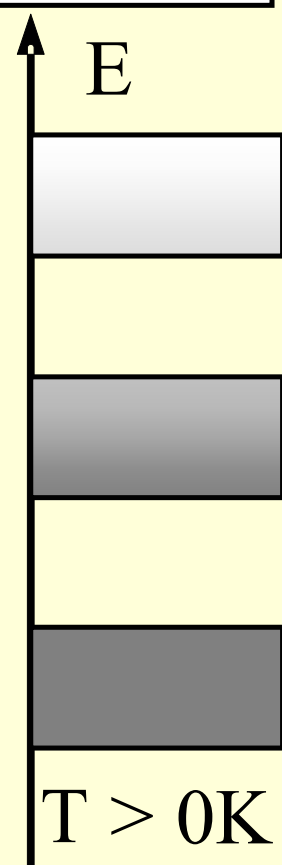
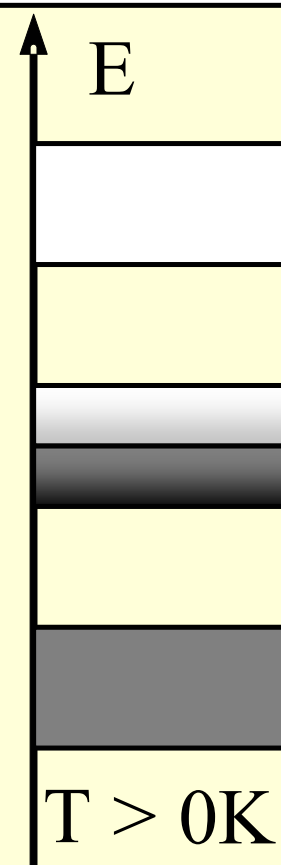
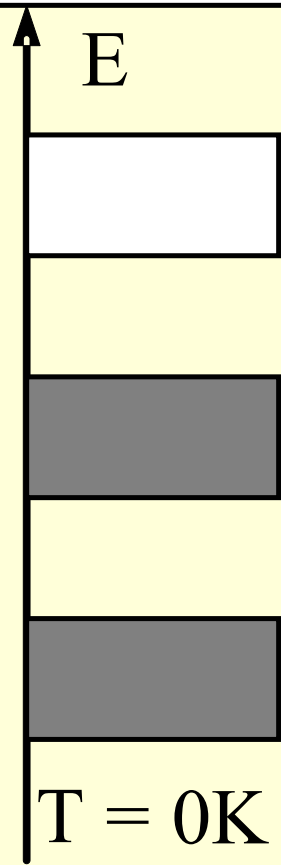
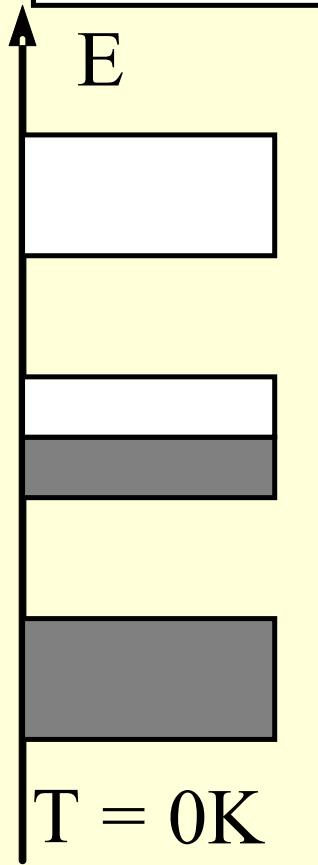
Formarea orbitalelor moleculare și transformarea în benzi în solide

Conductori, semiconduttori & isolatori



Conductori vs. semiconduttori & isolatori

Populating the allowed bands with electrons in solids



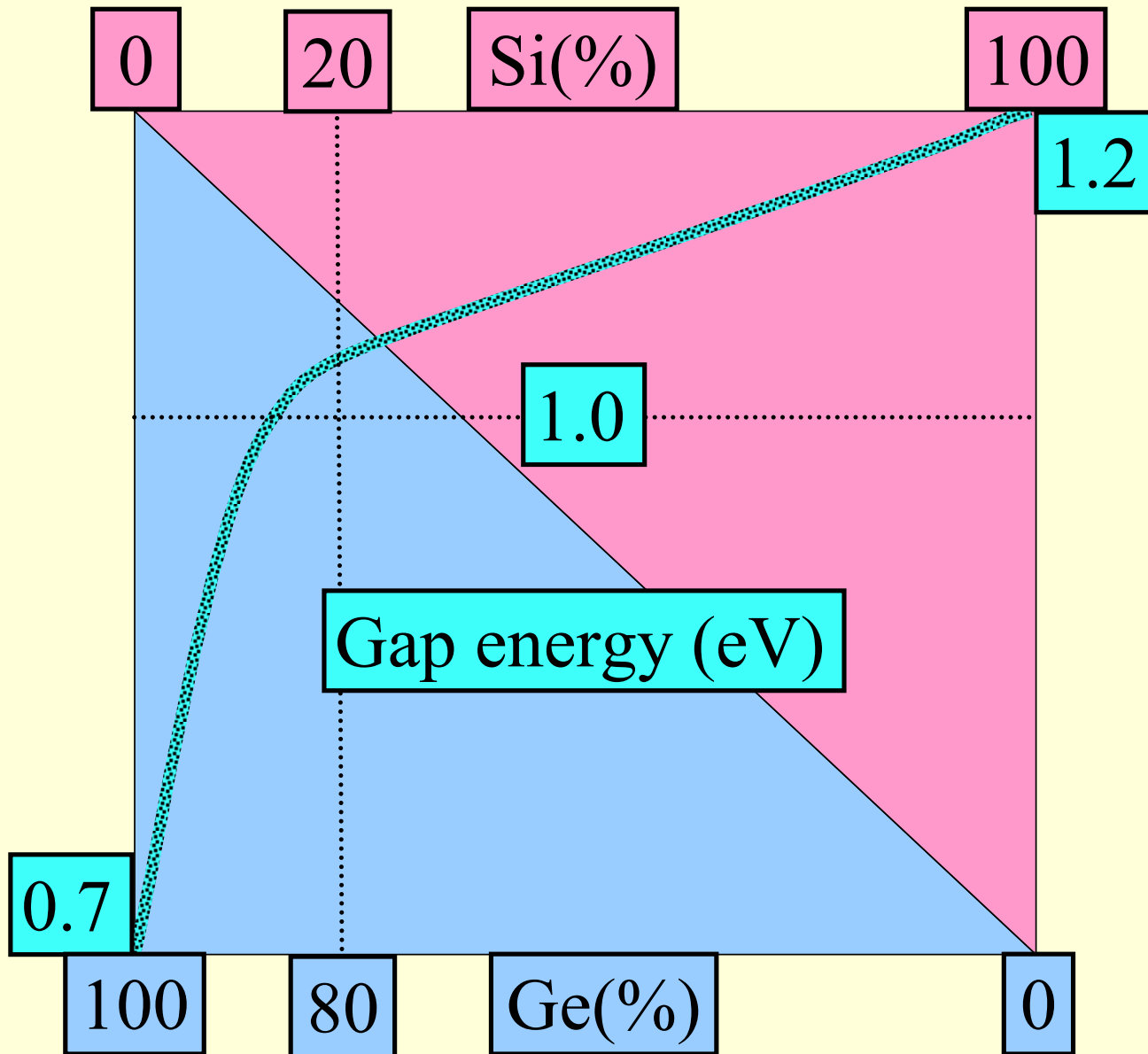
Conductor

Isolator

Conductor

Isolator

Banda interzisa in aliajul Ge-Si

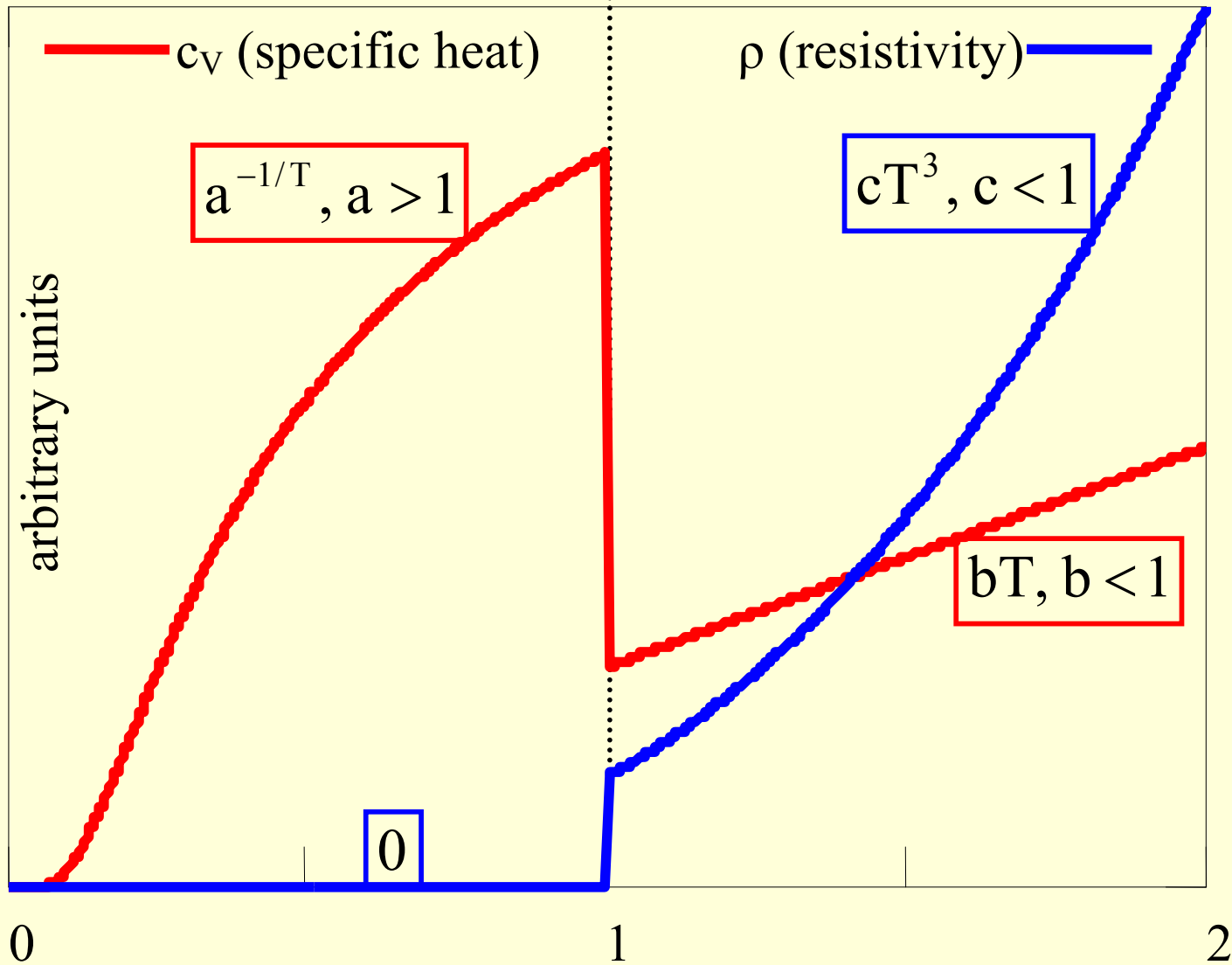


Superconductivitate

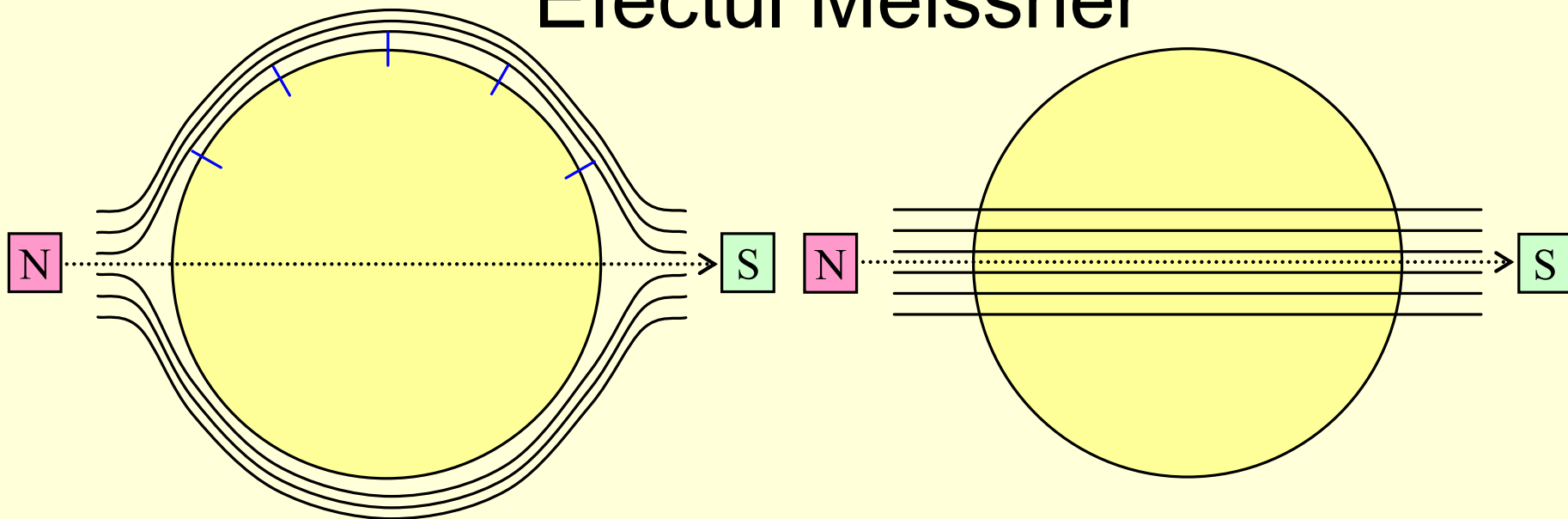
- În 1908 fizicianul olandez Heike Kamerlingh Onnes a putut lichefia heliu (punctul de fierbere în condiții normale 4.6K). El a atins o temperatură de 1.15K prin reducerea presiunii acestuia. În timp ce a studiat proprietățile la aceste temperaturi de la 4.1K a constatat că mercurul suferă o stare de tranziție, în care proprietățile sunt diferite. Schimbarea cea mai izbitoare este rezistența electrică, care scade brusc la 0. Această condiție se numește supraconductibilitate. Multe elemente sunt supraconductoare.
- Bun superconductor (superconductivitatea are loc la o temperatură mai ridicată) sunt: Nb (9.2K), Tc (8.2K), Pb (7.21K), La (6.1K), V (5.2K), Ta (4.4K), Hg (4.15K), Sn (3.72K), (3.40K).
- Metalele cu cea mai mare conductivitate, la temperatura camerei (Li, Be, Cu și congenerii) nu sunt supraconductoare bune (la acestea supraconductibilitatea apare sub 0.2 K).

Faza de tranzitie supraconductoare

$T = T_s$ (superconducting critical temperature)



Efectul Meissner

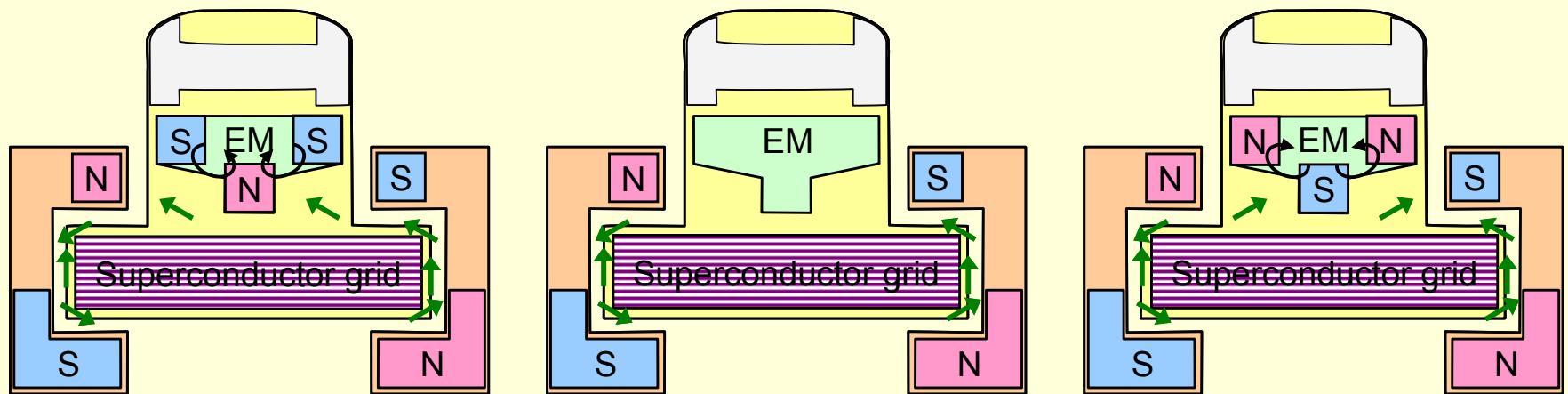


Efectul Meissner este o expulzare a unui câmp magnetic la un supraconductor în perioada de tranziție la starea supraconductoare. Walther Meissner și Robert Ochsenfeld descoperit fenomenul în 1933 prin măsurarea distribuției câmpului magnetic exterior la supraconductoare de staniu și plumb.

[Meissner W, Ochsenfeld R, 1933. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Naturwissenschaften 21(44):787-788.]

Superconductorul de temperatură înaltă “MAGLEV”

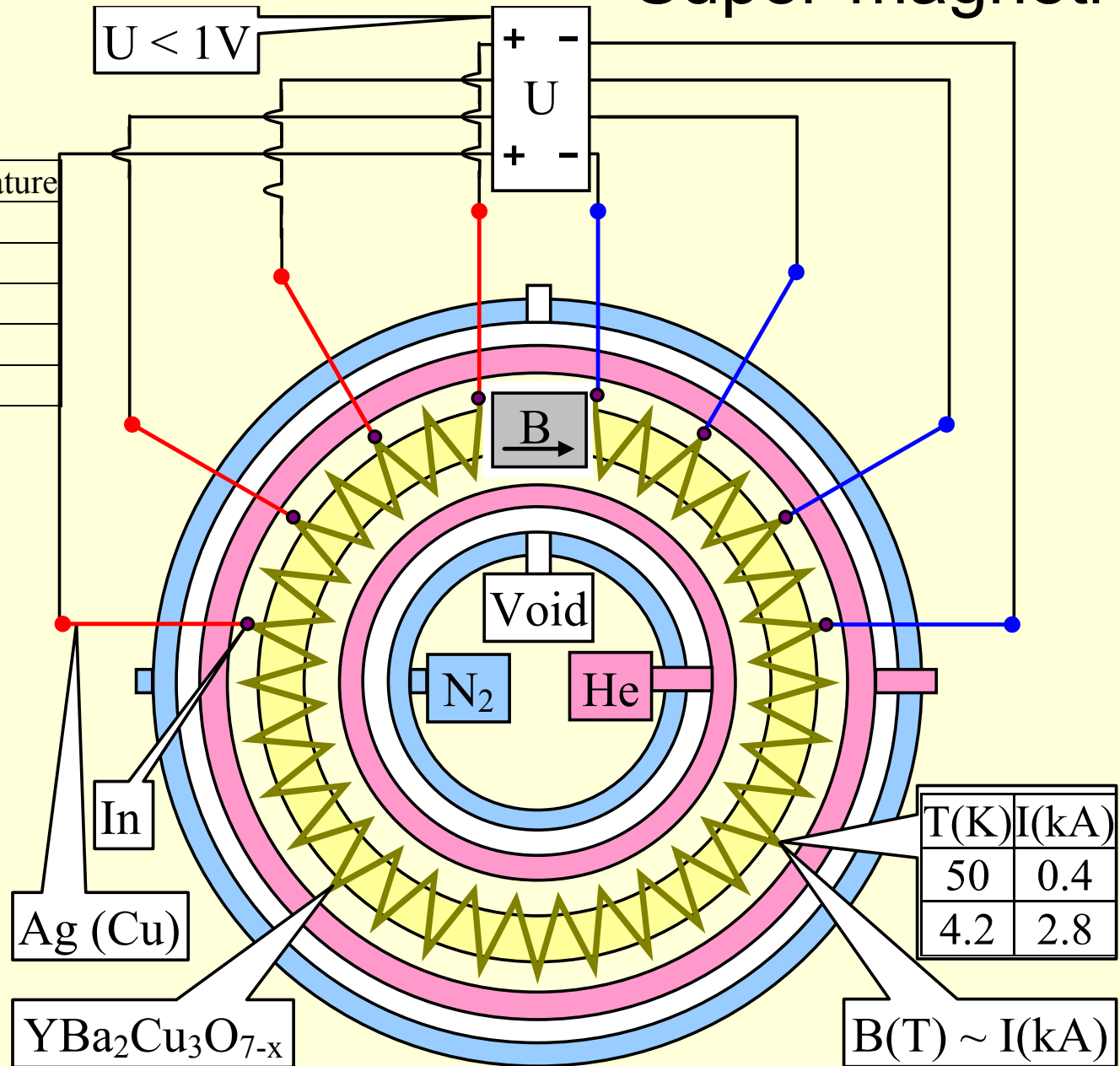
Vehiculul suspendat magnetic cu superconductori



- Acest sistem se bazează pe efectul Meissner, în care supraconductori de temperatură înaltă levitează deasupra și sub un magnet permanent. Sistemul utilizează heliu lichid și azot să răcească supraconductorul.

Super-magneti

Superconductor	B_{c2}	Temperature
Nb ₃ Sn	22T	4K
V ₃ Ga	20T	4K
V ₃ Si	21T	4.2K
Nb ₇₉ (Al ₇₃ Ge ₂₇) ₂₁	21T	14K
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	10T	77K

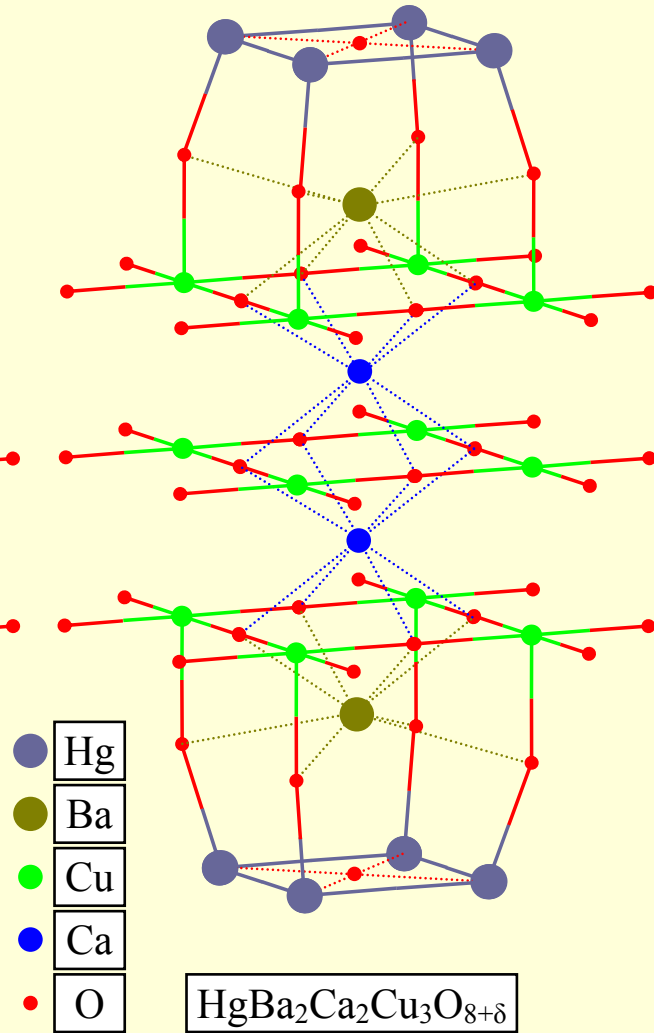
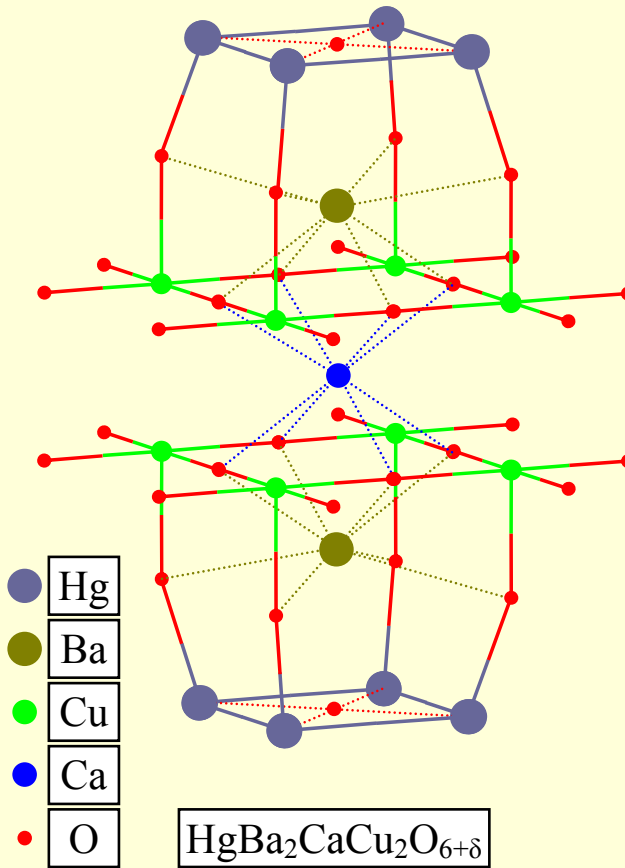
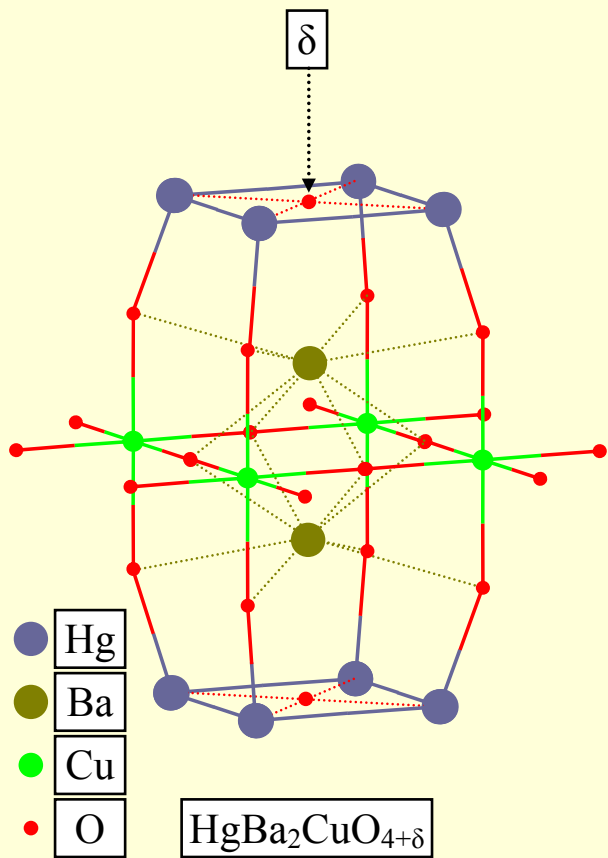


Superconductorii de temperatura inalta

Formula	T _S (K)	Formula	T _S (K)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	108
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	20	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	85	TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	122
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₆	110	HgBa ₂ CuO ₄	94
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	80	HgBa ₂ CaCu ₂ O ₆	128
		HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	134

Primul superconductor gasit cu T_c > 77 K (punctul de fierbere la azot) este oxidul de ytriu bariu cupru (YBa₂Cu₃O_{7-x})

Structura cristalina a superconductorilor de temperatura inalta



Întrebări și răspunsuri

În legătură cu izolatori, semiconductori, conductori și supraconductori:

0 Supraconductor la temperatură ridicată este $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ deoarece $T_S = 134 \text{ }^\circ\text{C}$

1 Supraconductor la temperatură ridicată este $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ deoarece $T_S = 134 \text{ K}$

0 Superconductibilitatea dispare când se coboară sub o anumită temperatură

1 Superconductibilitatea dispare când se depășește o anumită temperatură

0 Superconductibilitatea apare la temperaturi înalte

1 Superconductibilitatea apare la temperaturi joase

0 În conductori banda de conducție și banda de valență sunt total suprapuse

0 În semiconductori banda de conducție și banda de valență sunt depărtate

0 În izolatori banda de conducție și banda de valență sunt apropiate

1 În conductori banda de conducție și banda de valență sunt partial suprapuse

1 În semiconductori banda de conducție și banda de valență sunt apropiate

1 În izolatori banda de conducție și banda de valență sunt depărtate

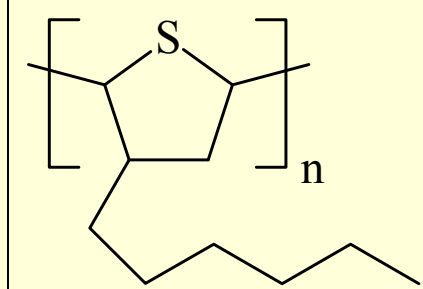
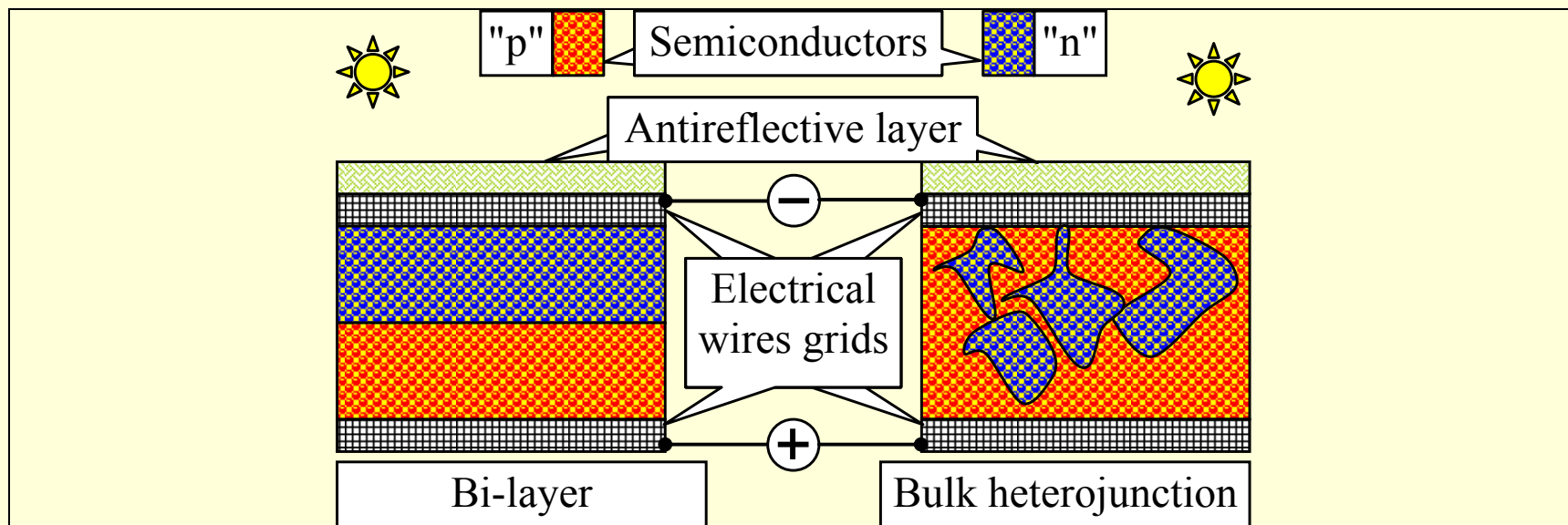
Curs 13

Materiale avansate
Polimeri & plastice
Reactii & mecanisme
Biomolecule

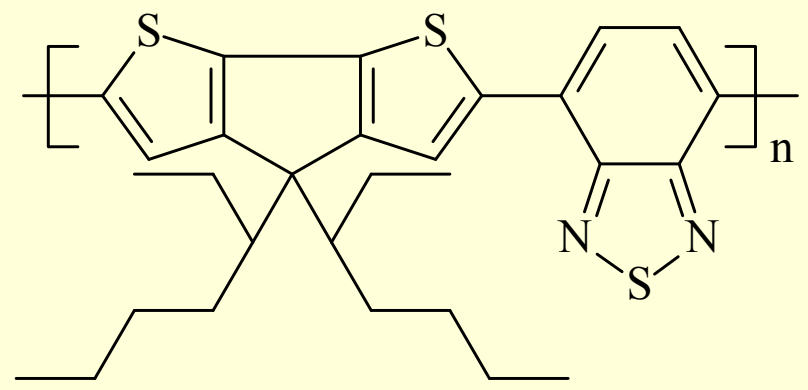
Materialle avansate

Materialle:	:Aplicații
ZnO	Suprafețe bi-ionice super-hidrofobe
WO₃	LED-uri organice
Fe₃Al	Tranzistoare în film subțire
CuS	Superconductori
BaTiO₃	Cristale lichide
Particule proteice	Celule solare
Nanoinele peptidice	
Nanotuburi de carbon	
Diborură de Magneziu	
Nanoparticule de fulerenă	Exemplu din cuprinsul revistei Adv Mater 2006;18(6)

Celule solare hibride (organic-anorganic)

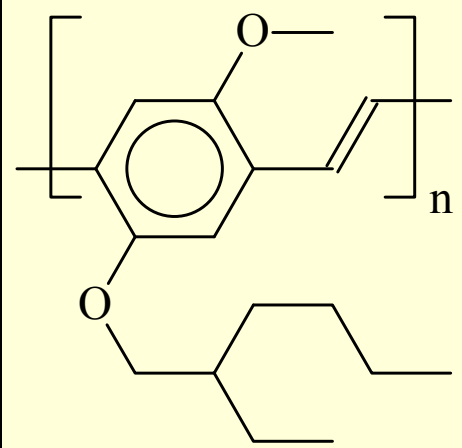


CdS	10.9	1.1
CdSe	5.8	0.62
Si	18.9	0.35
TiO ₂	4.8	0.87
ZnO	5.2	0.75
PbS	1.0	0.42



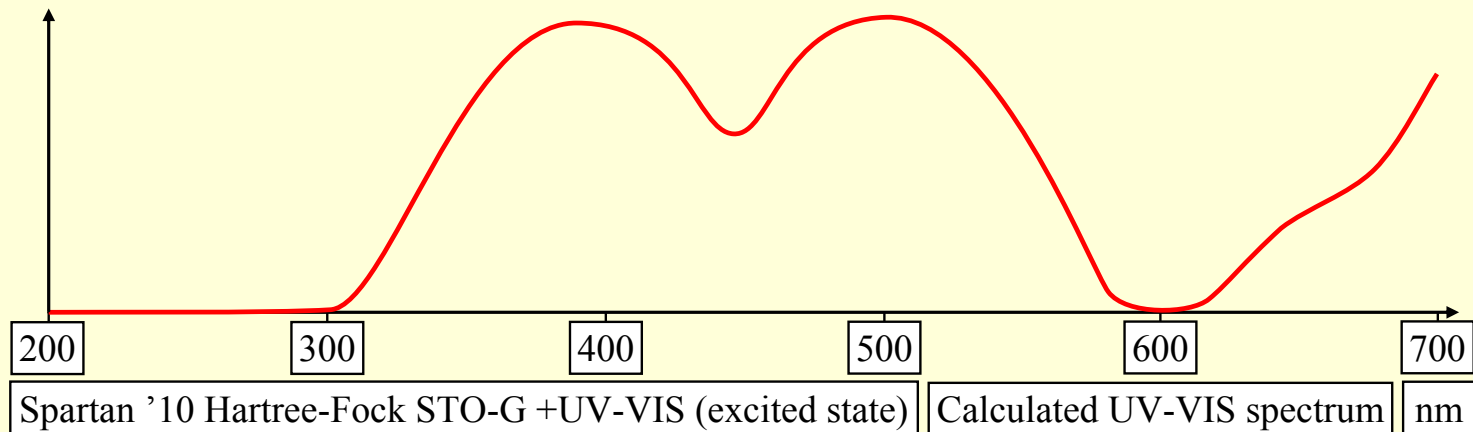
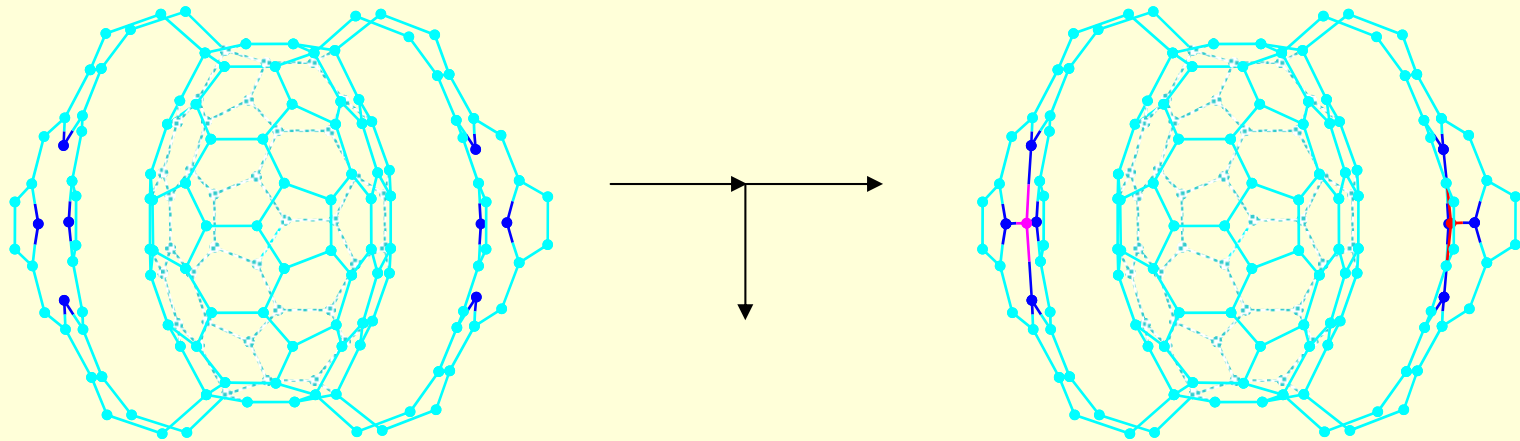
CdSe	13.9	0.48
------	------	------

Image: Donor
Table: Acceptor, D_C [mA/cm²], E [V]



CdS	3.0	0.85
PbS	0.1	1.0

Aplicații: conversia energiei solare

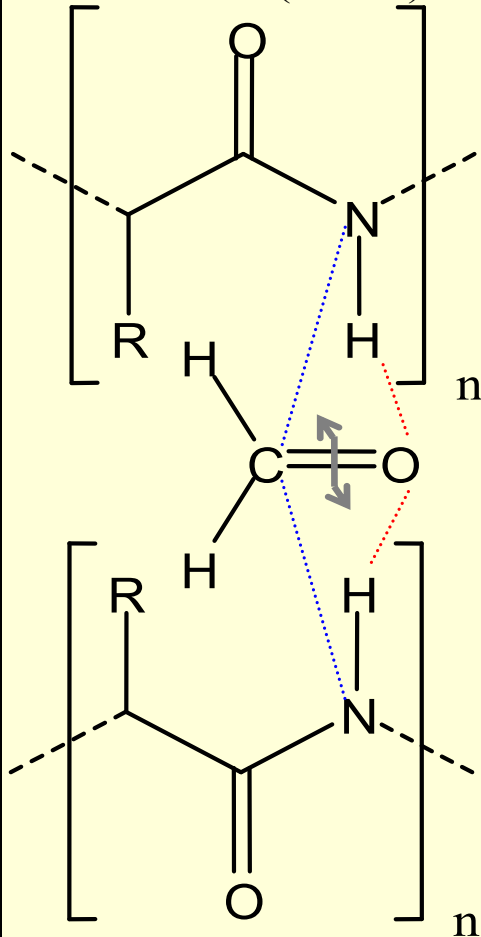


Polimeri

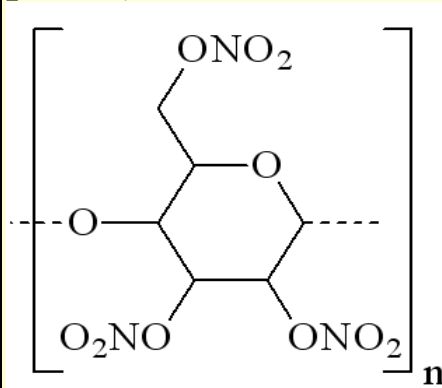
- Polimer=[Monomer]_n; natural & sintetic
- Unitatea repetitiva:
 - Se repeta o unitate structurala → homopolimeri
 - Se repeta doua unitati structurale → copolimeri
 - Se repeta 3 unitati structurale → terpolymers
- Number of repetitions:
 - Polimeri scurti: $n \leq 50$ (ex. “peptide”; $n > 50 \rightarrow$ “proteine”)
 - Uzual: $10^3 \leq n \leq 10^4$
 - Lungi: $10^5 < n$
- Polimerii sunt amestecuri:
 - Atat polimerizarea naturala cat si cea sintetica duc la amestecuri de polimeri de marimi diferite
 - Polimerii diferiti ca lungime dar formati din aceeasi monomeri se numesc omologi
 - “masa moleculara” este o valoare medie pentru amestecul de polimeri

Surse naturale de polimeri

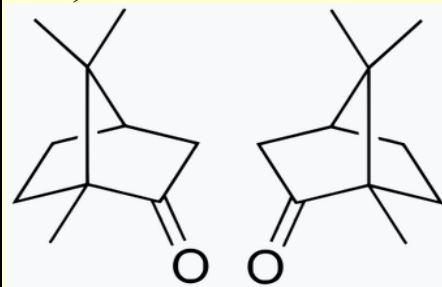
plasticul din nasturi - caseină (~80% din proteinele din laptele de vacă) 'plasticizat' cu formaldehidă (CH₂O)



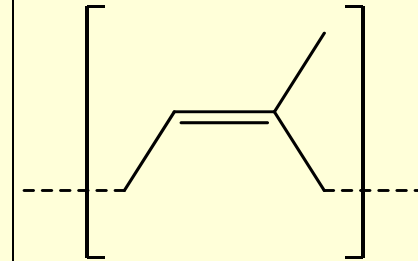
"Guncotton" - obținut din nitrarea celulozei și folosit ca explozibil (alături de 'praful de pușcă')



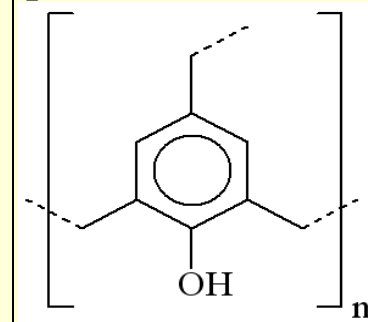
Celuloidul este guncotton 'plasticizat' cu camfor. Camfor (izomerii "R" și "S")



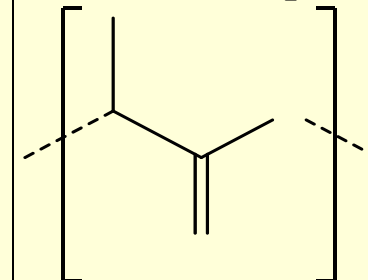
poli-izopren (latex-ul este polimer natural al izoprenului)



Bachelita (obținută din fenol 'plasticizat' cu formaldehidă)

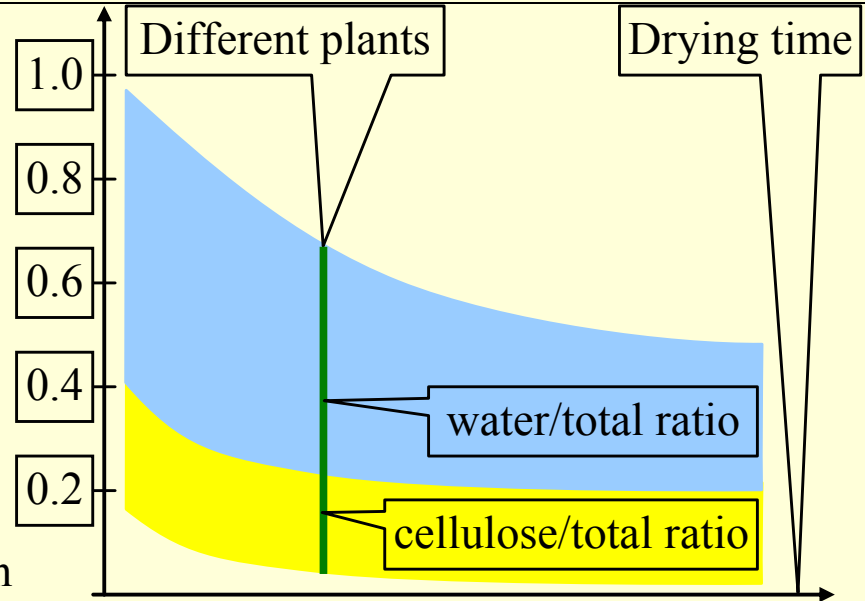
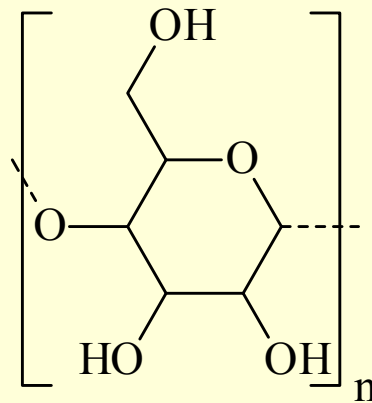


poli-lactidă (obținută din amidonul din porumb)



Biopolimeri

Cellulose is the most common biopolymer. About 33% of plant dry matter is cellulose. Cotton contains 90% cellulose while wood about 50%.



Peptide (20AA): Ala-Arg-Asn-Asp-Cys-Glu-Gln-Gly-His-Ile-Leu-Lys-Met-Phe-Pro-Ser-Thr-Trp-Tyr-Val

DNA strain:

(A=Ala; C=Cys;

G=Gly; T=Thr)

...	CTTTTCATT	
	CTGACTGCA	
	ACGGGCAAT	...

AA	Formula
His	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂
Ile	C ₆ H ₁₃ NO ₂
Leu	C ₆ H ₁₃ NO ₂
Lys	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂
Met	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S
Phe	C ₉ H ₁₁ NO ₂
Thr	C ₄ H ₉ NO ₃
Trp	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂
Val	C ₅ H ₁₁ NO ₂
Arg	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂

AA	Formula
Cys	C ₃ H ₇ NO ₂ S
Gln	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃
Pyl	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃
Orn	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂
Pro	C ₅ H ₉ NO ₂
Sec	C ₃ H ₇ NO ₂ Se
Ser	C ₃ H ₇ NO ₃
Tau	C ₂ H ₇ NO ₃ S
Tyr	C ₉ H ₁₁ NO ₃
Ala	C ₃ H ₇ NO ₂

AA	Formula
Asn	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃
Asp	C ₄ H ₇ NO ₄
Glu	C ₅ H ₉ NO ₄
Gly	C ₂ H ₅ NO ₂
Aib	C ₄ H ₉ NO ₂
Cit	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₃
Dha	C ₃ H ₅ NO ₂
Gaba	C ₄ H ₉ NO ₂
Hcy	C ₄ H ₉ NO ₂ S
Hyp	C ₅ H ₉ NO ₃

Polimeri sintetici

$\left[\text{---} \left[\text{---} \text{---} \right] \text{---} \right]_n$		$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\ \\ \text{---} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
"R"	Nume	Politetrafluoroetilenă (TEFLON)	Polimetiacrilat
-H	polyetilene		
-CN	polyacrilonitrile		
-CH ₃	polipropilenă		
-Cl	policlorură de vinil		
-COOH	acid poliacrilic		
-C ₆ H ₅	polistiren		
-C ₂ H ₅	poli-1-butenă		
-OH	alcool polivinilic		
-COOCH ₃	acetat polivinilic		
		$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C}_4\text{H}_8 \\ \quad \\ \text{---} \text{HN} \quad \text{OC} \text{---} \end{array}$ "Nylon 6"	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{---} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \text{---} \end{array}$ Polibutadienă
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Polidimetilsiloxan ('siliconi')	$\left[\text{---} \left[\text{---} \text{---} \right] \text{---} \right]_n$ poli-oxi-metilenă R

C
U

C
U

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu polimerii:

1 Teflonul este un polimer sintetic

0 Teflonul este un polimer natural

1 Polistirenul este un polimer sintetic

0 Polistirenul este un polimer natural

0 Peptidele sunt polimeri sintetici

1 Peptidele sunt polimeri naturali

0 Celuloza este un polimer sintetic

1 Celuloza este un polimer natural

Aplicatii ale polimerilor

- Fluide reologice - suspensii de particule neconductoare într-un fluid izolator electric la care viscozitatea schimbă reversibil cu un ordin de până la 100.000, ca răspuns la un câmp electric. Aplicații: electronice flexibile (ecrane și tastaturi rulabile), amortizoare (veste antiglonț).
- Termoplaste - pliabile sau moi peste o anumită temperatură, și revin reversibil la stare solidă la răcire. Aplicații: lipiri, astuparea găurilor în asfalt și pereți
- Elastomeri - modulul de elasticitate transversal nu se schimbă semnificativ și are valori în intervalul 1 .. 10 daN/cm². Aplicații: cauciucuri, dispozitive de control flexibile, sigilii, adezivi și piese turnate flexibile
- Duroplaste - modulul de elasticitate nu se schimbă semnificativ și are valori de peste 100 daN/cm². Fiind ușoare, flexibile, și tari sunt recomandate pentru aplicații exploatează aceste calități.

Materiale plastice

Polimerii sunt amestecați cu materiale auxiliare, în scopul de a obține materiale plastice:

- plastifianți: reduce forțele de atracție intramoleculare în polimer și aduce schimbări ireversibile în proprietățile fizice ale polimerilor;
- stabilizatori: reduce sau elimina reacțiile care provoacă degradarea;
- Materialele de ambalare (cum ar fi praf, fire, fibre, hârtie, materiale textile) - modifica anumite proprietăți fizico-chimice;
- Materiale de armare - umplutură care crește rezistența;
- coloranți - pigmenți organici și anorganici;
- lubrifianți - se aplică pe suprafețe pentru a facilita separarea între materialele plastice și metale;
- substanțe antistatice - previn acumularea de sarcini electrostatice;
- ignifuge - crește rezistența la foc;
- agenți antifungici - crește rezistența la acțiunea microorganismelor asupra materialelor auxiliare;
- agenți de ventilare - pentru a obține materiale plastice poroase;
- agenți de odorizare - pentru a acoperi mirosul inadecvat din cauza constituției chimice, a auxiliarelor sau proceselor de oxidare;

Tipuri de reacții și legi de conservare

Tip	Reacție	Exemplu
Rearanjare	$A \rightarrow B$	ciclopropan \leftrightarrow propenă
Sinteză	$A + B \rightarrow AB$	$8\text{Fe} + \text{S}_8 \rightarrow 8\text{FeS}$
Descompunere	$AB \rightarrow A + B$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Substituție	$AB + CD \rightarrow AD + CB$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$
Combustie	$(1)\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d + (a+b/4-d/2)\text{O}_2 \rightarrow (a)\text{CO}_2 + (b/2)\text{H}_2\text{O} + (c/2)\text{N}_2$	
	$(1)\text{C}_a\text{H}_b\text{S}_f + (a+b/4 + 3f/2)\text{O}_2 + (116f - b/2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (a)\text{CO}_2 + (f)\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}$	
	$(1)\text{C}_a\text{H}_b\text{P}_e + (a + b/4 + 5e/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + (b/2-3e/2)\text{H}_2\text{O} + (e)\text{H}_3\text{PO}_4$	

Legi de conservare:

Masă. Masele totale ("de repaus") dinainte și de după reacție sunt egale. **Excepții:** ? 'reacția dintre particule grele «bradyon» de materie și antimaterie'

Atomi. Pentru fiecare specie (element) numerele de atomi dinainte și de după reacție sunt egale. **Excepții:** Reacțiile de fisiune și fuziune

Electroni. Numerele totale de electroni dinainte și de după reacție sunt egale. **Excepții:** Semi-reacțiile implicând curentul electric indus (electroliză, celule electrochimice)

Întrebări și răspunsuri

În legătură cu tipurile de reacții chimice:

1 $AB + CD \rightarrow AD + CB$ definește o dezlocuire

0 $AB + CD \rightarrow AD + CB$ definește o descompunere

0 $AB \rightarrow A + B$ definește o dezlocuire

1 $AB \rightarrow A + B$ definește o descompunere

1 $A + B \rightarrow AB$ definește o sinteză

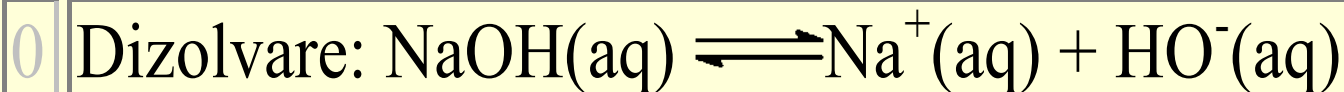
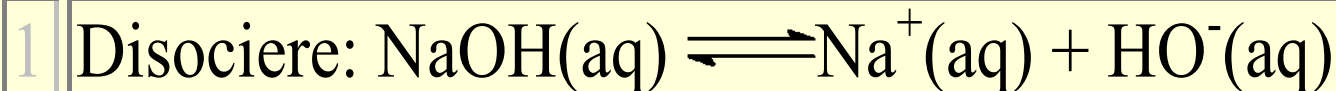
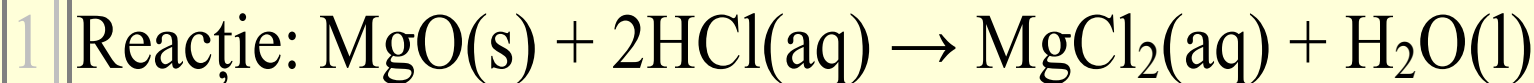
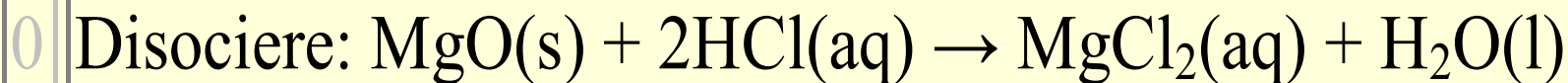
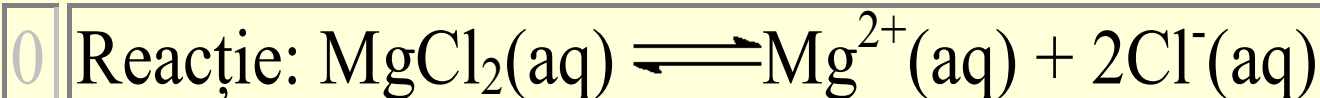
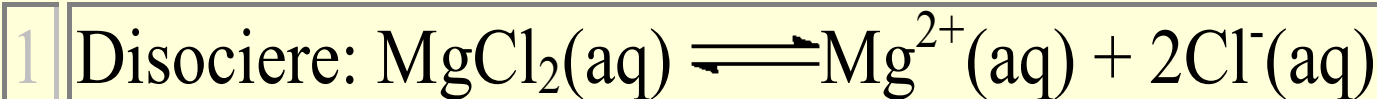
0 $A + B \rightarrow AB$ definește o rearanjare

0 $A \rightarrow B$ definește o sinteză

1 $A \rightarrow B$ definește o rearanjare

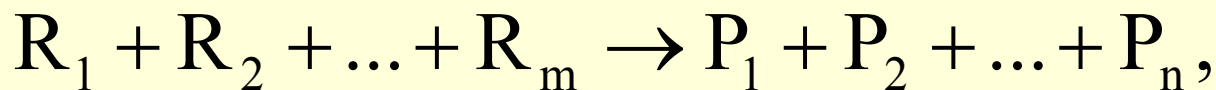
Întrebări și răspunsuri (v. & curs3)

Stabiliți dacă procesele sunt definite corect de reacțiile chimice:



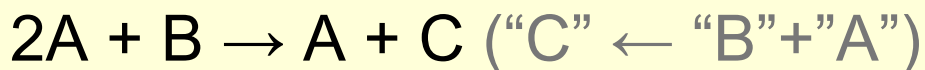
Reactii elementare

- O reacție (chimică) elementară este atunci când una sau mai multe dintre speciile chimice reacționează direct formând produși într-o etapă de reacție unică și cu o singură stare de tranziție.



$$v = k[R_1] \cdot [R_2] \cdot \dots \cdot [R_m]$$

- Exemplu:



$$d[A]/dt = -k[A]^2[B]; \quad d[B]/dt = -k[A]^2[B]; \quad d[C]/dt = k[A]^2[B];$$

De rezolvat:

$$A \cdot \ddot{A} - 2 \cdot \dot{A}^2 + k \cdot A^3 \cdot \dot{A} = 0$$

Abordarea iterativa

- Exemplu (din nou): $2A + B \rightarrow A + C$
- $dt \rightarrow \delta t$; $d[A]/dt \rightarrow (A_{n+1} - A_n)\delta t$; $d[B]/dt \rightarrow (B_{n+1} - B_n)\delta t$
- $d[A]/dt = -k[A]^2[B] \rightarrow A_{n+1} = A_n + (-kA_n^2B_n) \cdot \delta t$
- $d[B]/dt = -k[A]^2[B] \rightarrow B_{n+1} = B_n + (-kA_n^2B_n) \cdot \delta t$
- $[A]_{t=0} = A_0$; $[B]_{t=0} = B_0$;
- $n \geq 1 \rightarrow$ iterativ A_1, B_1 ; A_2, B_2 ; ...

	A	B	C	D	E
1	n	[A]	[B]	δt	k
2	0	2	1	0.001	1
3	1	1.996	0.996		
4	2	1.992	0.992		
5	3	1.988	0.988		
6	4	1.984	0.984		
7	5	1.980	0.980		
8	6	1.976	0.976		
9	7	1.973	0.973		
10	8	1.969	0.969		

$$=A_{2+1}$$

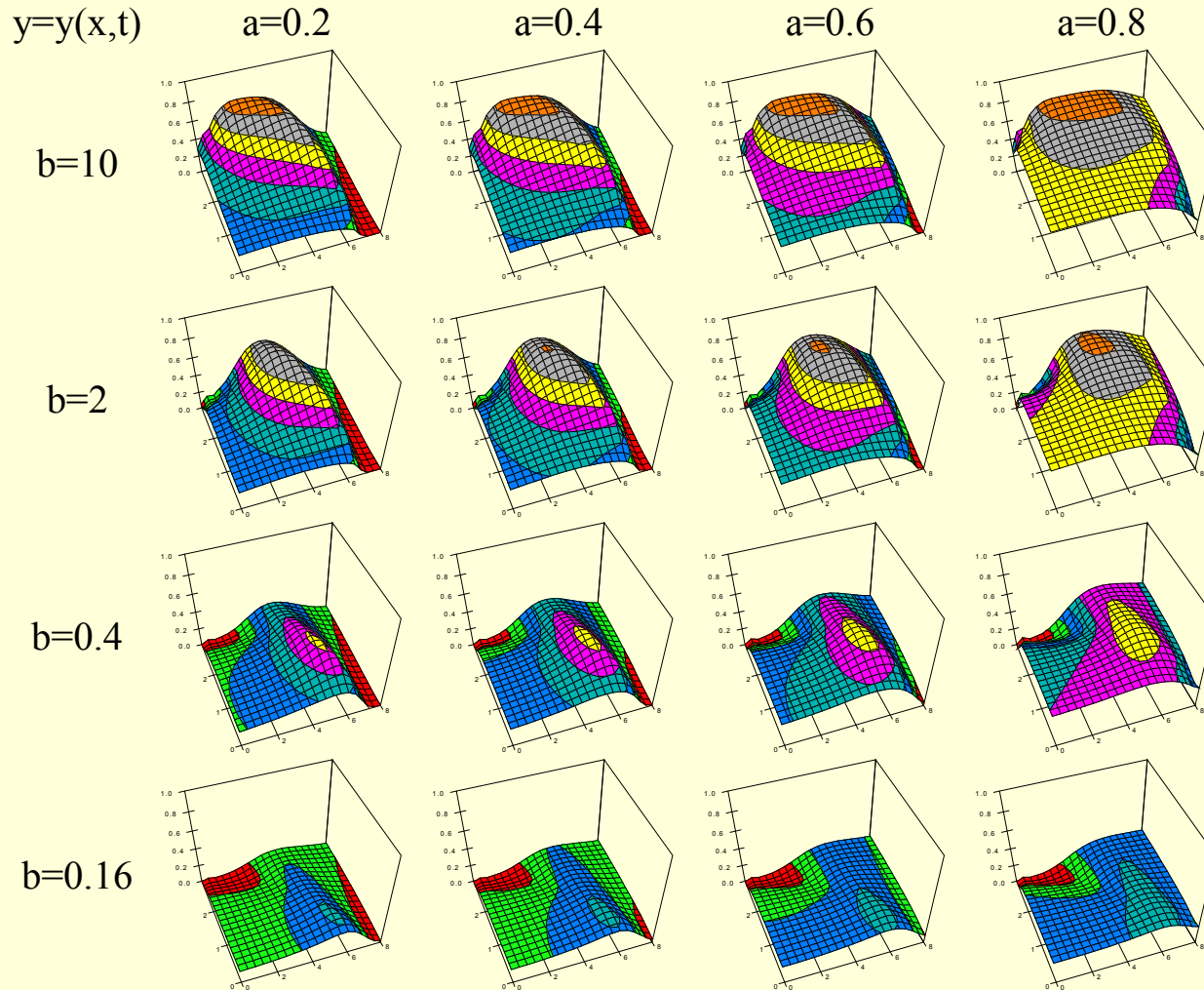
$$=B_2 - k \cdot (B_2^2) \cdot C_2 \cdot \delta t$$

$$=C_2 - k \cdot (B_2^2) \cdot C_2 \cdot \delta t$$

Mecanismul Michaelis-Menten

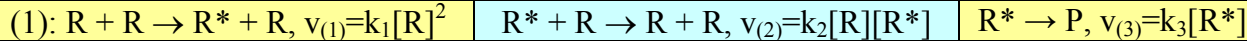
1. Scrierea reacțiilor elementare; scrierea ecuațiilor vitezelor de reacție						
(1): $S + E \xrightarrow{k_1} C$, $v_{(1)} = k_1 \cdot s \cdot e$		(2): $C \xrightarrow{k_2} S + E$, $v_{(2)} = k_2 \cdot c$		(3): $C \xrightarrow{k_3} P + E$, $v_{(3)} = k_3 \cdot c$		
2. Aplicarea principiului conservării numărului total de atomi						
(S): $\dot{s} = v_{(2)} - v_{(1)}$		(E): $\dot{e} = v_{(2)} + v_{(3)} - v_{(1)}$		(C): $\dot{c} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$		
3. Presupuneri și notații						
$s(0) = s_0$		$e(0) = e_0$		$c(0) = 0$		
		$p(0) = 0$		$e = e_0 - c$		
4. Ecuații de rezolvat						
$\dot{s} = k_2 c - k_1 s(e_0 - c)$			$\dot{c} = k_1 s(e_0 - c) - (k_2 + k_3)c$			
5. Diferite abordări						
aproximarea "EA" (Henri, 1903) $\dot{s} = 0 \Rightarrow \dots \kappa = k_2/k_1$						
aproximarea "QSSA" (Briggs & Haldane, 1925) $\dot{c} = 0 \Rightarrow \dots \kappa = (k_2+k_3)/k_1$						
Cazul general	ecuația implicită: nu are soluție analitică		spațiul fazelor	$\frac{dy}{dx} = b \frac{x - y - xy}{-x + ay + xy}$		
	ecuații explicite \rightarrow substituții $t = k_1 e_0 \tau$, τ 'timp inițial'		$0 < a < 1$ $b > 0$	$a = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$; $b = \frac{k_2 + k_3}{k_1 e_0}$; $x = \frac{k_1 s}{k_2 + k_3}$; $y = \frac{c}{e_0}$ $\dot{x} = -x + ay + xy$; $\dot{y} = b(x - y - xy)$		
6. Rezolvare numerică (i=1..n)						
$x_0 = 3$ $y_0 = 0$	$x_{i+1} = x_i + \delta(-x_i + ax_i + x_i y_i)$ $y_{i+1} = y_i + b\delta(x_i - y_i - x_i y_i)$	$\delta = 10^{-2}$ $n = 3000$	$a \in \{\frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5}\}$	$b \in \{\frac{250}{25}, \frac{50}{25}, \frac{10}{25}, \frac{4}{25}\}$		
7. Foaie de calcul Excel:						
	A	B	C	D	E	F
1	x0=3		i	xi		yi
2	y0=0		=0	=B1		=B2
3	$\delta = 1.0e-2$		=D2+1	=E2+\$B\$3*(-E2+\$B\$4*E2+E2*F2)		=F2+\$B\$5*\$B\$3*(E2-F2-E2*F2)
4	a=0.2	
5	b=10	

Mecanismul Michaelis-Menten: reprezentări grafice ale rezultatelor numerice



Mecanismul Lindemann - Hinshelwood

1. Scrierea reacțiilor elementare; scrierea ecuațiilor vitezelor de reacție



2. Aplicarea principiului conservării numărului total de atomi ($x \leftarrow [R]; y \leftarrow [R^*]; z \leftarrow [P]$):

(R): $\dot{x} = -v_{(1)} + v_{(2)}$ (R*): $\dot{y} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$ (P): $\dot{z} = v_{(3)}$

3. Presupuneri și notații: $r(0) \leftarrow r_0, r^*(0) \leftarrow 0, p(0) \leftarrow 0, k_1 \leftarrow a, k_2 \leftarrow b, k_3 \leftarrow c$

4. Ecuații de rezolvat: $\dot{x} = -ax^2 + bxy, \dot{y} = ax^2 - bxy - cy, \dot{z} = cy$

5. Diferite abordări (...). 6. Rezolvare numerică (i=1..n)

$x_0 = 3$	$x_{i+1} = x_i + \delta(-ax_i^2 + bxy_i)$	$\delta = 10^{-2}$	$a = 10^{-1}$
$y_0 = 0$	$y_{i+1} = y_i + \delta(ax_i^2 - bxy_i - cy_i)$	$n = 3000$	$b = 10^{-2}$
$z_0 = 0$	$z_{i+1} = z_i + \delta cy_i$		$c = 10^{-3}$

Rezultatele pot servi pentru obținerea unor forme pseudo-analitice ale cineticii

7. Foaie de calcul Excel:

	A	B	C	D	E	F	G
1	x0=	1		i	xi	yi	zi
2	y0=	0		=0	=B1	=B2	=B3
3	z0=	0		=D2+1	=E2+(-B\$1*E2^2+ B\$2*E2*F2)*B\$4	=F2+(B\$1*E2^2- B\$2*E2*F2-B\$3*F2)*B\$4	=G2+B\$3*F2*B\$4
4	δ=	1e-2
5	a=	1e-1
6	b=	1e-2
7	c=	1e-3

$x = x(i)$

Lorentzian $y = a0 + a1 / (1 + ((x - a2) / a3)^2)$

r2	Coef	Det	DF	Adj r2	Fit	Std Err
0.999188			0.999187		0.005284	
Value		Std Error		t-Value		
a0	0.146143		0.000539		271.031828	
a1	3.844379		0.236629		16.246468	
a2	-1647.241485		22.650242		-72.725116	
a3	862.25649		21.477434		40.147091	

$y = y(i)$

1-Site Ligand $y = a0 * x / (a1 + x)$

r2	Coef	Det	DF	Adj r2	Fit	Std Err
0.999745			0.999745		0.002829	
Value		Std Error		t-Value		
a0	0.909186		0.000145		6267.201405	
a1	872.756834		0.510806		1708.586564	

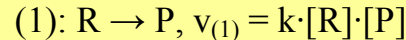
$z = z(i)$

SineWave $y = a0 + a1 * \sin(2 * \pi * x / a3 + a2)$

r2	Coef	Det	DF	Adj r2	Fit	Std Err
0.99987			0.99987		0.000106	
Value		Std Error		t-Value		
a0	0.021401		0.000051		417.384801	
a1	0.023269		0.000066		351.937191	
a2	-1.224602		0.0013		-942.119139	
a3	19536.646943		52.902165		369.297681	

Mecanismul autocatalizei

1. Scrierea reacțiilor elementare; scrierea ecuațiilor vitezelor de reacție



2. Aplicarea principiului conservării numărului total de atomi ($x \leftarrow [R]$; $y \leftarrow [R^*]$; $z \leftarrow [P]$):

$$(R): \dot{r} = -v_{(1)} = -k_1 r p$$

$$(P): \dot{p} = v_{(1)} = k_1 r p$$

3. Presupuneri și notații:

$$[R] = r$$

$$[P] = p$$

$$k_1 = a$$

$$r + p = r_0 + p_0 = b$$

$$r(0) = r_0$$

$$p(0) = p_0$$

4. Ecuații de rezolvat: $\dot{p} = a(b - p)p$, $\dot{r} = -a(b - r)$

5. Abordare - există soluție analitică

$$\dot{p} = a(b - p)p \Rightarrow \frac{dp}{p(b - p)} = a dt \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p}{b - p} = at + c \Rightarrow \frac{p}{b - p} = e^{b(k_1 t + c)} \Rightarrow p = \frac{b}{1 + e^{-b(k_1 t + c)}}$$

6. Constantele "b" și "c" ← din valorile inițiale ale concentrațiilor (la timp = 0).

$$\frac{1}{b} \ln \frac{p(0)}{b - p(0)} = a \cdot 0 + c \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p_0}{r_0} = c; bc = \ln \frac{p_0}{r_0}; -bc = \ln \frac{r_0}{p_0}; e^{-bc} = \frac{r_0}{p_0}$$

7. Soluția analitică și interpretarea acesteia

$$p = p(t) = p_0 \frac{r_0 + p_0}{r_0 e^{-(r_0 + p_0) k_1 t} + p_0}; r = r_0 + p_0 - p$$

dacă $p_0 = 0 \rightarrow p = 0$ și așa nu are loc o schimbare
dacă $r_0 = 0 \rightarrow p = p_0$ și așa nu are loc o schimbare

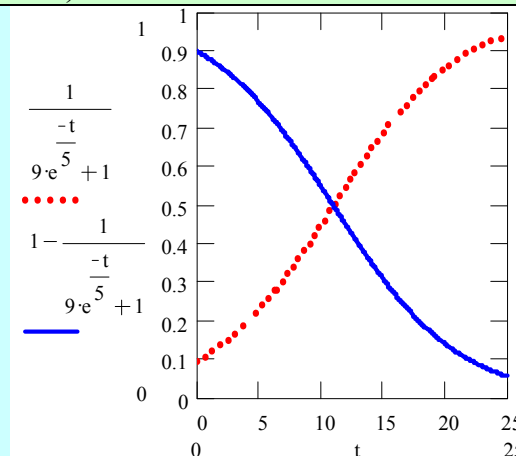
8. Reprezentarea pentru $p_0 \neq 0$ și $r_0 \neq 0$ (folosind MathCad)

dacă $p_0 = 0.1$; $r_0 = 0.9$; $k_1 = 0.2$ atunci

$$p(t) = \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$$

și

$$r(t) = 1 - \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$$



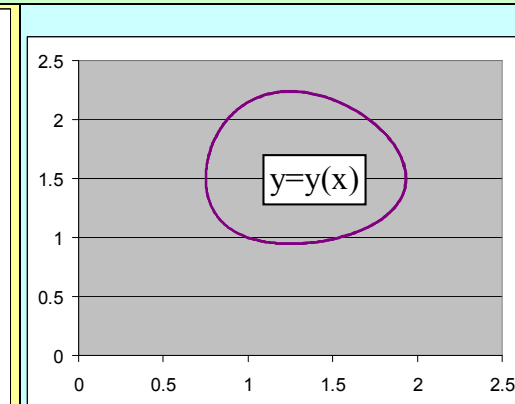
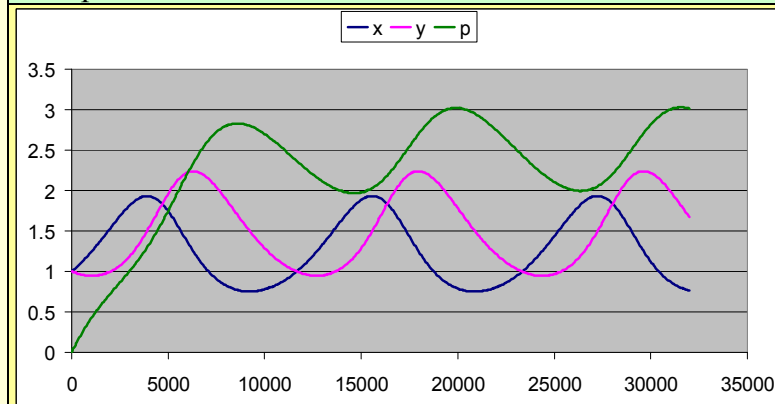
Mecanismul Lotka - Volterra

1.	$R + X \rightarrow 2X, v_{(1)} = k_1rx$	$X + Y \rightarrow 2Y, v_{(2)} = k_2xy$	$Y \rightarrow P, v_{(3)} = k_3y$	$P \rightarrow \text{ , } v_{(4)} = k_4p$
2.	$\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1rx - k_2xy$	$\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2xy - k_3y$	$\dot{p} = v_{(3)} + v_{(4)} = k_3y + k_4p$	
3.	$x_0 = 3$ $y_0 = 0$ $z_0 = 0$	$x_{i+1} = x_i(1+(k_1r-k_2y_i)\delta)$ $y_{i+1} = y_i(1+(k_2x_i-k_3)\delta)$ $p_{i+1} = p_i+(k_3y_i-k_4p_i)\delta$	$\delta=10^{-2}$ $n=5 \cdot 10^5$	$k_1=3$ $k_2=4$ $k_3=5$ $k_4=3$ $r=1$

7. Foaia de calcul Excel:

	A	B	C	D	E	F	G
1	x0=1		i	xi		yi	pi
2	y0=1		=0	=B1		=B2	=B3
3	p0=0		=D2+1	=D2*(1+(B\$5*B\$4-B\$6*E2)*B\$9)		=E2*(1+(B\$6*D2-B\$7)*B\$9)	= F2+(B\$7*E2-B\$8*F2)*B\$9
4	r=2	
5	k1=3	
6	k2=4	
7	k3=5	
8	k4=3	
9	$\delta=1e-4$	

8. Reprezentări:



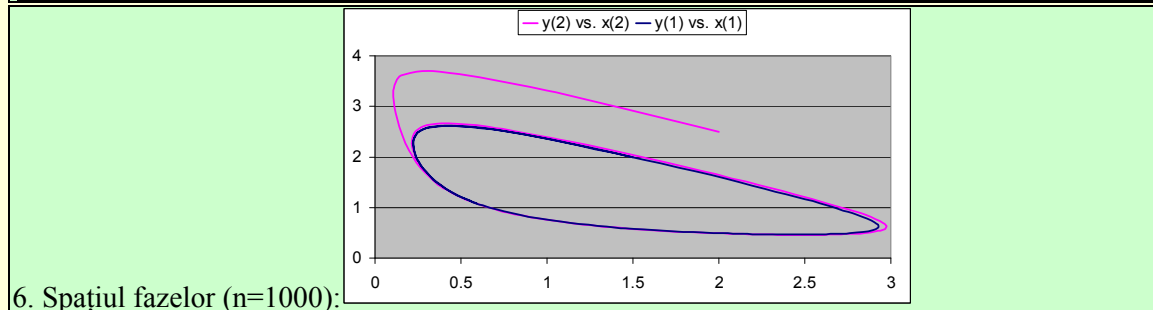
Remarcă: ecuația $y=y(x)$ poate fi aproximată numeric: $(x-1.32)^2+0.824 \cdot (y-1.57)^2 = 0.35 \pm 0.05$

Mecanismul Brusselator

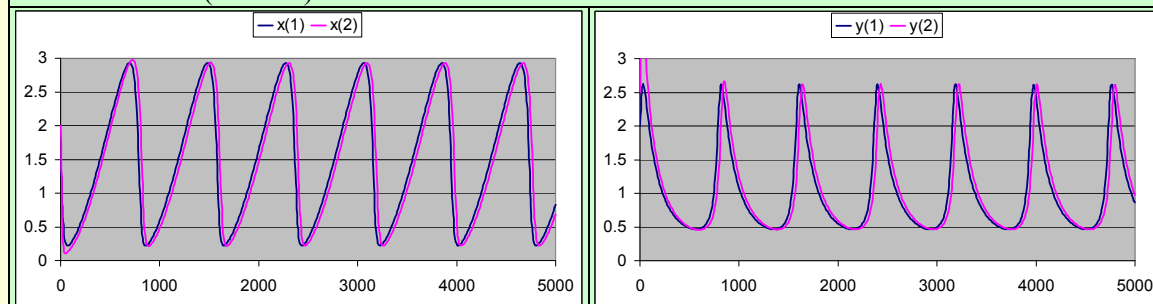
$R \rightarrow X, v_{(1)} = k_1 r$	$X + 2Y \rightarrow 3Y, v_{(2)} = k_2 xy^2$	$Y \rightarrow P, v_{(3)} = k_3 y$	
(X): $\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1 r - k_2 xy^2$	(Y): $\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2 xy^2 - k_3 y$	(P): $\dot{p} = k_3 y$	
Simplificare: $r = 1, k_1 = 1$ și $k_3 = 1$:		$\dot{x} = 1 - k_2 xy^2$	
		$\dot{y} = k_2 xy^2 - y$	
4. Rezolvare numerică (i=1..n):		Caz 1	Caz 2
$k_2 = 0.88$	$x_{n+1} = x_n + (1 - k_2 x_n y_n^2) \delta$ $y_{n+1} = y_n + (k_2 x_n y_n^2 - y_n) \delta$	$\delta = 10^{-2}$ $n = 10000$	$x_0 = 1.5$ $y_0 = 2$
			$x_0 = 2$ $y_0 = 2.5$

5. Foaie de calcul Excel:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	k2=	0.88			Caz 1			Caz 2
2	δ=	1e-2	i	xi		yi	xi	yi
3	Caz 1		=0	=B4		=B5	=B7	=B8
4	x0=	1.5	=D2+1	=D3+(1-B\$1*D3*E3^2)*B\$2		=E3+(B\$1*D3*E3^2-E3)*B\$2
5	y0=	2
6	Caz 2	
7	x0=	2
8	y0=	2.5



7. Intermediarii (n=5000):



Mecanismul Oregonator

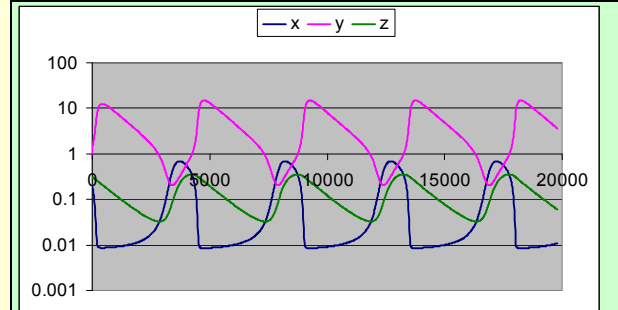
$A + Y \rightarrow X$ $v_{(1)} = k_1 a y$	$X + Y \rightarrow P$ $v_{(2)} = k_2 x y$	$A + X \rightarrow 2X + Z$ $v_{(3)} = k_3 a x$	$2X \rightarrow Q$ $v_{(4)} = k_4 x^2$	$Z \rightarrow Y$ $v_{(5)} = k_5 z$
(X): $\dot{x} = k_1 a y - k_2 x y + k_3 a x - 2k_4 x^2$		(Y): $\dot{y} = -k_1 a y - k_2 x y + k_5 z$		(Z): $\dot{z} = k_3 a x - k_5 z$

3. Rezolvare numerică (i=1..n, după o lungă serie de substituții și rescalări):				
$x_{n+1} = x_n + (q y_n - x_n y_n + x_n (1 - x_n)) \delta / \epsilon$ $y_{n+1} = y_n + (-q y_n - x_n y_n + f z_n) \delta / \eta$ $z_{n+1} = z_n + (x_n - y_n) \delta$	$x_0 = 0.2$ $y_0 = 1$ $z_0 = 0.3$	$\epsilon = 8e-3$ $\eta = 1e-1$	$q = 2e-3$ $f = 1$	$\delta = 1e-3$ $n = 19800$

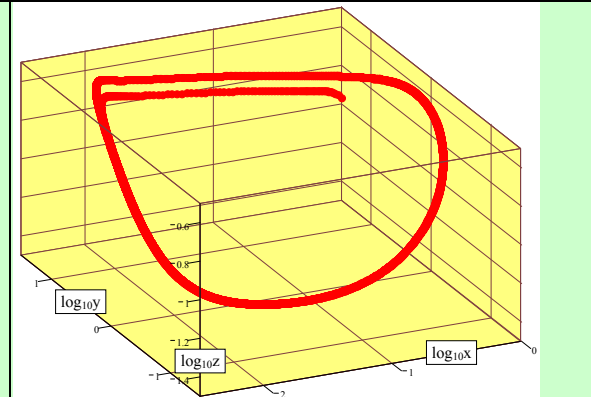
4. Foaie de calcul Excel:						
	A	B	C	D	E	F
1	q=	8e-3	i	xi		yi
2	ε=	1e-1	=0	=B6		=B7
3	η=	2e-3	=D2+1	=IF(D2+(B\$1*E2-D2*E2+D2*(1-D2))*B\$5/B\$2>0, D2+(B\$1*E2-D2*E2+D2*(1-D2))*B\$5/B\$2,0)	=IF(E2+(-B\$1*E2-D2*E2+B\$4*F2)*B\$5/B\$3>0, E2+(-B\$1*E2-D2*E2+B\$4*F2)*B\$5/B\$3,0)	=IF(F2+(D2-F2)*B\$5>0, F2+(D2-F2)*B\$5,0)
4	f=	1
5	δ=	1e-3
6	x0=	0.2
7	y0=	1
8	z0=	0.3

5. Reprezentări (n=1000):

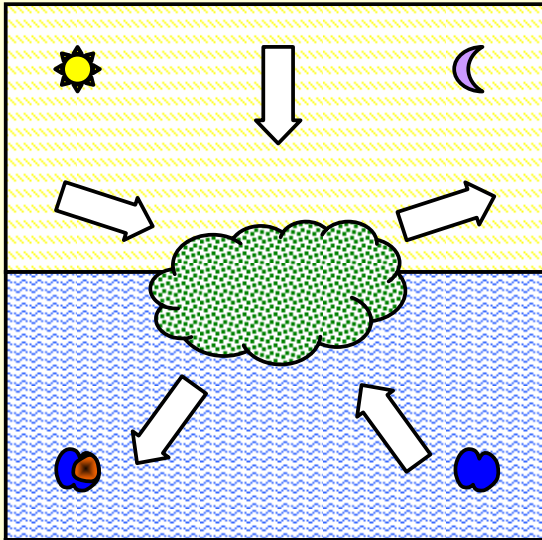
Intermediarii: $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$



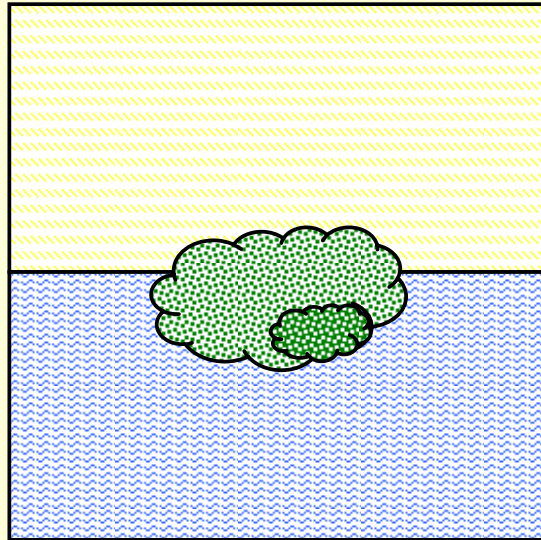
Spațiul fazelor: $z = z(x, y)$; 3D plot, MathCad



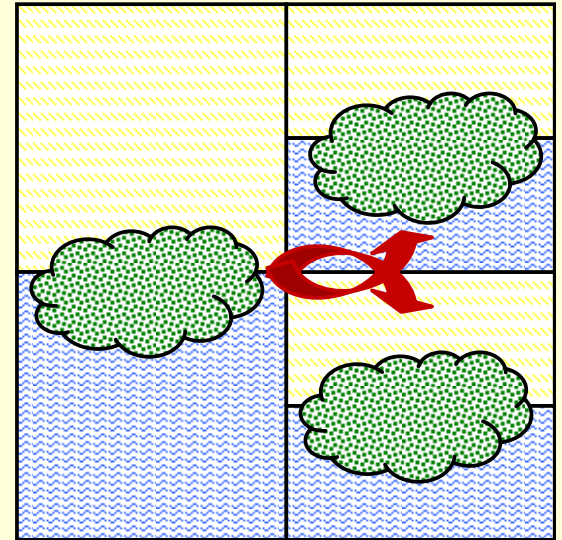
Funcțiile celulare



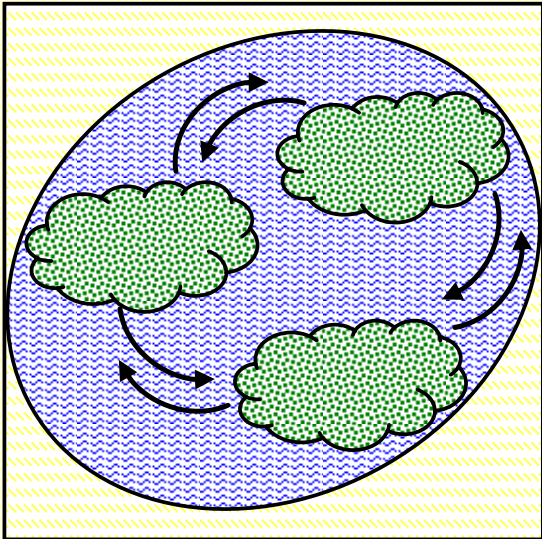
Feeding



Copying

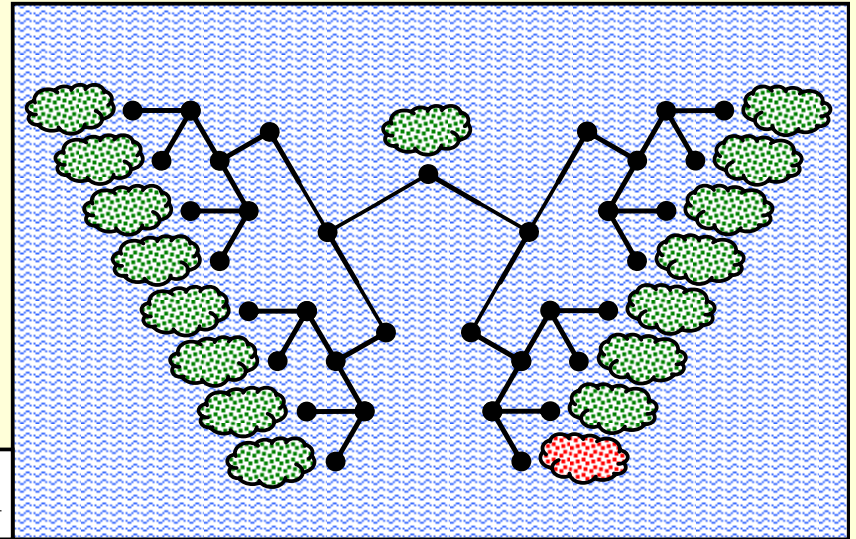


Multiplication



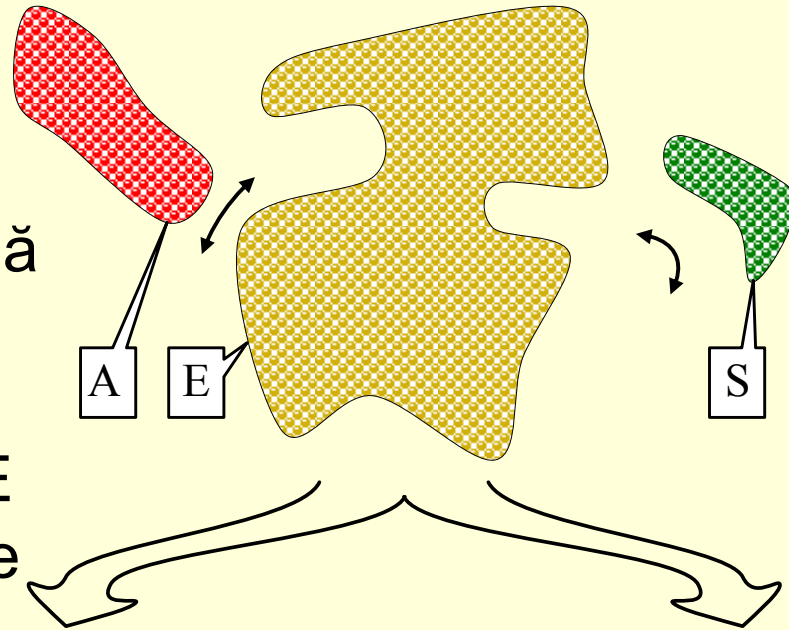
Signaling

Mutation

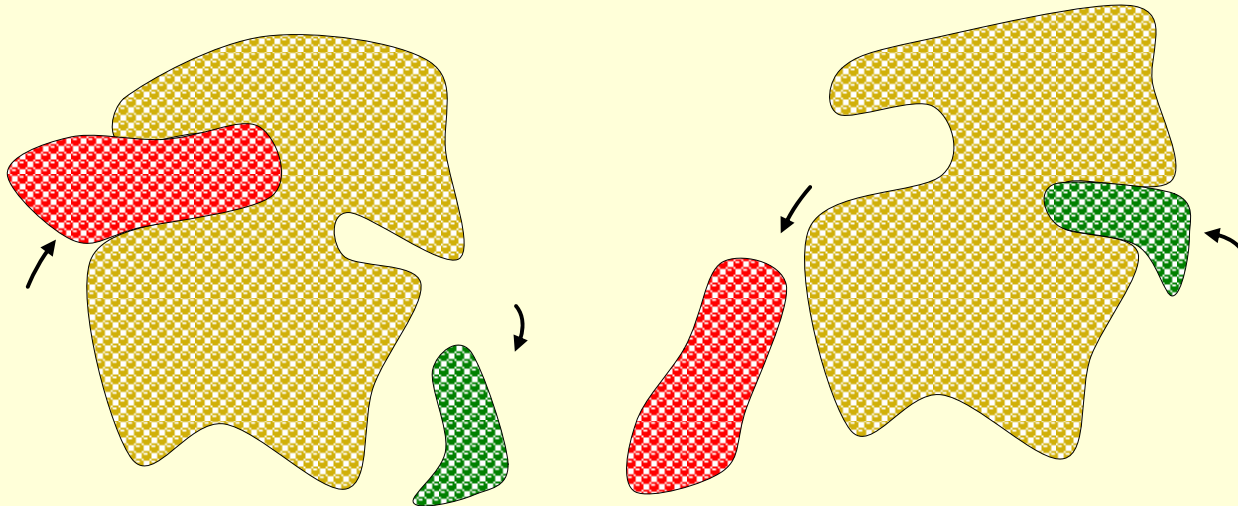


Actiunea enzimatica

Când A se leagă la E, atunci nu mai este loc de a se lega S la E și S nu mai este prelucrat



Când A părăsește E atunci este loc pentru a se lega S la E și S este prelucrat

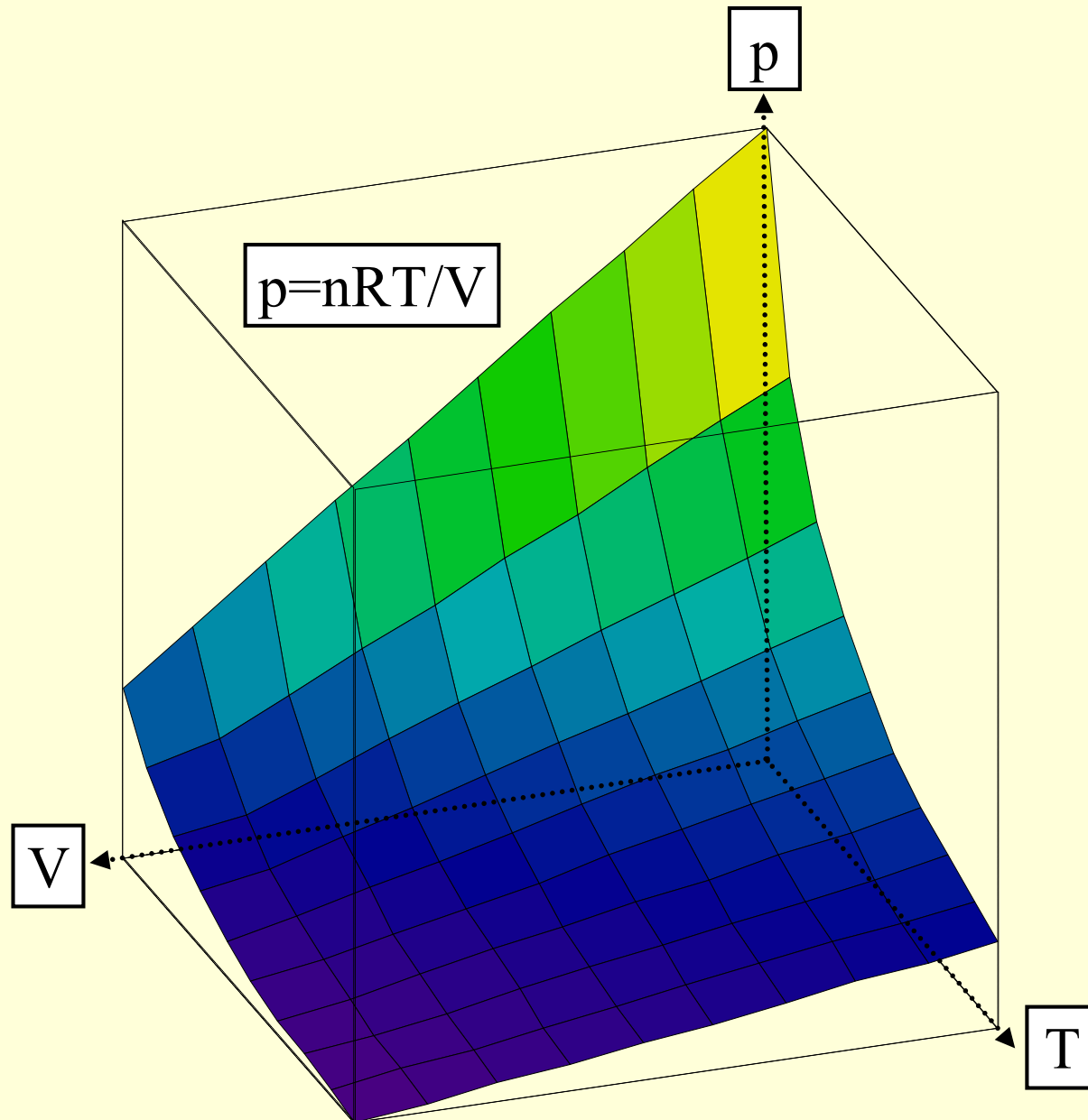


Curs 14

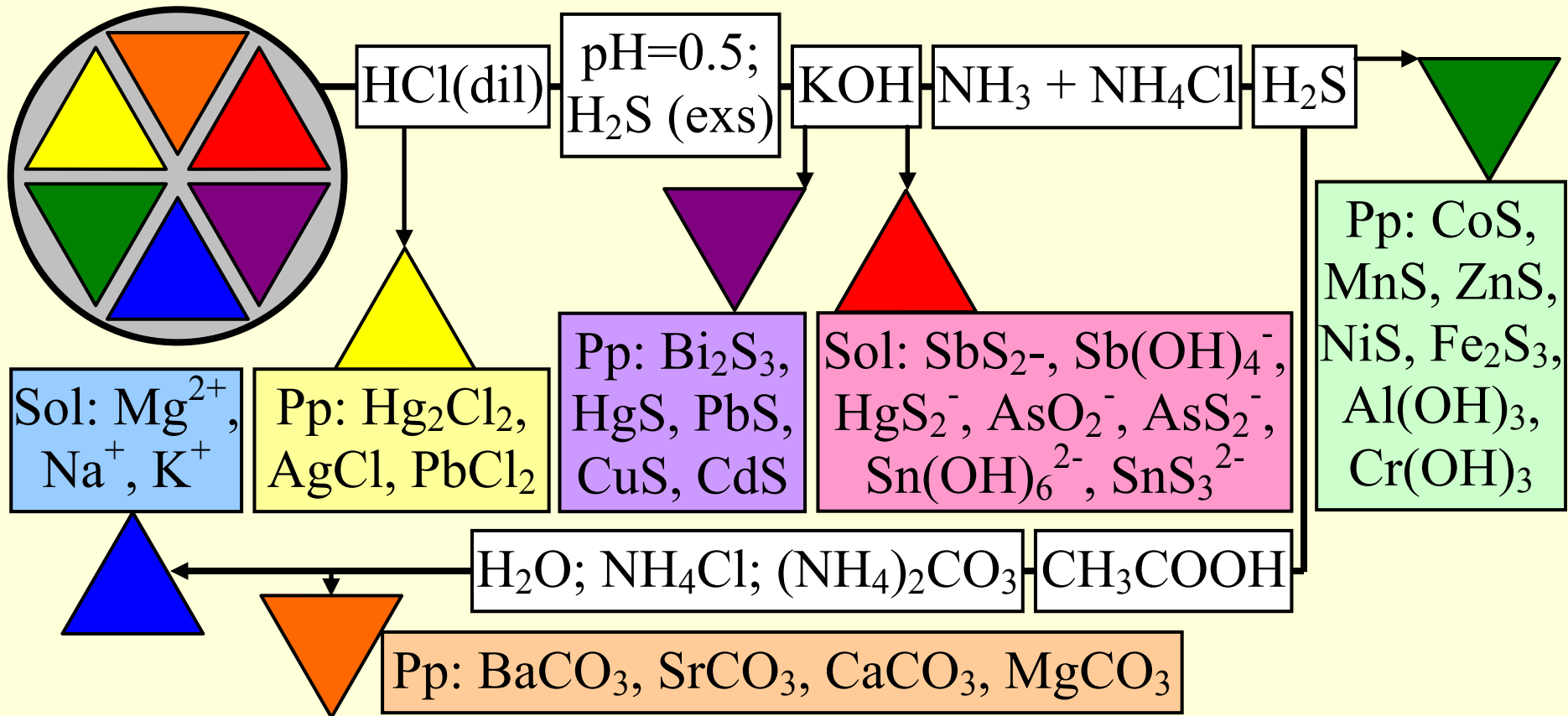
Metode & modele

Relatii structura activitate/proprietate

Gazul ideal: suprafata starilor posibile

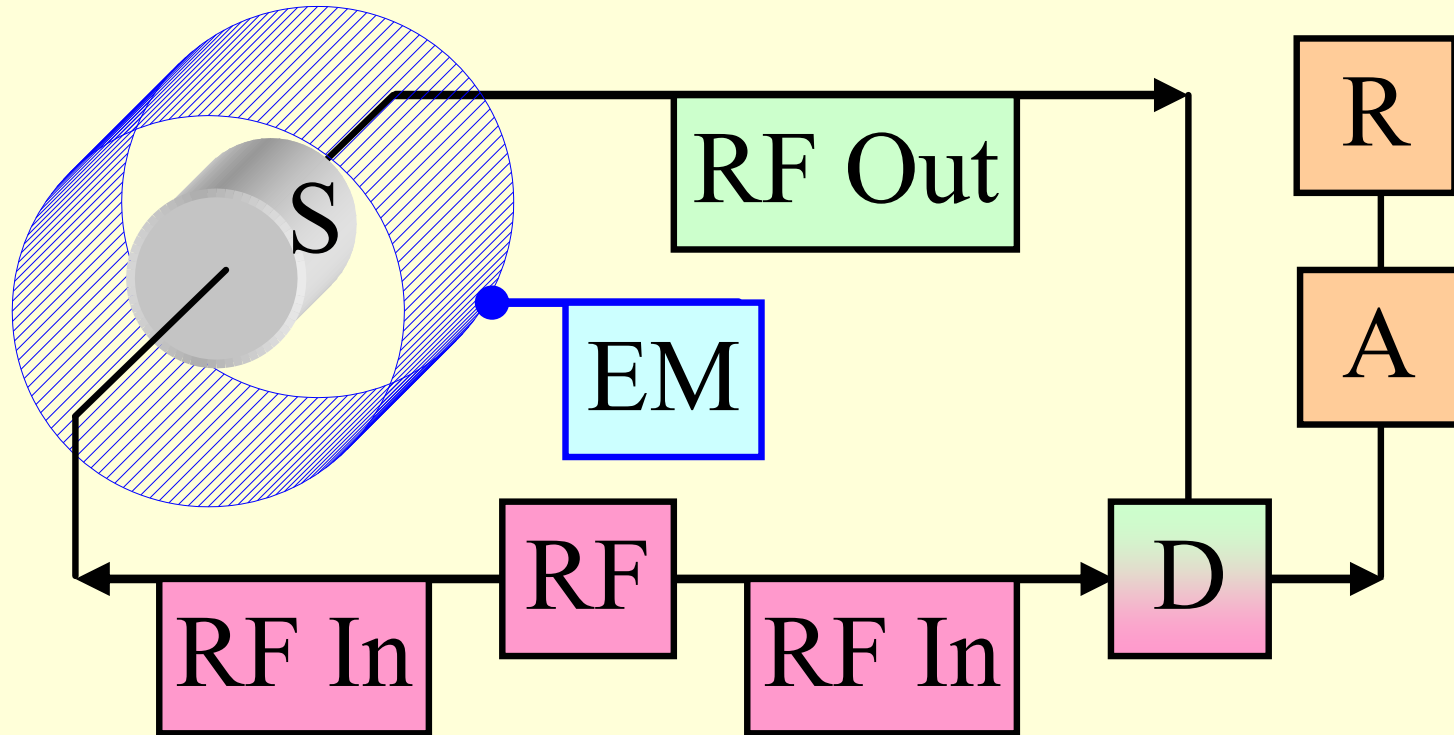


Metode chimice de separare



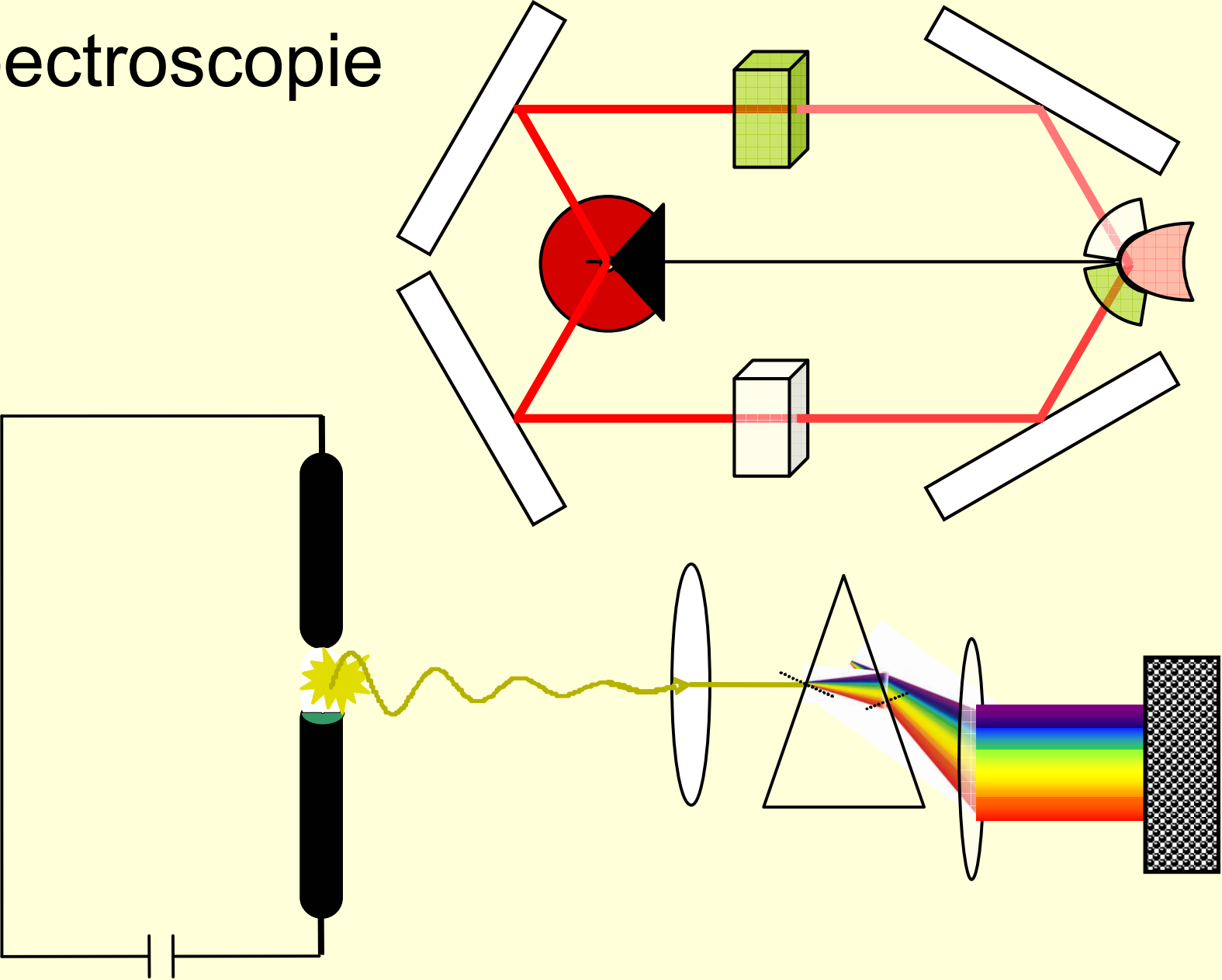
Schema "cu H₂S"

RMN



S: Sample; RF: Radio Frequency
EM: Electromagnet; D: Detector
A: Analyser; R: Recorder

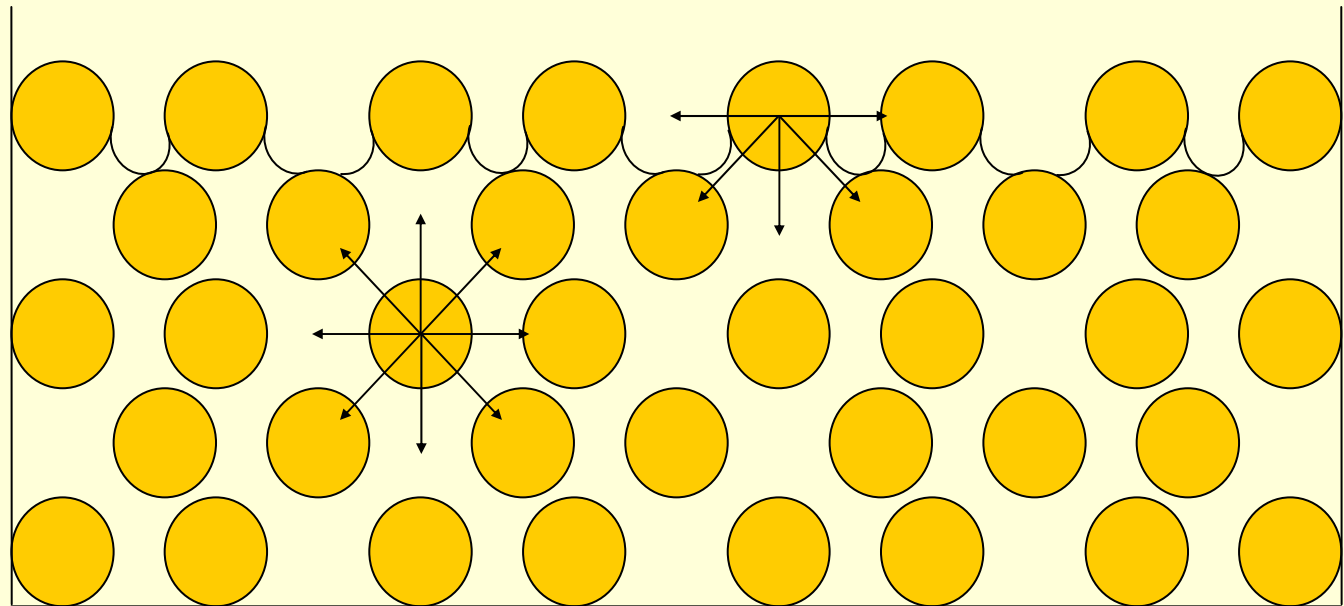
Spectroscopie



Lichide - tensiunea superficială

Lichidele tind să ia forma de suprafață minimă cu număr maxim de molecule în lichid și interacțiuni dintre vecini. Tensiunea superficială a lichidelor este forța care tinde să minimizeze suprafața unui lichid. În lichide, distanța dintre molecule este mică și domeniul de aplicare al forțelor intermoleculare este de ordinul a 10^{-6} cm. Forța cu care o unitate a unui strat de lichid este tras spre interior este dată de presiunea internă și este de natură moleculară.

Distribuția
forțelor de
atracție
într-un
lichid

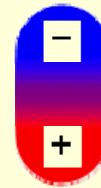


Tensiunea
superficială
pentru câteva
lichide la 293 K

Substanță	Benzen	Mercur	Metanol	Apă
$\gamma(10^{-3} \cdot \text{N/m})$	28.86	472	22.6	72.75

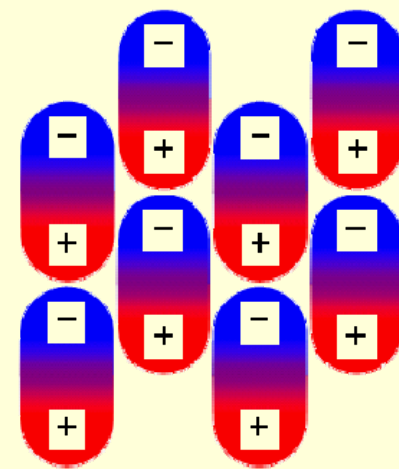
Solventi polari

- Cel mai cunoscut solvent polar este apa. Molecula de apă are o structură electronică asimetrică. Oxigenul este elementul puternic electronegativ, astfel încât electronii atomilor de hidrogen ai moleculei de apă se deplasează spre oxigen și apa este o moleculă polară cu polul negativ aproape de atomul de oxigen și polul pozitiv lângă atomii de hidrogen.

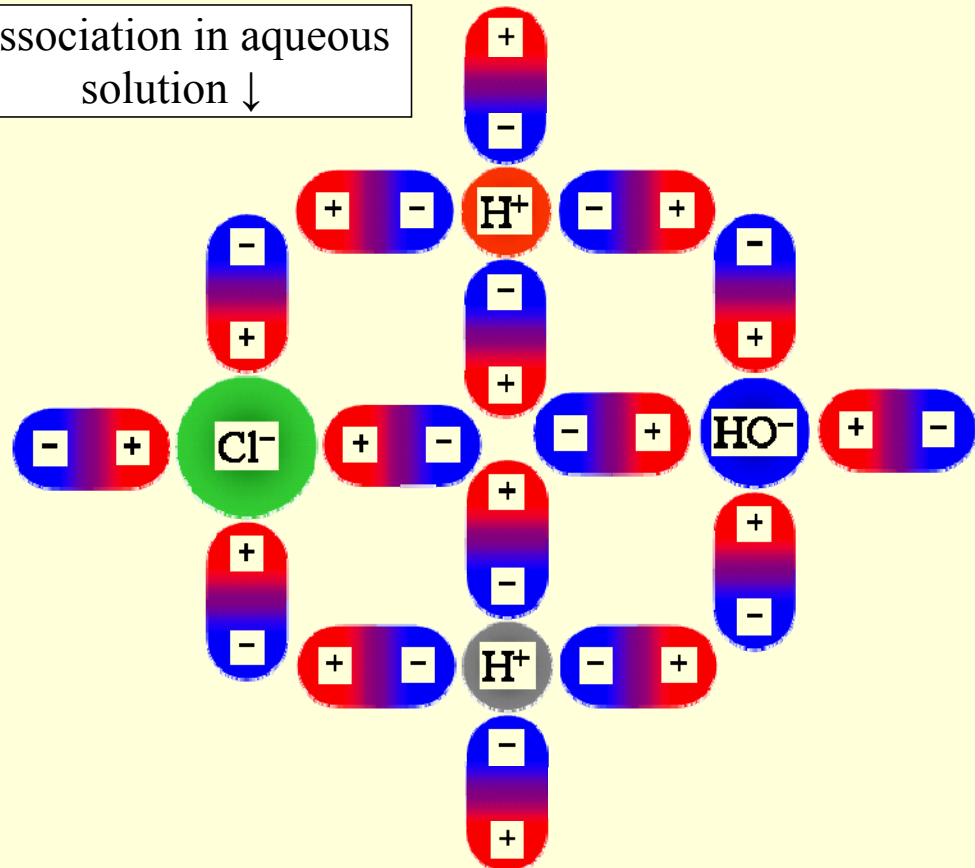


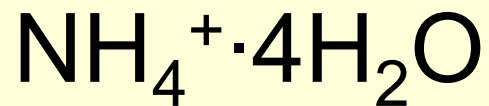
↑ Separation of charges in the water molecule

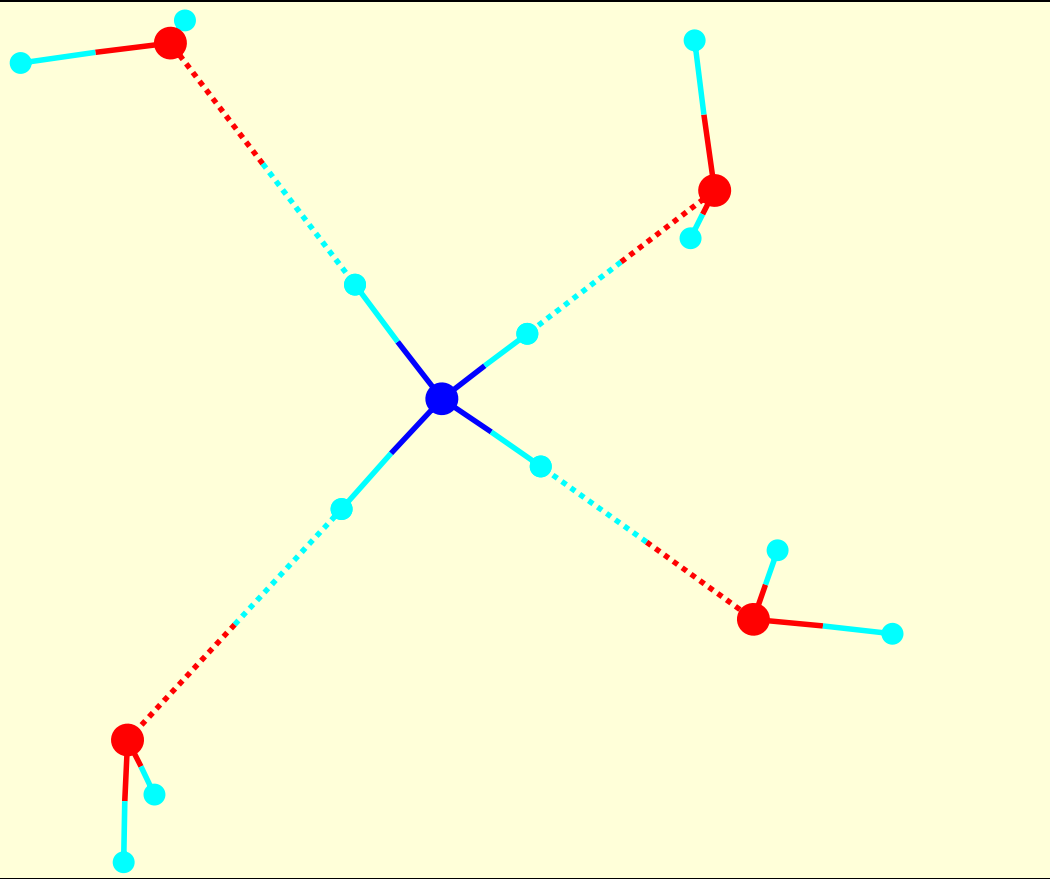
Stratification of the water molecules in the liquid phase →



Dissociation in aqueous solution ↓



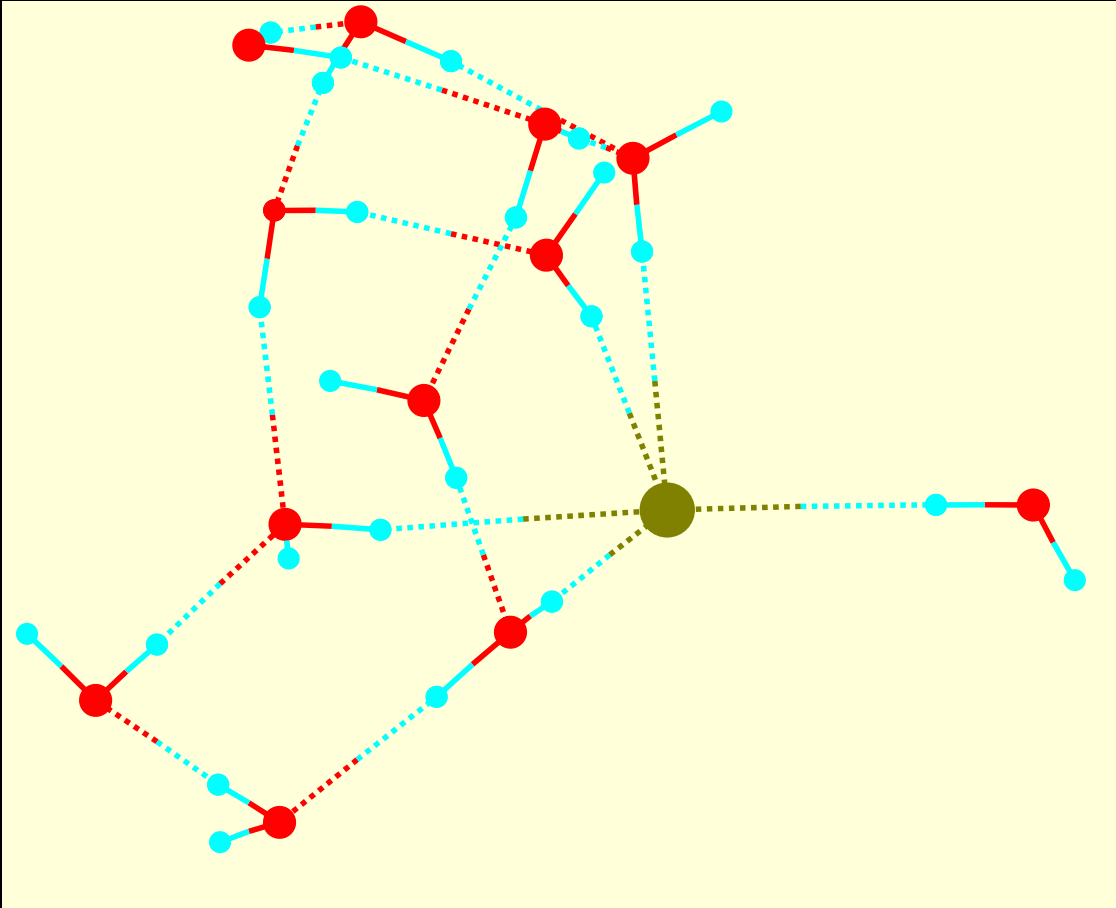


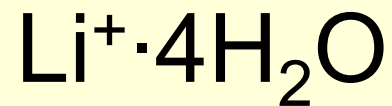
Model, distances (pm) and angles ($^\circ$)	O-H	95
	N-H	101
	O...H	208
	H-O-H	$\angle(95,95) = 105^\circ$
	H-N-H	$\angle(101,101) = 109^\circ$
	H-O...H	$\angle(95,208) = 113^\circ$
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)		

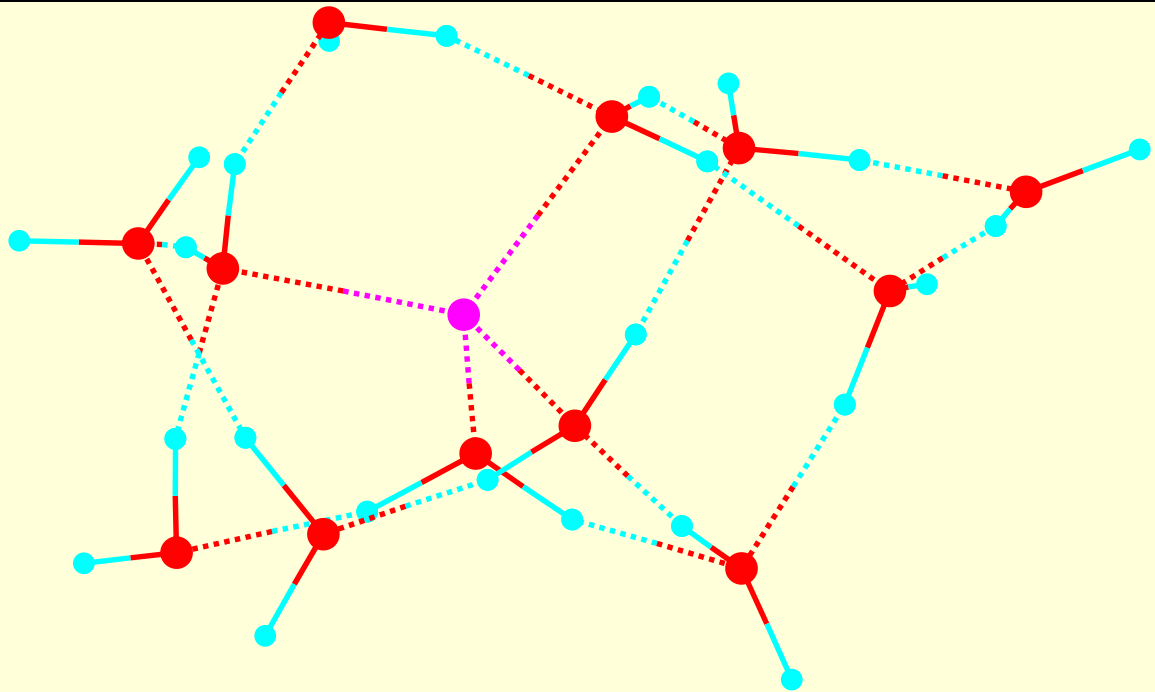
F⁻·6H₂O

Model, distances (pm) and angles (°)	H...F	H...F...H
	179	$\angle(179,184) = 77^\circ$
	182	$\angle(184,187) = 85^\circ$
	183	$\angle(182,183) = 85^\circ$
	184	$\angle(179,183) = 86^\circ$
	185	$\angle(185,187) = 87^\circ$
	187	$\angle(183,184) = 88^\circ$
		$\angle(179,182) = 89^\circ$
		$\angle(184,185) = 89^\circ$
		$\angle(179,185) = 90^\circ$
		$\angle(183,187) = 93^\circ$
		$\angle(182,185) = 98^\circ$
		$\angle(182,187) = 109^\circ$
		$\angle(179,187) = 162^\circ$
		$\angle(182,184) = 165^\circ$
		$\angle(183,185) = 177^\circ$
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=-1; Solvation=Water (SM8)		

Cl⁻·5H₂O

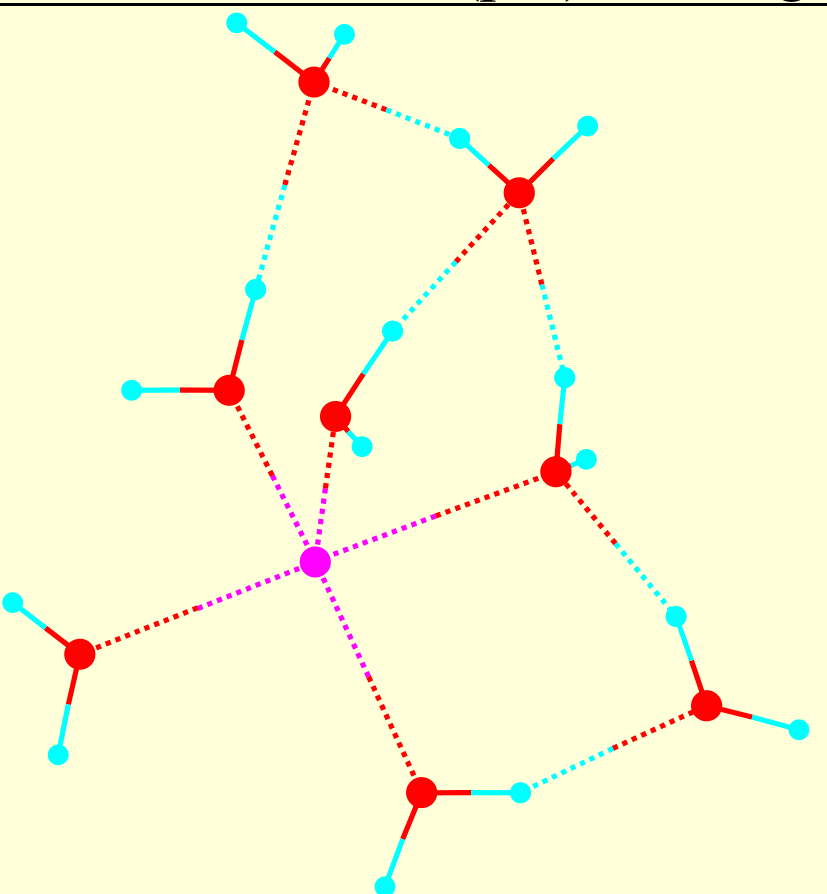
Model, distances (pm) and angles (°)	H...Cl	H...Cl...H
	265	$\angle(281,307) = 67^\circ$
	274	$\angle(274,307) = 76^\circ$
	281	$\angle(281,284) = 82^\circ$
	284	$\angle(274,284) = 82^\circ$
	307	$\angle(265,307) = 89^\circ$
		$\angle(274,281) = 96^\circ$
		$\angle(265,274) = 101^\circ$
		$\angle(265,284) = 129^\circ$
		$\angle(284,307) = 140^\circ$
		$\angle(265,281) = 146^\circ$
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=-1; Solvation=Water (SM8)		



Model, distances (pm) and angles (°)	Li...O	O...Li...O
 The diagram shows a lithium ion (Li ⁺) coordinated to four water molecules. The lithium ion is represented by a purple sphere. The oxygen atoms of the water molecules are red spheres, and the hydrogen atoms are cyan spheres. Solid lines represent the Li-O bonds, and dotted lines represent the O-H bonds. The Li-O distances are labeled as 193, 194, 196, and 200 pm. The O-Li-O angles are labeled as 99°, 104°, 110°, 111°, 116°, and 117°.	193	∠(193,196) = 99°
	194	∠(194,200) = 104°
	196	∠(196,200) = 110°
	200	∠(193,200) = 111°
		∠(194,196) = 116°
		∠(193,194) = 117°

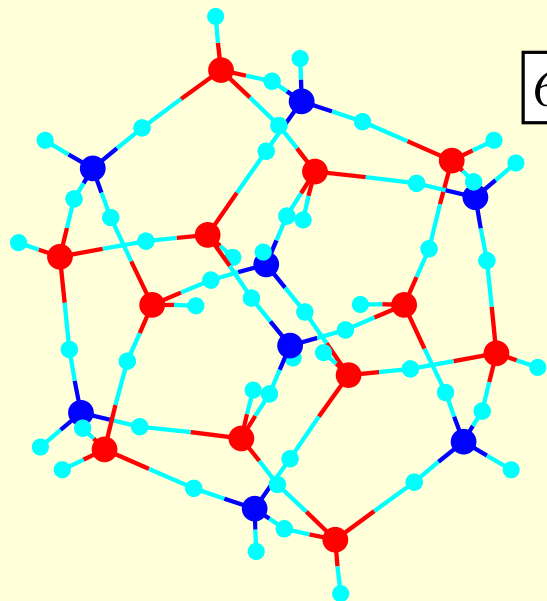
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)

Na⁺·5H₂O

Model, distances (pm) and angles (°)	Na...O	O...Na...O
	231	∠(234,239) = 84°
	234	∠(236,239) = 85°
	235	∠(231,239) = 88°
	236	∠(231,235) = 93°
	239	∠(235,236) = 94°
		∠(234,235) = 97°
		∠(231,234) = 100°
		∠(234,236) = 123°
		∠(231,236) = 135°
		∠(231,235) = 178°
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)		

K⁺·6H₂O

Model, distances (pm) and angles (°)	O...K	O...K...O
	278	∠(285,293) = 58.1°
	279	∠(281,285) = 79.0°
	281	∠(284,293) = 79.1°
	284	∠(278,281) = 80.8°
	285	∠(281,284) = 81.3°
	293	∠(279,293) = 86.2°
		∠(279,285) = 86.3°
		∠(278,279) = 92.5°
		∠(278,284) = 94.4°
		∠(281,293) = 100.5°
		∠(279,284) = 121.6°
		∠(284,285) = 127.8°
		∠(278,285) = 128.8°
		∠(279,281) = 157.1°
		∠(278,293) = 173.0°
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)		



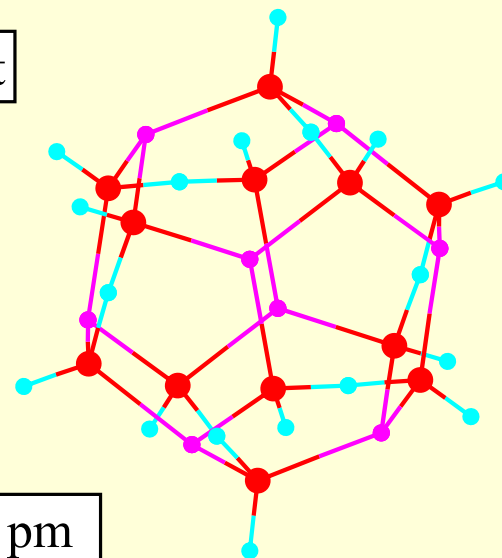
6 O-H in & 6 O-H out

Cei mai
probabili
ciorchini in
apa

$d(\text{Li}, \text{O}) = 179 \pm 1 \text{ pm}$

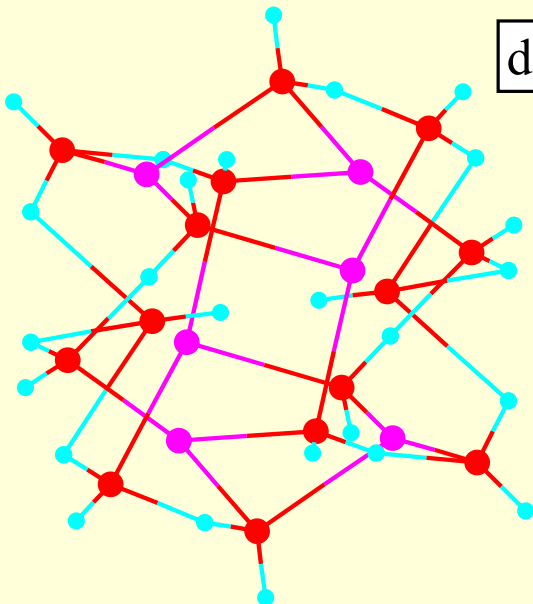
$\text{O}_{12}\text{N}_8\text{H}_{50}$; stable

$\text{O}_{14}\text{Na}_6\text{H}_{26}$; instable



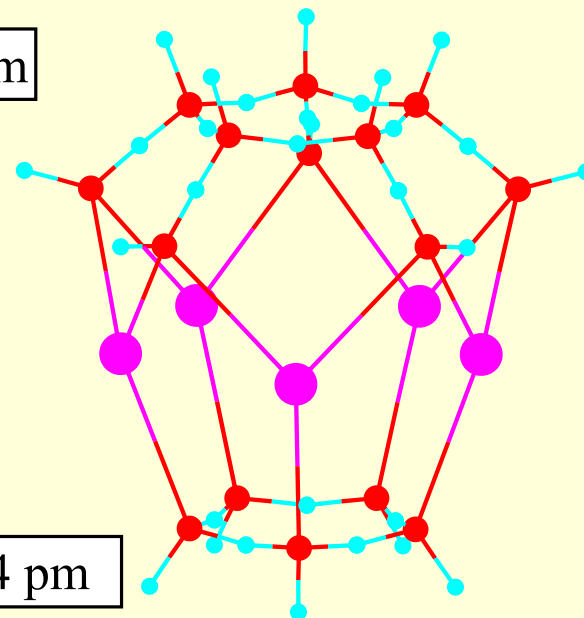
$\text{O}_{12}\text{Li}_8\text{H}_{18}$; stable

$\text{O}_{15}\text{K}_5\text{H}_{29}$; stable

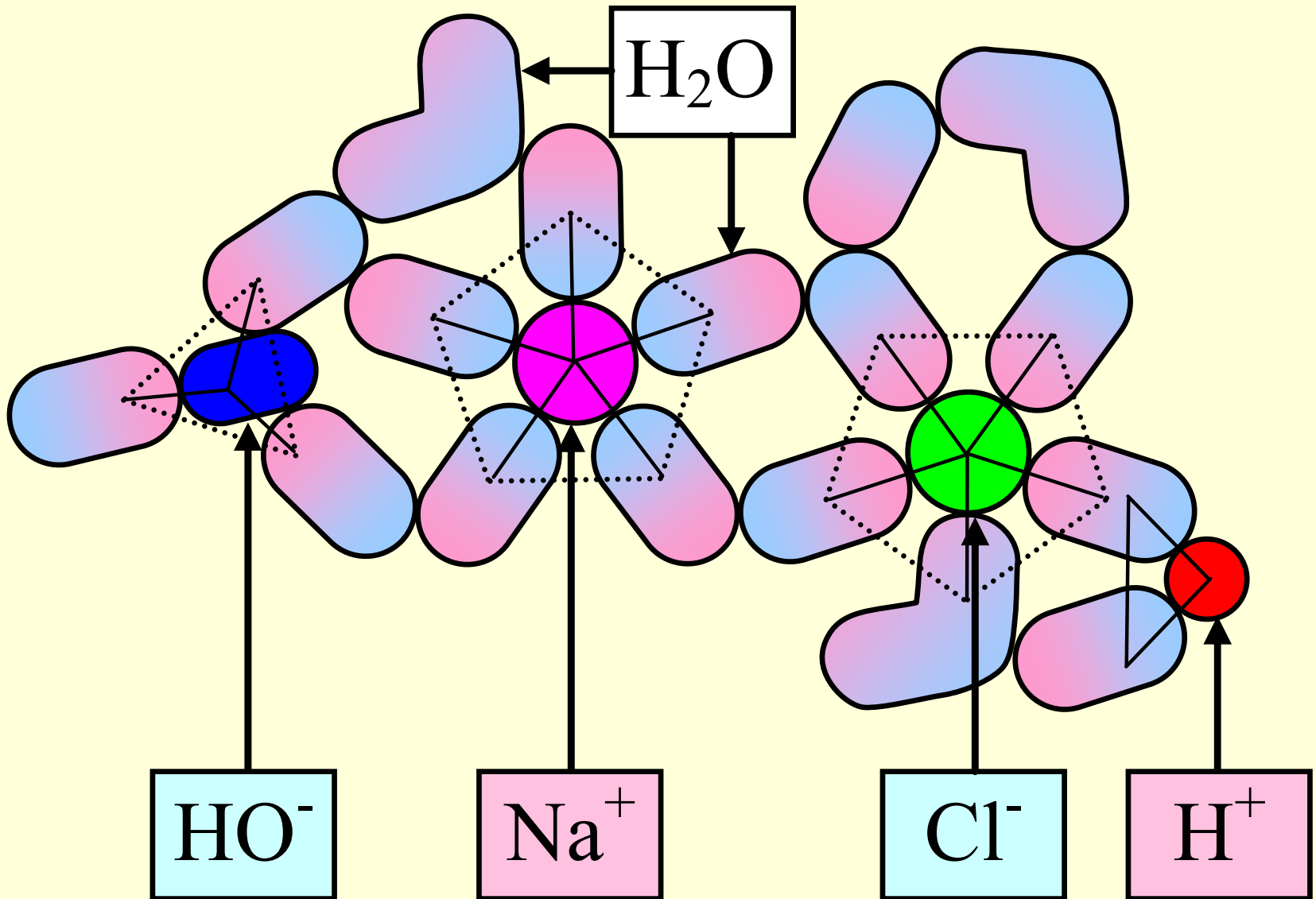


$d(\text{Na}, \text{O}) = 275 \pm 46 \text{ pm}$

$d(\text{K}, \text{O}) = 270 \pm 4 \text{ pm}$



Solutia apoasa de NaCl

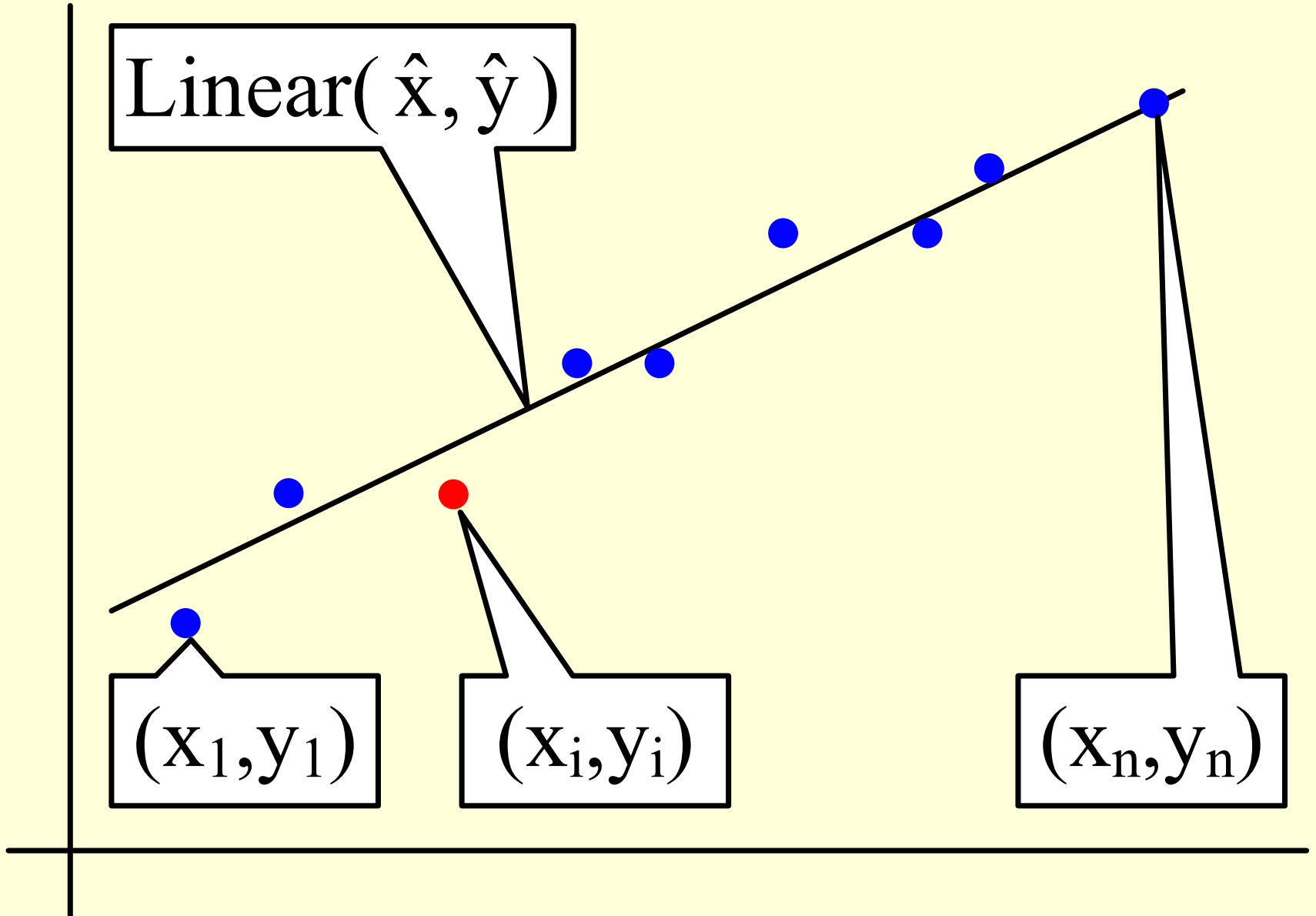


Întrebări și răspunsuri

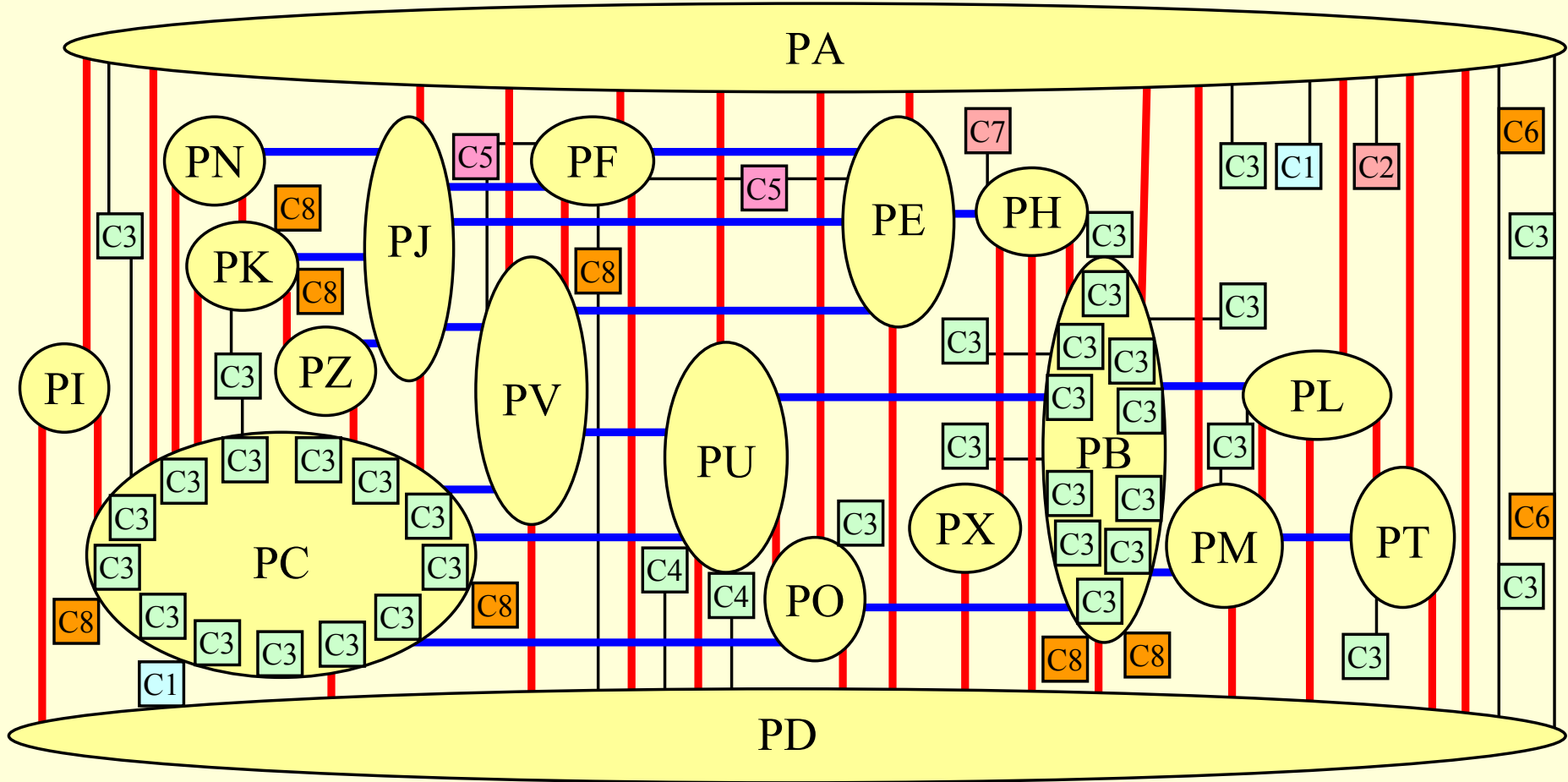
În legătură cu ionii dizolvați în apă:

- | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | K^+ se înconjură de 6 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | Na^+ se înconjură de 5 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Li^+ se înconjură de 6 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Li^+ se înconjură de 5 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | Li^+ se înconjură de 4 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Cl^- se înconjură de 6 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | Cl^- se înconjură de 5 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | F^- se înconjură de 5 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | F^- se înconjură de 6 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | NH_4^+ se înconjură de 5 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | NH_4^+ se înconjură de 3 molecule de H_2O |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | NH_4^+ se înconjură de 4 molecule de H_2O |

Regresii liniare



“Fotosistemul II” al plantelor



PA...PX: different proteins

C3: chlorophyll A

C5: haem like

C8: β-carotene

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Structure/mmdb/mmdbsrv.cgi?Dopt=s&uid=26605>

Clorofile – celule solare naturale

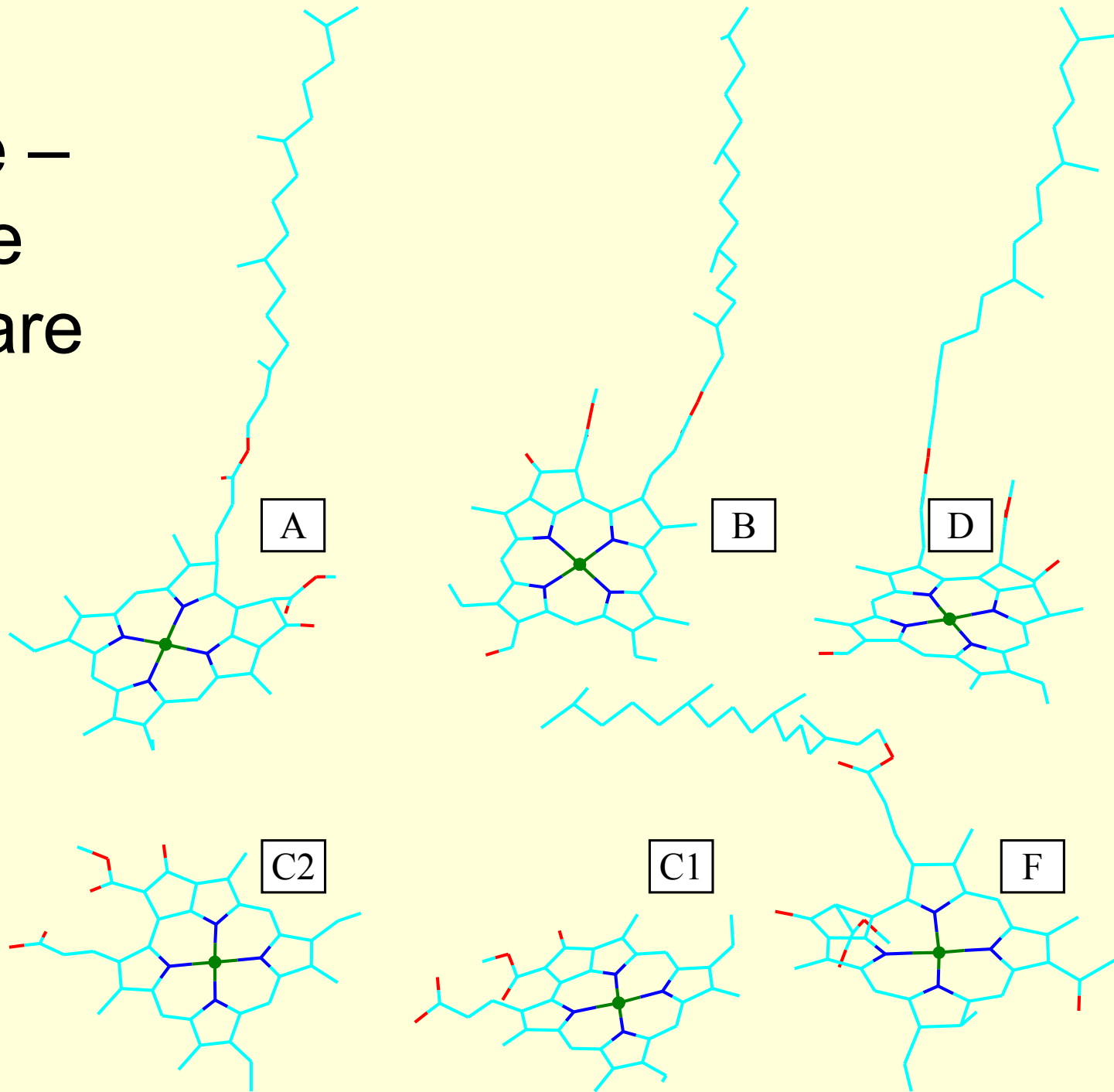
- Clorofilele sunt molecule mici, care conțin un atom de magneziu responsabil de conversia energiei solare în energie chimică și reprezintă motorul oricărui organism viu vegetal. O abordare in vitro de proiectare moleculare a fost realizată pe seria de șase clorofile pentru a corela proprietățile chimice cu frecvența lor de apariție în natură.

Prin combinarea mai multe rapoarte cu privire la clorofilă, se poate concluziona că apariția lor nu este egală, iar această diversitate poate fi explicată de un lung proces de evoluție și adaptare.

Tabelul dă o idee despre răspândirea clorofilelor.

Clorofila	ChemSpider ID	Raspandire
a	<u>16736115</u>	universal
b	<u>16739843</u>	many plants
d	<u>16736116</u>	cyanobacteria
f	<u>2763140</u>	cyanobacteria
c1	<u>391649</u>	different algae
c2	<u>17229531</u>	different algae

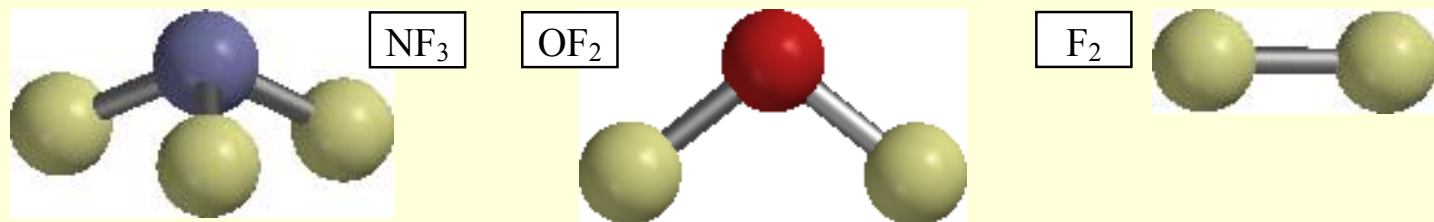
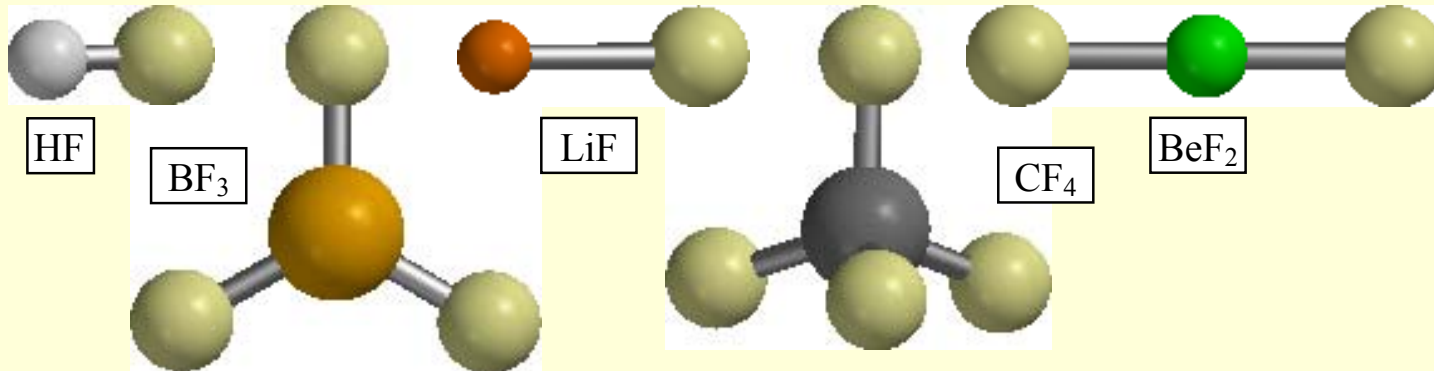
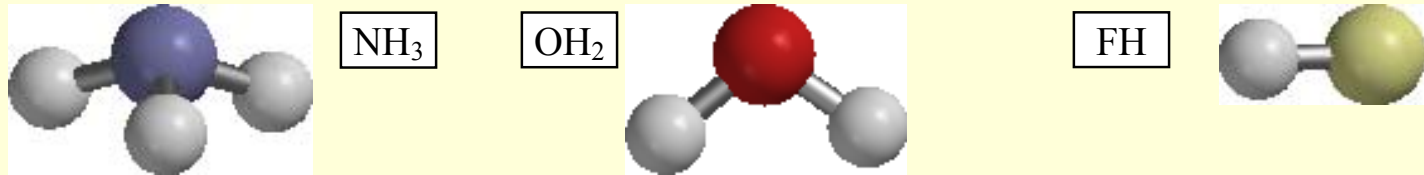
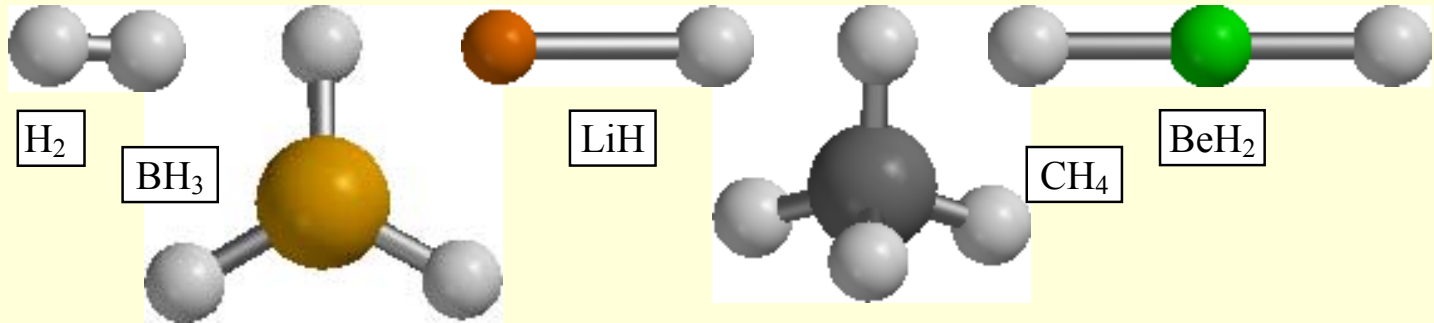
Clorofile – modele moleculare



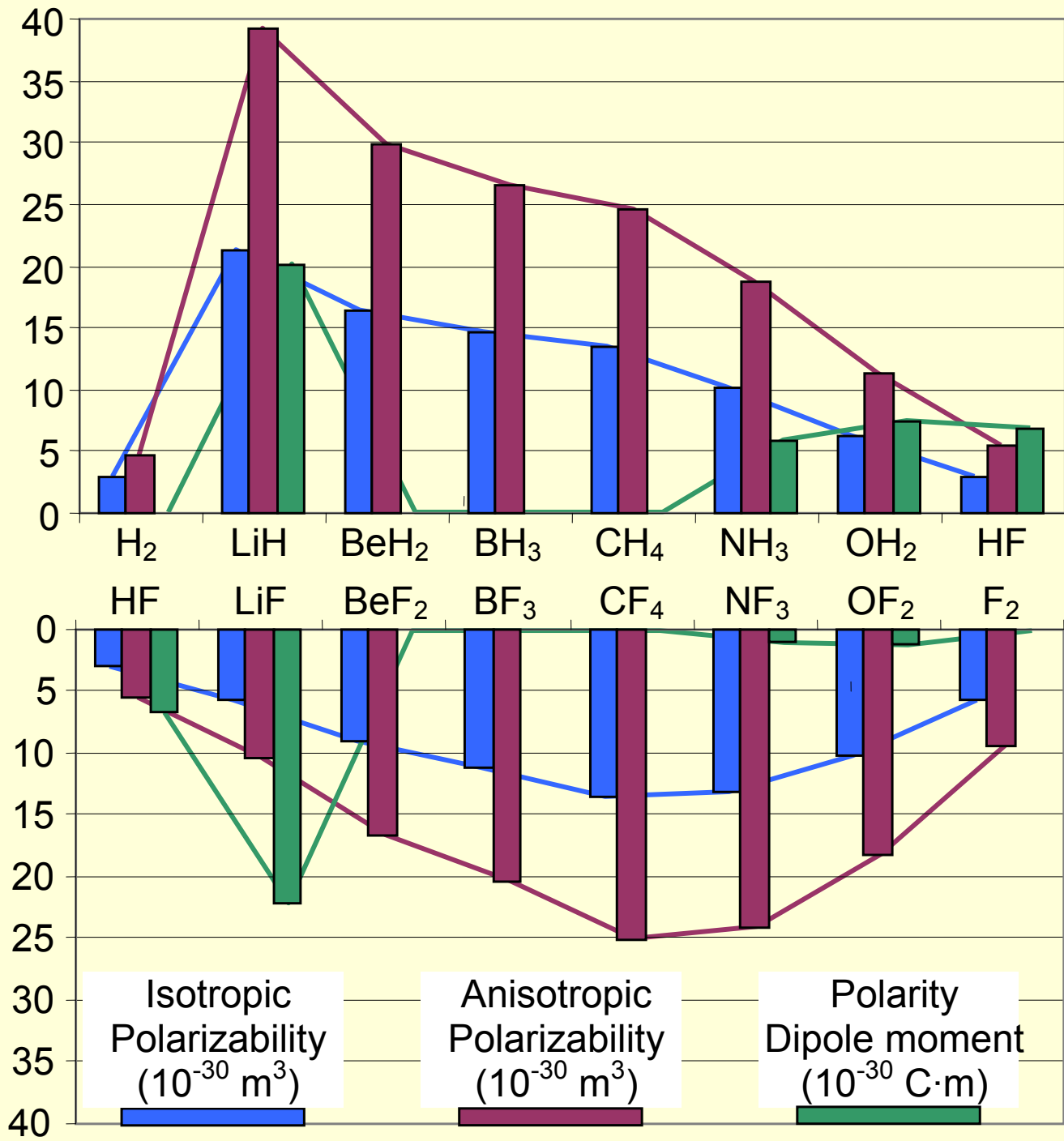
Polarizare vs. polarizabilitate

- **Polaritatea** este separarea sarcinilor electrice și duce la un dipol sau multipol electric în moleculă.
- **Polarizabilitatea** este măsurarea schimbărilor în distribuția de electroni, ca răspuns la un câmp electric aplicat.
- **Dipol**
- ***Permanent***: independent de mediu
- ***Indus***: atunci când o moleculă cu un dipol permanent induce un dipol în altă moleculă
- ***Momentul de dipol***: produsul dintre mărimea sarcinii și distanța dintre două sarcini de mărime egală cu semn opus.
- ***Polarizabilitatea electronică*** este raportul dintre momentul de dipol indus pe un atom de câmpul electric care produce acest moment dipol (DM/E).

Polaritatea & polarizabilitatea: 2 serii de molecule

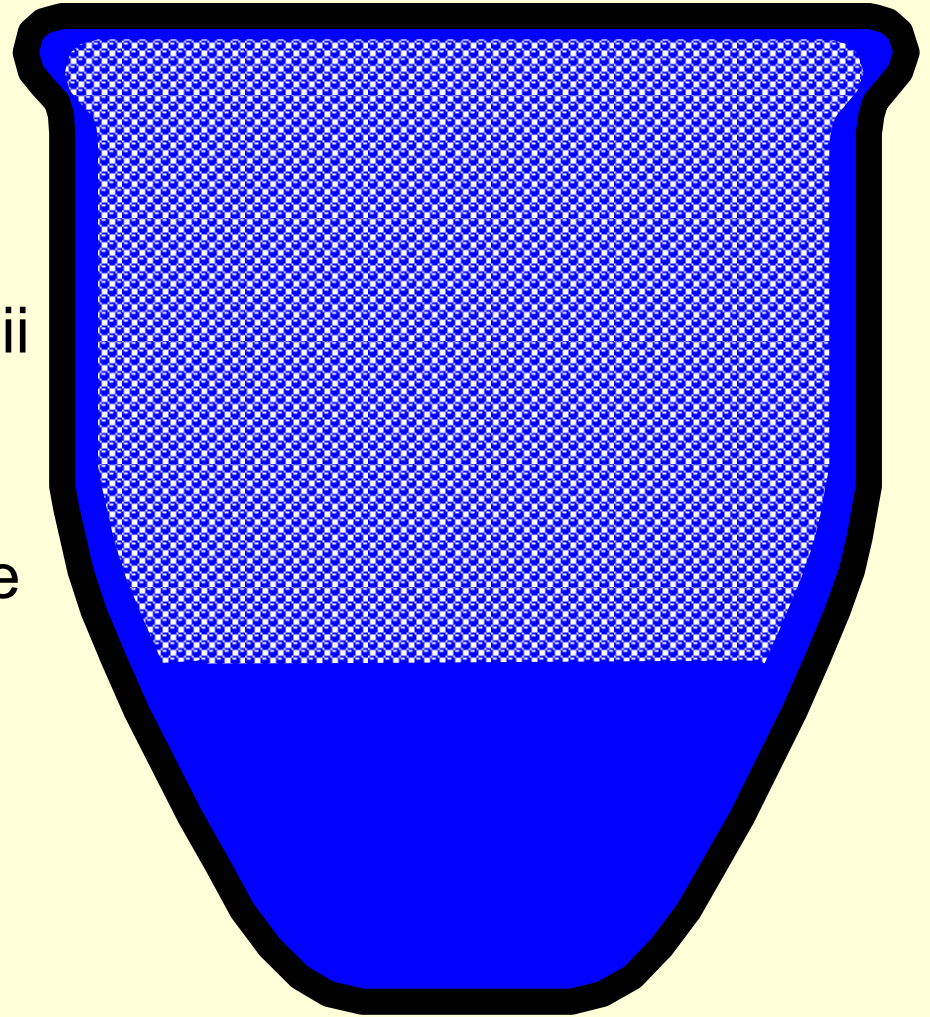


Polaritate & polarizabilitate:
valori



Forțe de dispersie London

- Molecule fără dipol și fără câmp de polarizare exterior încă interacționează din cauza distribuției de sarcină asimetrică în jurul nucleului. Forțele ce țin împreună atomii se numesc forțe de dispersie London.
- Doar la Helium ($1s^2 2s^2$) aceste forțe sunt atât de mici încât heliul lichid ‘umezeste’ toate suprafețele vasului în care este păstrat.



Bibliografie

pt. Chimie Generala

Sistem periodic; Proprietati periodice; Structura electronica

- Ossi HOROVITZ, Costel SÂRBU, Horia F. POP, 2000. *Rational classification of chemical elements*. Cluj-Napoca: Editura Dacia.
- Mircea V. DIUDEA, Ioan SILAGHI-DUMITRESCU, 1989. *Valence group electronegativity as a vertex discriminator*. *Revue Roumaine de Chimie* 34(5):1175-1182.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2004. *MDF - A New QSAR/QSPR Molecular Descriptors Family*. *Leonardo Journal of Sciences* 3(4): 68-85.
- David YOUNG, 2001. *Appendix A (A.1.6 p.330, SPARTAN)* In: *Computational Chemistry*. New York: Wiley-Interscience.

Abundenta elementelor; formule chimice; stoechiometrie

- Lorentz JÄNTSCHI, 2012. *Structure vs. Property: Algorithms and Models*. Habilitation Thesis in Chemistry (principal), Mathematics (secondary) and Informatics (secondary). CNADTCU: Bucharest.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2012. *Structure vs. Property: Algorithms and Models: Habilitation Thesis Presentation*. Defended on Sept. 24. Cluj-Napoca: Babeş-Bolyai University.
- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mugur C. BĂLAN, Radu E. SESTRĂŞ, 2011. *Chlorophylls - natural solar cells*. BUASVM. Agriculture 68(1):181-187.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2000. *Prediction of Physical, Chemical and Biological Properties using Mathematical Descriptors*. Philosophy Degree Thesis in Chemistry (PhD Advisor: Prof. Dr. Mircea V. DIUDEA). Cluj-Napoca: Babeş-Bolyai University.
- Radu E. SESTRĂŞ, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2012. *Quantum Mechanics Study on a Series of Steroids Relating Separation with Structure*. JPC - Journal of Planar Chromatography - Modern TLC 25(6):528-533.

Minerale; Proprietati fizice si chimice; Reactii chimice; Hidrogen, Oxigen, Apa

- Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. *Special Chapters of Chemistry for Automatics (in Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Elena M. PICĂ, 2009. *Principles and Experiences in Chemistry*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Liana T. MARTA, 2003. *Inorganic chemistry for engineers (In Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Gavril NIAC, 2001. *Physical Chemistry (In Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2003. *Microbiology and Toxicology. Phytochemistry Studies (in Romanian)*. Cluj-Napoca: Amici.

Metale alcaline si alcalino-pamantoase;
Blocul “p³-p⁶” (grupele 15 - 18);
blocul “d¹-d⁵”; blocul “d⁶-d¹⁰”

- Liana T. MARTA, 2003. *Inorganic chemistry for engineers (In Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Horea I. NASCU, 1991. *General chemistry and technical analysis*. Bucharest: Editura Didactica si Pedagogica.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2005. *Microbiology and Toxicology and Phytochemistry Studies (in Romanian)*. Cluj-Napoca: AcademicDirect.

Blocul “f”

- Lorentz JÄNTSCHI, 2002. *Chemical and Instrumental Analysis (in Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana Daniela BOLBOACĂ, 2003. *Applied Chemical and Instrumental Analysis (in Romanian)*. Cluj-Napoca: AcademicDirect.
- Lorentz JÄNTSCHI, Horea I. NAȘCU, 2009. *Analytical and Instrumental Chemistry (in Romanian)*. Cluj-Napoca: AcademicPres.
- Mihaela L. UNGUREȘAN, Lorentz JÄNTSCHI, 2003. *Interactive Students Training and Evaluation Software For Radioisotopes*. Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physics XLVIII(1 - Special Issue): 274-277.

Grupa borului; Grupa carbonului

- Sorana BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, 2013. *Porphyrin photovoltaic functionalization of the fullerene*. Nano-Science in Mathematics, Physics, Chemistry and Biology (21st March, Cluj-Napoca, Romania, Oral presentation, 14:40-15:00).
- Lorentz JÄNTSCHI, 2013. *Cyclic Polyynes*. Nano-Science in Mathematics, Physics, Chemistry and Biology (21st March, Cluj-Napoca, Romania, Oral presentation, 14:20-14:40).
- Mircea V. DIUDEA, Csaba L NAGY, 2012. C 20-related structures: Diamond D 5. *Diamond and Related Materials* 23: 105-108.
- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, 2010. *The relationship between energy calculations and boiling points of n-alkanes*. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Series Chemia* LV(4): 61-68.

Ceramice; Semiconductoare; Superconductoare

- Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. *Special Chapters of Chemistry for Automatics (in Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Traian PETRIȘOR, Lelia CIONTEA, 2004. Properties of ceramic materials. Cluj-Napoca: UTPres.

Materiale avansate; Polimeri & plastice Reactii & mecanisme; Biomolecule

- Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, 2001. *Special Chapters of Chemistry for Automatics (in Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.
- Violeta POPESCU, 2005. *Polymeric materials and the environment (In Romanian)*. Cluj-Napoca: Mediamira.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2003. *Kinetic Biochemistry*. Leonardo Journal of Sciences 2(2): 1-40.

Metode & modele; Relatii structura activitate/proprietate

- Lorentz JÄNTSCHI, 2000. *Prediction of Physical, Chemical and Biological Properties using Mathematical Descriptors*. Philosophy Degree Thesis in Chemistry (PhD Advisor: Prof. Dr. Mircea V. DIUDEA). Cluj-Napoca: Babeş-Bolyai University.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2010. *Genetic algorithms and their applications*. Philosophy Degree Thesis in Horticulture (PhD Advisor: Prof. Dr. Radu E. SESTRĂŞ). Cluj-Napoca: University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine.
- Lorentz JÄNTSCHI, 2012. *Structure vs. Property: Algorithms and Models*. Habilitation Thesis in Chemistry (principal), Mathematics (secondary) and Informatics (secondary). CNADTCU: Bucharest.

Actualizări 2013-

- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, **2016**. *Study of geometrical shaping of linear chained polymers stabilized as helixes*, **Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia** 61(4): 131-145.
- Lorentz JÄNTSCHI, Donatella BĂLINT, Lavinia L. PRUTEANU, Sorana D. BOLBOACĂ, **2016**. *Elemental factorial study on one-cage pentagonal faces nanostructure congeners*, **Materials Discovery** 5: 14-21, DOI 10.1016/j.md.2016.12.001.
- Sorana D. BOLBOACĂ, Lorentz JÄNTSCHI, **2016**. *Nano-quantitative structure-property relationship modeling on C42 fullerene isomers*, **Journal of Chemistry** 2016: 1791756 (8p.), DOI: 10.1155/2016/1791756.
- Lavinia L. PRUTEANU, Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela L. UNGUREȘAN, Sorana D. BOLBOACĂ, **2016**. *Models of monovalent ions dissolved in water*, **Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia** 61(1): 151-162.
- Mihaela L. UNGUREȘAN, Lavinia L. PRUTEANU, Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, **2016**. *Correlation study among boiling temperature and heat of vaporization*, **Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia** 61(1): 223-234.
- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, **2016**. *Szeged Matrix Property Indices as descriptors to characterize fullerenes*, **Ovidius University Annals of Chemistry** 27(2): 73-80, DOI: 10.1515/auoc-2016-0010.
- Sorana D. BOLBOACĂ, Daniela D. ROȘCA, Lorentz JÄNTSCHI, **2014**. *Structure-activity relationships from natural evolution*, **MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry** 71(1): 149-172.
- Lorentz JÄNTSCHI, Sorana D. BOLBOACĂ, Mircea V. DIUDEA, **2013**. *Molecular design and QSARs with molecular descriptors family*, **Current Computer-Aided Drug Design** 9(2): 195-205, DOI: 10.2174/1573409911309020005.