

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

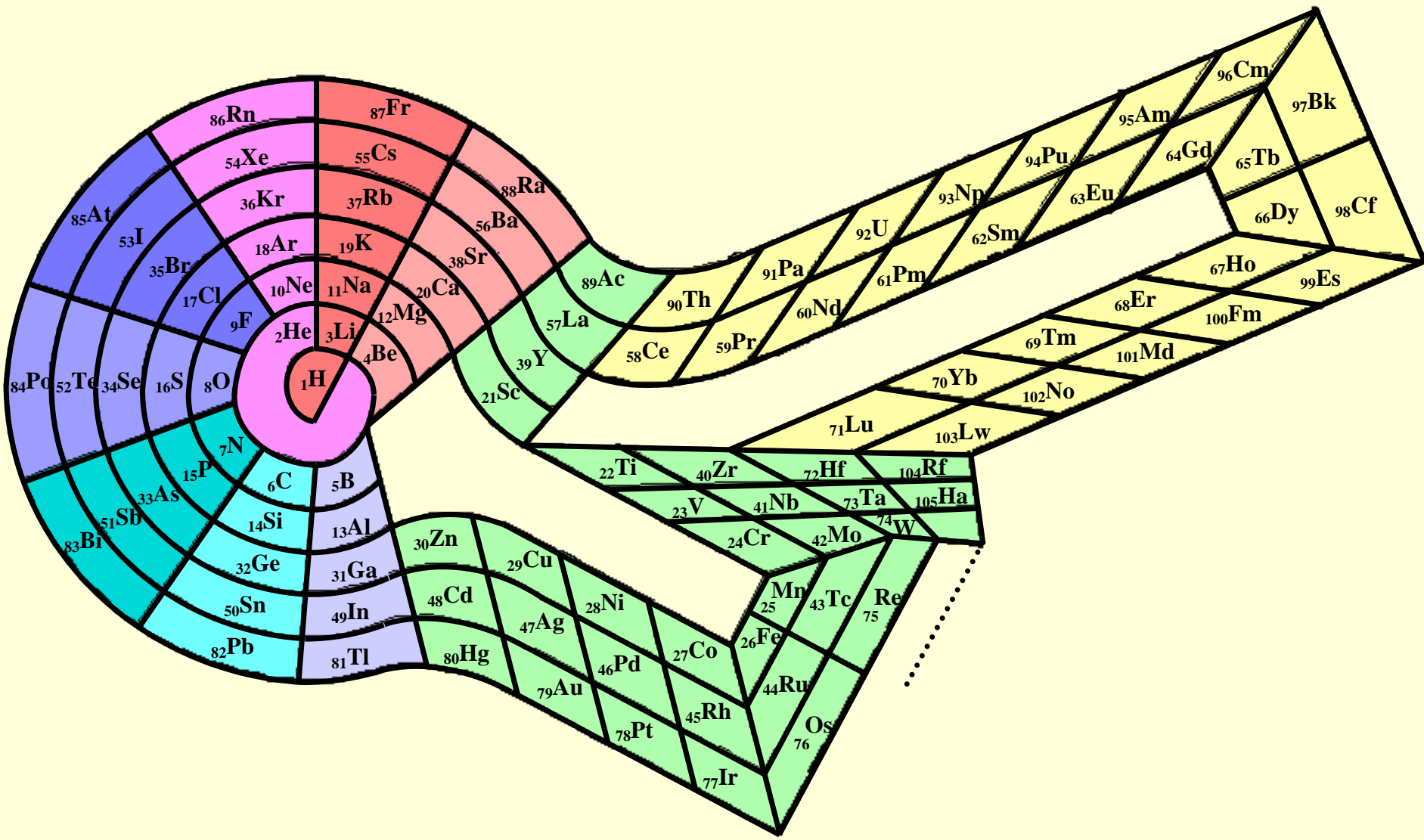
Sistem periodic
Proprietăți periodice
Structură electronică

http://vl.academicdirect.org/general_chemistry/periodic_system

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		

- La baza clasificării elementelor stă numărul atomic, Z - reprezentând numărul total de electroni din atom și în același timp, numărul de protoni în nucleu
- Elementele din sistemul periodic sunt plasate pe coloane verticale - grupe, și în rânduri orizontale - perioade. Succesiunea în perioade este cu privire la nivelele principale de energie și la straturile de electroni. Numărul perioadei este egal cu numărul cuantic principal (a stratului de a fi umplut cu electroni). Numărul grupei reprezintă numărul de electroni de 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 cât mai mult posibil la configurații stabile de electroni și de a folosi cât mai multe valențe orbitale.



- "Legea" periodică a chimiei recunoaște că proprietățile elementelor chimice sunt funcții periodice de numărul lor atomic (care este, numărul de protoni din nucleul atomic al elementului). Tabelul periodic este un aranjament de elemente chimice ordonate după numărul atomic în coloane (grupuri) și rânduri (perioade), prezentate în așa fel încât să sublinieze proprietățile lor periodice.
- Există multe moduri diferite, uneori ingenioase, de aranjare a elementelor chimice în conformitate cu care proprietățile sunt de interes special, iar cea prezentată aici este o formă standard a tabelului periodic. Meritele relative ale diferitelor altor organizări ale tabelului periodic este încă subiect de dezbatere.

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 O₂ și H₂O)
- Afinitate pentru electroni: măsură a capacității sau tendinței unui atom de a obține electroni - concept energetic - definiția formală se 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. $X^+ + IP2 \rightarrow X^{2+} + 1e^-$)

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

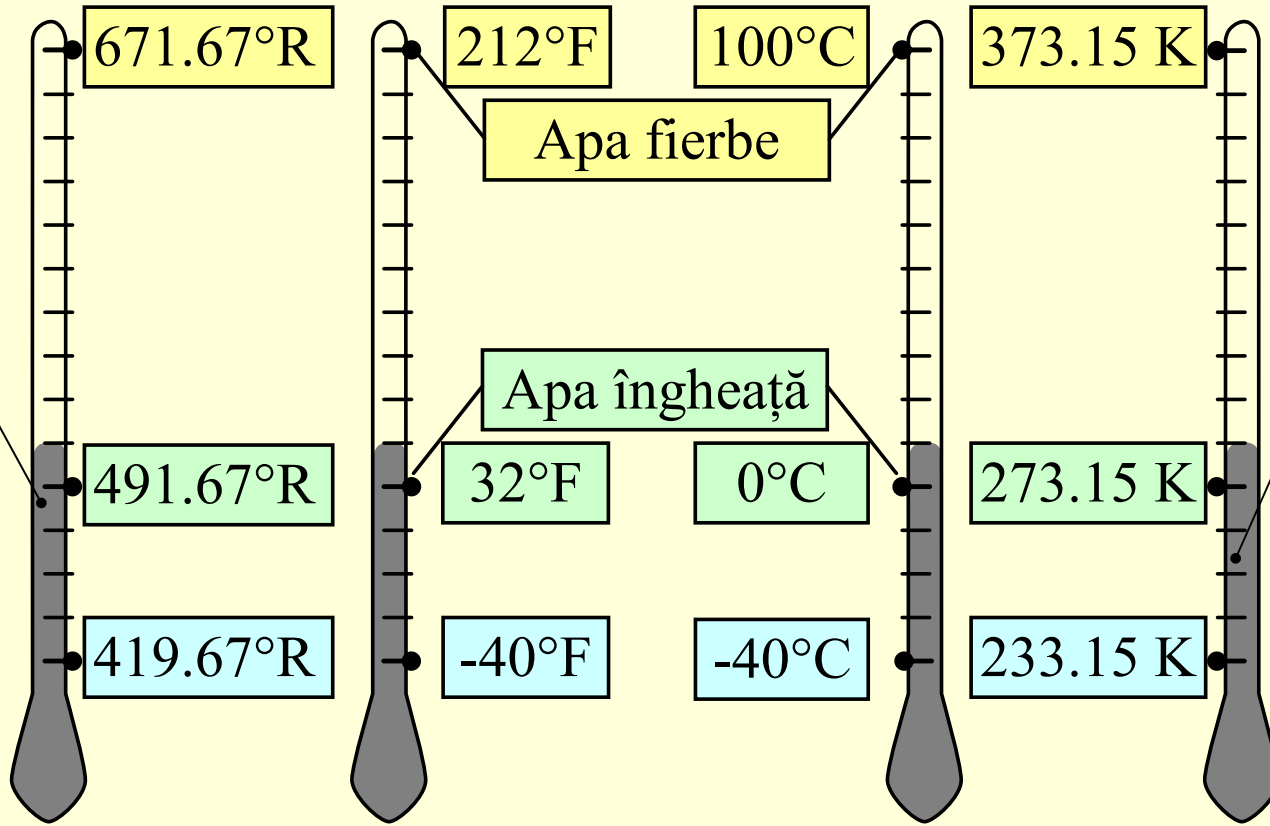
~1859
Rankine

~1714
Fahrenheit

~1732
Celsius

~1848
Kelvin

Saramura
îngheață
(-17.8°C
 $= 0^{\circ}\text{F}$)



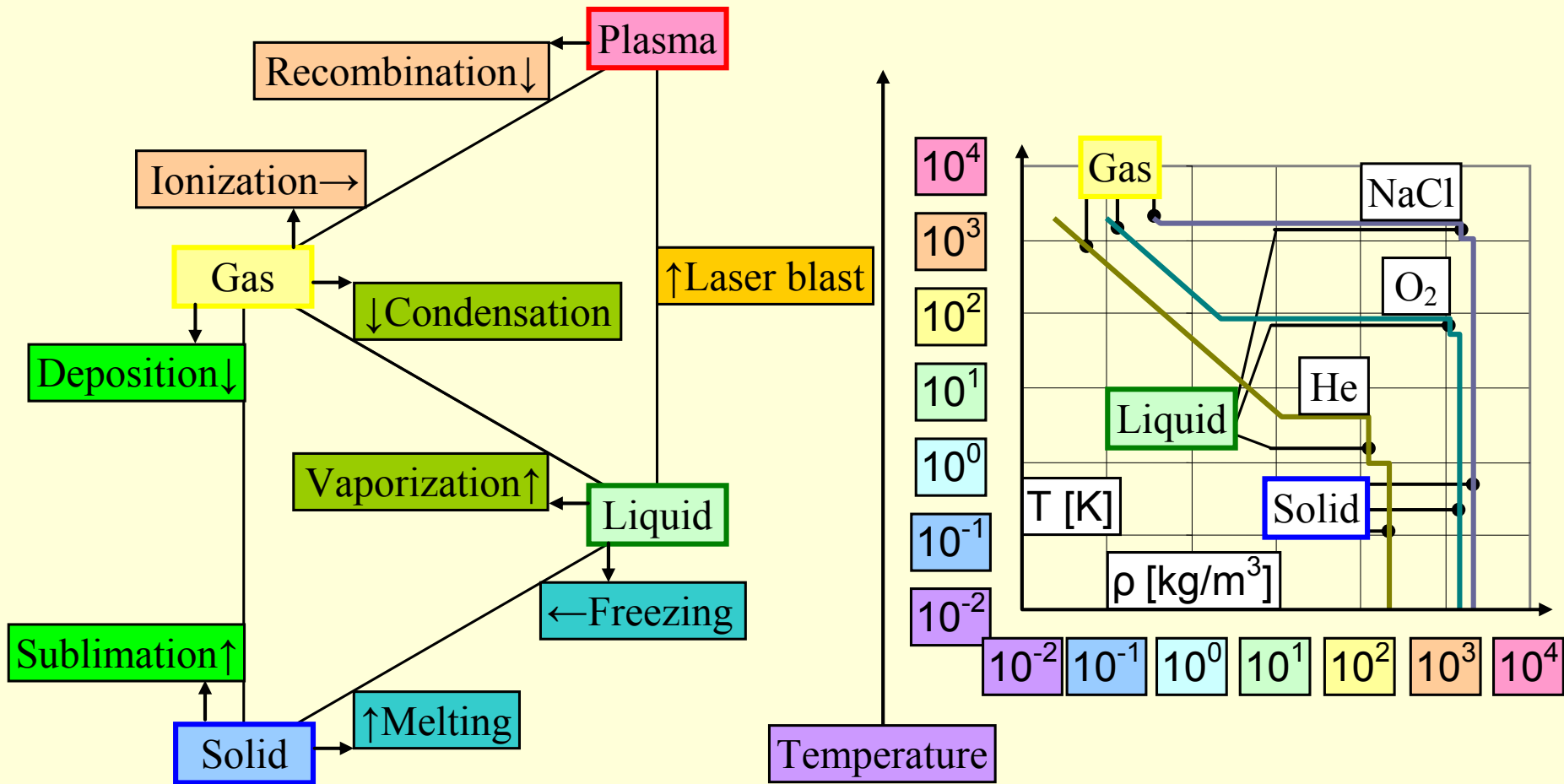
Mercurul
îngheață
(-38.8°C
 $= -37.9^{\circ}\text{F}$)















































































































0°R — -459.67°F — -273.15°C — 0 K

Melting points of chemical elements [K]

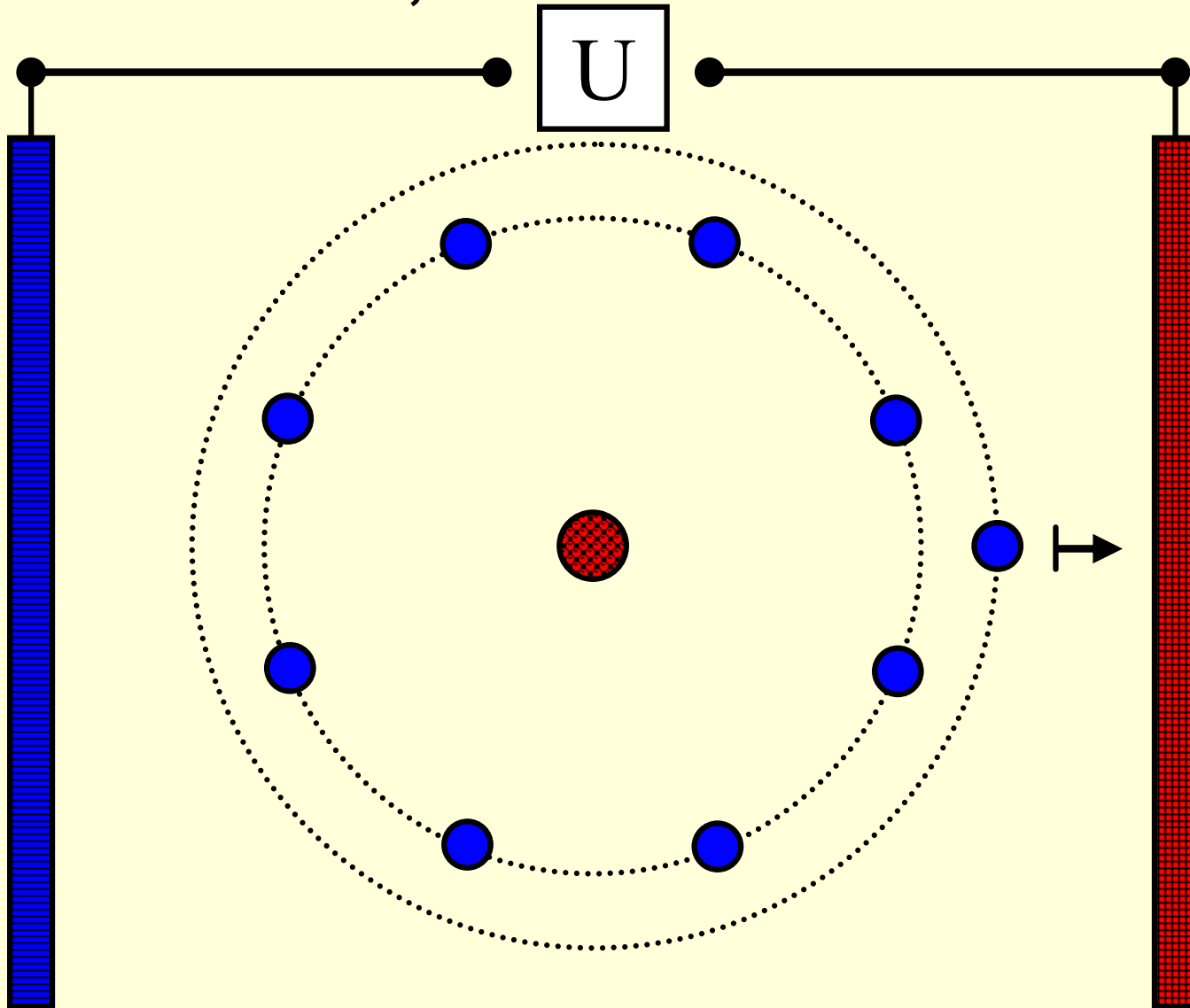
1	H 14	Melting points of chemical elements [K]															He 1	
2	Li 453	Be 1551										B 2573	C 3820	N 63	O 55	F 54	Ne 24	
3	Na 371	Mg 922										Al 933	Si 1683	P 317	S 386	Cl 172	Ar 84	
4	K 336	Ca 1112	Sc 1814	Ti 1933	V 2160	Cr 2130	Mn 1517	Fe 1808	Co 1768	Ni 1726	Cu 1357	Zn 693	Ga 303	Ge 1211	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		

















































































































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	Solid state density of chemical elements [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]															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			

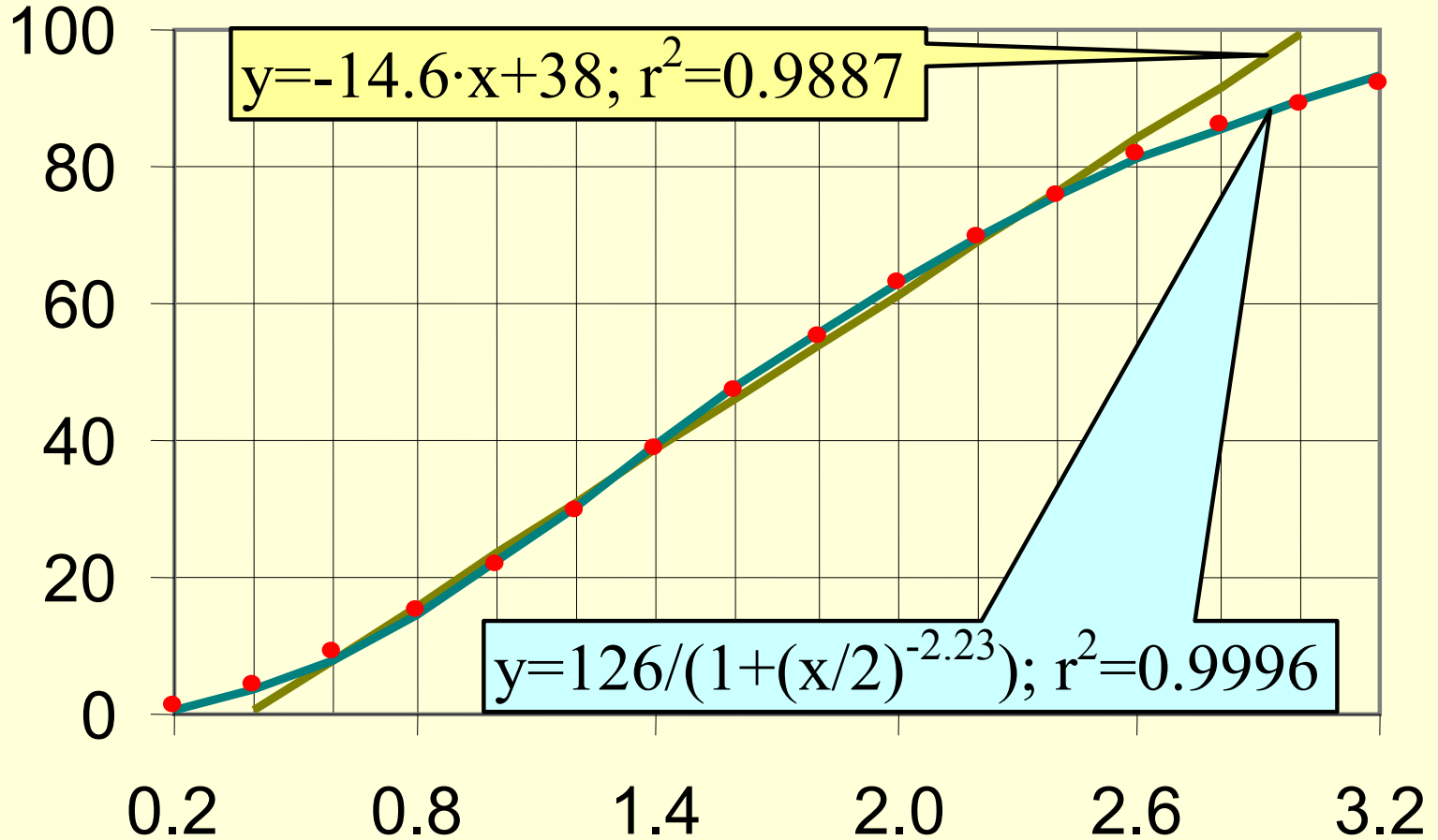
Potențialul de ionizare



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H  13.6	First ionization potential [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			








































































































Electronegativity

% of ionic character of "AB"



Difference between electronegativity of A and B

Electronegativity [revised Pauling]

1	H  2.20	Electronegativity [revised Pauling]															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		

Pauling Electronegativity Scale

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn

Linus PAULING. 1932. The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms. Journal of the American Chemical Society 54(9):3570-3582. doi: 10.1021/ja01348a011

Allred Rochow Electronegativity Scale

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.97	Be 1.47											B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.5	F 4.1	Ne
3	Na 1.01	Mg 1.23											Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83	Ar
4	K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	Kr
5	Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	Xe
6	Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po	At	Rn

Louis A. ALLRED, Eugene G. ROCHOW, 1958. A scale of electronegativity based on electrostatic force. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 5(4):264-268. doi: 10.1016/0022-1902(58)80003-2

Sanderson Electronegativity Scale

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2.31																	He
2	Li 0.86	Be 1.61											B 1.88	C 2.47	N 2.93	O 3.46	F 3.92	Ne
3	Na 0.85	Mg 1.42											Al 1.54	Si 1.74	P 2.16	S 2.66	Cl 3.28	Ar 3.92
4	K 0.74	Ca 1.06	Sc 1.09	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 1.86	Ga 2.10	Ge 2.31	As 2.53	Se 2.76	Br 2.96	Kr 3.17
5	Rb 0.70	Sr 0.96	Y 0.98	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd 1.73	In 1.88	Sn 2.02	Sb 2.19	Te 2.34	I 2.50	Xe 2.63
6	Cs 0.69	Ba 0.93	La 0.92	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg 1.92	Tl 1.96	Pb 2.01	Bi 2.06	Po	At	Rn

Tom R. SANDERSON, 1983. Electronegativity and bond energy. Journal of the American Chemical Society 105(8):2259-2261. doi: 10.1021/ja00346a026

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: Electronegativity of (super)atom;
VA: valence of (super)atom;
EG: group electronegativity.

[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.

Electronegativitatea de grup Diudea-Silaghi

Formula	$E_{V,k} = \sqrt[k+\sum_j b_{v,j}]{(E_A)_v^k \prod_j (E_A)_j^{b_{v,j}}}$	Diudea-Silaghi [1]
Grup	Calcul (scala Sanderson)	Rezultat
-CH ₃	$\sqrt[1+3]{(2.47)^1 \cdot ((2.31)^1 (2.31)^1 (2.31)^1)}$	2.349
-CHO	$\sqrt[1+3]{(2.47)^1 \cdot ((2.31)^1 (3.46)^2)}$	2.875
-OH	$\sqrt[1+1]{(3.46)^1 \cdot ((2.31)^1)}$	2.827
-OCH ₃	$\sqrt[1+1]{(3.46)^1 \cdot ((2.349)^1)}$	2.851

$b_{v,j}$: bond order of v with j;

k: number of bonds of V from G to others ($\neq G$).

[1] Mircea V. DIUDEA, Ioan SILAGHI-DUMITRESCU, 1989. *Valence group electronegativity as a vertex discriminator*. Revue Roumaine de Chimie 34(5):1175-1182.

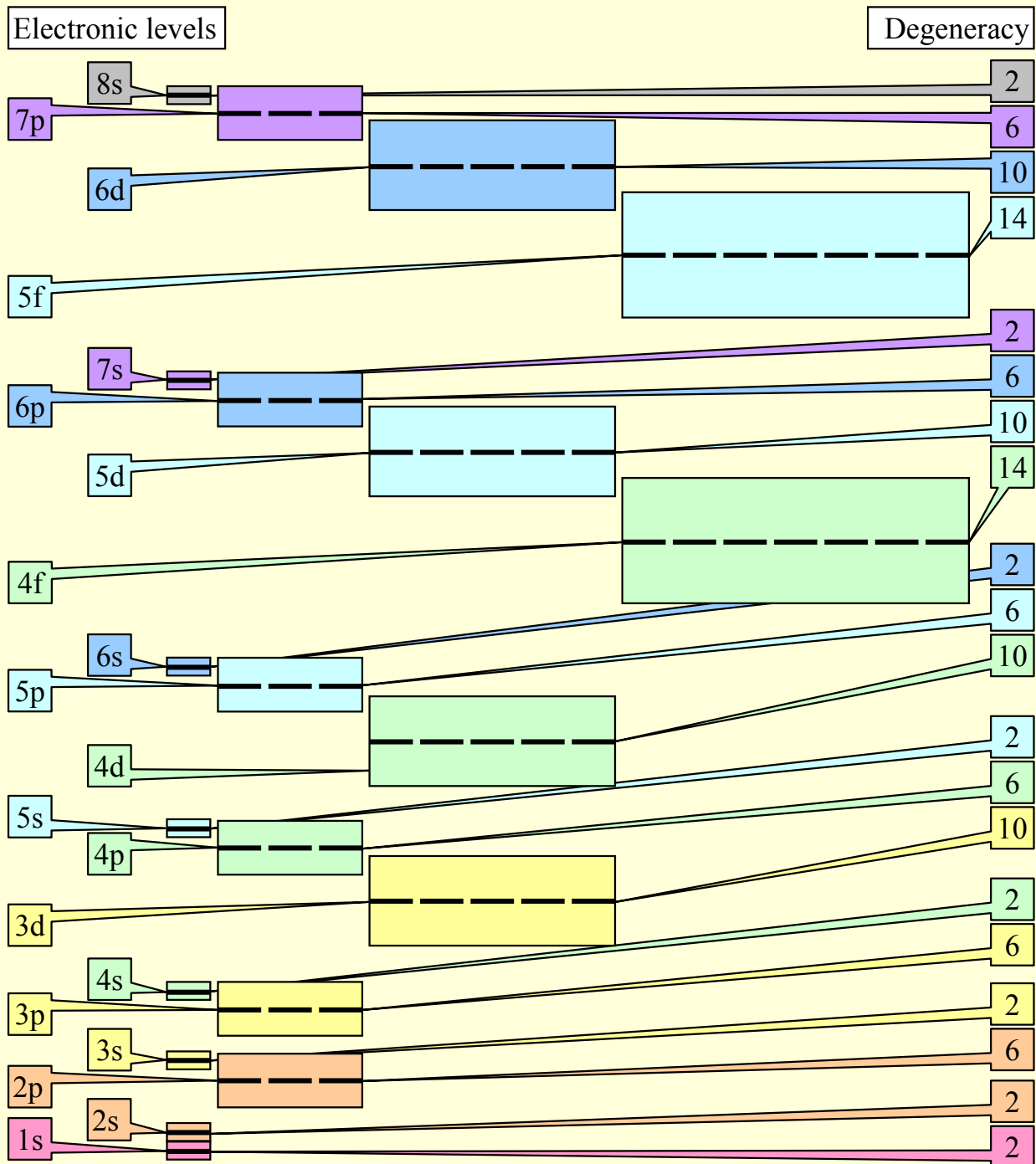
Grupuri – de efectuat calcule

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 nici un răspuns universal; pentru fiecare sistem căutarea răspunsului trebuie condusă și este condiția 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 - a număr cuantic de spin (rotire), $s = \pm \frac{1}{2}$, un exemplu reprezentativ pentru implementarea nivelurilor de energie și umplerea cu electroni fiind la Mercur

Nivele electronice



Electronic structure tree for 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.				...

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 (moleculă "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). Următoarea adresă localizează un sistem periodic dezvoltat folosind o bază de date și poate fi interogată pentru valențe:

http://vl.academicdirect.ro/general_chemistry/periodic_system/ [1].

Combinările 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 .

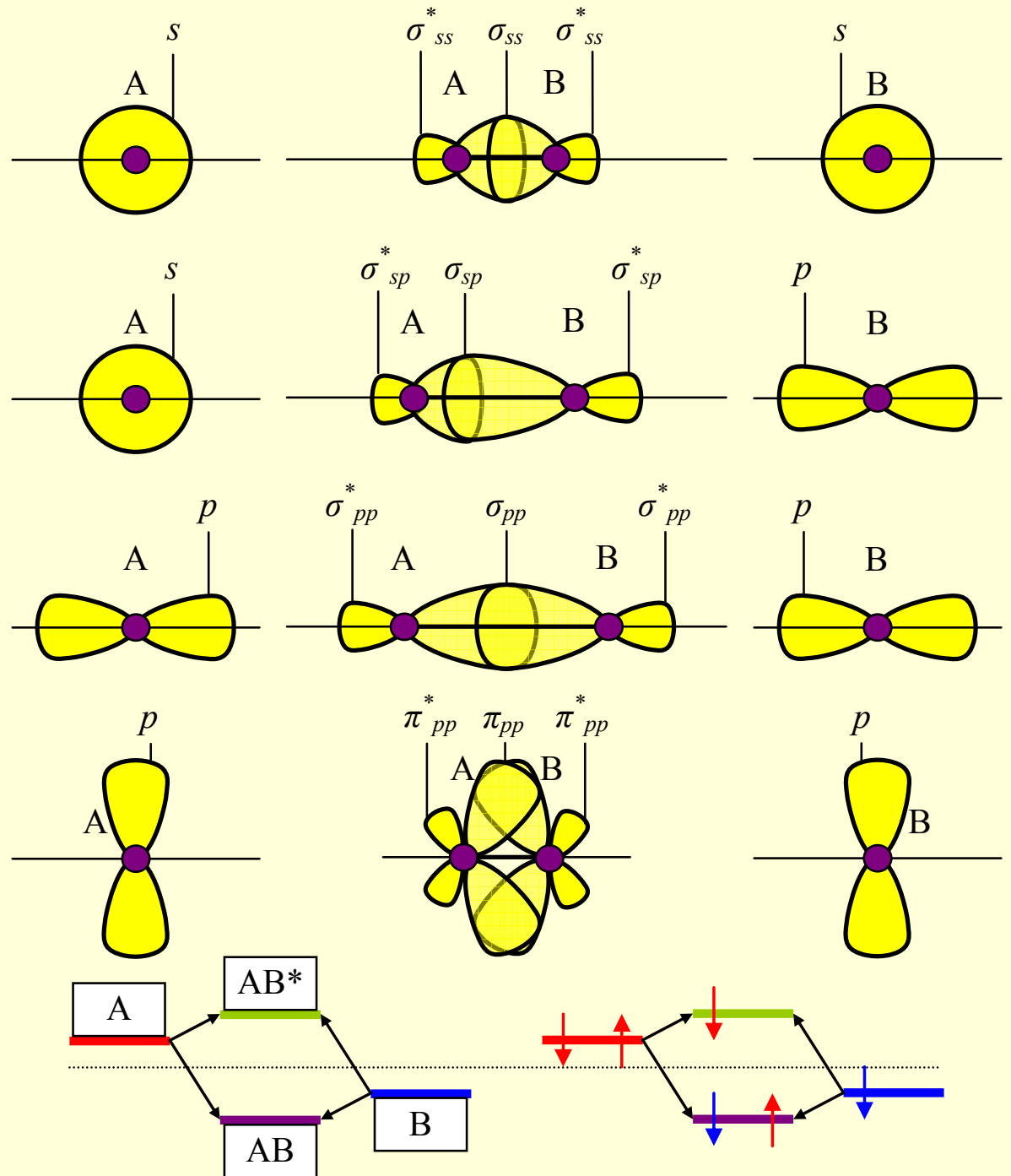
[1] Lorentz JÄNTSCHI, Delia M. GLIGOR, 2003. Periodic Systems of Elements Information (Software). Online: AcademicDirect. URL:

http://vl.academicdirect.ro/general_chemistry/periodic_system/

Modele de interacțiune

- (modelul legăturii covalente) Modelul legăturii covalente este o reprezentare a legăturii chimice care 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 coordinative (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+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ - antarcitic).
- (modelul hibridizării) modelul hibridizării este în măsură să explice diferențele de energie (la nivelul orbitalelor electronice), când aceștia intră împreună în legături chimice (a se vedea Reprezentarea procesului de hibridizare). Hibridizarea conservă numărul total de niveluri de energie (nivelurile orbitale).

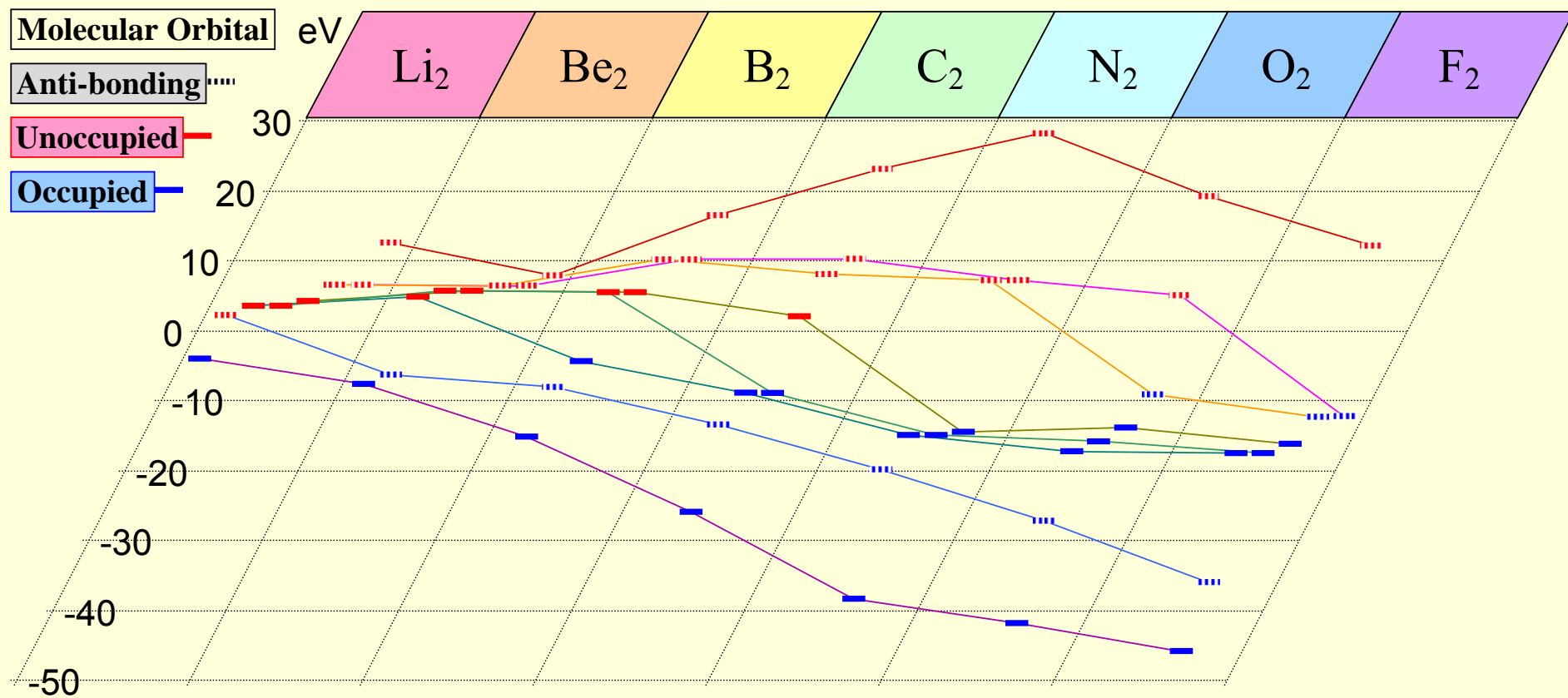
Reprezentarea procesului de hibridizare



Nivelul orbitalelor moleculare

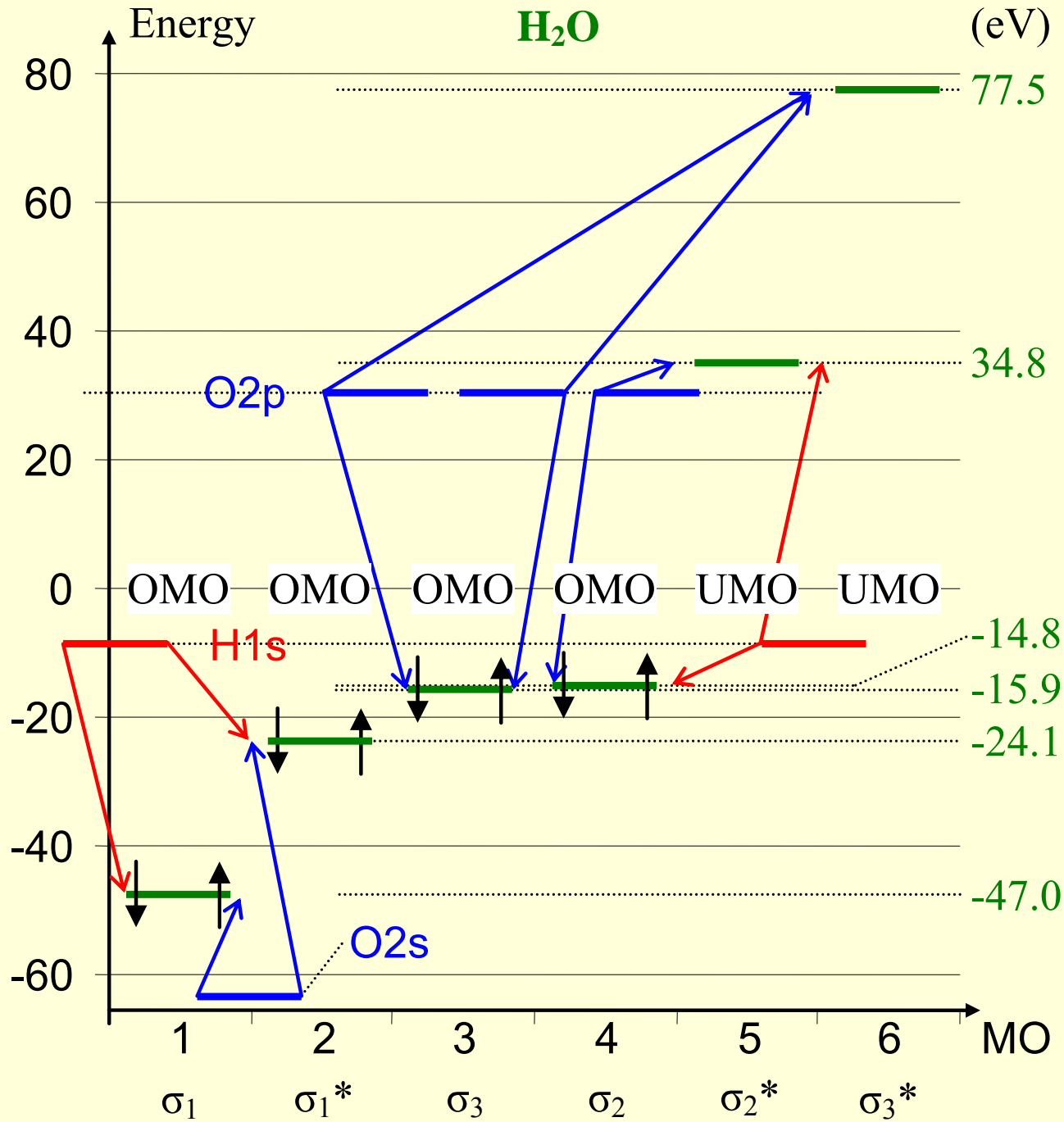
- Este explicată apariția de niveluri orbitale moleculare pe baza hibridizării (a se vedea Reprezentarea procesului de hibridizare). În absența excitației energetice (de transfer de energie a moleculei), umplerea cu electroni a nivelurilor de energie moleculare este în ordinea energiei către nivelurile 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

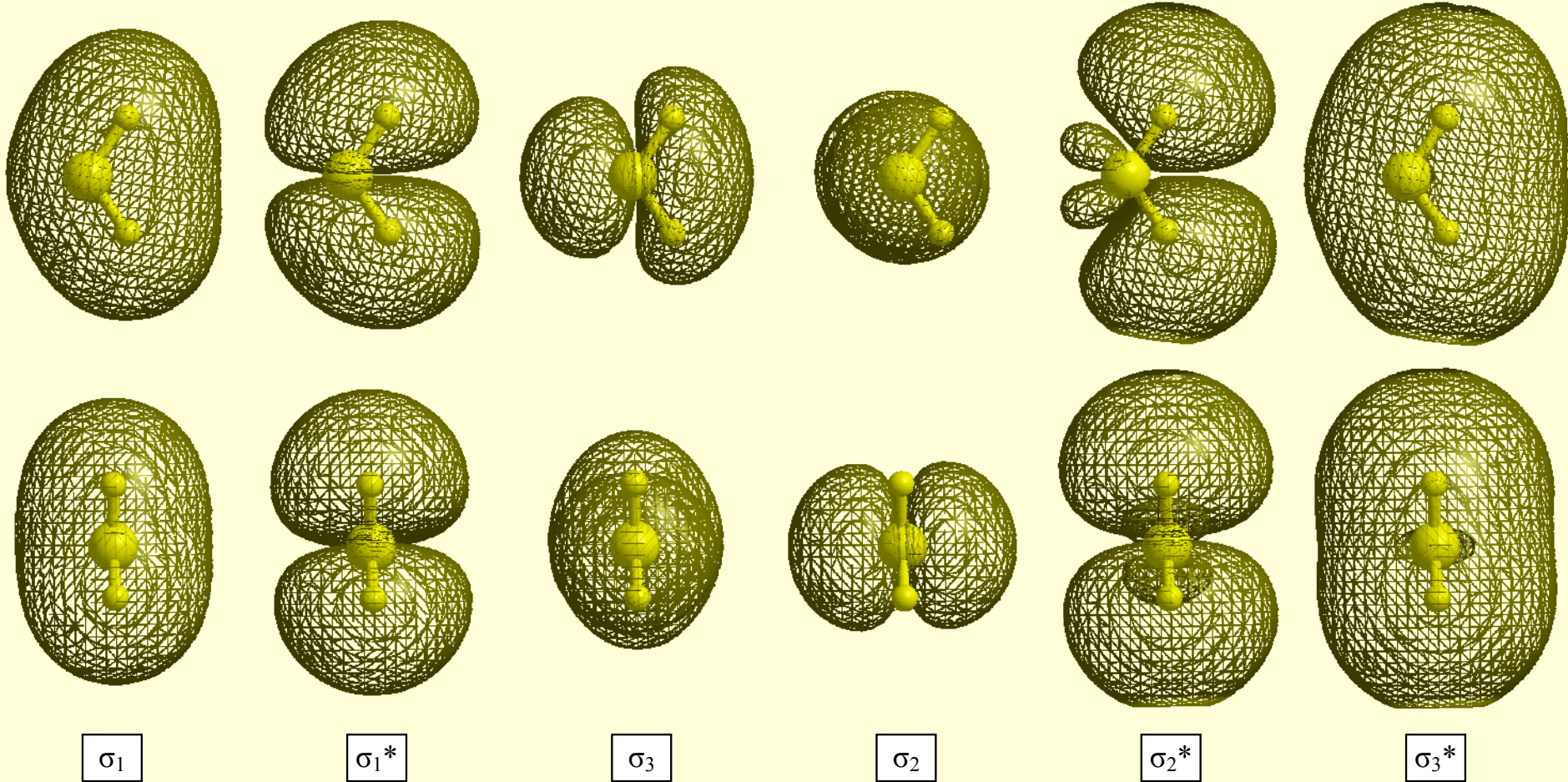


1	0	1	2	3	2	1	Bond order
2.7Å	3.5Å	1.9Å	1.4Å	1.1Å	1.2Å	1.3Å	Distance
1.1	0.7	3.0	4.8	9.8	5.1	2.5	Energy (eV)

Orbitele moleculare și densitățile electronice la apă



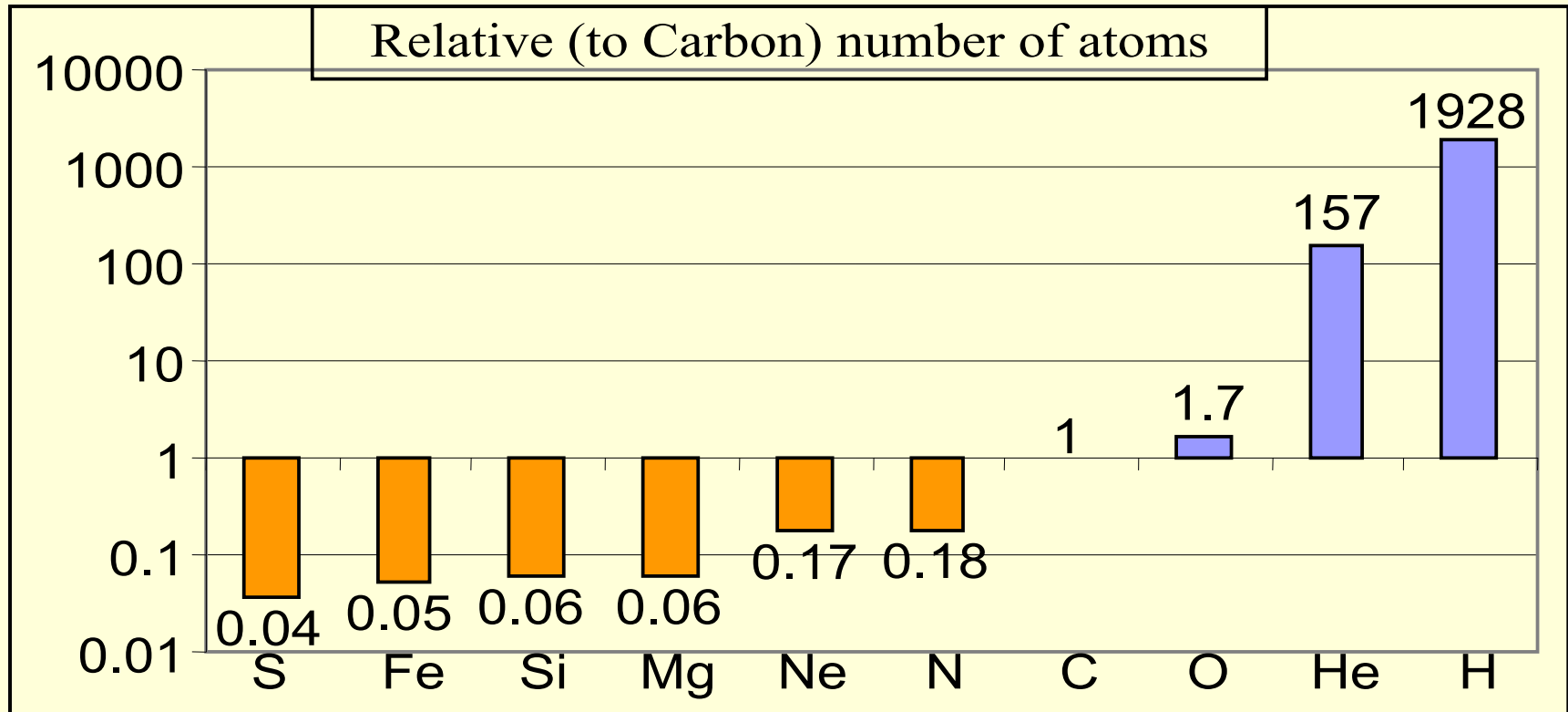
Orbitele moleculare și densitățile electronice la apă



Curs 2

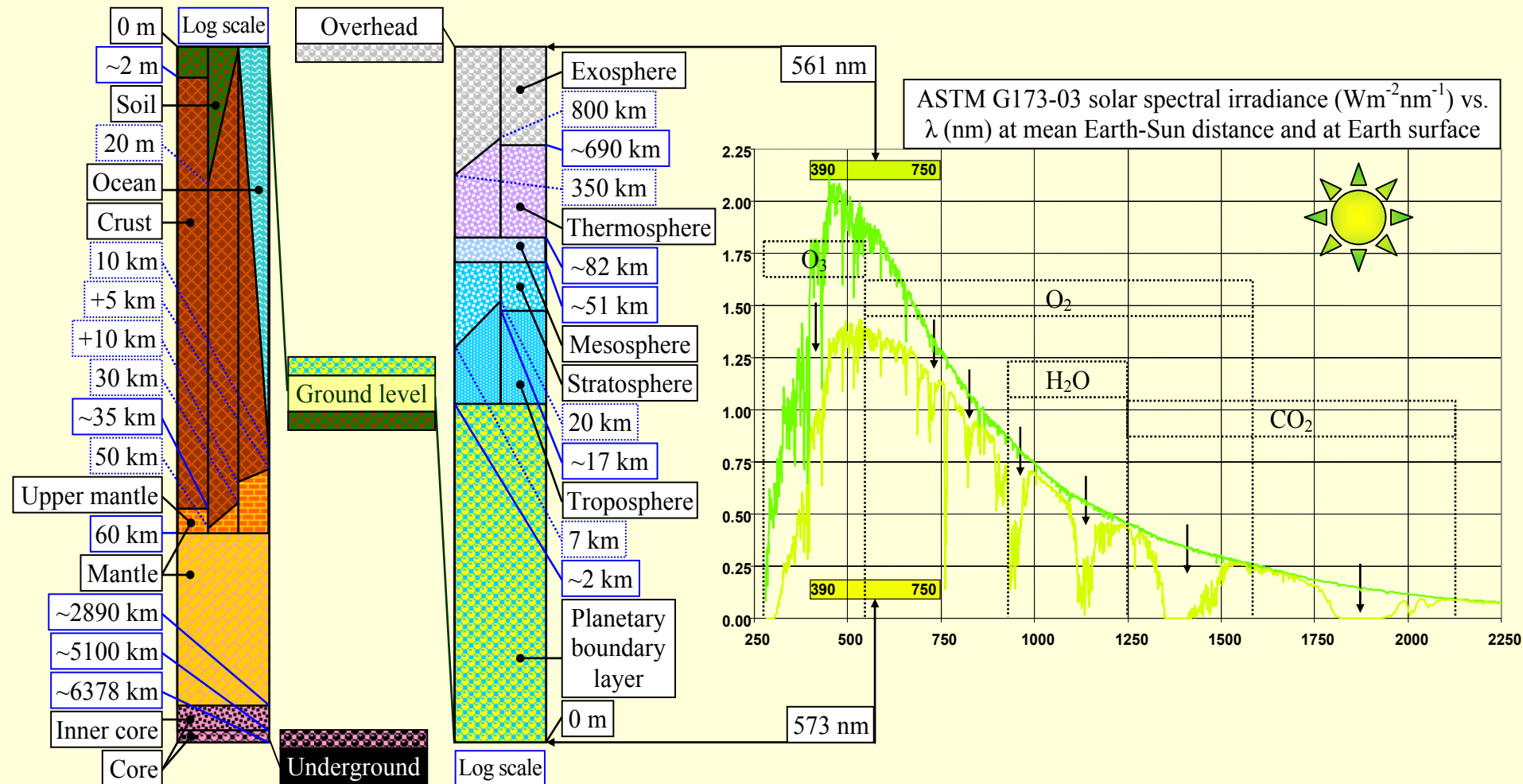
Abundența elementelor;
formule chimice;
stoechiometrie

Abundența relativă a elementelor în Galaxie*

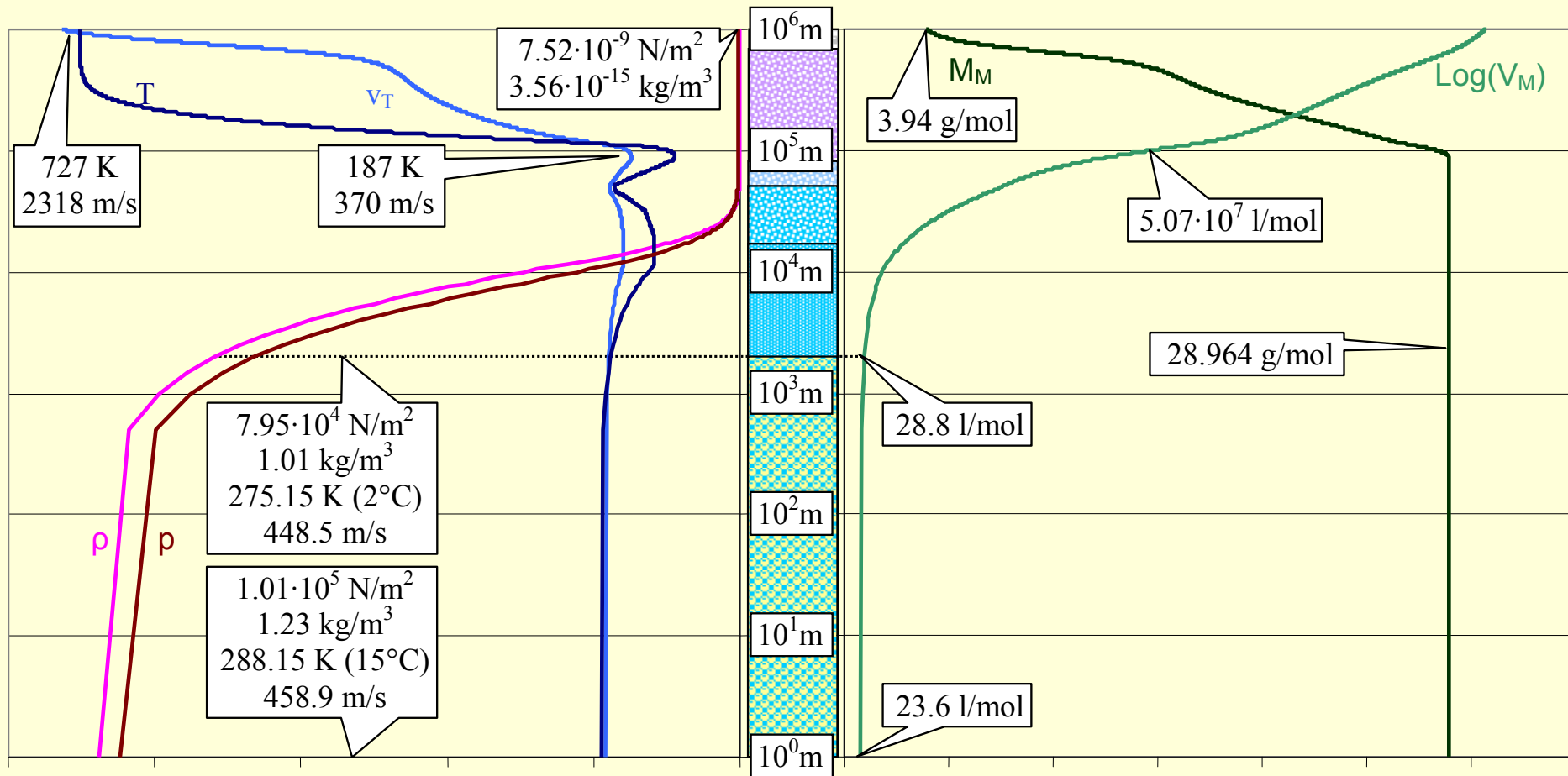


*spectroscopy measurements, adapted from [Crowell K, 1996. Alchemy of the Heavens]

Structura pământului și a atmosferei



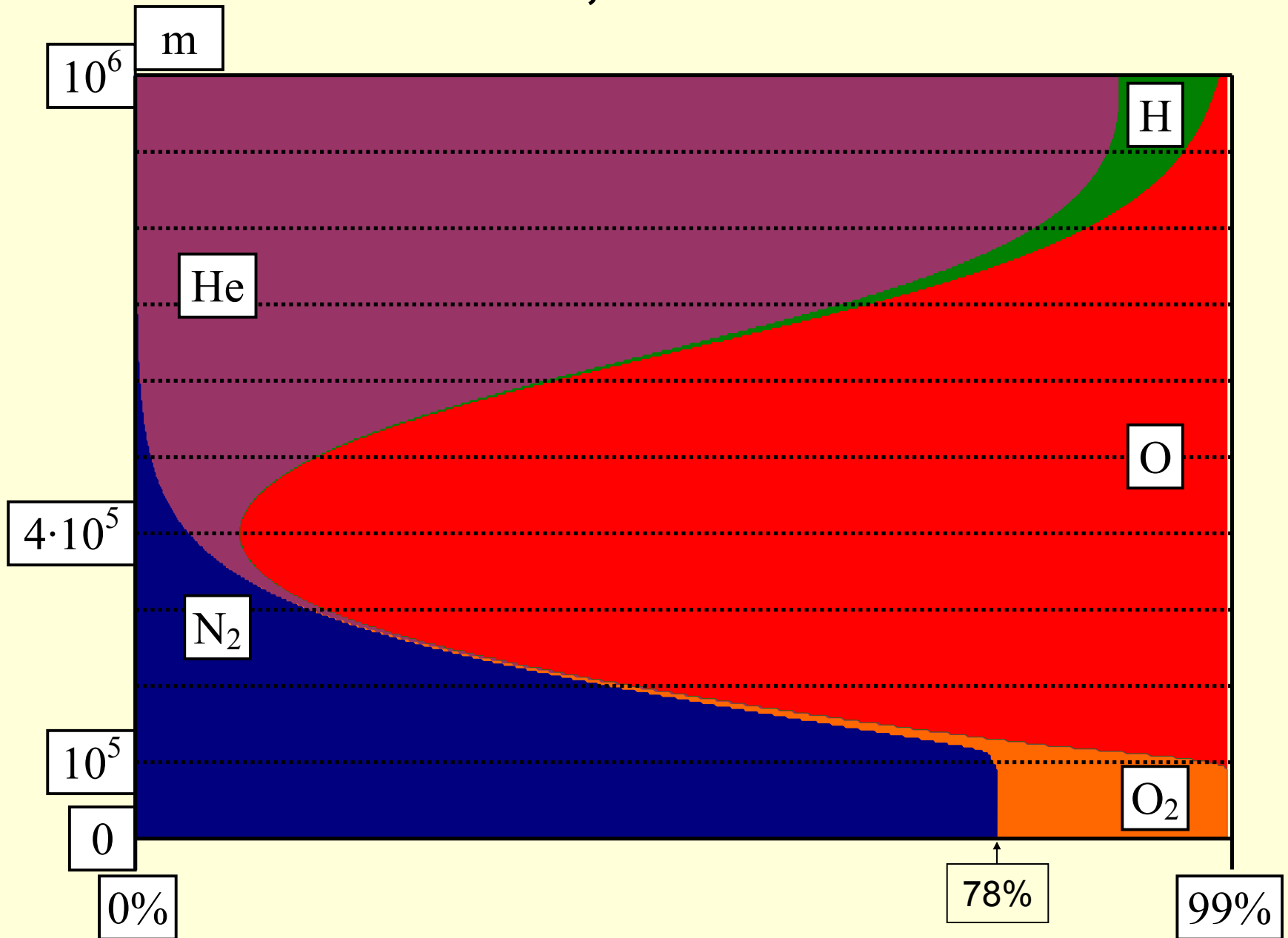
Atmosfera



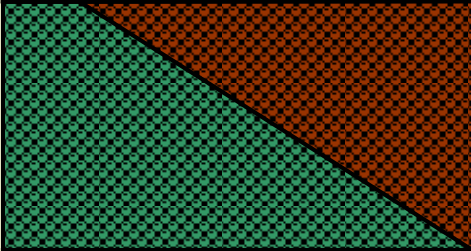
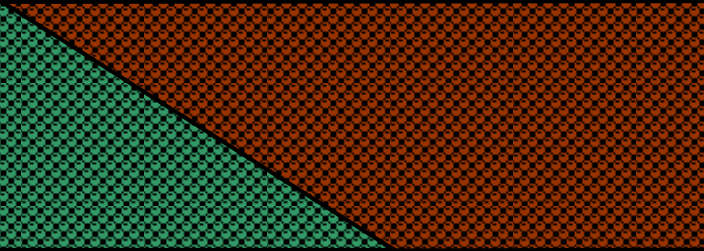
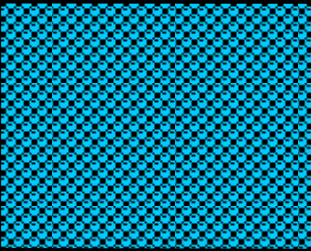
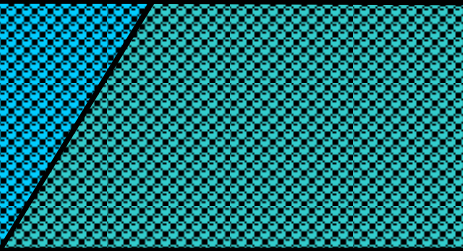
Distribuția elementelor în atmosferă

- Îvelișul 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 (H_2O , Ar, CO_2 , Ne, He, CH_4 , Kr, H_2 , în această ordine descrescătoare de abundență).

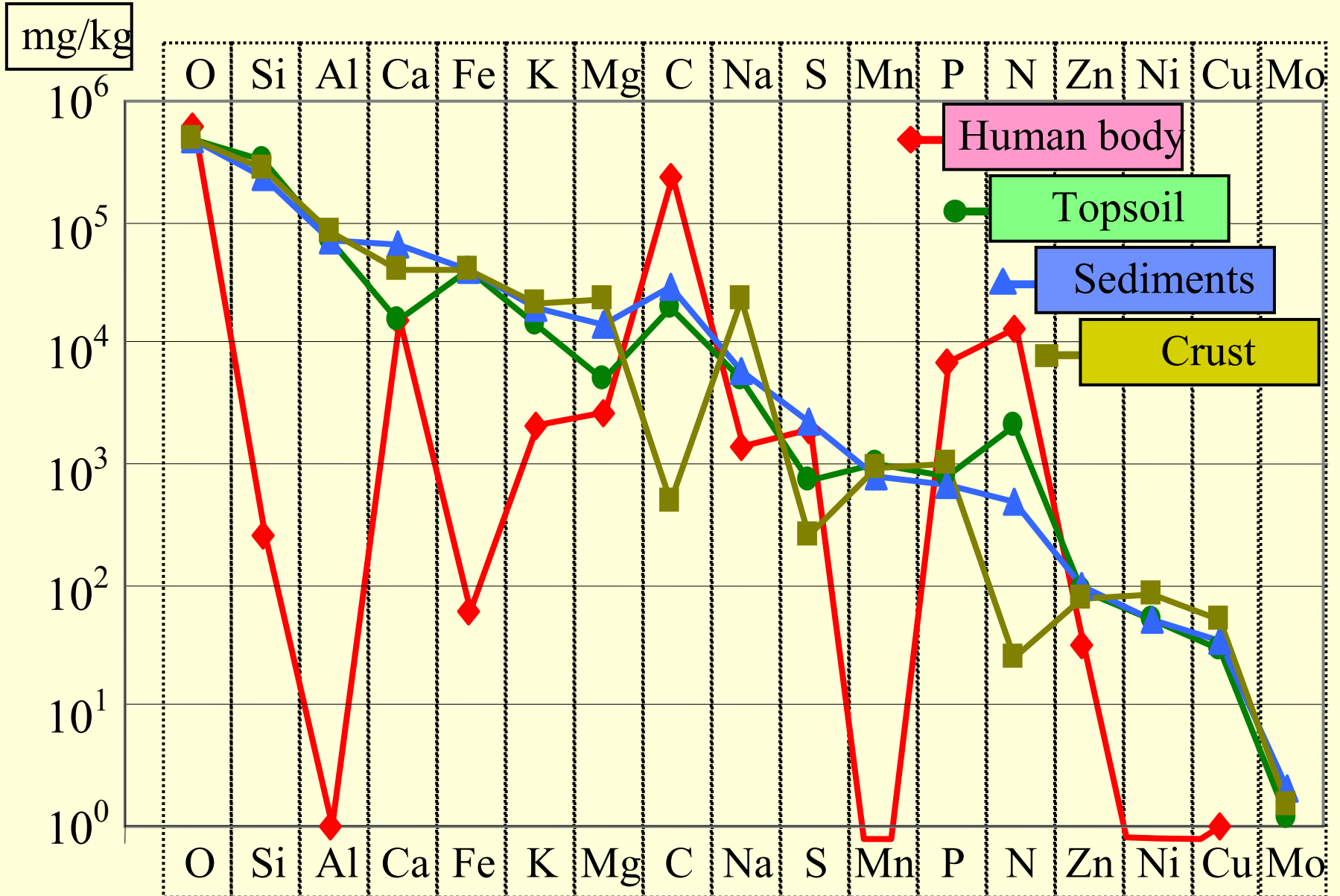
Compoziția atmosferei



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>		

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.

Spațiul de observare

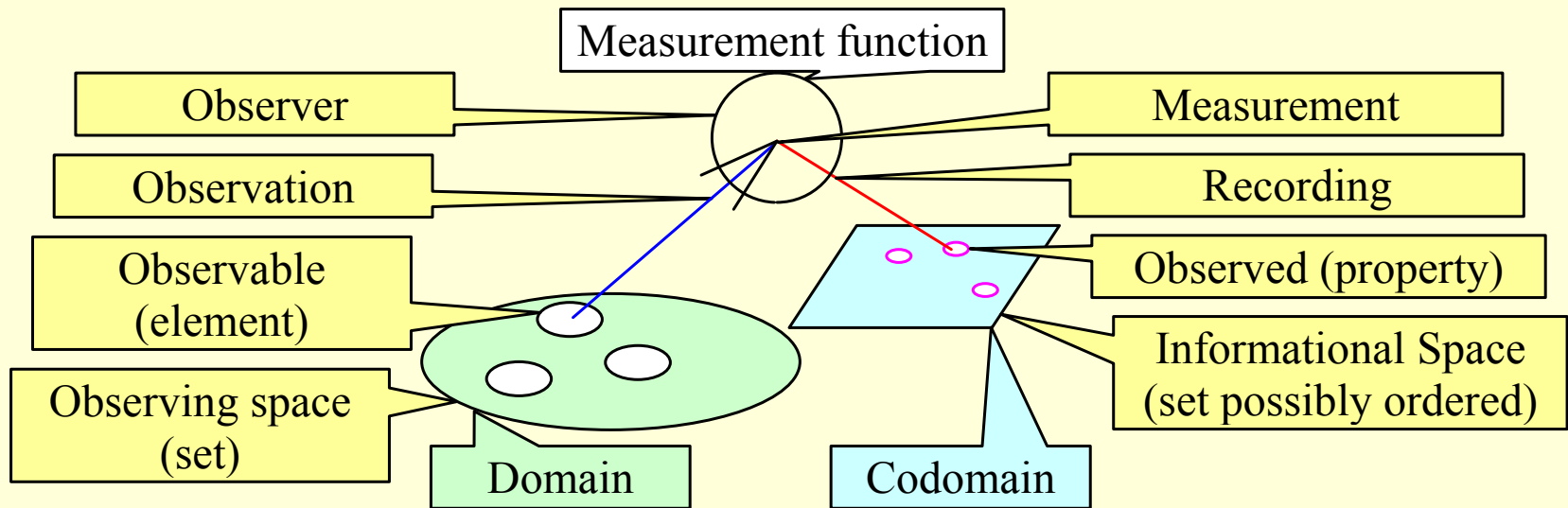
- Se poate vedea spațiul de observare ca având o structură de arbore (a se vedea Structura spațiului de observare) care exprimă relațiile de apartenență dintre observabile în care la bază se află Universul (ca întreg spațiul de observare) iar la suprafață (aproape de noi în calitate de observatori) se 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

Măsurare vs. Matematică

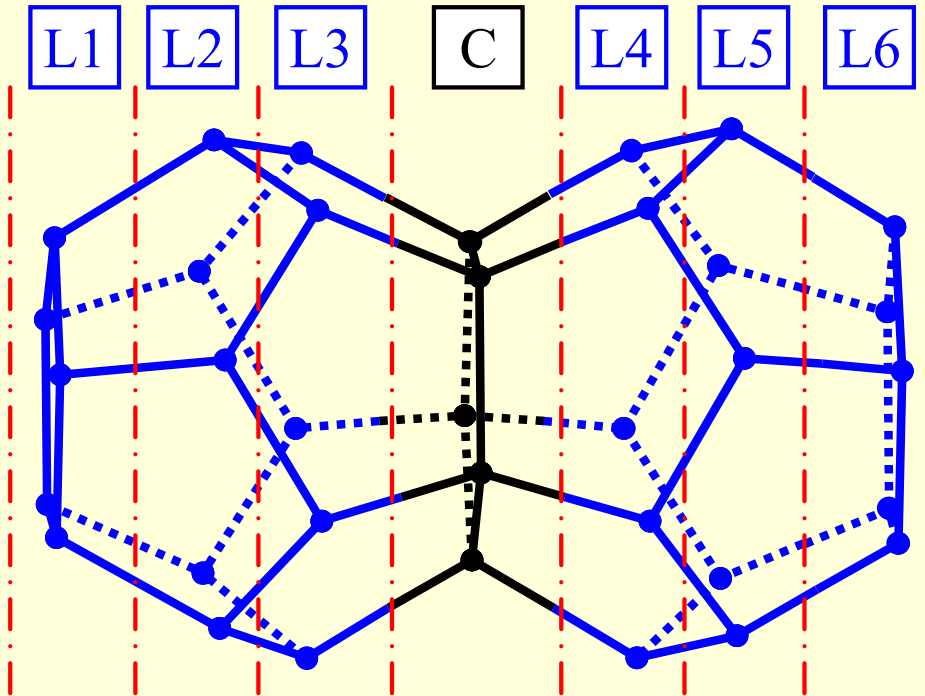


$f(\cdot)$	Mathematical function	SE, UQ
SE	Serial	$\exists b : (a,b) \in SE$
UQ	Uniquely	$(a,b), (a,c) \in UQ$ then $b \equiv c$

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

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

Restricted Hartree-Fock 3-21G*

- Energie (in 'Hartrees')
- Proprietati (Spartan '10)
 - MolVol – Volum molecular Å³
 - SurfA – Aria suprafetei Å²
 - Ovality – Ovalitate adimensionala 1.234
 - HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital Energy eV
 - LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital Energy eV
 - Polarizabilitate estimata: *10⁻³⁰ m³
 - Lumo+Homo* eV; *:electronegativity= -HOMO + LUMO /2
 - Lumo-Homo** eV; **: hardness= -HOMO - LUMO/2
- Se poate face descompunerea proprietatii dupa factorii `tipul atomului`!

Program original de analiza factorilor

- Detectia grupurilor de factori echivalenti - Simetria
- Detectia grupurilor de factori irelevanti – efect Zero
- ‘Leave-one-out’ asupra factorilor reducand iterativ complexitatea analizei factoriale

Rezultate** - diferiti factori distincti!!

Proprietate	Distinct*	Grp.	Zero	Proprietate	Distinct*	Grp.	Zero
DipoleT_0	376	352		Lumo-Homo_0	353	375	
DipoleT_1	377	351		Lumo-Homo_1	331	397	
DipoleT_2	377	351		Lumo-Homo_2	372	356	
EnergyHF_0	131	510	87	MolVol_0	175	512	41
EnergyHF_1	139	507	82	MolVol_1	167	530	31
EnergyHF_2	346	382		MolVol_2	372	356	
HOMO_0	337	389	2	Ovality_0	46	516	166
HOMO_1	320	408		Ovality_1	51	590	87
HOMO_2	367	361		Ovality_2	56	645	27
LUMO_0	318	410		Polariz_0	349	379	
LUMO_1	300	428		Polariz_1	316	412	
LUMO_2	367	361		Polariz_2	371	357	
Lumo+Homo_0	355	373		SurfA_0	221	477	30
Lumo+Homo_1	324	404		SurfA_1	202	520	6
Lumo+Homo_2	356	370	2	SurfA_2	368	360	

“_0”: B & N ca factori; C ca referinta

“_1”: C & B ca factori; N ca referinta

“_2”: N & C ca factori; B ca referinta

**din 378 observatii & 729
inregistrari ale analizei complete
*'asteptat' = 378

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

Substante pure

- Îvelișul 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 (H_2O , Ar, CO_2 , Ne, He, CH_4 , Kr, H_2 , în această ordine descrescătoare de abundență).
- Aproape toate elementele există în natură numai sub formă de combinații. Excepții sunt gazele și metalele nobile.
- Proportia fiecărui element dintr-un compus este bine definit de starea sa de oxidare și se poate să se refere cu numerele de oxidare. Excepție de la această regulă sunt aliaje.
- O substanță pură este o substanță cu compoziție chimică bine definită. Compoziția chimică este 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.

Formule chimice

- 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, putem folosi masele atomice ale elementelor pentru a obține formula empirică. De exemplu, în cazul în care 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).

Formule moleculare

- Formulele moleculare dau integral numărul de atomi din fiecare element pentru fiecare piesă de substanță (moleculă). S-ar putea recupera formula moleculară de la 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 un compus unic.

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).

Izomeri geometrici

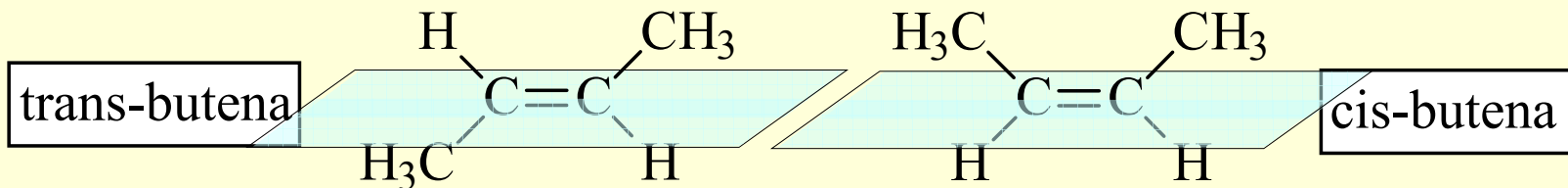
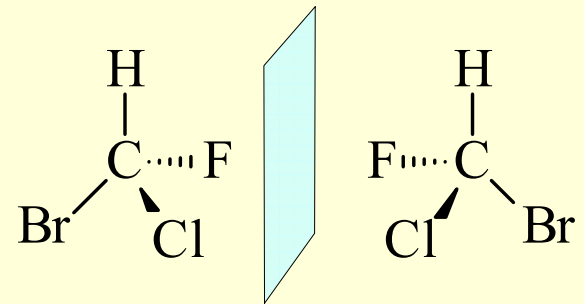
- Doi (sau mai mulți) compuși sunt izomeri geometrici când au aceeași formulă structurală și diferite geometrii. Cazurile speciale sunt clasificate după cum urmează:

- Enantiomeri; exemplu: CHClBrF

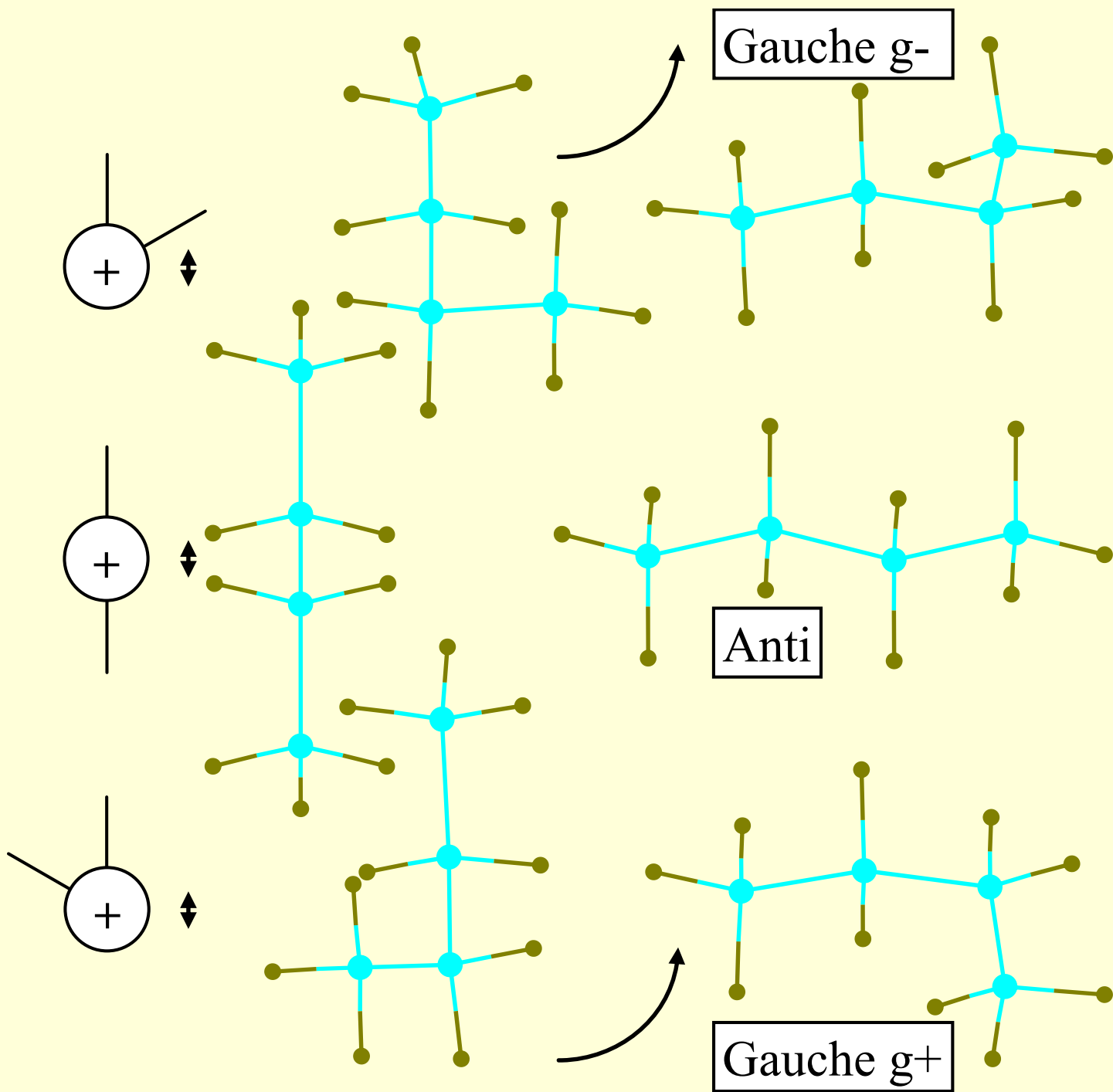
- Diastereoizomeri:

- Izomeri cis-trans; exemplu:

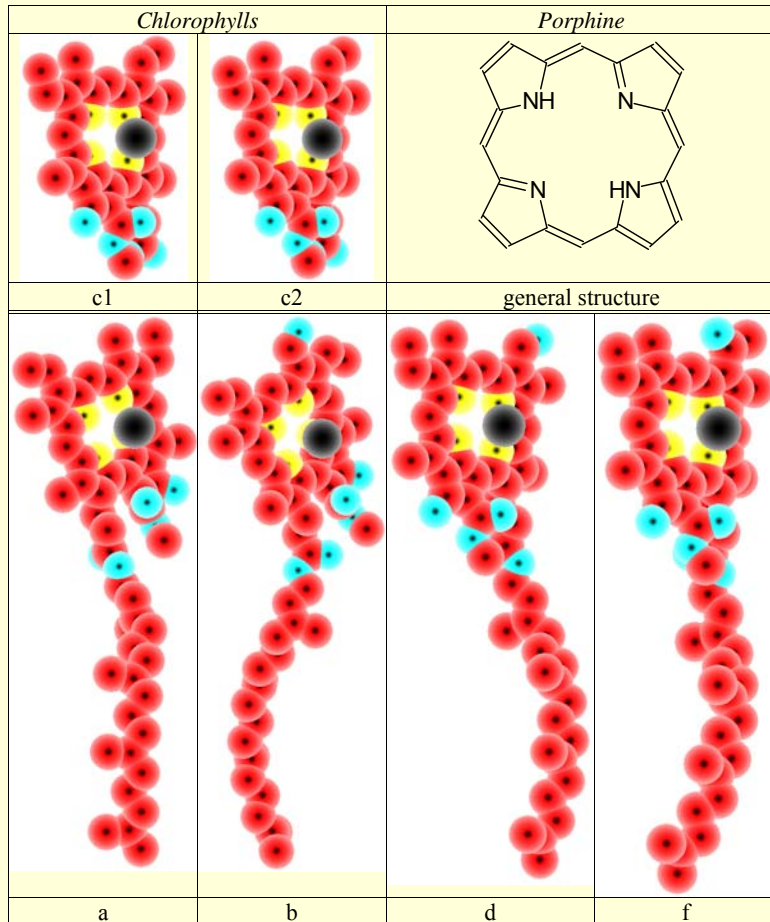
- Conformeri; exemplu - butan "Gauche g-" & "Gauche g+"



- Rotameri: exemplu - butan "Anti"



Nivele de reprezentare



Chlorophyll	Ref.	Molecular formula	Present in	$\rho_{e,HOMO} \cdot \Sigma H_{1,UMO}$ & 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.

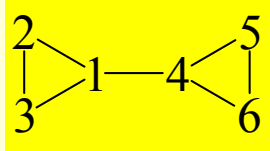
⁴ Hideaki MIYASHITA, Hisato IKEMOTO, Norihide KURANO, Kyoko ADACHI, Mitsuo CHIHARA, Shigeto MIYACHI, 1996. Chlorophyll d as a major pigment. Nature 383(6599):402.

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

- **Molecular mechanics** uses the Newtonian mechanics to model molecular systems and its main application is energy optimization [1].
- The **empirical or semi-empirical methods**, including 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]) and Merck Molecular Force Field (MMFF [18],[19],[20],[21],[22]), are widely implemented in software, including MOPAC [23], Gaussian [24], SPARTAN [25], HyperChem [26], ChemBioOffice [27], and MolecularModellingPro [28], due to their speed.

[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. ZOEBISCH, 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-Pretre, 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, Giuliano 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. POPL, 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

- A series of ***ab initio methods*** were developed (for example STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, Gradient, MP2, Hamiltonian, Huckel, CNDO, INDO, etc. [62]) although, the time-consuming calculations is a major barrier in their utilization. A very good software (which I recommend) for ***ab initio calculations*** is Massively Parallel Quantum Chemistry Program (abbreviated as MPQC). The MPQC program computes properties of atoms and molecules from first principles using the time independent Schrödinger equation [1]. The version 2.3.1 released on 2006-03-22 was used [2] under a FreeBSD operating system platform.
- [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/>

Massively Parallel Quantum Chemistry Program (mpqc) & SAPF

No	CID	Conv. Cycles	mol. no atoms	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	SCF (Hartrees)	Nucl_Rep (Hartrees)
1	5994	18	53	-0.3580	0.1145	0.4725	-962.4	2074.8
2	107845	26	47	-0.2982	0.0766	0.3748	-995.9	1948.6
3	250948	58	61	-0.3257	0.0864	0.4121	-1264.8	2991.8
4	5757	61	44	-0.2948	0.1441	0.4390	-845.3	1623.4
5	9904	17	46	-0.3551	0.1170	0.4721	-846.5	1675.9
6	6446	21	53	-0.3547	0.1196	0.4743	-1098.3	2395.5
7	5858	23	52	-0.3549	0.1184	0.4734	-924.6	1954.8
8	227107	13	52	-0.3508	0.1040	0.4548	-1383.5	2279.2
9	13327	12	54	-0.3513	0.1033	0.4546	-1496.2	2525.9
10	538883	26	51	-0.3589	0.0969	0.4558	-998.2	2129.5
11	5281034	21	56	-0.3360	0.1102	0.4462	-1038.4	2285.3

From:

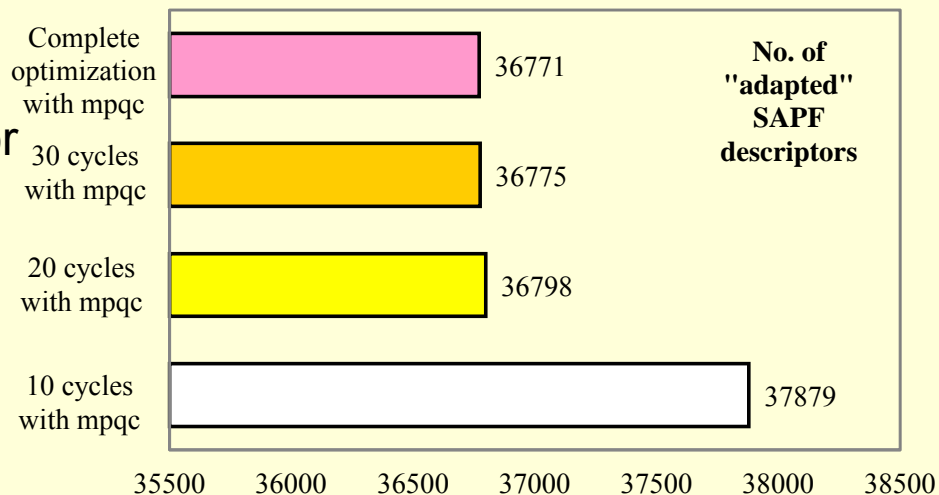
Quantum Mechanics Study on a Series of Steroids Relating Separation with Structure

Radu E. SESTRĂȘ,
Lorentz JÄNTSCHI,
Sorana D. BOLBOACĂ
(2012 paper)

mpqc optimization: CLHF 6-31G* (ab-initio)

SAPF adaptation: For hRf = retardation factor

Adaptation	Min/Max	Value
Absolute variance of the descriptor value relative to the measured property	minimum	0.02
Deviation from normality relative to measured property	maximum	2.00
Determination between descriptor value and measured property	minimum	0.02



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)

Zeoliți

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

M=Na₂, K₂, Ca, Mg

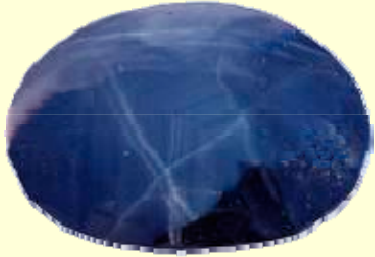


Beril ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$)



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)	Purple

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)

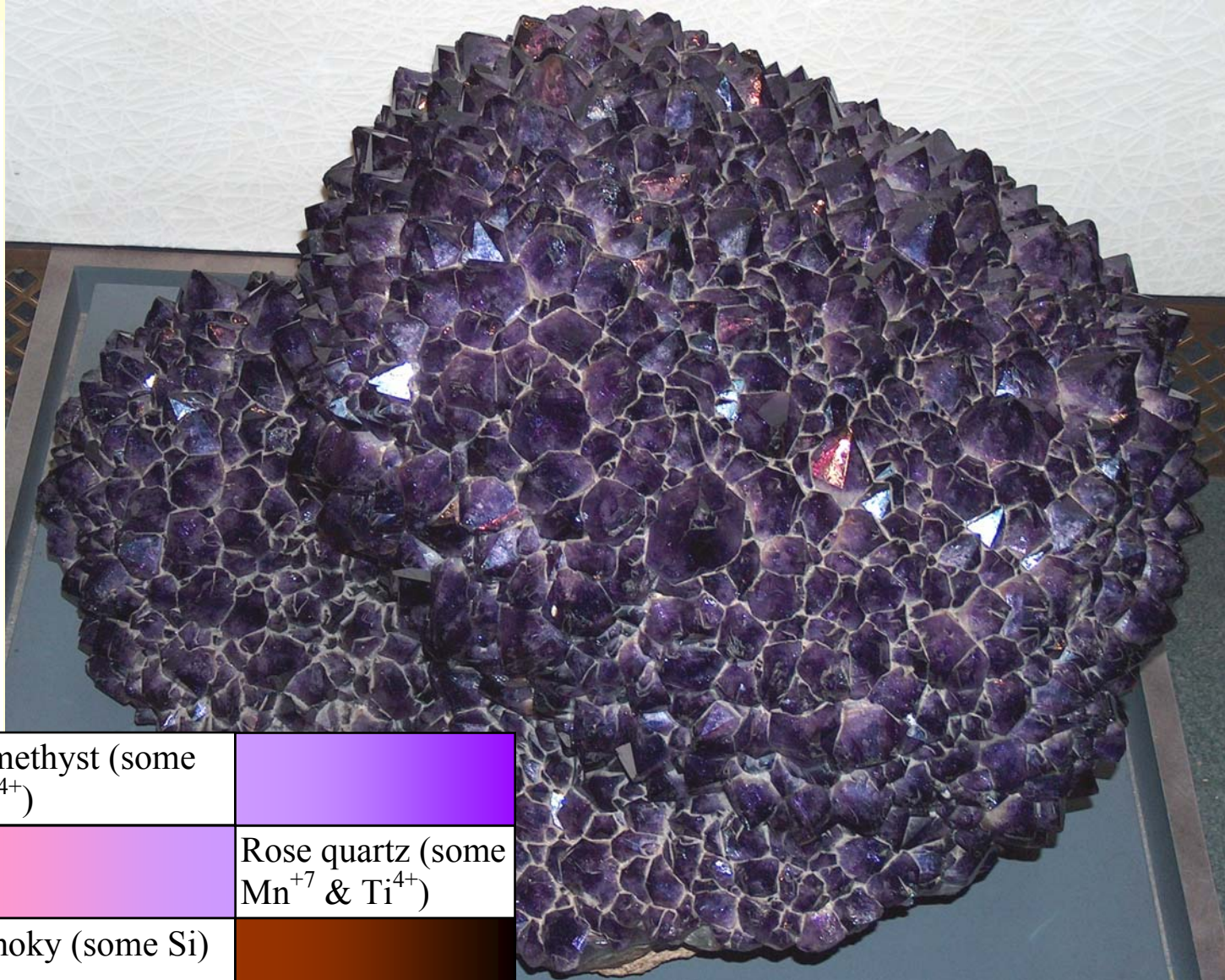
TOUCH SOME ATOMS

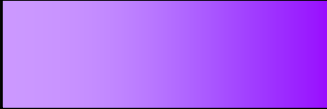




This is a crystal of quartz, one of the most common minerals in the Earth's crust. Like everything in the universe, it is made of atoms.

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



O²⁻ & CO₃²⁻

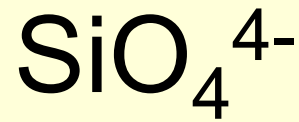


X- & SO₄²⁻



PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-}





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

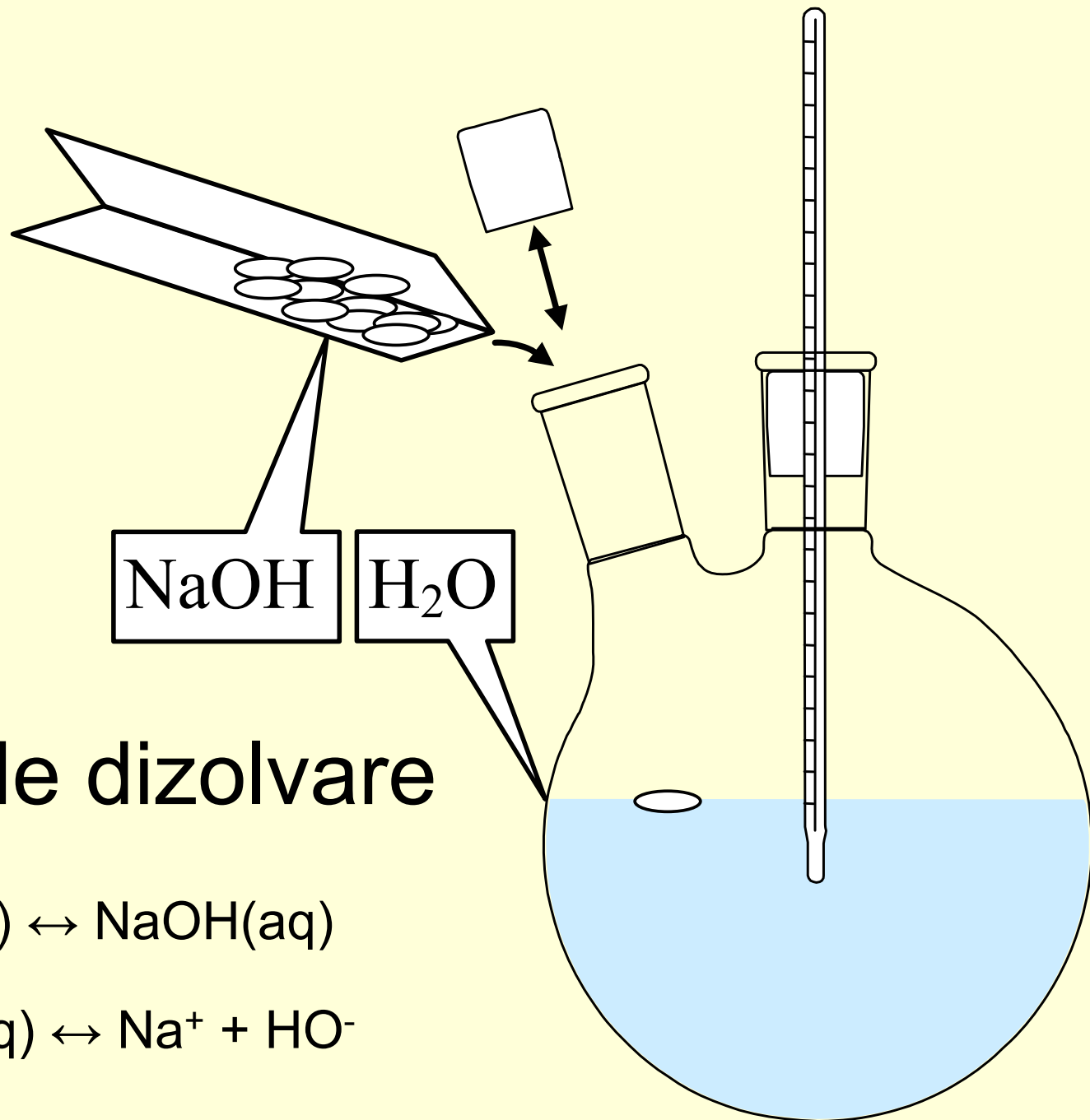
Oxidation States Bond Lengths/Bond Angles Gas Law Ozone
Depletion Potential Compressibility Gibbs Free Energy Partition
Coefficients Conductivity Global Warming Potential Phase
Diagrams Conversion factors Half Life Physical Properties,
General Corrosion Hazard Ratings, Code and Reactions pK
Critical 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

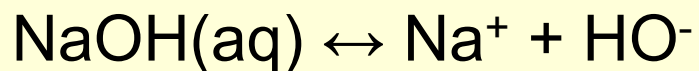
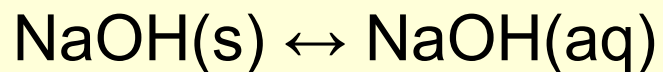
Sarah Shannon Stevenson

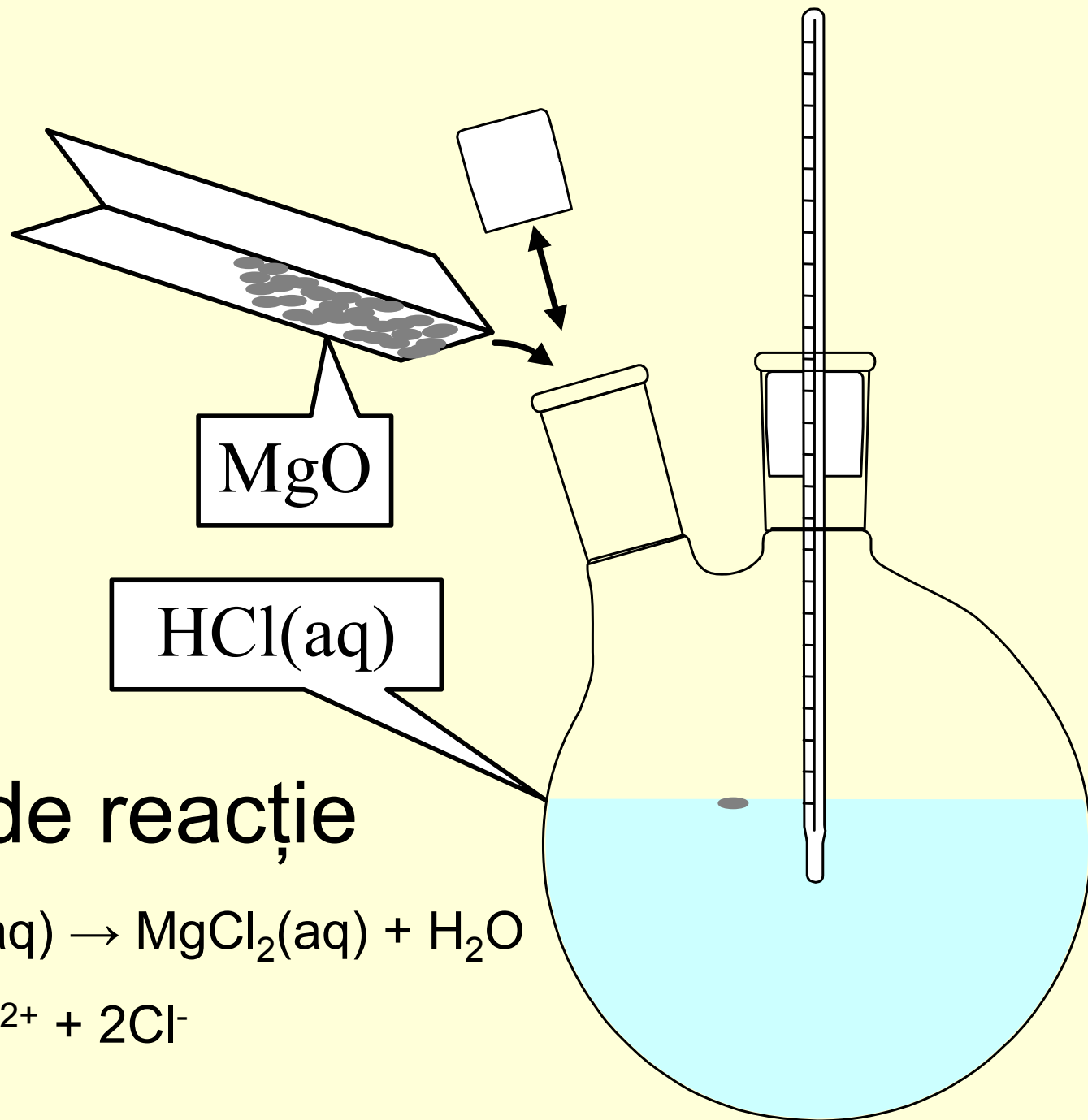
Science and Engineering Library

Jean & Alexander Heard Library * Vanderbilt University



Căldura de dizolvare

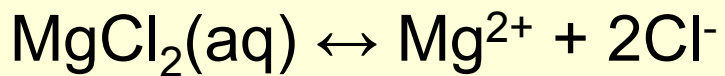
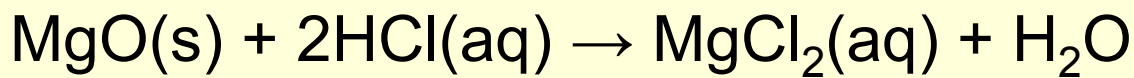




MgO

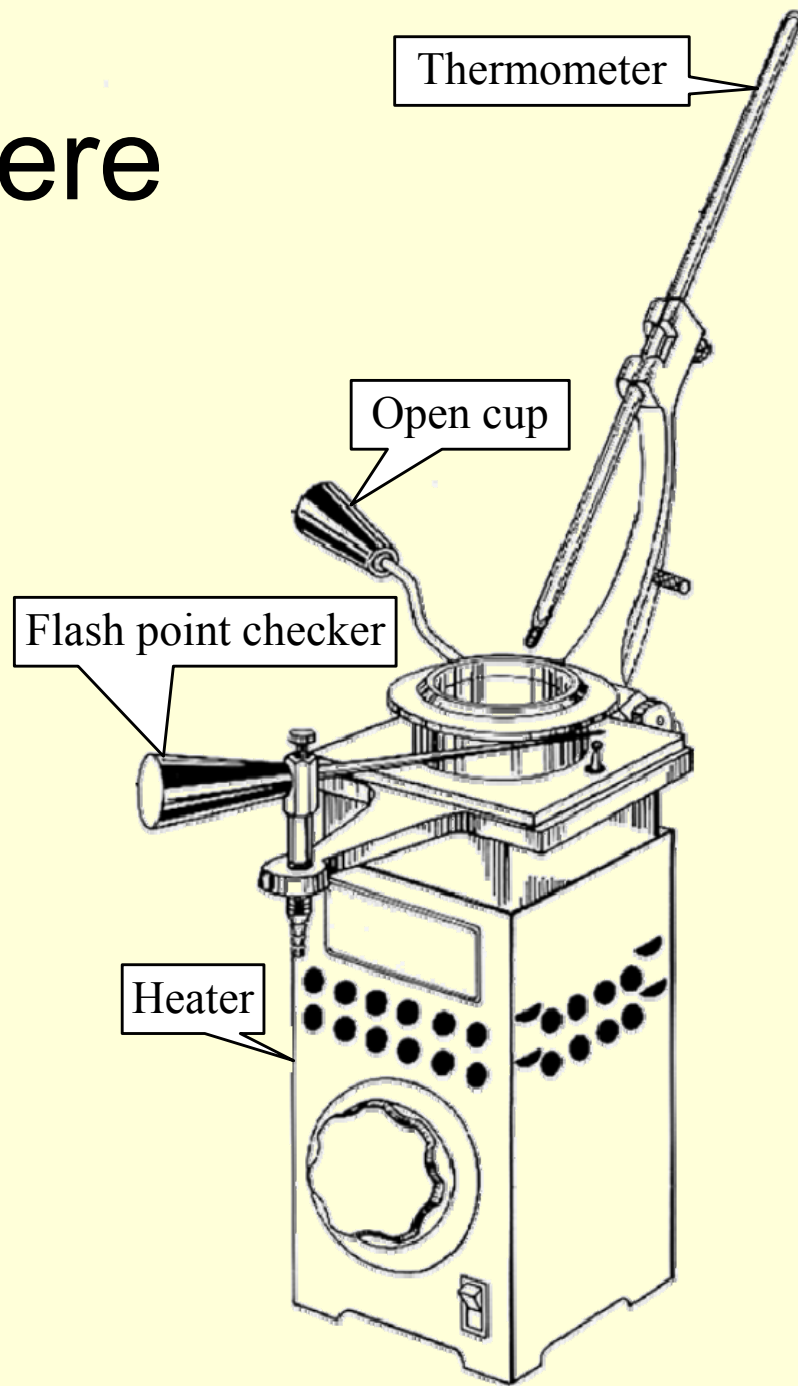
HCl(aq)

Căldura de reacție

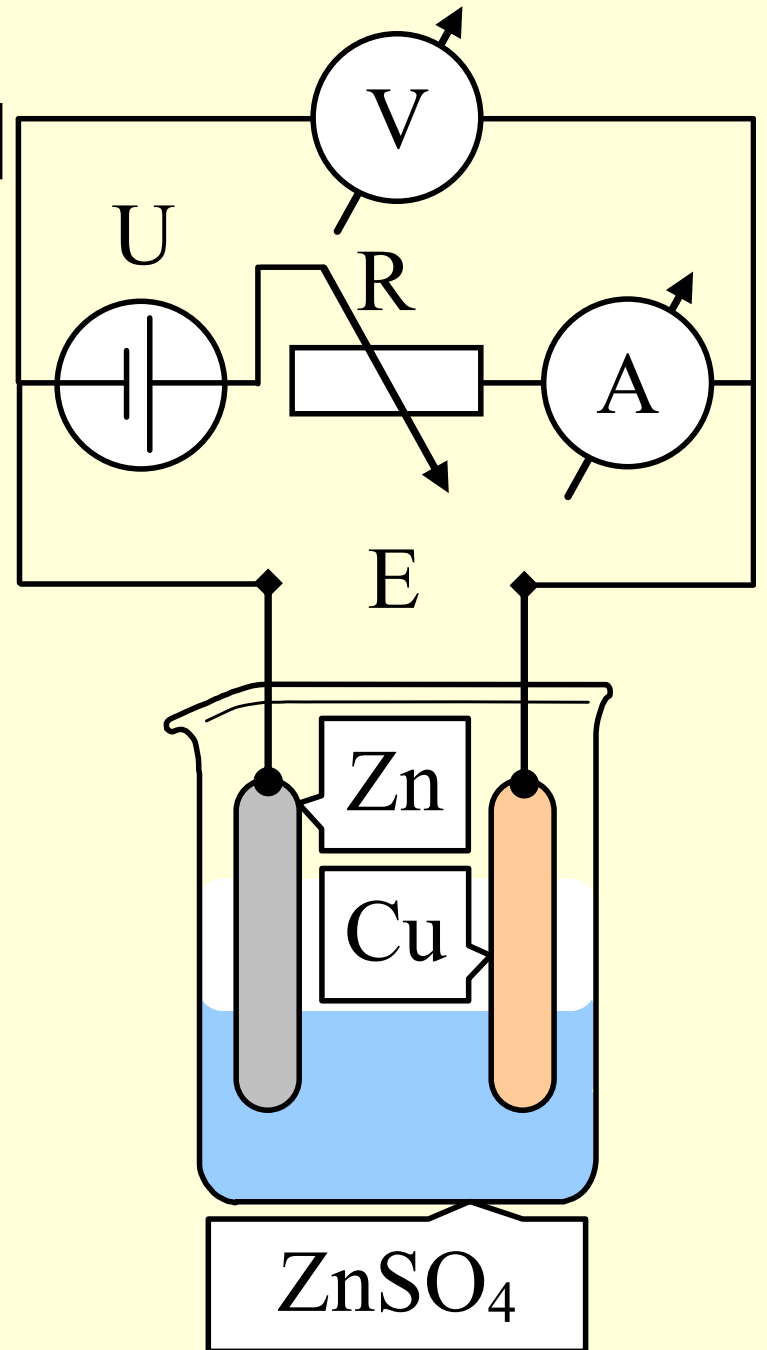


Punctul de aprindere

Metoda 'cupei deschise'



Potențialul de electrod



Metoda circuitului închis

Reacții chimice

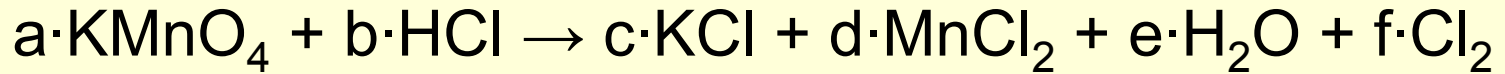
- Cele mai simple reacții sunt de formare a compușilor din elemente. De exemplu: $C + S \rightarrow CS_2$
- Termenii din stânga " \rightarrow " sunt reactanți și termenii din dreapta " \rightarrow " sunt produși
- O problemă este de a stabili coeficienții - raportul dintre participanți, pentru exemplul 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.

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.

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

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

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

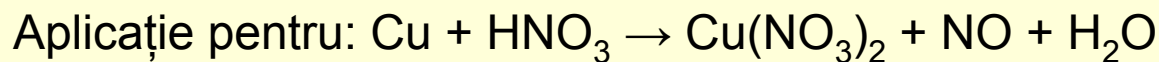
(K)	$a = c$
(Mn)	$a = d$
(O)	$4a = e$
(H)	$b = 2e$
(Cl)	$b = c + 2d + 2f$

- 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



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

Stare de oxidare; număr de oxidare

- Un concept des folosit este numărul de oxidare (N.O.) și este egal cu negativul numărului de electroni necesar ca atomul (sau grup de atomi, specii) să devină neutru. Este un concept formal, deoarece speciile încărcate electric există numai în anumite condiții de mediu. Alături de acest concept este utilizat de asemenea conceptul de oxidare (atunci când pe parcursul reacției sunt luați electroni) și de reducere (atunci când electronii sunt dați). Oxidarea scade N.O. și reducerea crește N.O.

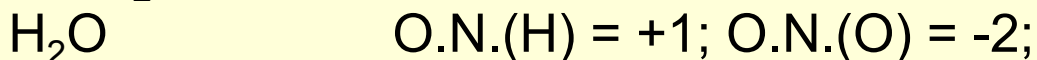
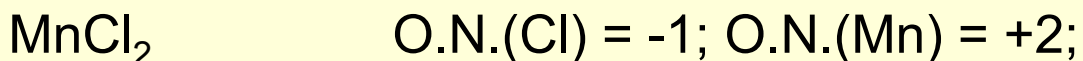
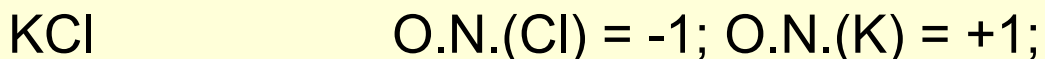
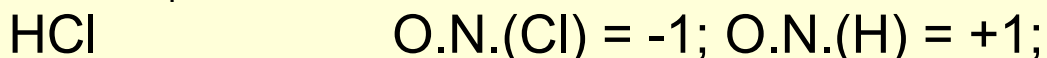
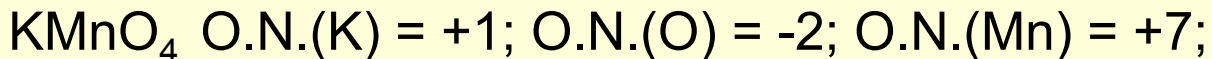
Reguli de stabilire a numărului de oxidare

- Electronegativitatea (elementelor, grupurilor) și activitatea chimică (a metalelor) oferă un set de reguli de prioritate:
 1. Când sunt molecule formate din același element (homomolecule) starea de oxidare este 0 (de exemplu Li, în stare solidă, F_2 , O_2 , etc);
 2. Alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) au starea de oxidare +1;
 3. Fluorul are -1;
 4. Oxigenul are -2; excepție este cu F și Cl (ex. OF_6), peroxizi (ex. $NaO-ONa$, Na_2O_2) și superoxizi (ex. KO_2);
 5. Hidrogenul are +1; excepție: hidruri de mai multe metale mai active chimic (Li, K, Ca, Na, Fe, Zn, etc);
 6. Metale din pământuri alcaline (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) au +2;
 7. Halogenii (Cl, Br, I, At) -1; regulă bazată pe electronegativitate
 8. Pentru legături covalente de carbon (compuși organici) apartenența electronilor, este stabilită din nou pe electronegativitate; un caz special aici - legături delocalizate ca în benzen - număr fracționar acceptat convențional ($9/6 = 1,5$ pentru C în benzen).

Metoda numerelor de oxidare - pași

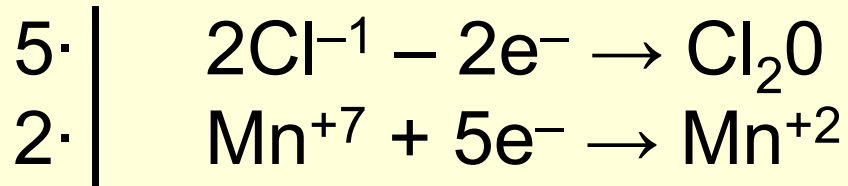
- Scrierea formulelor moleculare pentru reactanți și produși;
- Identificarea N.O. care s-au schimbat în timpul reacției;
- Scrierea ecuațiilor de oxidare și reducere;
- Bilanțul de electroni - conservarea electronilor;
- Bilanțul de atomi - conservarea numărului de atomi;
- La sfârșitul acestei etape sunt identificați coeficienții.

- Exemplu: Reactia acidului clorhidric cu permanganatul de potasiu (sursa de clor in laborator). Pasi:
- Reactanti: KMnO_4 , HCl ; Produsi: KCl , MnCl_2 , H_2O , Cl_2 ;
- Numere de oxidare:



- Elementele care-si schimba starea de oxidare sunt Cl (-1 \rightarrow 0) & Mn (+7 \rightarrow +2)
- Cl se oxideaza, Mn se reduce; schimbarile in starile de oxidare sunt exprimate de:
 - $\text{Cl}^{-1} - 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}^0$
 - $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
- Deoarece starea finala a Cl este Cl_2 trebuie de asemenea sa exprimam acest fapt in reactia partiala:
 - $2\text{Cl}^{-1} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}_2^0$
 - $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$

- Bilanțul electronilor: trebuie să găsim cel mai mic multiplu comun de electroni dați și luați; aici este de 10; reacțiile sunt multiplicare, astfel încât echilibrul de electroni să fie realizat:



- Acești doi multiplicatori devin coeficienții speciilor implicate:



- Interogarea denotă că până acum noi nu posedăm suficiente informații. Mai exact, primul "?" este $(10 + x \cdot 4)$, atunci când al doilea "?" este (x) . O remarcă: chiar și în etapa precedentă, au fost aplicate principiul conservării atomilor (aici pentru mangan și clor). Același principiu se aplică pentru restul de atomi.

- Este ușor de observat că, urmând valorile variabilelor cunoscute, suntem în măsură să producem valori pentru cele necunoscute.
- Astfel, pentru K: $2 \cdot \text{K}$ (reactanti) \Rightarrow $2 \cdot \text{K}$ (produsi), astfel:

$$2 \cdot \text{KMnO}_4 + (?) \cdot \text{HCl} \rightarrow 2 \cdot \text{KCl} + 2 \cdot \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5 \cdot \text{Cl}_2$$
- Pentru Cl: $2 + 2 \cdot 2 + 5 \cdot 2$ (produsi) \Rightarrow 16 (Cl, in reactanti) și:

$$2 \cdot \text{KMnO}_4 + 16 \cdot \text{HCl} \rightarrow 2 \cdot \text{KCl} + 2 \cdot \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5 \cdot \text{Cl}_2$$
- Pentru H: $16 \cdot \text{H}$ (reactanti) \Rightarrow $8 \cdot \text{H}_2$ (in produsi):

$$2 \cdot \text{KMnO}_4 + 16 \cdot \text{HCl} \rightarrow 2 \cdot \text{KCl} + 2 \cdot \text{MnCl}_2 + 8 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \cdot \text{Cl}_2$$
- Numai O a rămas. Dacă algoritmul s-a aplicat în mod corect, cu oxigenul suntem capabili de a verifica bilanțul. Într-adevăr, $2 \cdot 4$ O la reactanți și 8 O în produși.
- Această ultimă remarcă ne conduce la raționalizarea că sistemul de ecuații rezultat din aplicarea ambelor principii este supra-determinat - conține mai multe ecuații decât este necesar. Se poate considera că conservarea numărului de atomi este suficientă (conservarea electronilor oferă o ecuație mai mult). Adevărat.

Coeficienții reacțiilor: metoda numerelor de oxidare

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

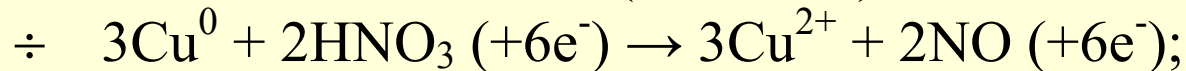
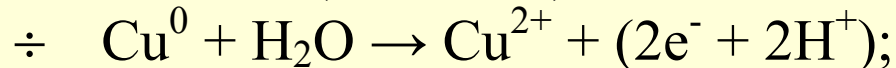
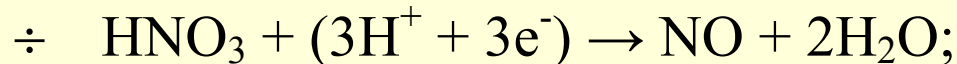
- ON0. assumptions: $\text{Cu}=\text{Cu}^0$; $\text{HNO}_3=\text{H}^+(\text{NO}_3)^-=\text{H}^+\text{N}^{5+}(\text{O}^{2-})_3$; $\text{NO}=\text{N}^{2+}\text{O}^{2-}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2=\text{Cu}^{2+}((\text{NO}_3)^-)_2$;
- ON1. changes (reactants \rightarrow products): $\boxed{\text{Cu: Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}}$; $\boxed{\text{N(in NO produced): N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{2+}}$;
- ON2. coefficients (conserving no. of e^-): $3\text{Cu}^0 - 3 \cdot 2e^- + 2\text{N}^{5+} \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{N}^{2+} - 2 \cdot 3e^-$;
- ON3. reaction: $\boxed{3}\text{Cu} + \boxed{2+?}\text{HNO}_3 \rightarrow \boxed{3}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \boxed{2}\text{NO} + (?)\text{H}_2\text{O}$;
- ON4. unknowns (x,y): $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$;
- ON5. conserving no. of N atoms: $2+x = 3 \cdot 2 + 2 \rightarrow \boxed{x = 6}$;
- ON6. reaction: $\boxed{3}\text{Cu} + \boxed{2+6}\text{HNO}_3 \rightarrow \boxed{3}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \boxed{2}\text{NO} + (?)\text{H}_2\text{O}$;
- ON7. unknown (y): $\boxed{3}\text{Cu} + \boxed{2+6}\text{HNO}_3 \rightarrow \boxed{3}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \boxed{2}\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$;
- ON8. conserving no. of O atoms: $8 \cdot 3 = 3 \cdot 6 + 2 + y \rightarrow \boxed{y = 4}$;
- ON9. reaction: $\boxed{3}\text{Cu} + \boxed{2+6}\text{HNO}_3 \rightarrow \boxed{3}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \boxed{2}\text{NO} + \boxed{4}\text{H}_2\text{O}$;
- ON10. checking (for no. of H atoms): $8 = 4 \cdot 2$; \checkmark

Metoda ion-electron

- Exploatează faptul că cele mai multe reacții au loc în mediu apos când se produce disociere.
- Ambii reactanți și produși există sub formă de ioni și specii moleculare în soluții. Sunt scrise două ecuații parțial echilibrate. Pași:
- Identificarea oxidantului și a reductorului conjugat;
- Scrierea și echilibrarea reacțiilor parțiale;
- Bilanțul sarcinilor între aceste reacții parțiale;
- Însușirea reacțiilor parțiale. Exemplu:

Premises: $\text{HNO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$;

Partial reactions (half-reactions, in aq., implies H^+ , e^- , H_2O):



Global reaction: $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$;

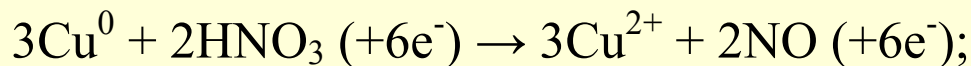
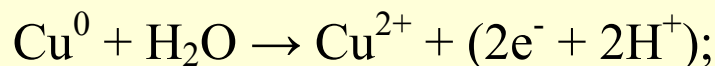
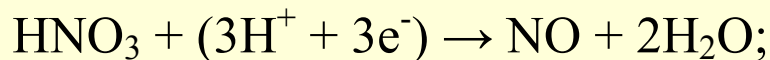
Continues with identification of the unknowns algebraically.

Coeficienții reacțiilor: metoda ion-electron

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

IE0. assumptions: $\text{HNO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$;

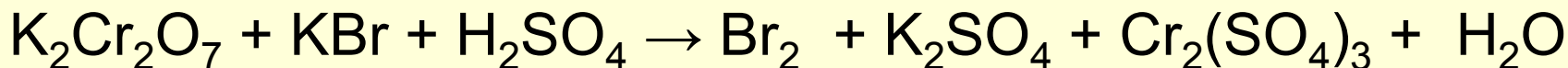
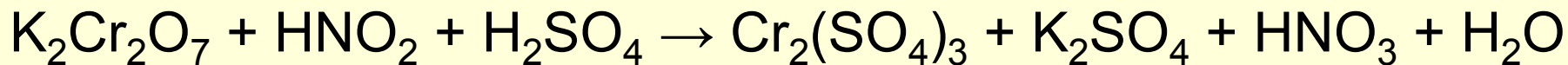
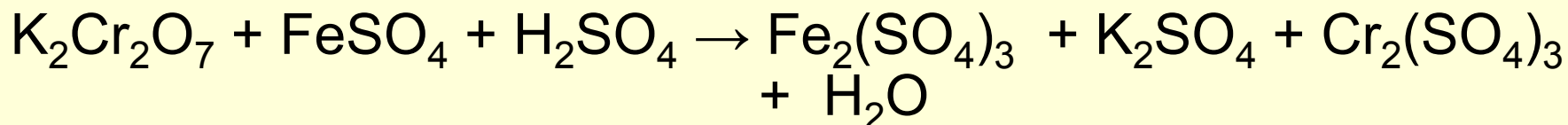
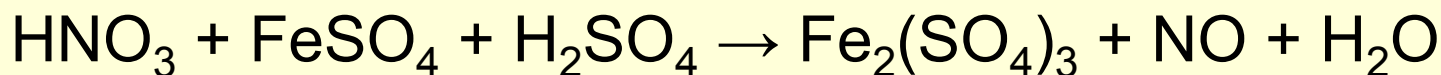
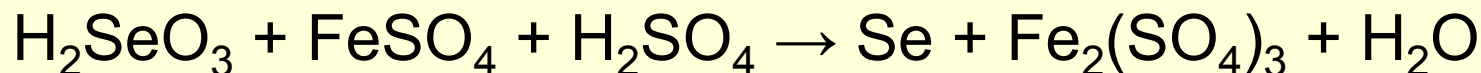
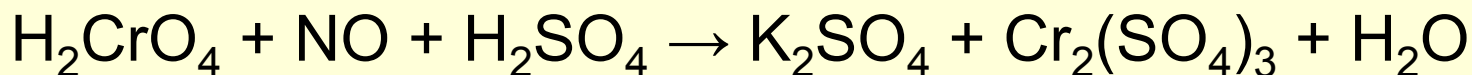
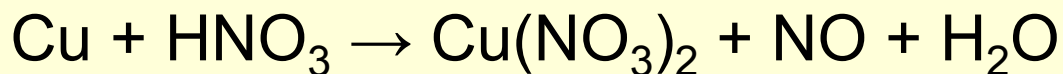
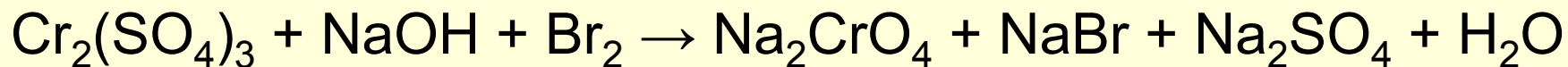
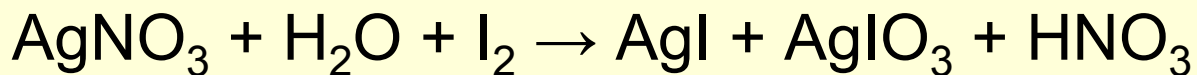
IE1. half-reactions (aqueous, implies presence of H^+ , e^- , H_2O):



IE2. reaction: $(3)\text{Cu} + (2+x)\text{HNO}_3 \rightarrow (3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + (2)\text{NO} + (y)\text{H}_2\text{O}$;

IE3. go to **ON5**;

Aplicații: egalizați următoarele reacții



Curs 4

Hidrogenul, oxigenul, apa

Hydrogen

<http://l.academicdirect.org/Education/Training/Mendeleev/> ↵

```
SELECT * FROM `MendeleevSystem` WHERE 1 AND (0 OR `Number` = '1')
```

Symbol: H

Discovery: Hydrogen was first recognized as an element by Cavendish in 1766, and named by Lavoisier.

Appearance Hydrogen is a colourless gas.

Source Hydrogen is found in the sun and most of the stars, and is easily the most abundant element in the universe. The planet Jupiter is composed mostly of hydrogen, and there is a theory that in the interior of the planet the pressure is so great that metallic hydrogen is formed from solid molecular hydrogen. On this planet, hydrogen is found in the greatest quantities in water, but is present in the atmosphere only in small amounts - less than 1 part per million by volume.

Hydrogen is prepared commercially by several methods; electrolysis of water, decomposition of hydrocarbons, displacement from acids by certain metals, action of steam on heated carbon, and action of sodium or potassium hydroxide on aluminum.

Uses Large quantities are used in the Haber Process (the production of ammonia for agricultural use) and for the hydrogenation of oils to form fats. It has several other uses, including welding and the reduction of metallic ores, and liquid hydrogen is important in cryogenics and superconductivity studies as its melting point is just above absolute zero.

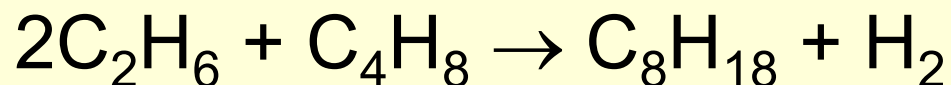
...

- Configurația $1s^1$ și stabilitatea care o conferă ionizarea implică faptul că hidrogenul formează, în cele mai multe cazuri, legături covalente.
- Ionii H^+ & $:H^-$ sunt instabili - chimic acest fapt este exprimat cu termenul "foarte reactiv"
- Astfel, datorită câmpului electrostatic intens 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: $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$, $\Delta H = -1093 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- De fapt, există mai mult de o specie hidroniu în apă, acestea fiind agregate care conțin 3-12 molecule de apă, iar cea mai probabilă este $(H_2O)_4H^+$, dar pentru simplitate toate sunt scrise ca H_3O^+

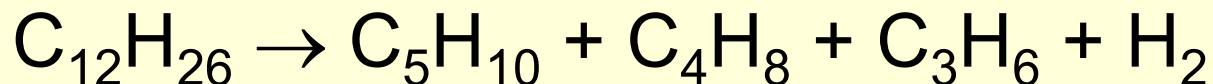
- Hidrogenul are trei izotopi: protiu, deuteriu, tritiu și: ^1_1H (p), ^2_1H (notat D) și ^3_1H (notat T). Desigur masa deuteriului este de două ori din masa protului și masa tritiului este de trei ori mai mare decât a protului. 99.985% din hidrogenul din crustă este protiu și doar 0,015% e deuteriu. 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.

Obținerea hidrogenului

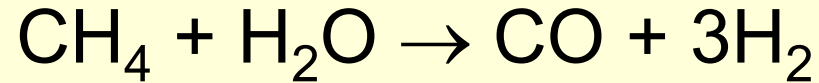
- Din hidrocarburi cu masa mica. În procesele industriale de rafinare a benzinei, hidrogenul este produs secundar. În timpul sintezei octanului C_8H_{18} , pornind de la molecule mici, hidrogenul se obține de asemenea:



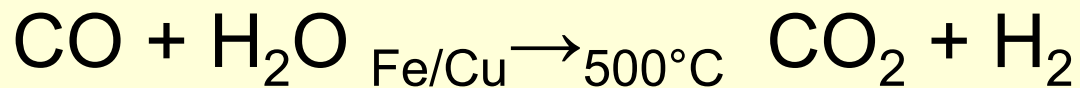
- Altă procedură este cracarea hidrocarburilor - ruperea celor mari pentru a obține altele mai mici - rezultă hidrogen și hidrocarburi nesaturate. De exemplu:



- Alte metode folosesc alături de hidrocarburi, vapori de apă și catalizatori. Astfel, pentru metan:

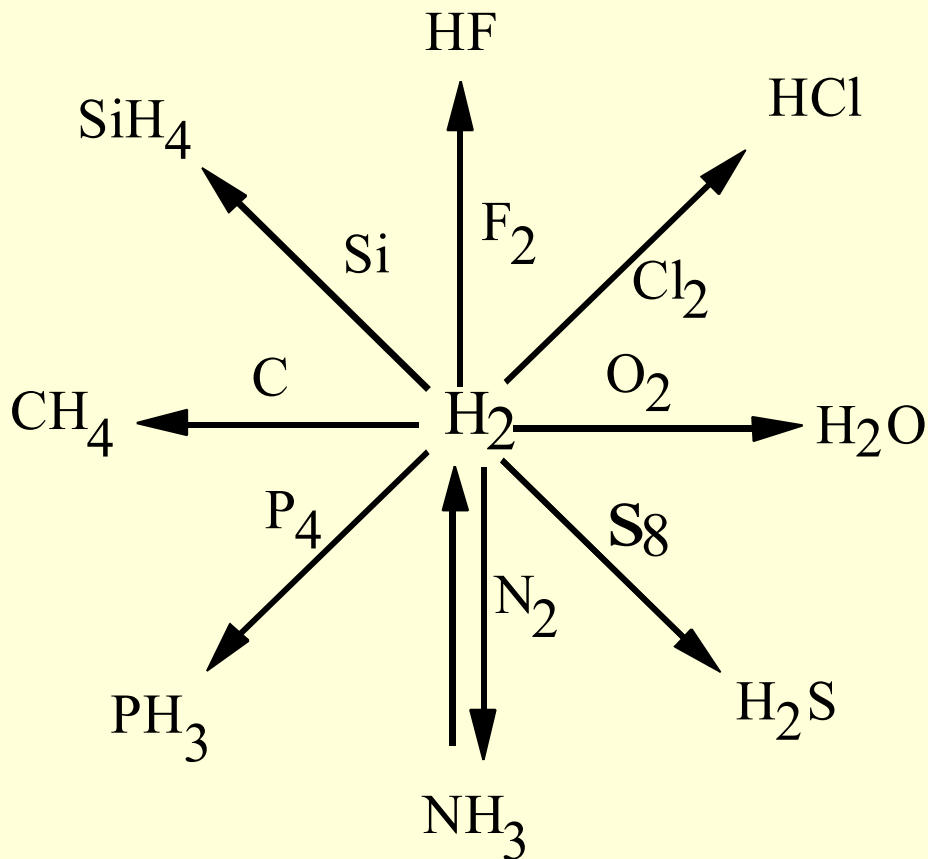


- Produsul (amestec $\text{CO} + \text{H}_2$) este cunoscut sub numele de gaz de sinteză, deoarece poate fi folosit ca materie primă într-o serie de sinteze industriale, cum ar fi de alcool metilic (sau metanol). Cu o a doua reacție, catalitică, oxidul de carbon poate fi convertit cu vapori de apă la dioxid de carbon și hidrogen:

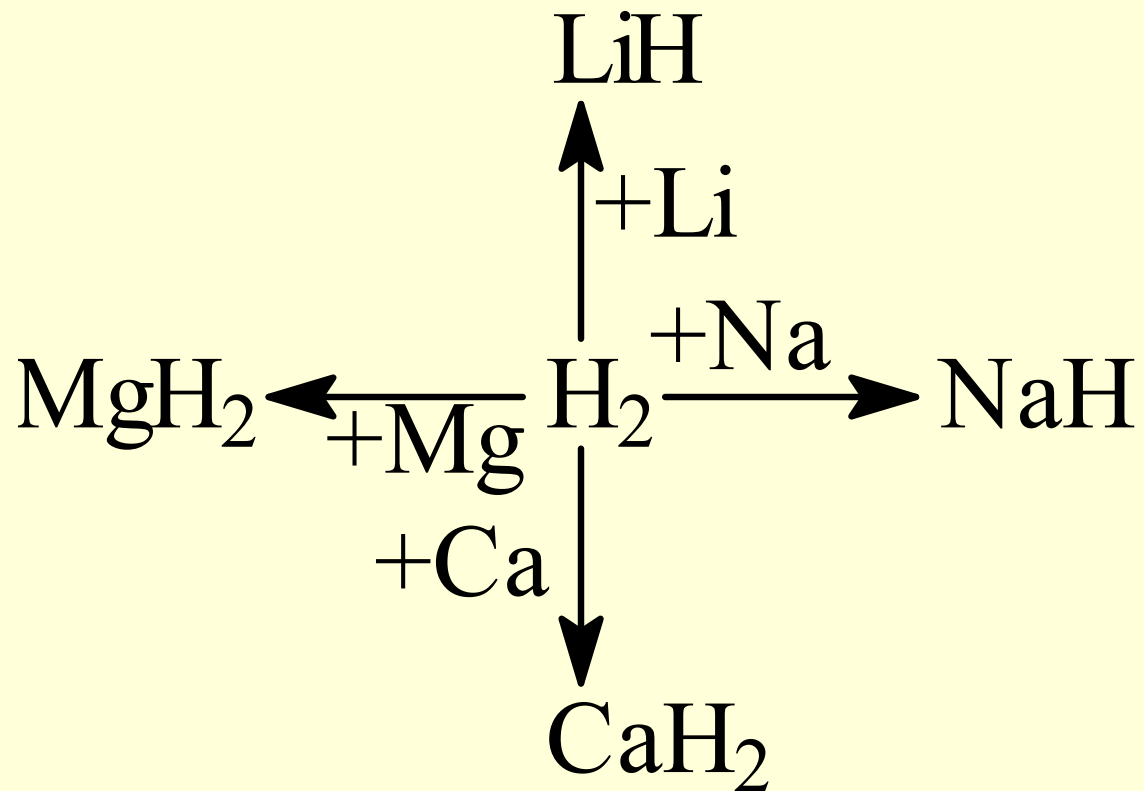


Fe/Cu - fier activat cu cupru.

Proprietățile chimice ale hidrogenului. Reacții cu nemetalele

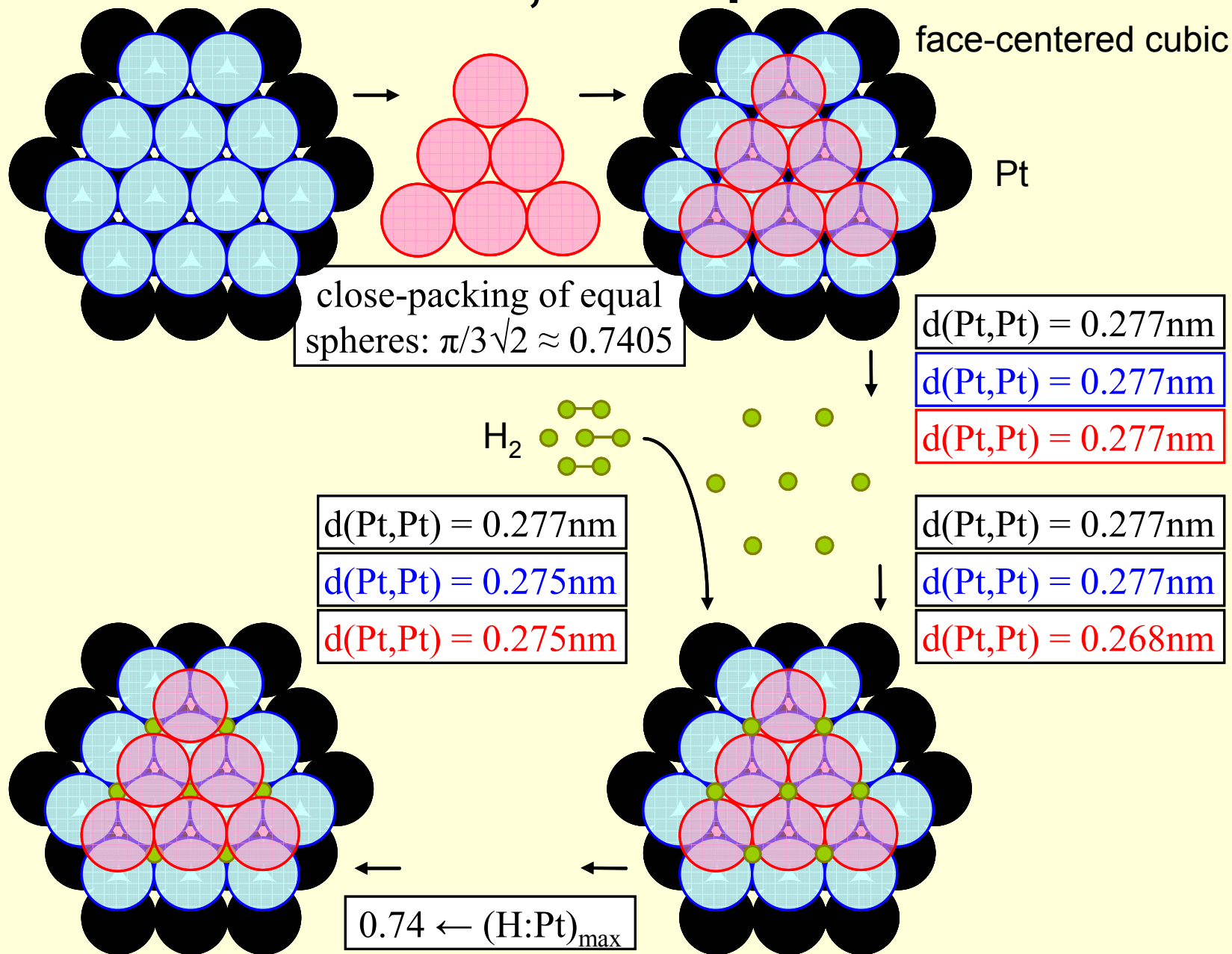


Proprietățile chimice ale hidrogenului. Reacții cu metalele



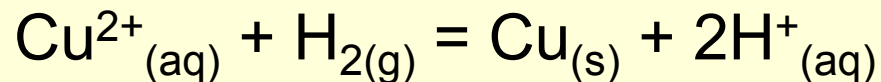
Cu alte metale nu reacționează, dar se poate asocia, prin interacțiuni specifice, pentru a da hidruri metalice interstițiale, foarte similare cu aliajele.

Adsorbția H pe Pt

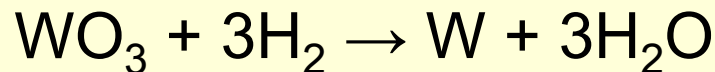


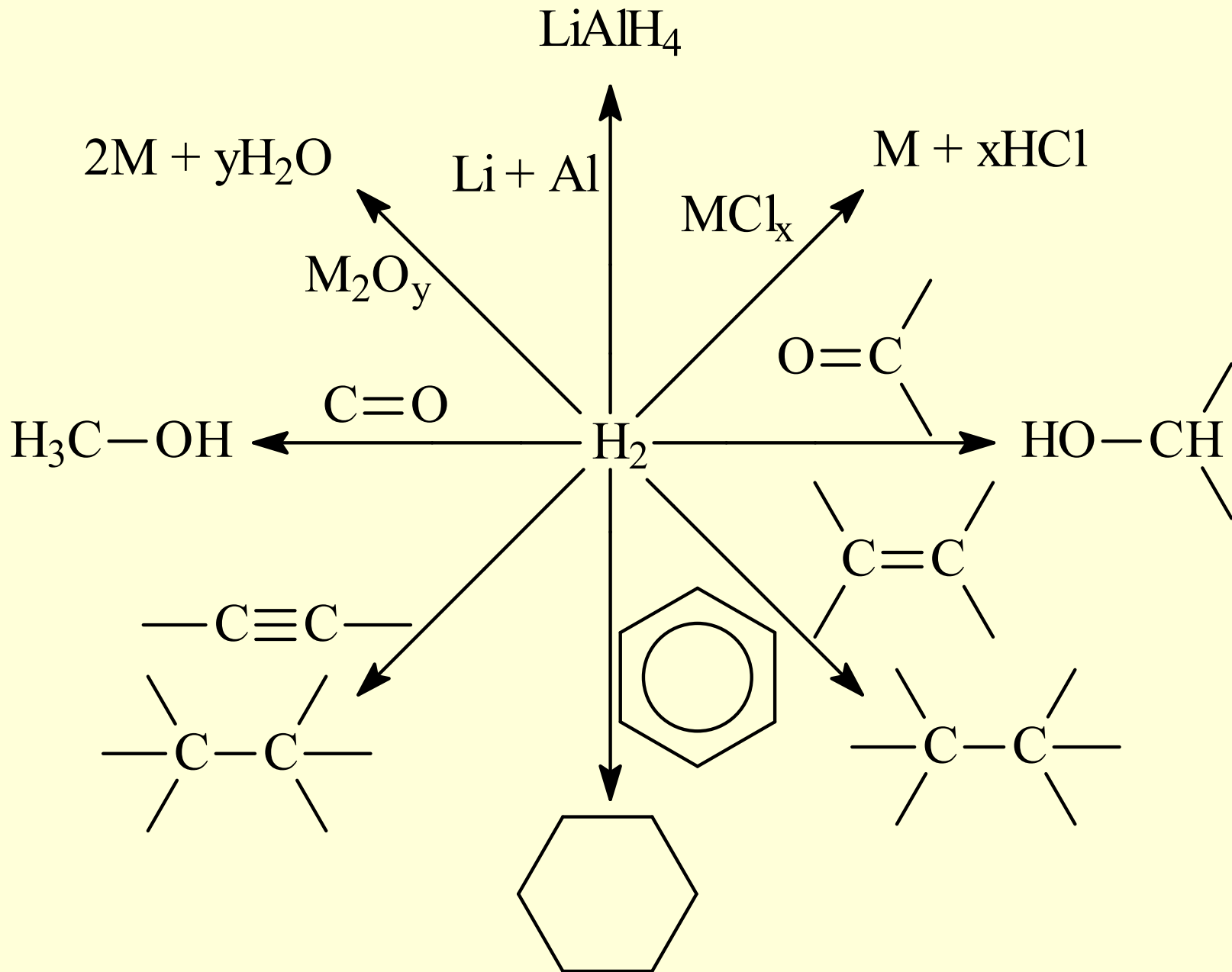
Caracterul reductor al hidrogenului

- 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):

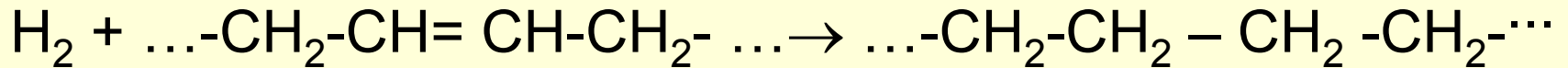


- Astfel, după extragerea cuprului sub formă de sulfat de cupru din minereu, prin barbotarea hidrogenului cuprul metalic poate fi separat. Aproximativ 1/3 din tot hidrogenul industrial este utilizat pentru astfel de reduceri. Condiția necesară pentru această reducere este ca potențialul redox (ϵ°) al 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:





- 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):

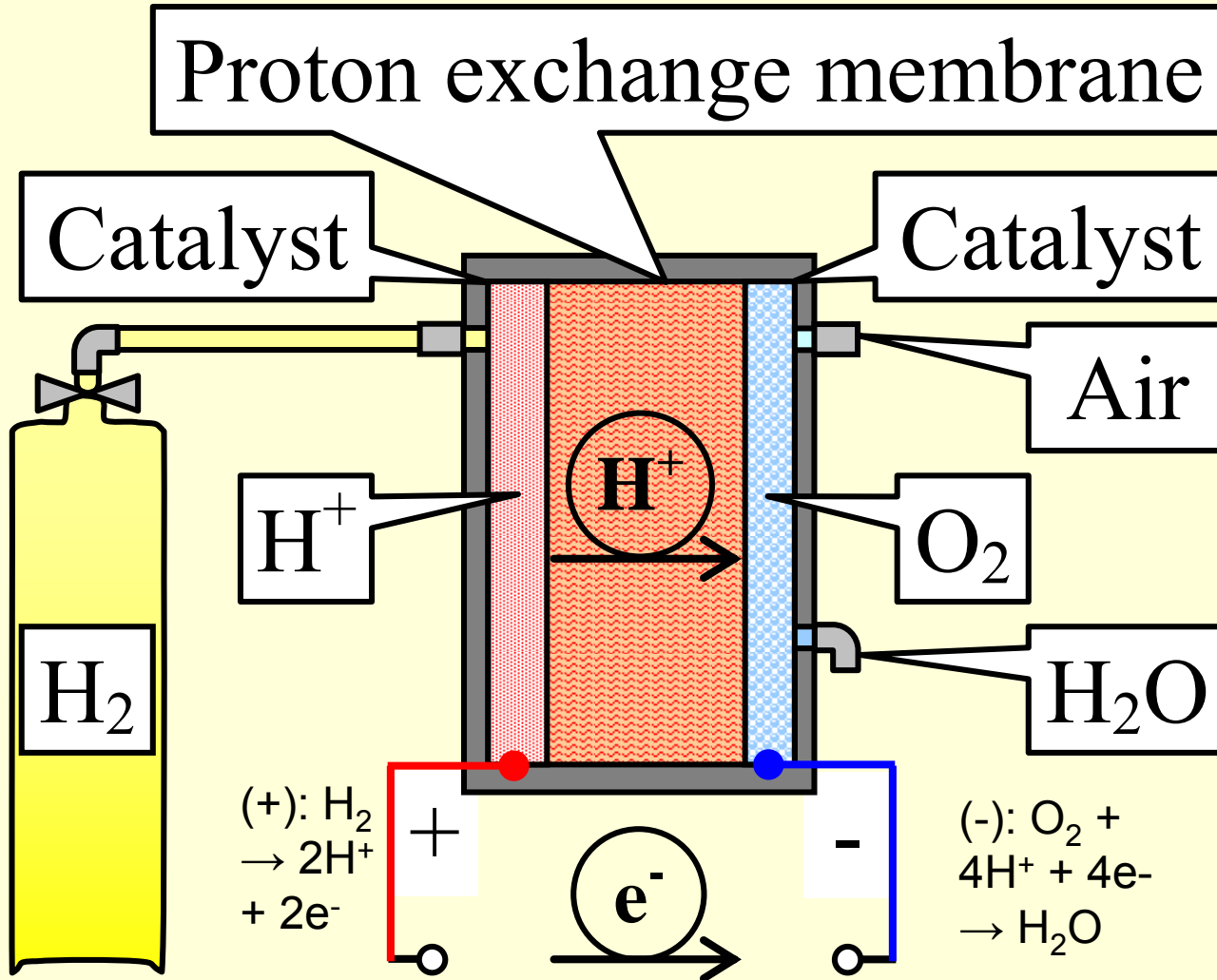


- Procesul este o reducere. Datorită acestui tratament, uleiurile (grăsimi lichide) care conțin legături duble, devin grăsimi solide (margarina), datorită faptului că se împachetează mai bine, și interacțiunile dintre lanțuri devin mai puternice.
- Hidrogenul este utilizat în practica industrială, datorită 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.

Surse alternative de energie

- Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)
- Solid Electrolyte Cell Fuel or Ion Exchange Membrane Fuel Cell (IEMFC)
- Anozii sunt scumpi din cauza platinei. Se încearcă astfel reducerea cantității de Pt folosită: progrese mari au fost realizate reducând conținutul de la 4 mg/cm^2 la $0,1 \text{ mg/cm}^2$, dar s-ar părea că nu se poate reduce în continuare mult acest conținut.

Energia din combustia hidrogenului

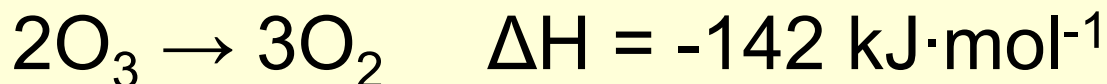


Ionii negativi (electronii) sunt reținuți de catalizatorul H^+ (de obicei Platină) la anod. Numai H^+ sunt mobili și liberi pentru a transporta sarcina pozitivă prin membrană constând dintr-un compus organic. La suprafața catodului (de obicei, nichel) se produce apă.

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, sulfatați, 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: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- **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:



- 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.

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:
$$4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$$

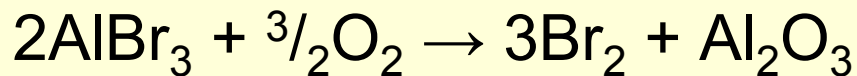
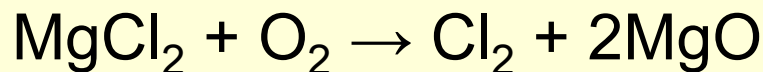
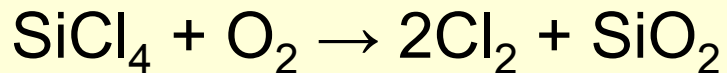
Specii ionomoleculare de oxigen

	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

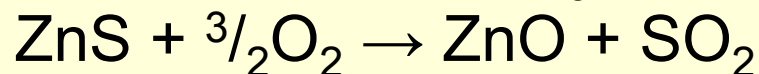
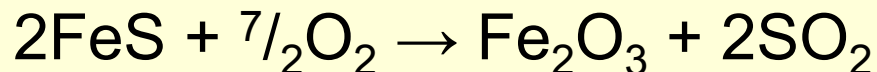
Arderi

- 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 scântei sau flacără).

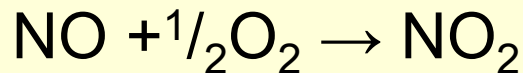
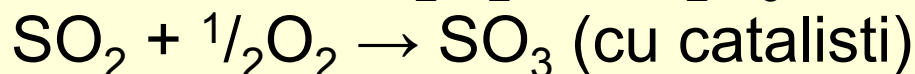
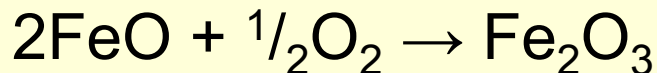
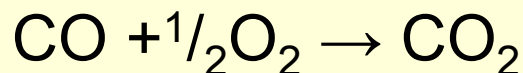
- Oxidarea halogenurilor la halogen elementar:



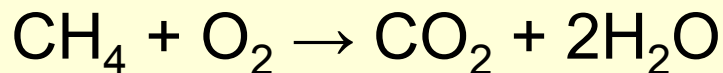
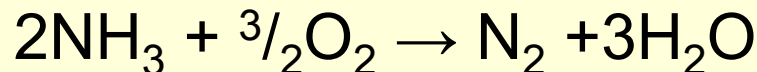
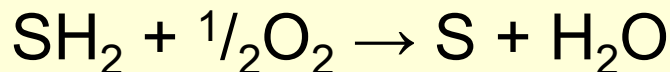
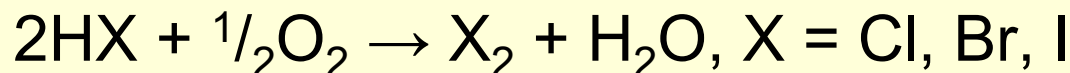
- Oxidarea sulfurilor (prajire), importanta metalurgic:



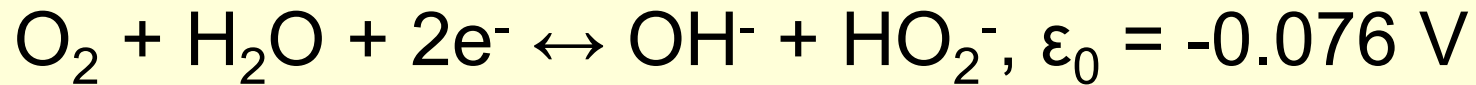
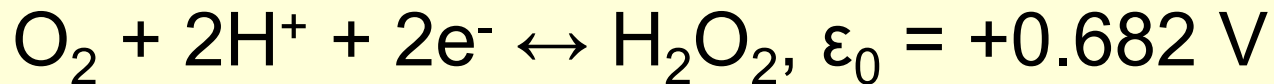
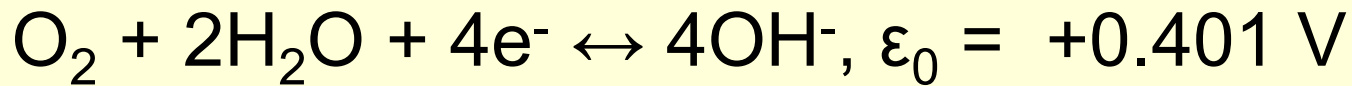
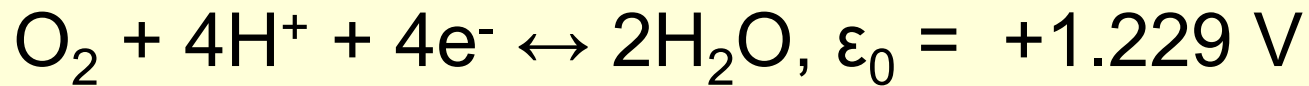
- Oxidarea oxizilor inferiori:



- Oxidarea hidridelor covalente (de nemetale):

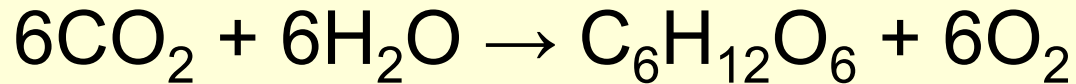


- În apă, există multe reacții chimice posibile de dizolvare de oxigen:

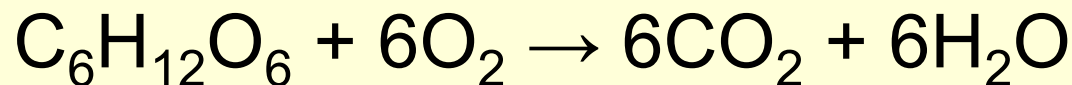


Biochimia oxigenului

- 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:

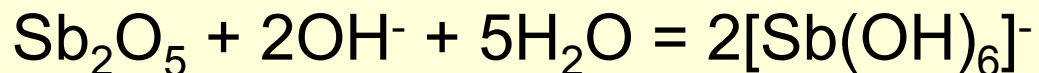


Oxizi

- Ionici, covalent-ionici, si covalenti
- **Ionici:**
 - Elemente din grupele 1 și 2 conduc la 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-} exista doar în stare solidă;
 - În prezența apei hidrolizează: $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$

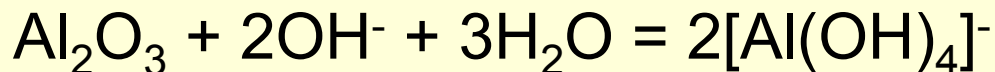
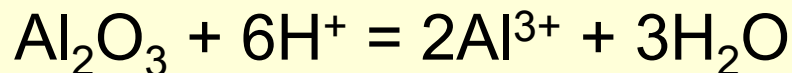
- **Covalenți:**

- Sunt oxizi ai nemetalelor și au un caracter acid
- Moleculele sunt simple, ca CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃
- Unele metale tranzitionale pot prezenta caracter covalent în stări de oxidare superioare
- Cei solubili în apă produc acizi: SO₂ + H₂O = H₂SO₃
- Cei insolubili în apă reacționează cu bazele producând săruri:



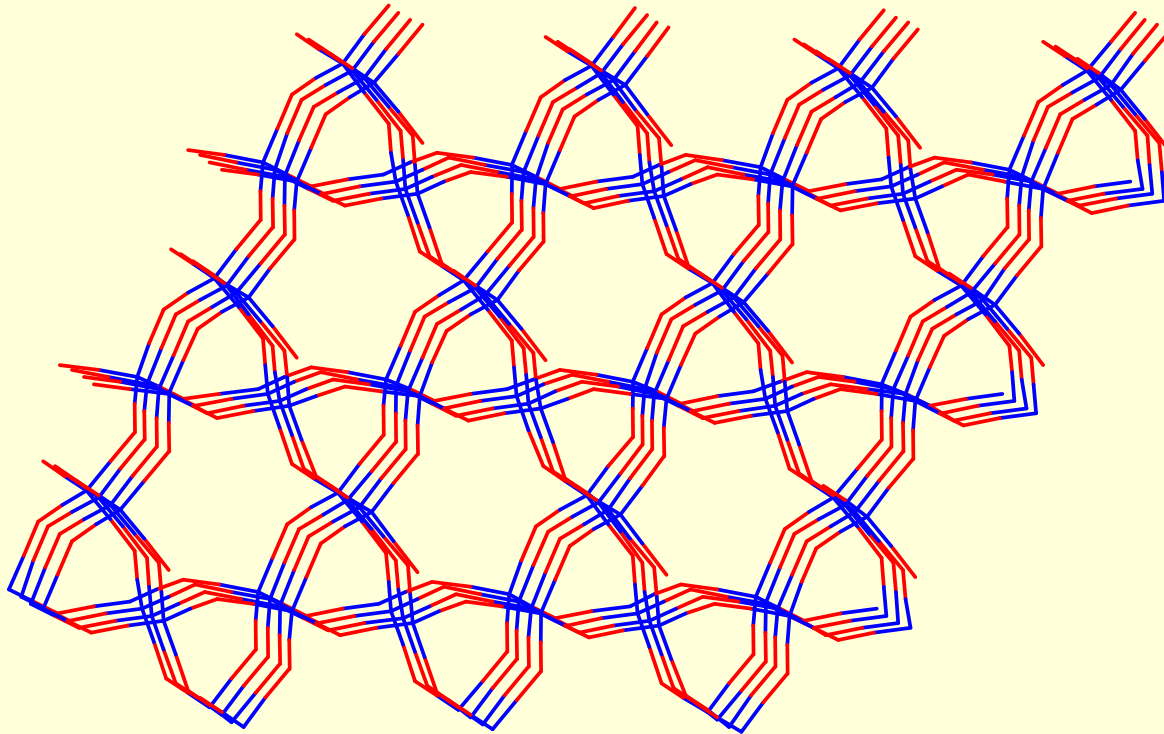
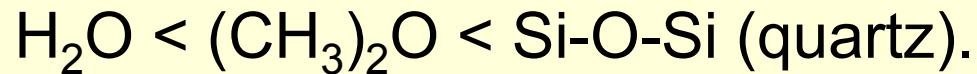
- **Covalent-ionici:**

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



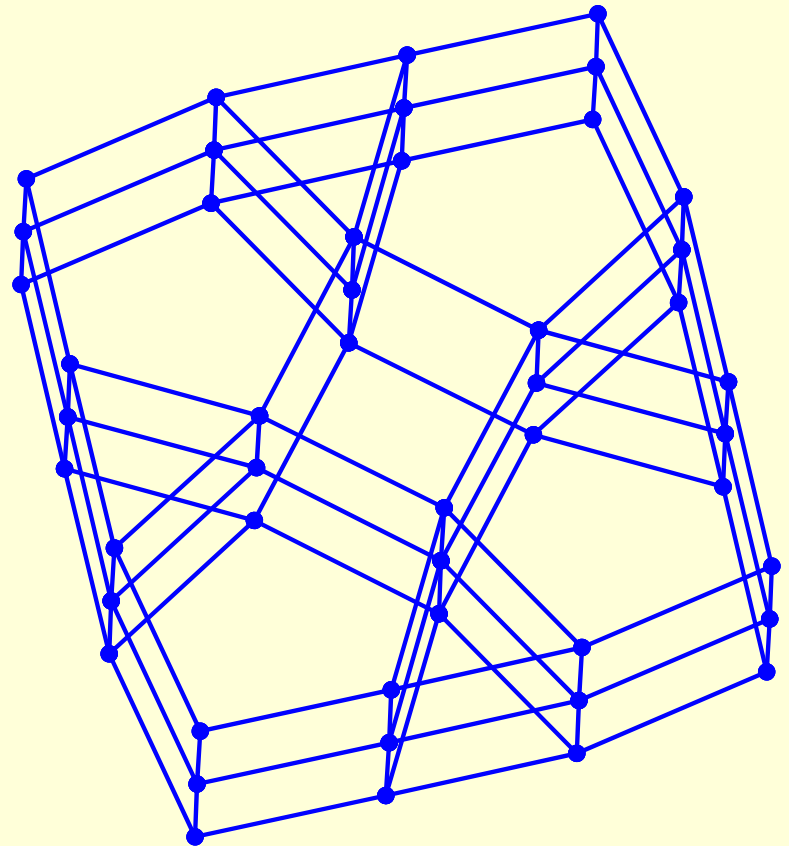
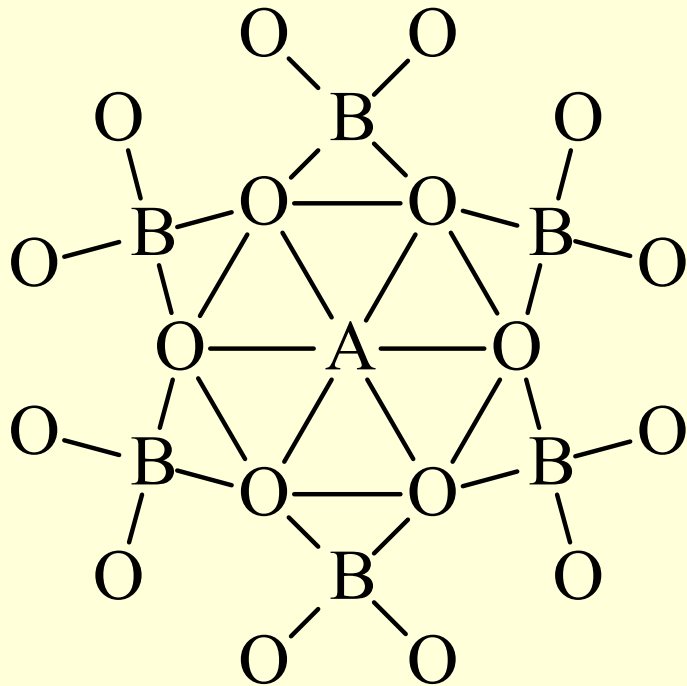
Structura (α)-Cuartului

- 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:

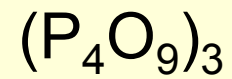
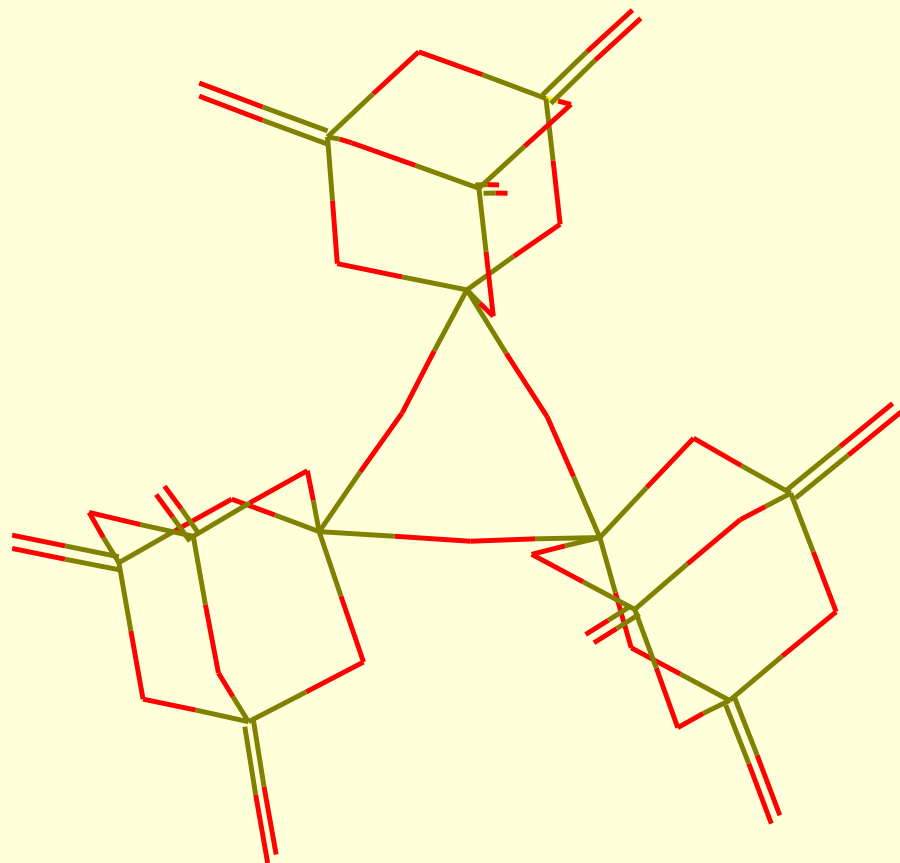
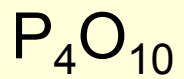
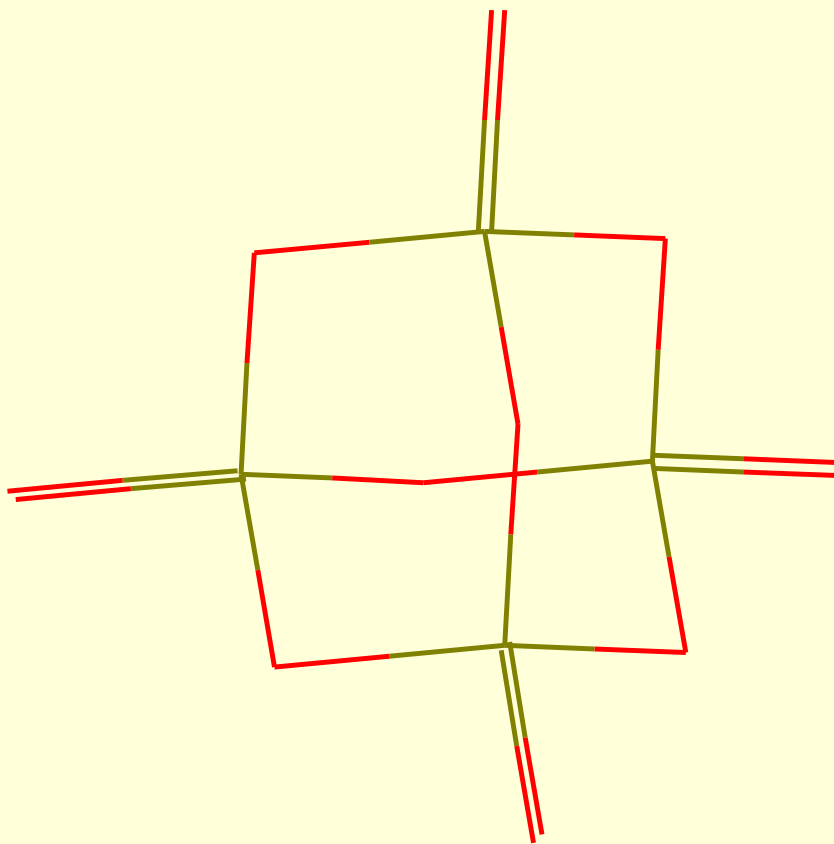


Bronzuri

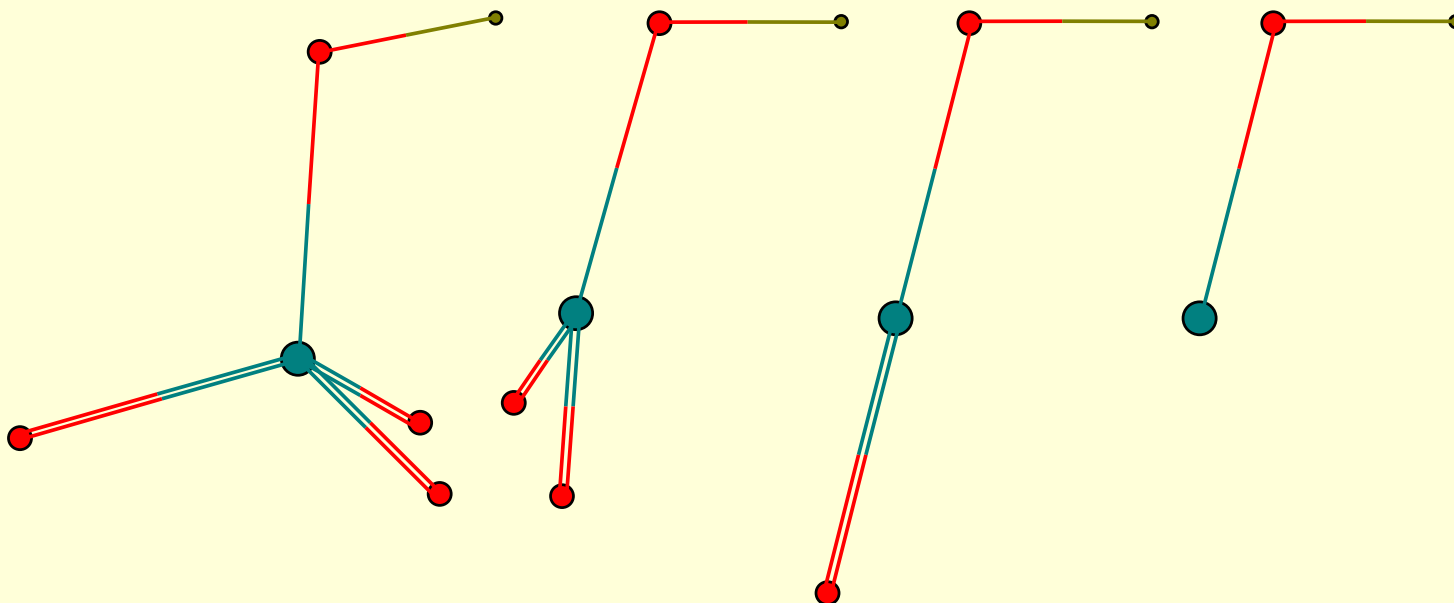
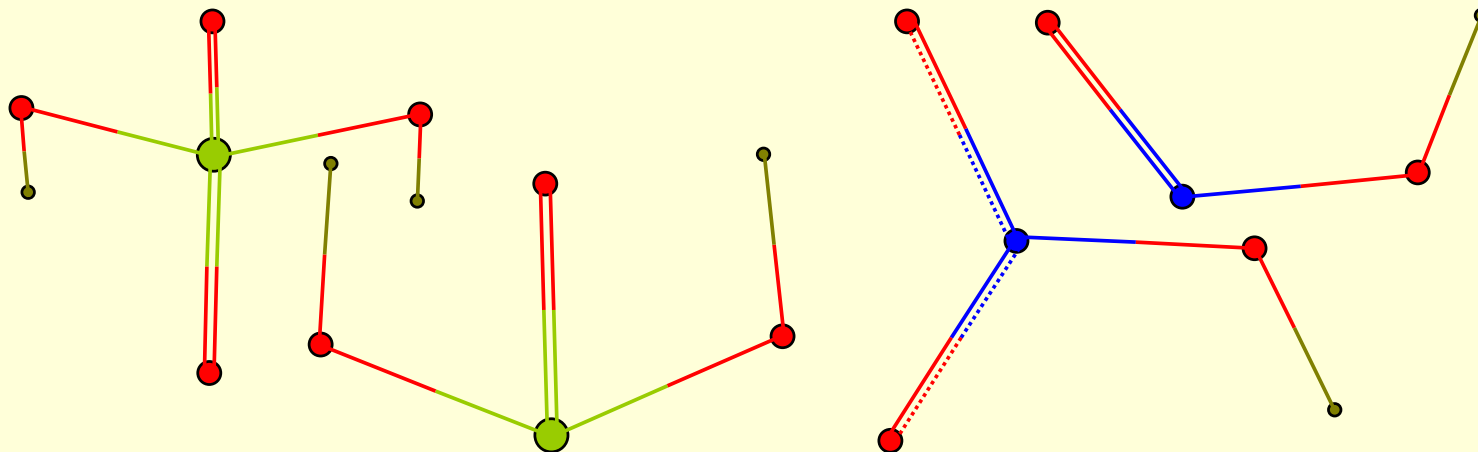
- Categorie de compusi ne-stoechiometrici cu structura perovskitica si formula generala: A_xBO_3 unde B: W, Mo, Nb, Ta, V and A: Li, Na, K, Pr (culoarea a dat numele)
- Structura bronzurilor tetragonale:



Oxizi de fosfor



Oxiacizi



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

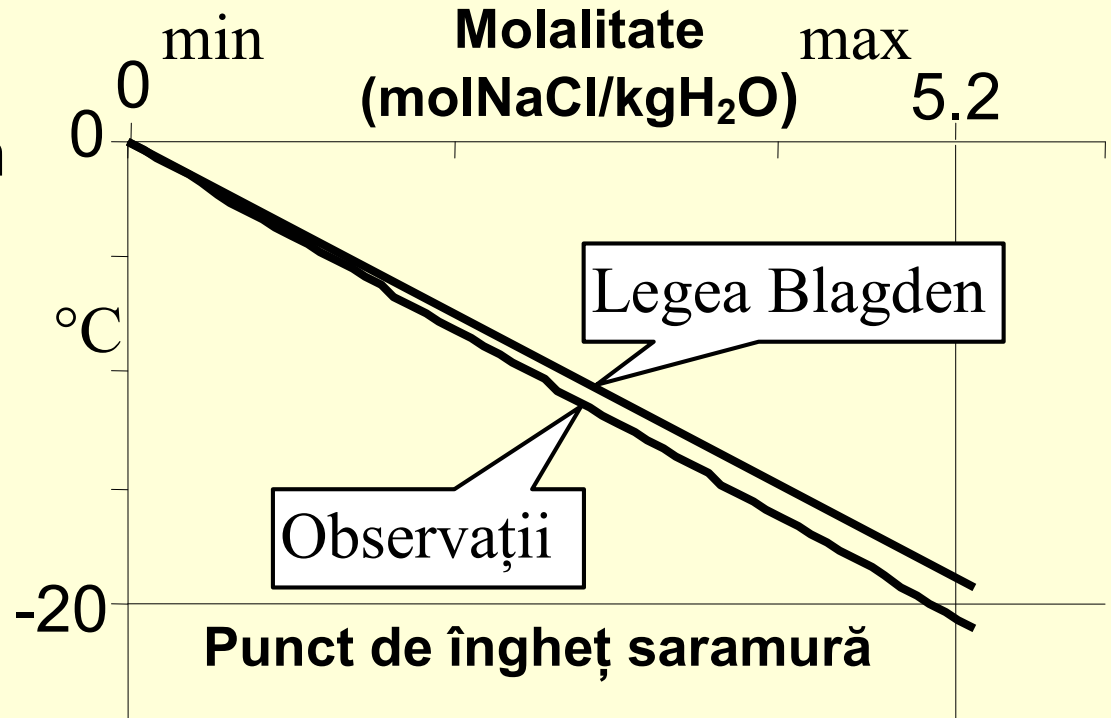
Apa - proprietăți fizice

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

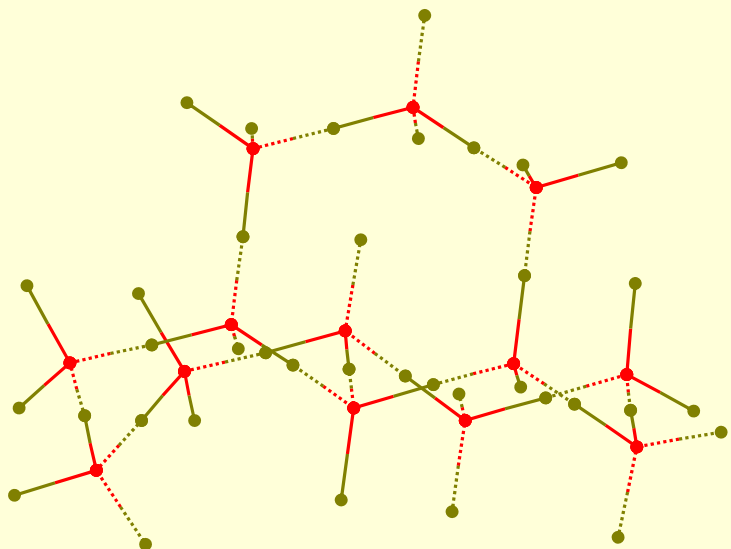
Constanta crioscopica (K_F)

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

Aceeasi lege
pentru constanta
ebulioscopica K_b
(la fierbere)



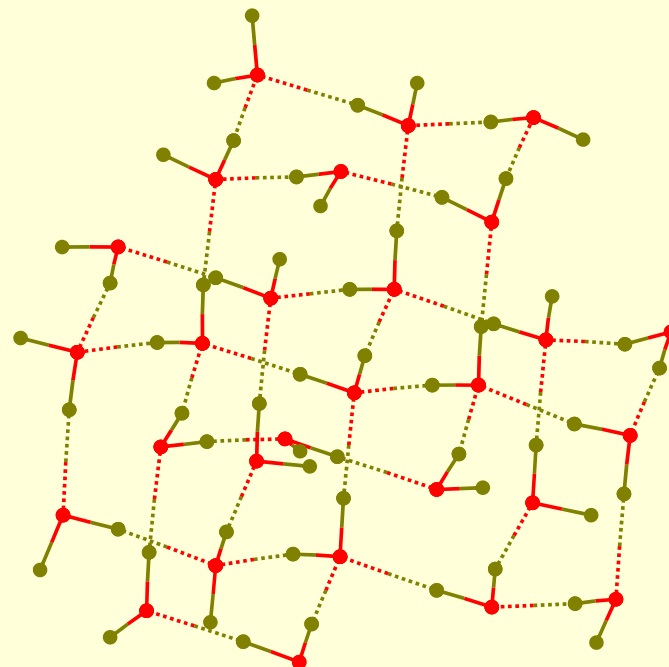
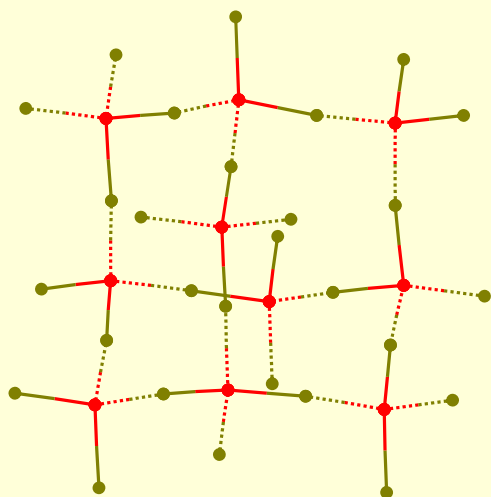
Gheața



Hexagonal

“not to scale”

Cubic



Hexagonal

“to scale”

$d(\text{O—H})=172\text{pm}$

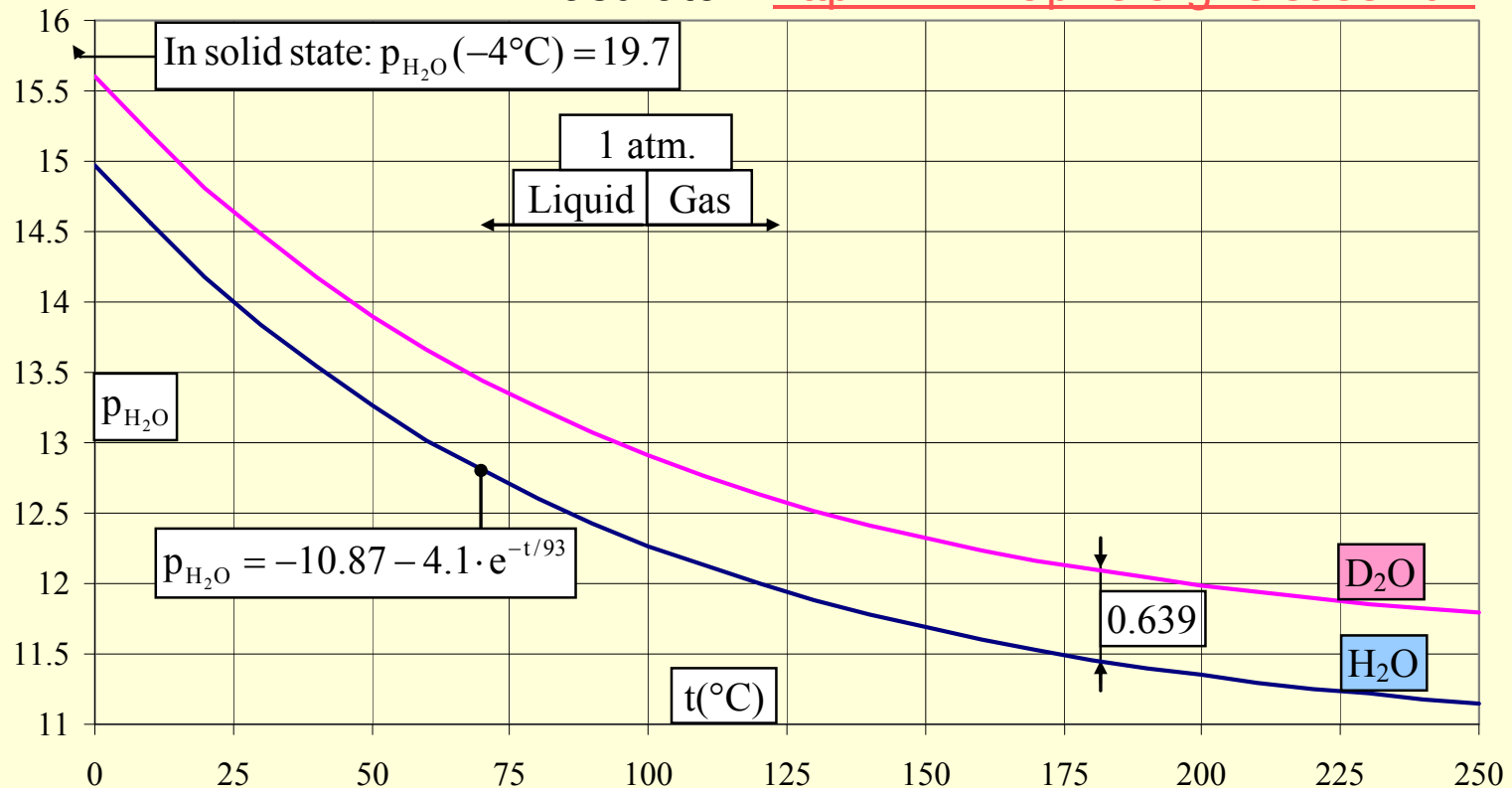
$d(\text{O}\cdots\text{H})=285\text{pm}$

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).

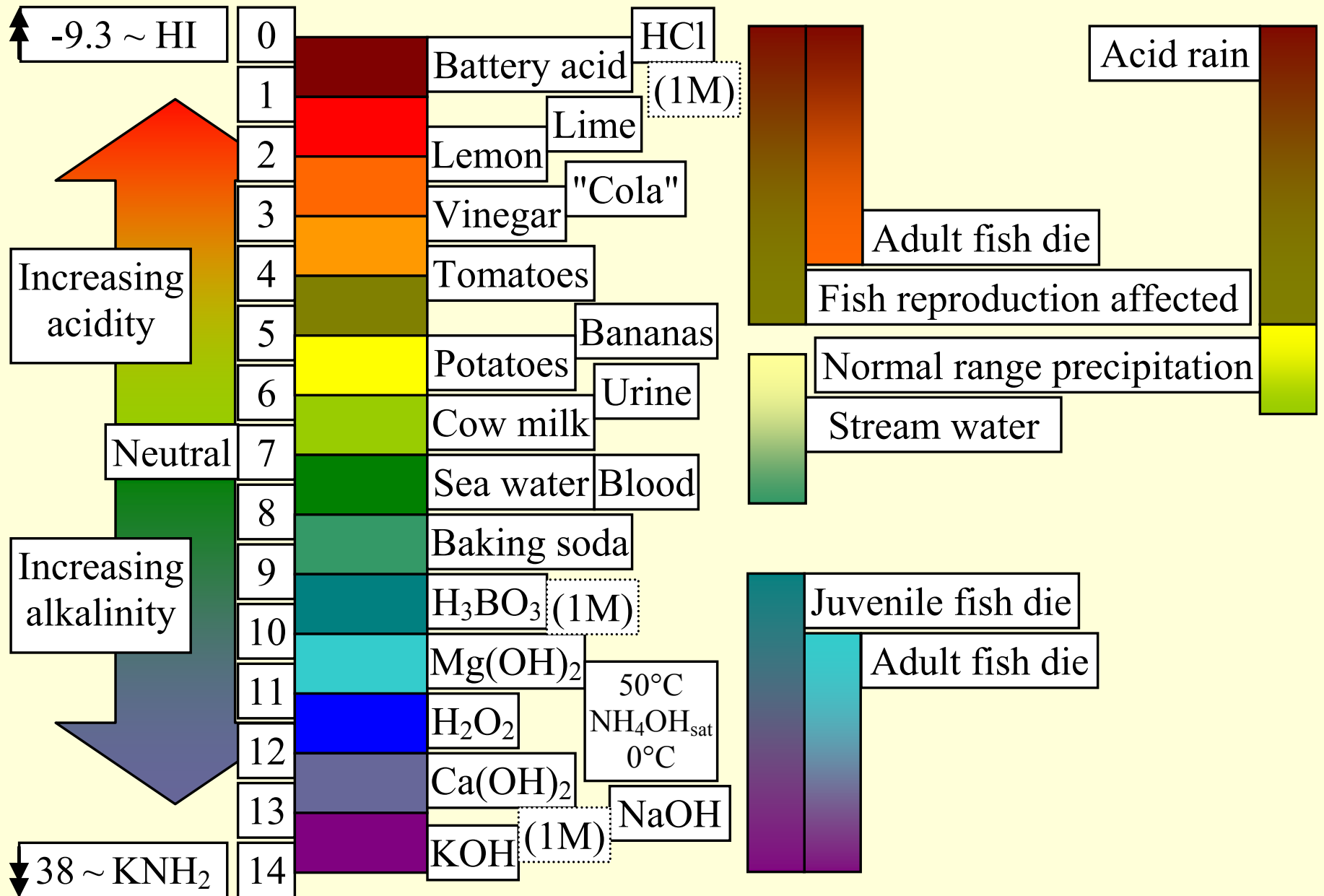
Proprietatile apei: pH

- 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.

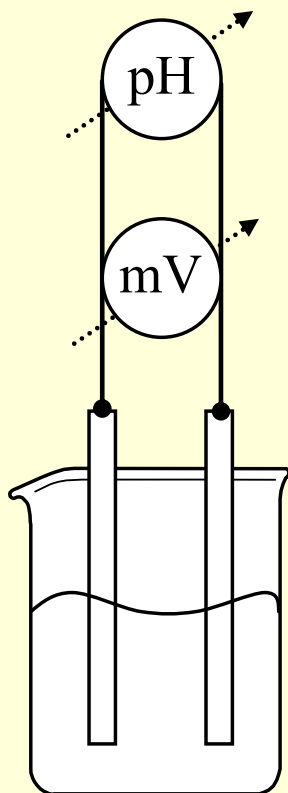
Masuratori: <http://www.iapws.org/release.htm>



Scala de pH



Indicatori de pH



$$\text{pH} = - \frac{E(\text{H}^+ / \text{H}_2) + E_{\text{ref}} - E_{\text{ref}}^0}{\ln(10) \cdot RT / F}$$

Indicator	Color low	Range	Color high
Picric acid		0.6-1.3	
Thymol 'blue'		0.6-1.3	
2,4-dinitrophenol		0.6-1.3	
Methyl 'yellow'		2.9-4.0	
Bromophenol 'blue'		3.0-4.6	
Congo 'red'		3.0-5.0	
Methyl 'orange'		3.1-4.4	
Bromocresol 'green'		3.8-5.4	
Methyl 'red'		4.3-6.2	
Azolitmin		4.5-8.3	
Bromocresol 'purple'		5.2-6.8	
Bromothymol 'blue'		6.2-7.6	
Phenol 'red'		6.4-8.0	
Toluylene 'red'		6.8-8.0	
Cresol 'red'		7.2-8.8	
Naphtholphthalein 'blue'		7.3-8.7	
Thymol 'blue'		8.0-9.6	
Phenolphthalein		8.3-10.0	
Thymolphthalein		8.3-10.0	
Alizarine 'yellow'		10.1-12.0	
Picrylnitromethylamine		10.8-13.0	
Cyanidin	<3.0	7.0-8.0	>11

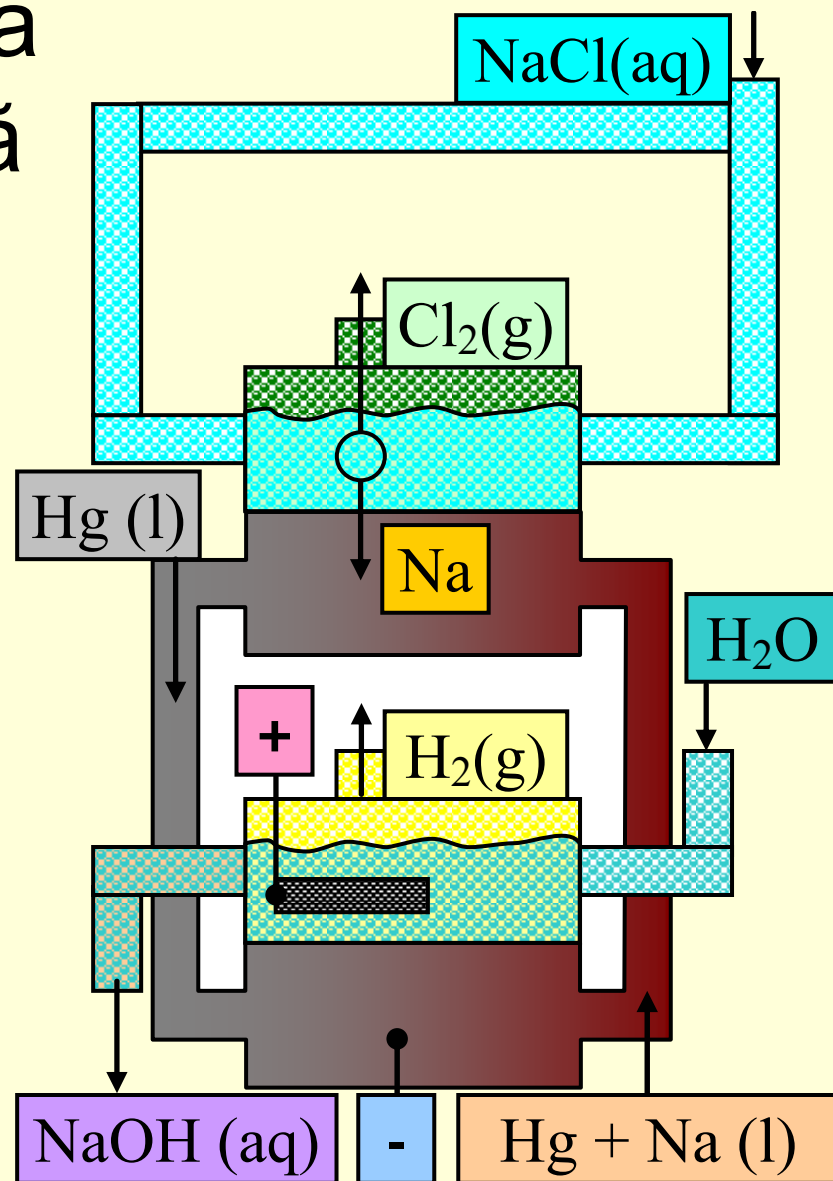
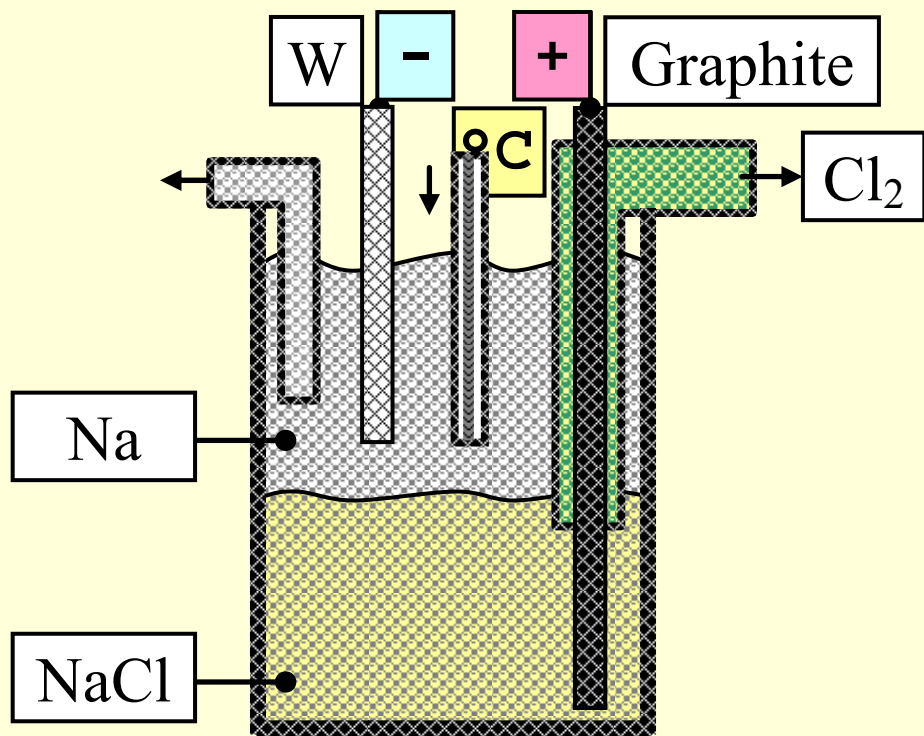
Curs 5

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): $M \rightarrow M^+ + 1e^-$;
- **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.

Procedura pentru obținerea electrolică a Na metalic din topitură și NaOH din soluție apoasă



- Anodul –positionat central – este din grafit si catodul – semicircular – inconjoara anodul.

Reactia la anod: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + \text{e}^-$ ($\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$)

Reactia la catod: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

- Sodiul topit – mai putin dens decat electrolitul – se ridica la suprafata, fiind dirijat catre un rezervor exterior.
- Clorul (gazos) este colectat separat.
- Toate elementele alcaline sunt separate prin electroliza topiturilor lor - fie din cloruri sau hidroxizi lor. Înainte de electroliză sărurile sunt purificate prin recristalizare din soluții fierbinți.

Proprietati fizice

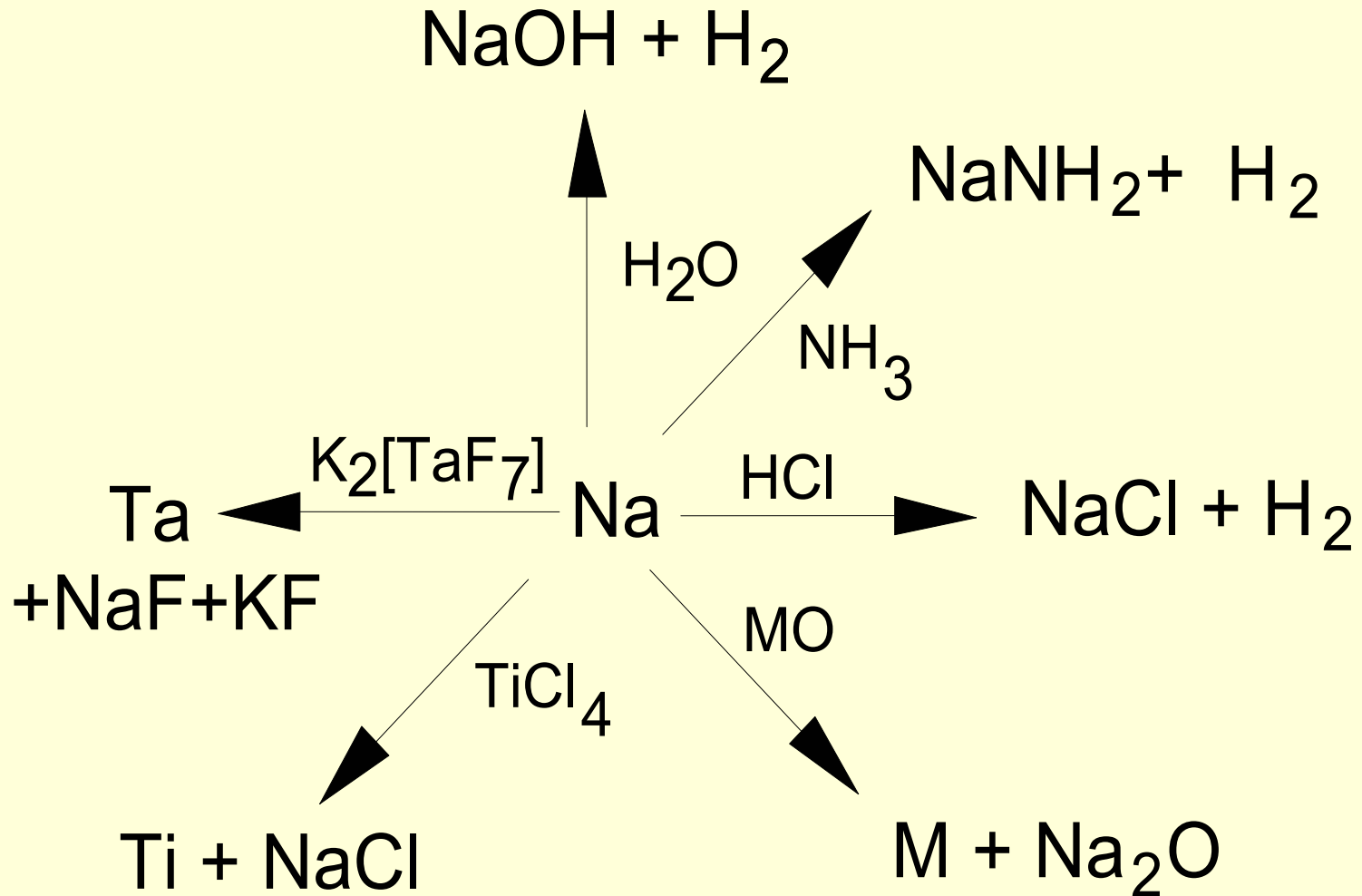
Z	3	11	19	37	55	87
Simbol	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Masa (g/mol)	6.94	23.0	39.1	85.5	133	223
p.t. (°C)	181	98	64	39	28	27
p.f. (°C)	1347	883	774	688	678	677
ρ (g·cm ⁻³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.87	1.87
Electronegativitate (Pauling)	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	0.70
Energie de ionizare (eV)	5.39	5.14	4.34	4.18	3.90	3.94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

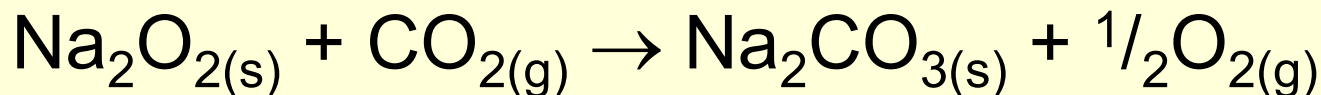
- În aer și oxigen: reactive, astfel Na și K pierd luciul rapid la ședere în aer, Rb și Cs ard în aer; => Li, Na, K sunt păstrate acoperite cu parafină, Rb, Cs, Fr păstrate în fiole de sticlă evacuate; Combinații:
 $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$, $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$, 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

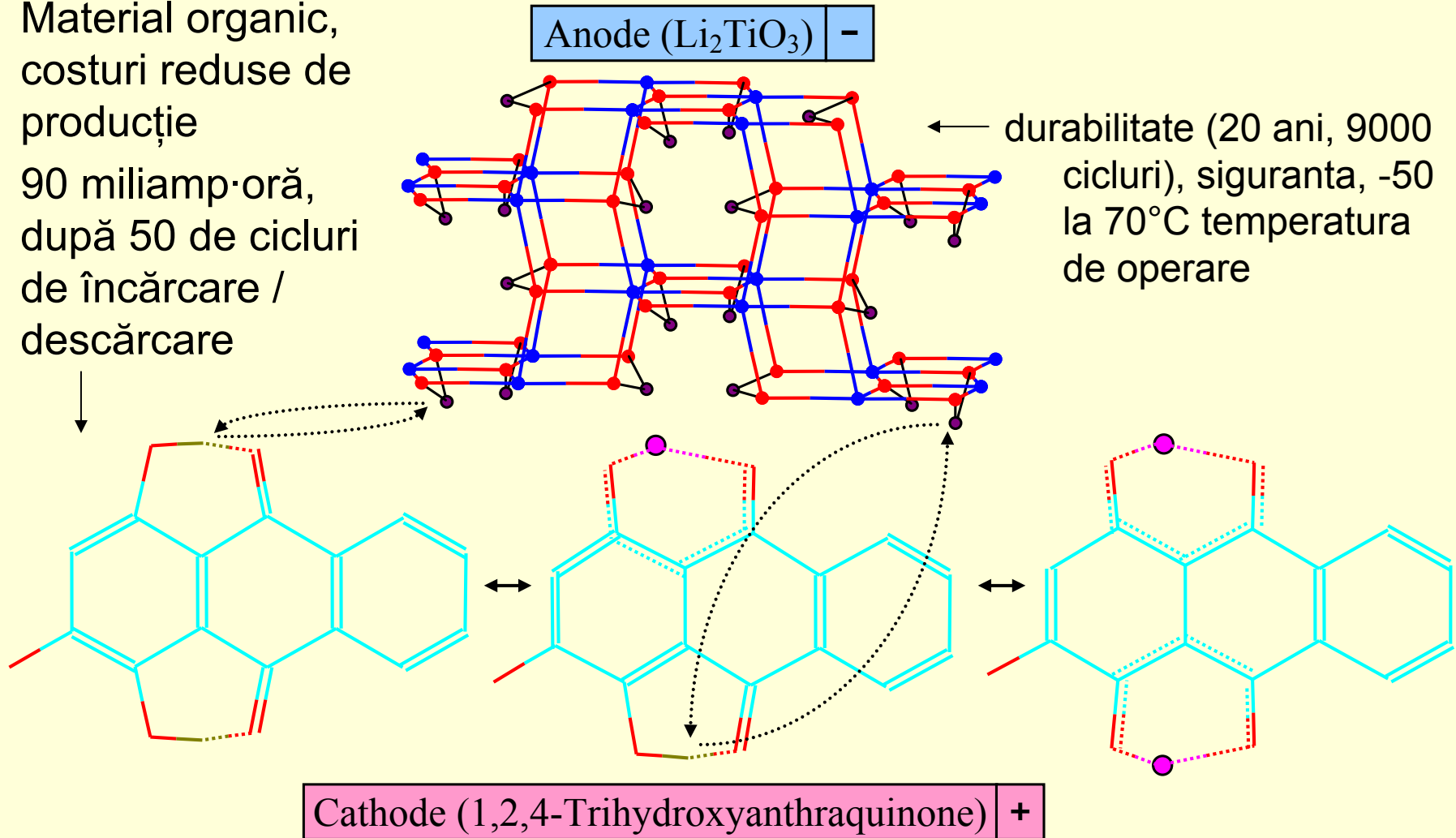
- NaCN, KCN (procese electrolitice);
- Na₂O₂ (oxidant) – reimprospatarea aerului în spații închise (Na – submarine; Li – mai ușor – nave spațiale):



- **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

Bateriile litiu-ion-polimer

- Material organic, costuri reduse de producție
- 90 miliamp-oră, după 50 de cicluri de încărcare / descărcare



Combinatii complexe coordinative

- **Componentele anorganice ale detergenților**

Componente de bază și aditivi

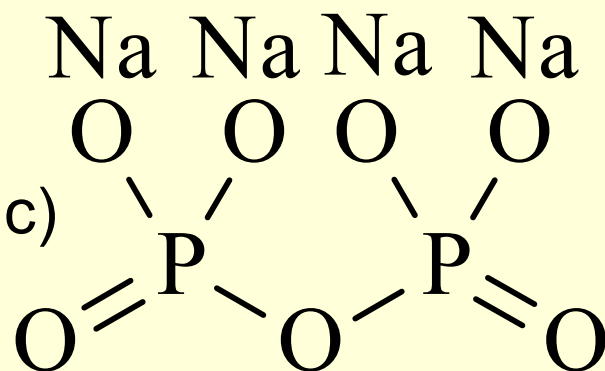
- Complecși (sau condensati) fosfat
- Acestea au o alcalinitate mai mică decât fosfatul trisodic. Complecși fosfat frecvent utilizați sunt:

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)



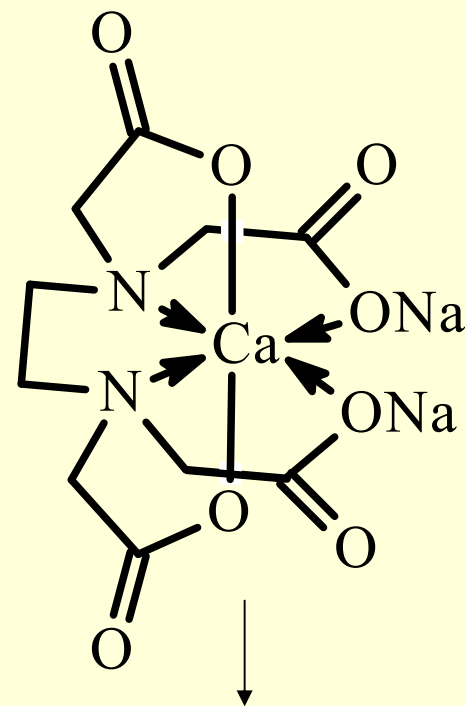
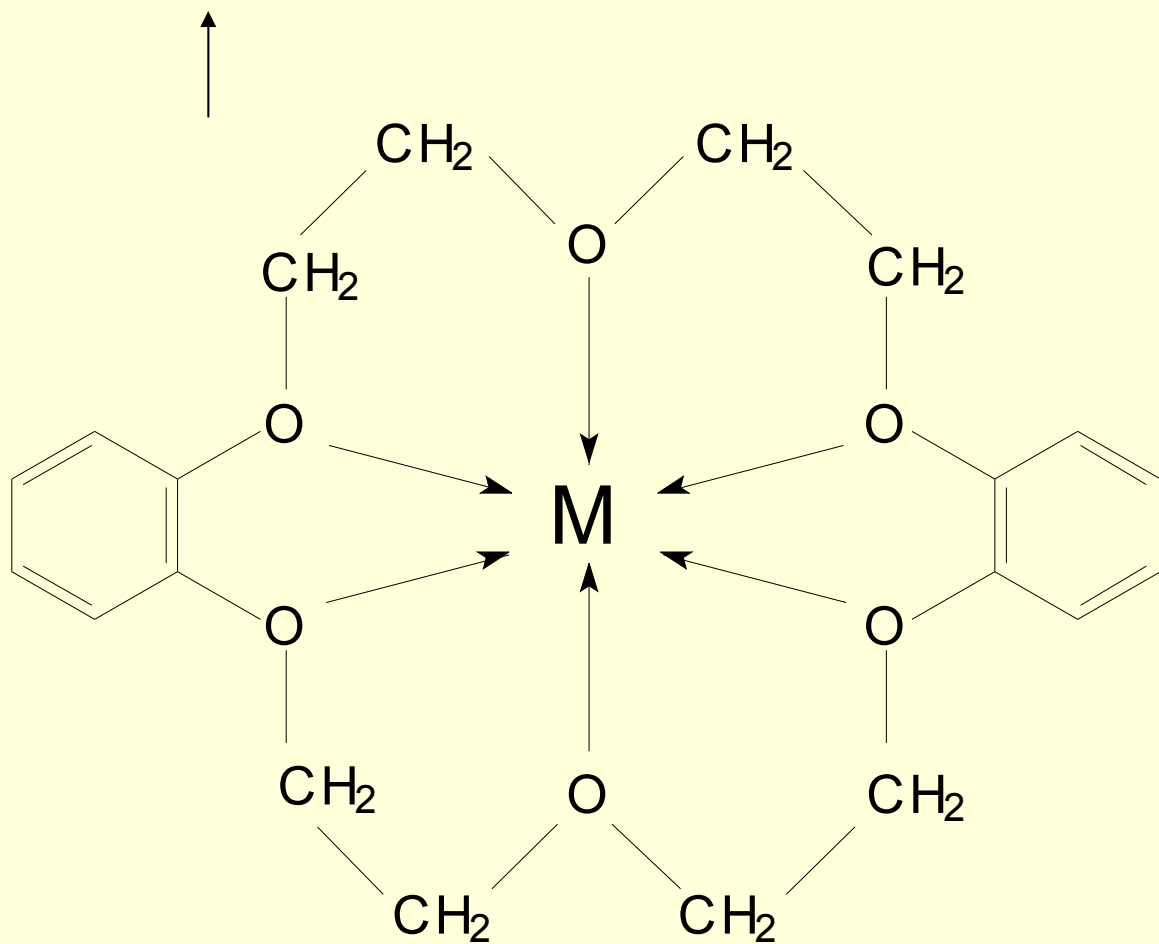
Carbonați

- Sodă calcinată (carbonat de sodiu) Na_2CO_3

Compuși ce pun în libertate oxigenul

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

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



Ca²⁺ hexa-coordinat
in EDTA

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

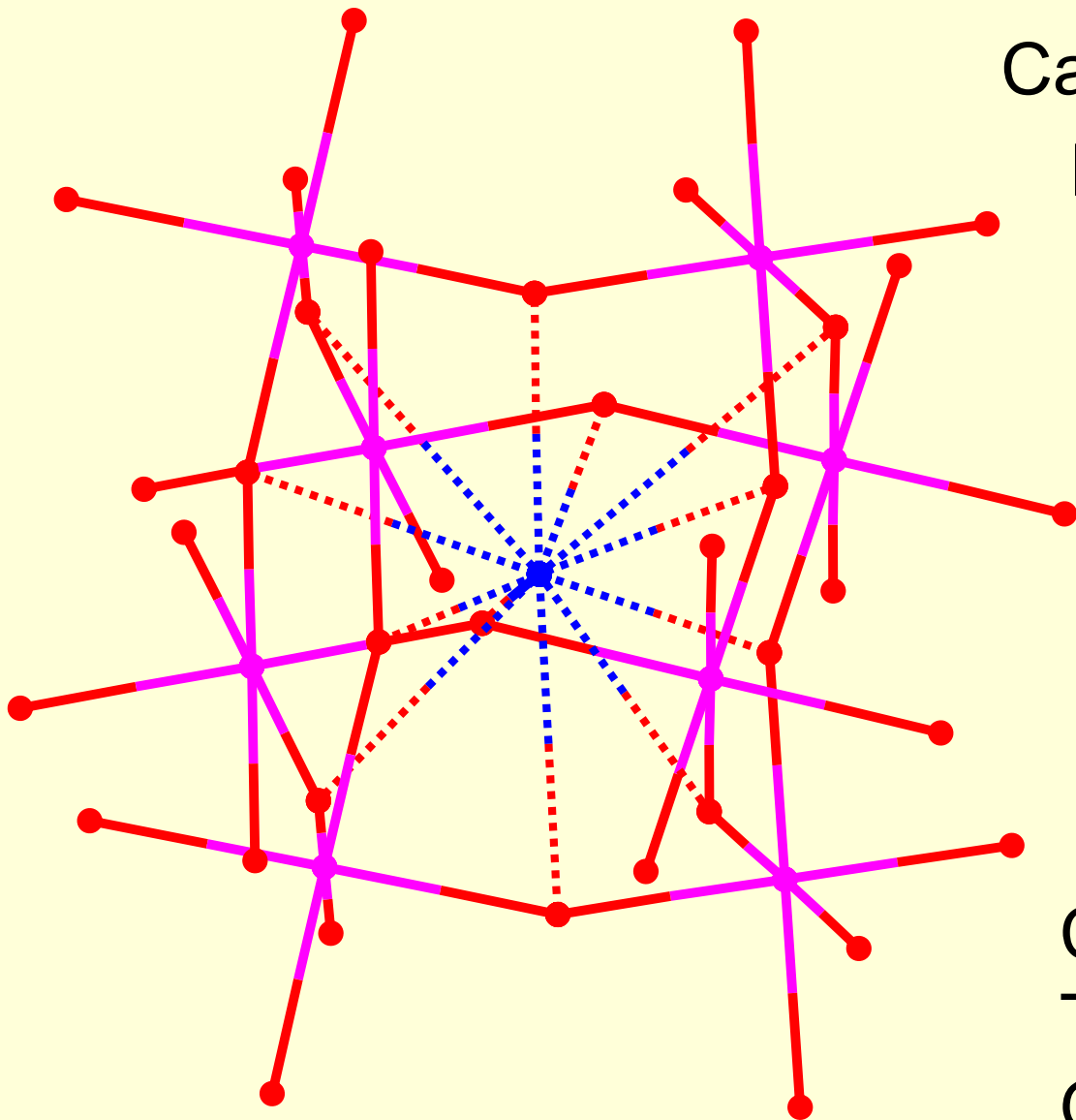
M^IM^VO₃, M^V: Nb, Ta;
M^I: Li, Na, K

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

Ca: blue

Ti: pink

O: red

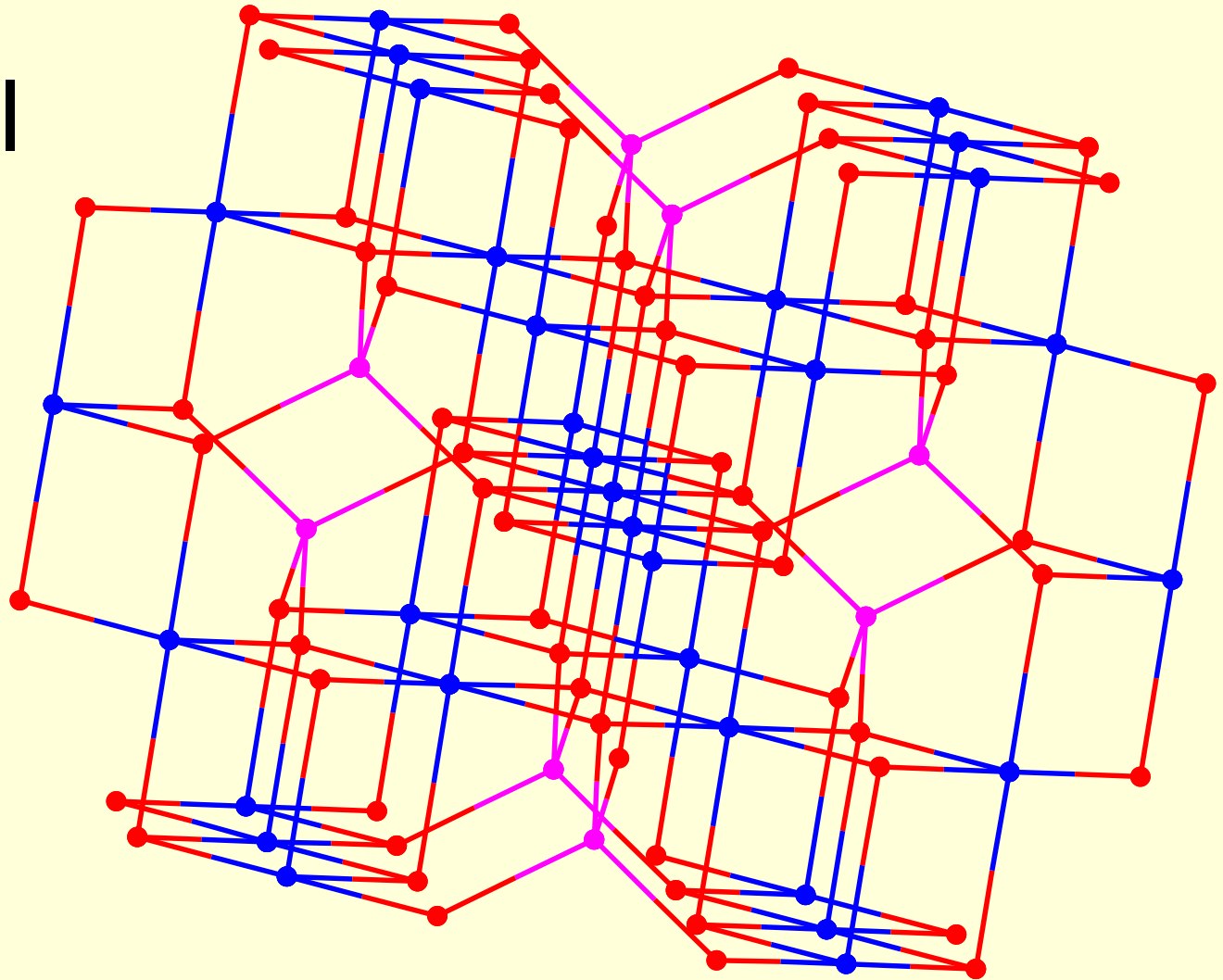


Spinel

Mg: pink

Al: blue

O: red

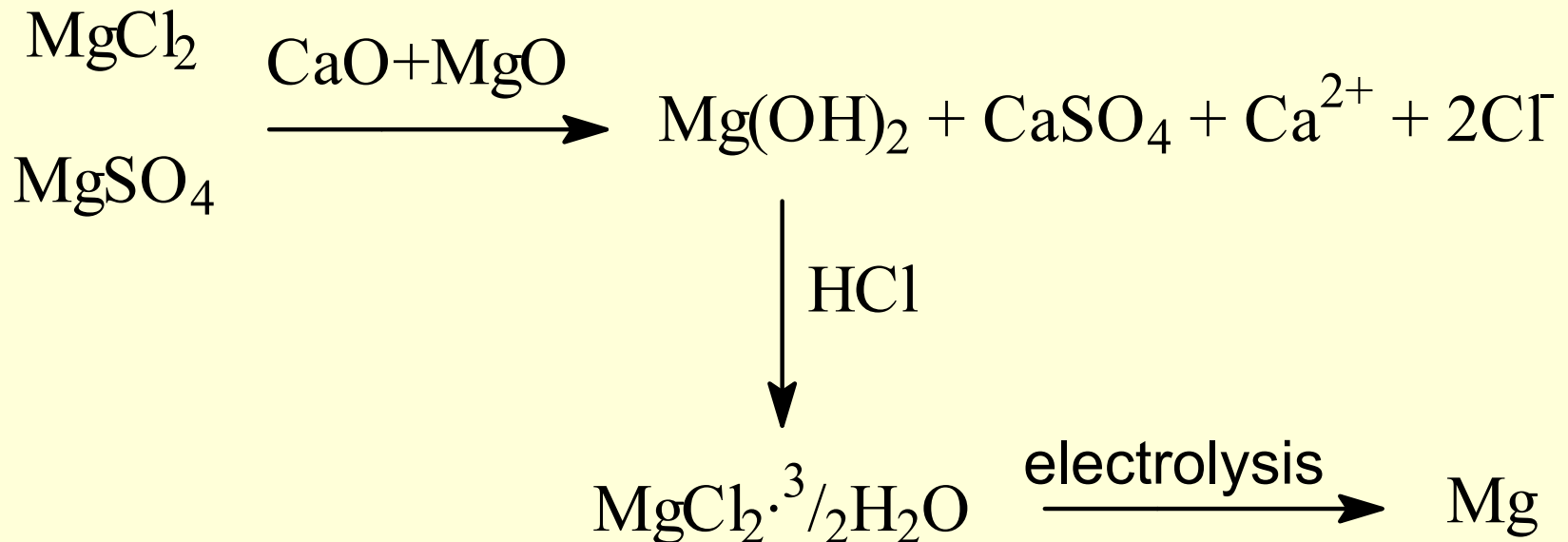


- MgAl_2O_4 – Grupul spinelilor - $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
 $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Ga};$
 $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$

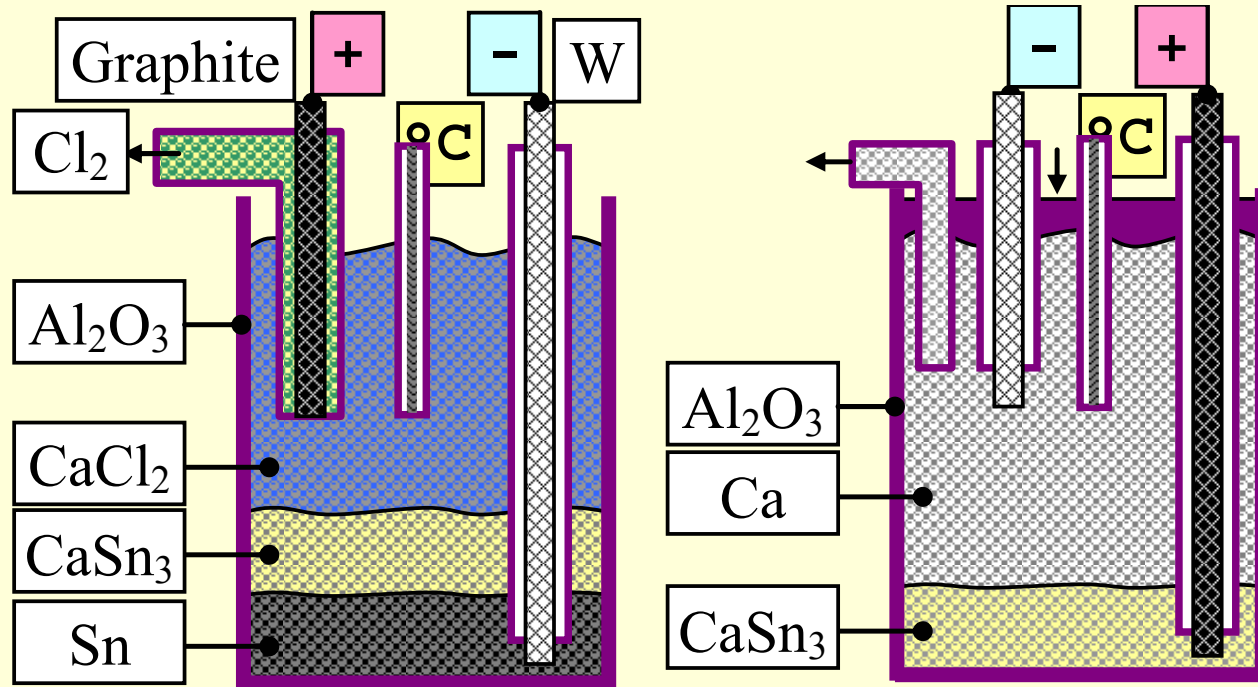
- Magneziul (2,3% în scoarță) este găsit ca magnezită (MgCO_3), dolomită $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Brucită $\text{Mg}(\text{OH})_2$, carnalit ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), olivină $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ și alte minerale valoroase. Clorofila este un complex organic 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 $\text{Ra/U} \sim 3.7\cdot 10^{-7}$).

Obținerea Be & Mg

- Beriliu este de obicei separat de beril, după topirea cu fondanți. După tratarea cu acid sulfuric o serie de sulfatați solubili (de Be, Al, alcaline) sunt tratate (cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ pentru precipitarea Al) și apoi se recrystalizează fie ca BeSO_4 , tratat cu NH_4OH pentru a da $\text{Be}(\text{OH})_2$ și în cele din urmă rezultă BeO după calcinare.
- Magneziul este eficient economic extras din apa de mare cum este ilustrat.

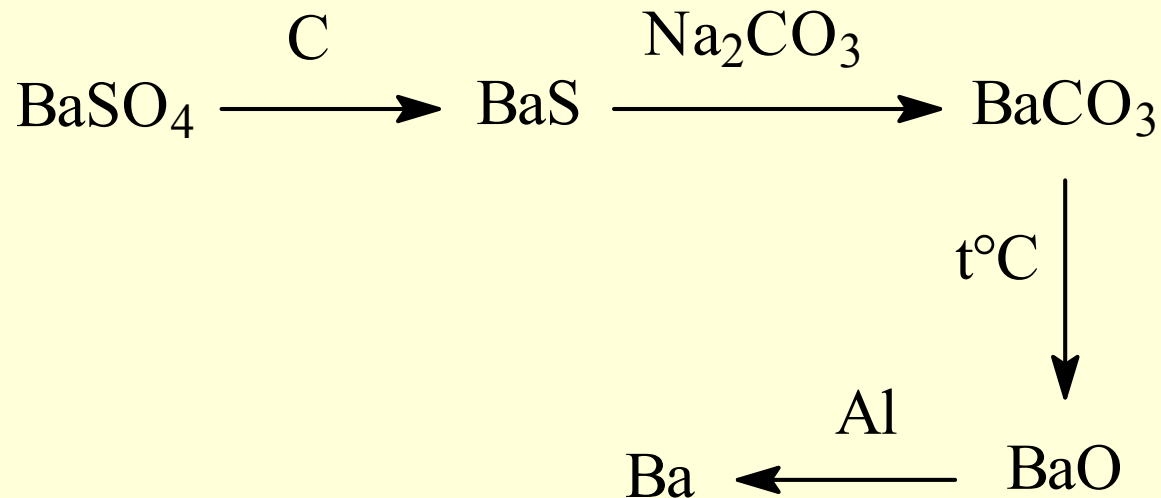
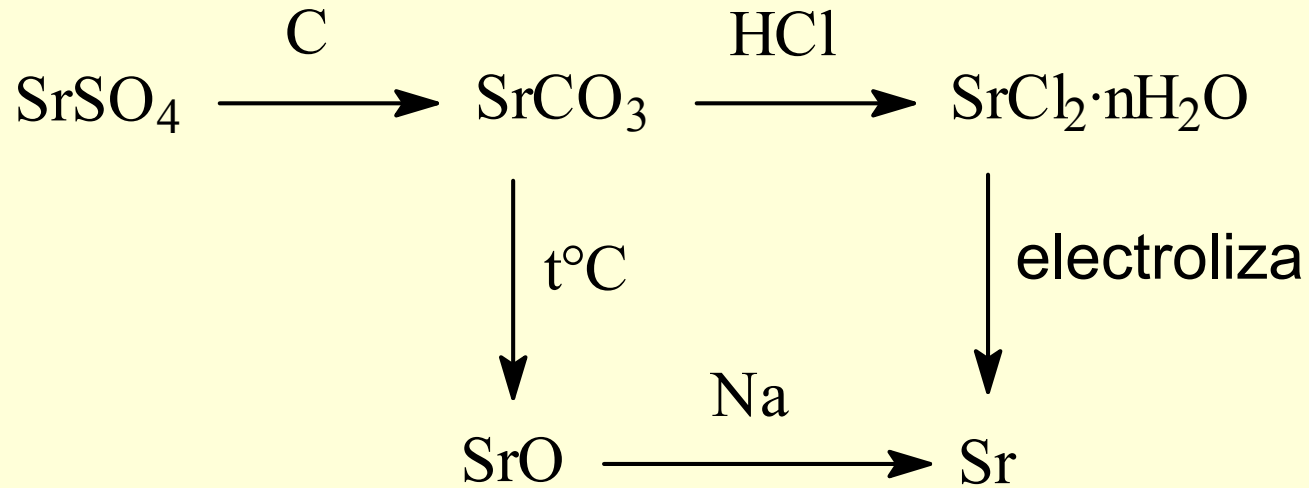


Electroliza în 2 pași a Ca



- Calciul este obținut de la electroliza CaCl_2 într-un creuzet de Al_2O_3 .
- Celelalte elemente (stronțiu și bariu) au tehnici de extracție și utilizări mai specifice (a se vedea următoarea).

Obținerea Sr și Ba



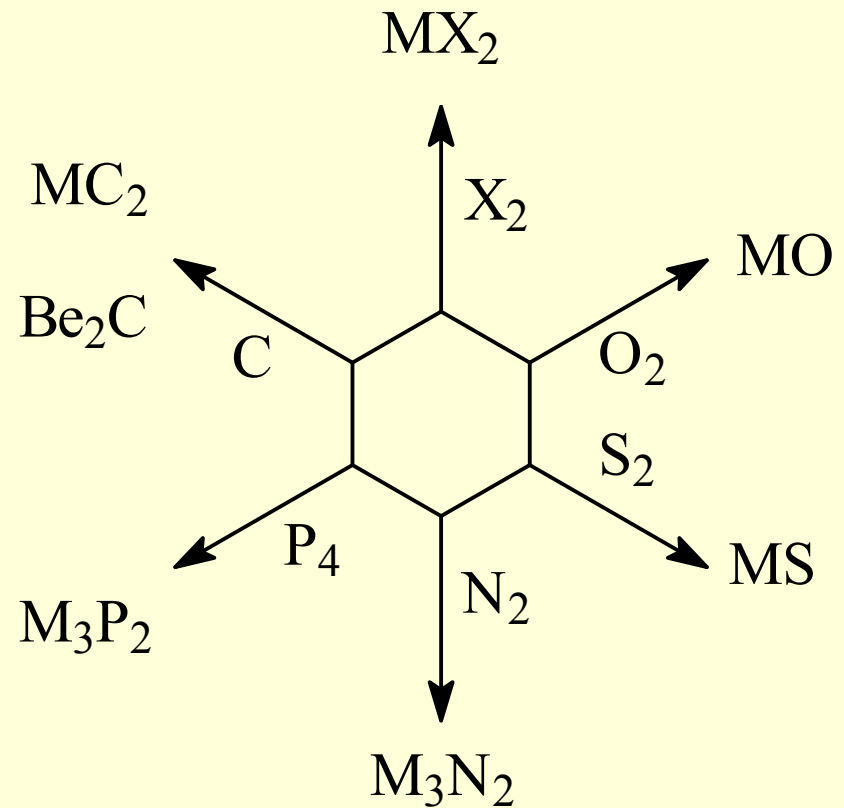
Proprietăți fizice

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.



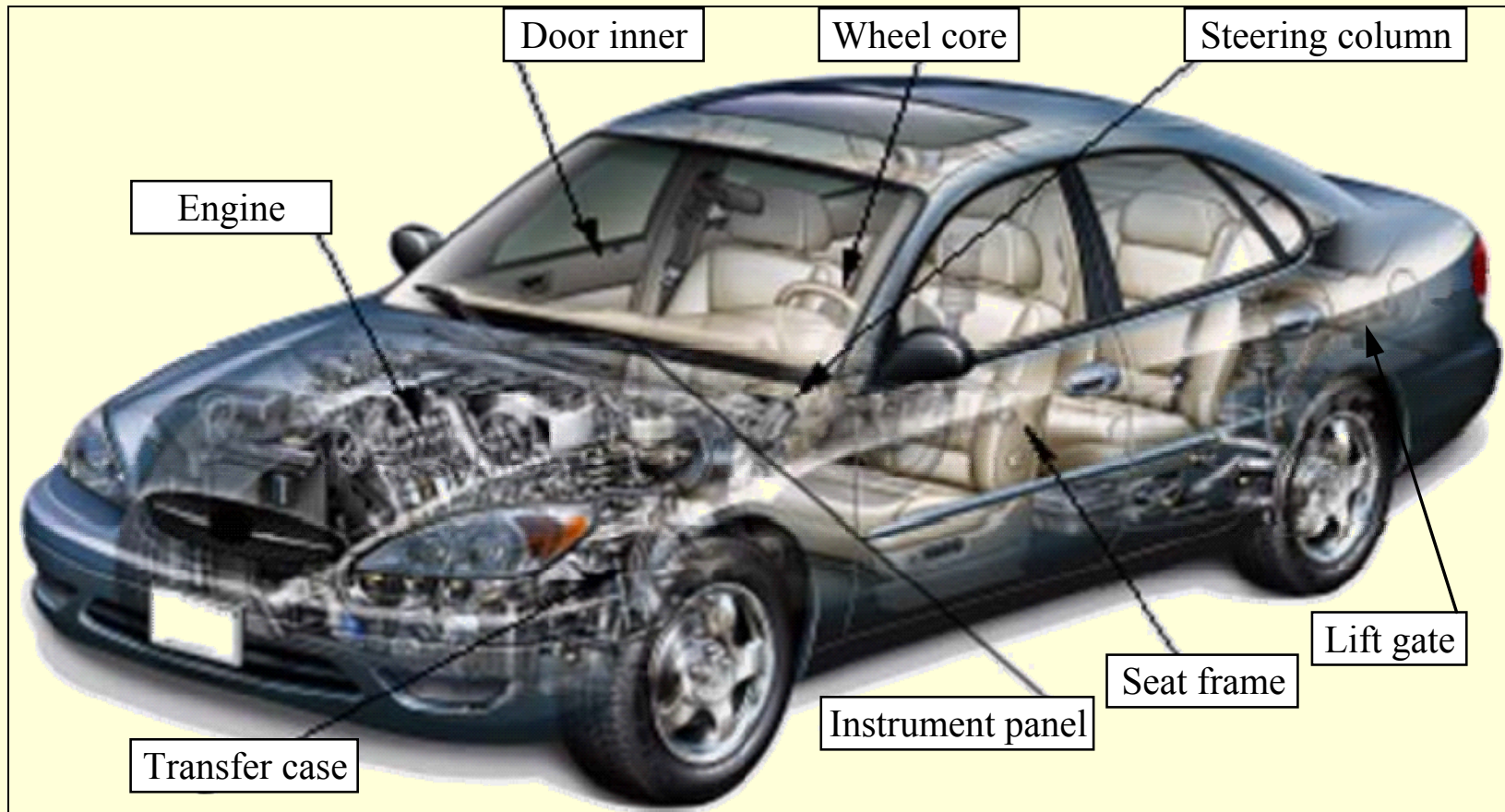
Utilizari

- 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.

Aliaje cu Mg pentru componente de structură

		Data	N.-Am. Die Cast. Ass. A-3-10-06 standard								
		RE	Rare earths (50% Ce, 25% La, 15% Nd)								
		IS	Impact strength (J)								
		HD	Hardness, Brinell hardness number								
		YS	Yield strength (MPa)								
		EI	Elongation (%)								
		TE	Thermal expansion ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$)								
		TC	Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)								
	Alloy	of Mg	AZ81	AZ91	AM60	AM50	AM20	AS41	AE42	AE44	
	Additives (%)	Al	8	9	6	5	2	4	4	4	
		Zn	0.7	0.7	6						
		Mn	0.2	0.2	0.3	0.4	0.6	0.4	0.3	0.4	
		Si						1			
		RE							2.5	4	
		ΣOth	<0.07	<0.15	<0.35	<0.35	<0.25	<0.20	<0.30	<0.03	
	Properties	IS	N/A	2.2	6.1	9.5	N/A	4.1	5.8	5.5	
		HD	72	75	62	57	47	75	57	56	
		YS	150	160	130	120	105	140	140	140	
		EI	3	3	7	8	10	6	9	9	
		TE	25	25	25.6	26	26	26.1	26.1	26.2	
		TC	51	72	62	62	60	68	68	68	

Avantajul aliajelor de Mg pentru părți de vehicul



Mg alloys use reduces the weight with:

65% (replacing Fe alloy) for instrument panel & car seat frame;

40% (replacing Al alloy) for lift gate & steering column;

30% (replacing different other alloys) for wheel core, door inner & transfer case;

20-70% (replacing different other alloys) for engine.

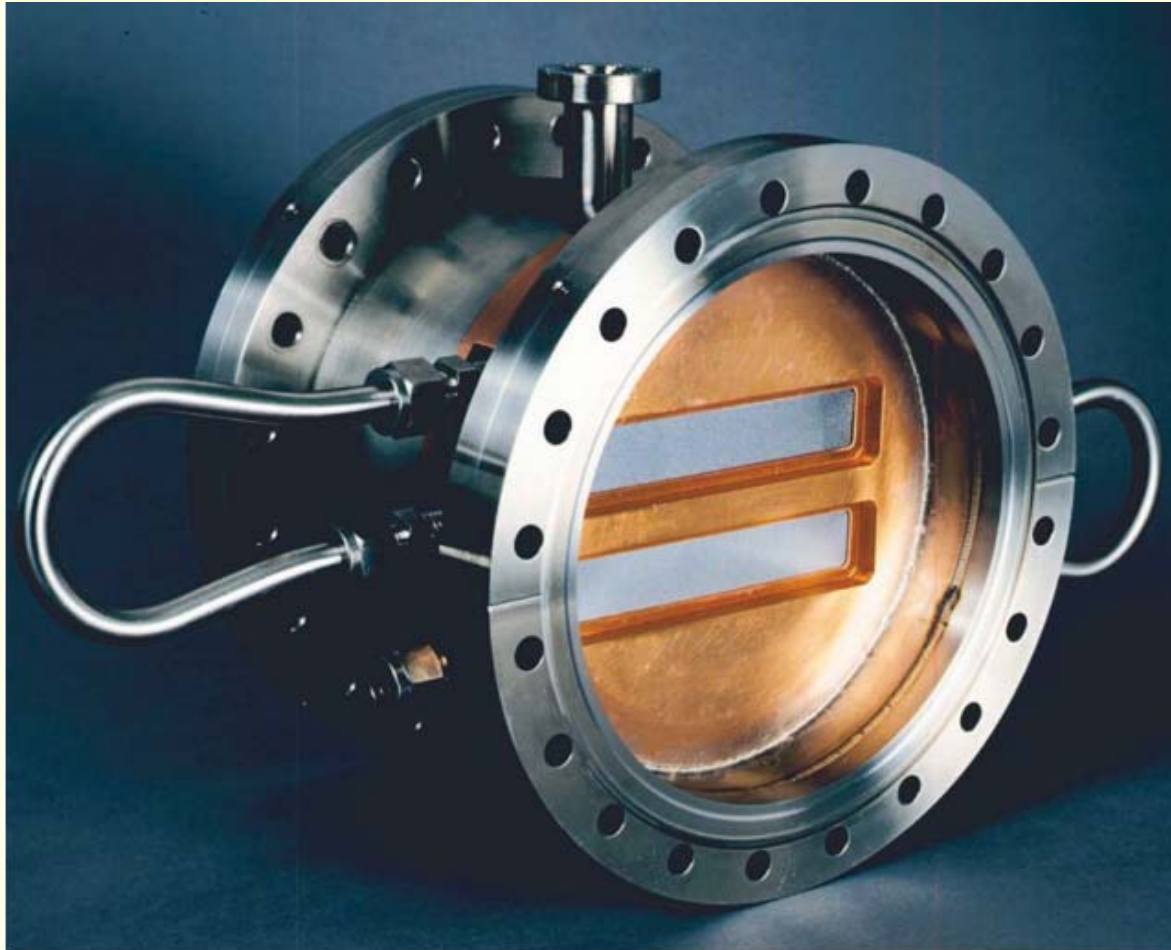
Uleiul de Mg și medicina sportivă

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/>

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

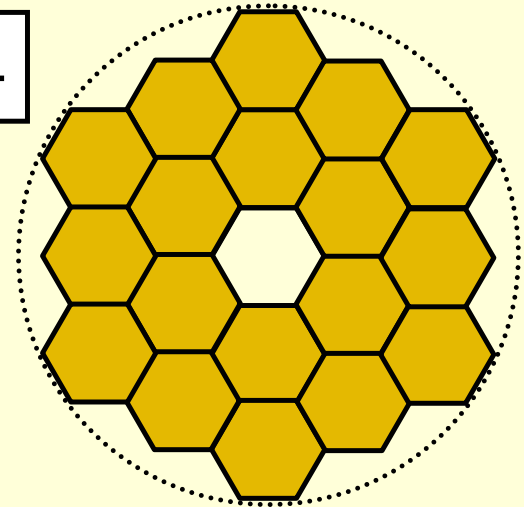
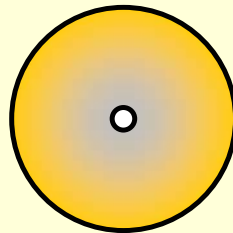
Un panou

1.75

2.4

5.4

Height (m)



Human

Hubble mirror

James Webb mirror

2015 – cel mai curand posibil data de lansare



- 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



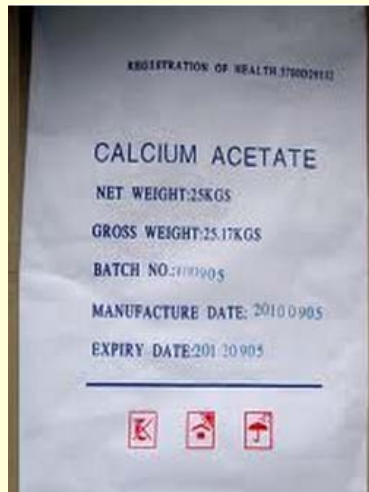
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
- medical apps



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



CaC_2 - carbide
- welding



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

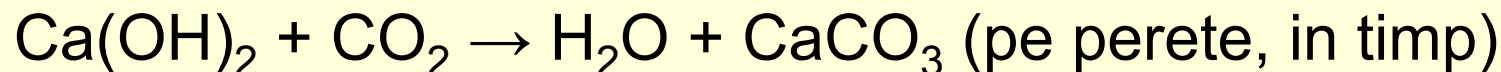
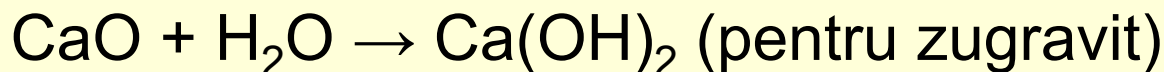
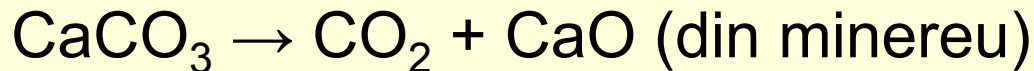


Ca, Mg, Vitamins
- pharmaceutical



CaO - building industry

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

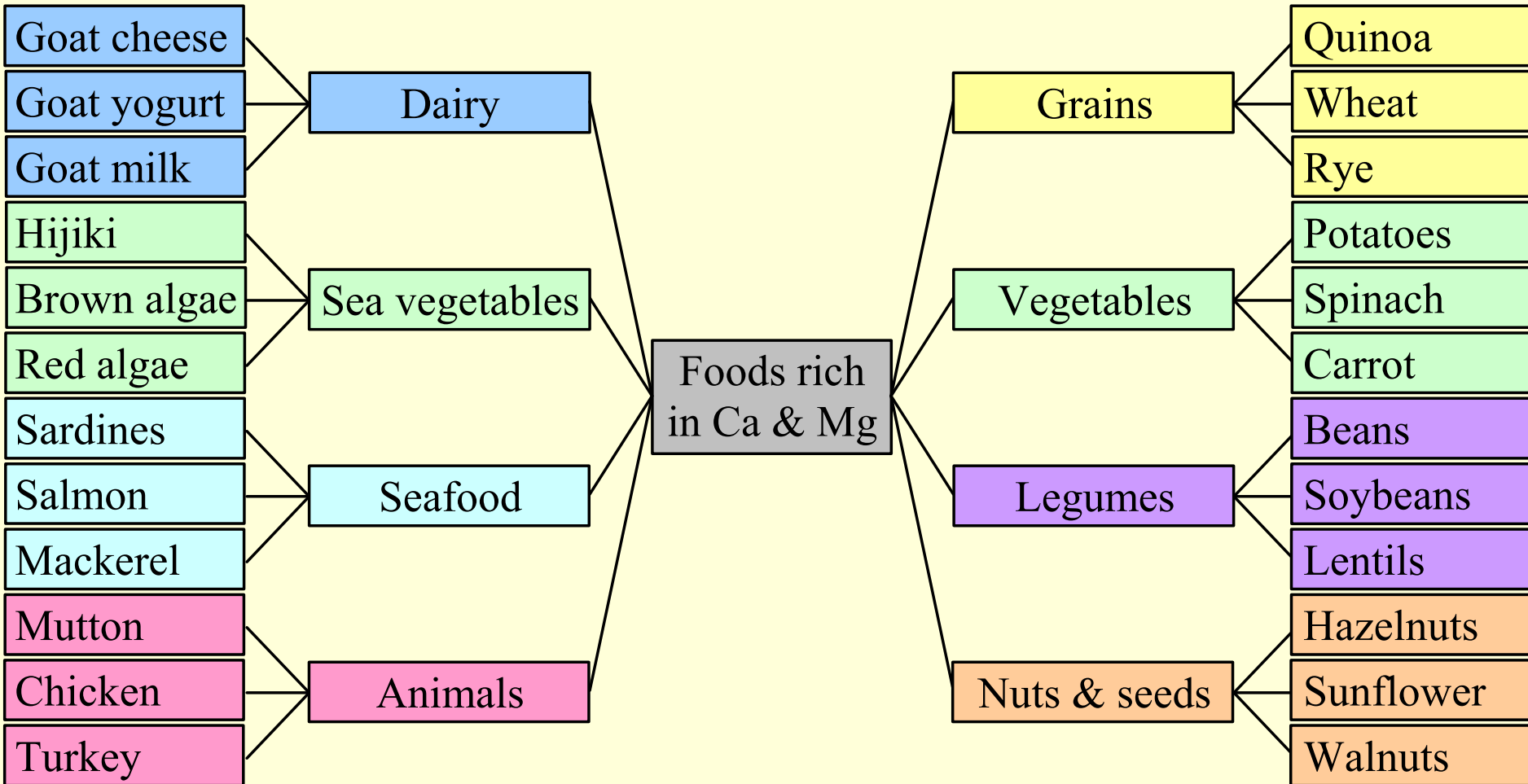


- Marmura alba este o forma alotropica de CaCO_3 .
- Nitriții, $\text{M(NO}_3)_2$ sunt obținuți din carbonați și sunt utilizați în pirotehnie.
- Sulfații, MSO_4 cu excepția Be se găsesc în natură. Unii hidrați ai acestora sunt importanți: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sare Epsom) și $\text{CaSO}_4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

Sare Epsom – pt. baie



Surse de Ca & Mg în alimente



Curs 6

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

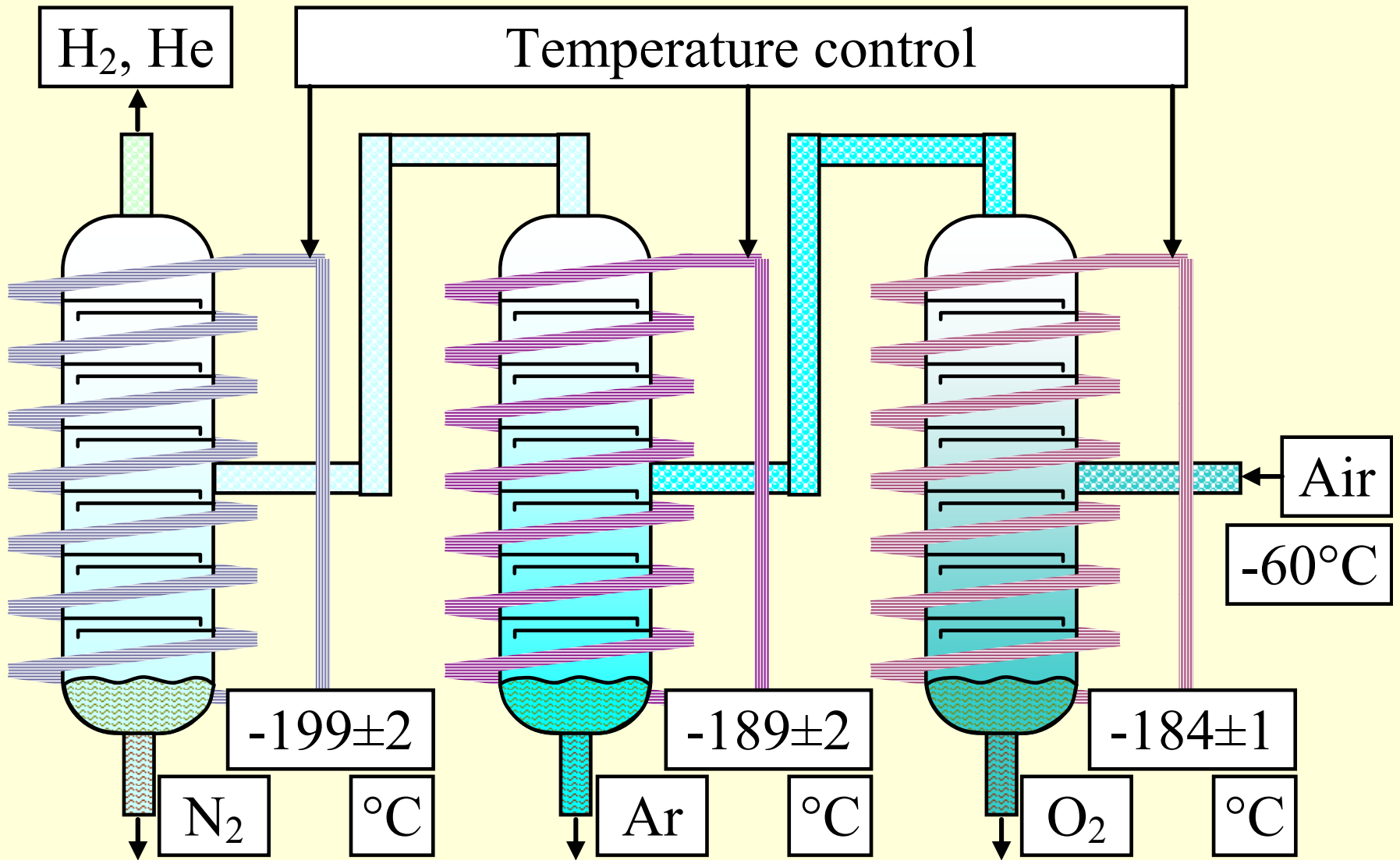
Blocul "p"

	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), primul fiind indispensabil în proteine și enzime. Fosforul 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.

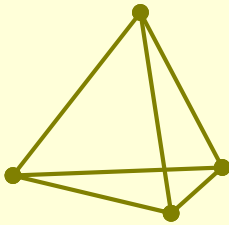
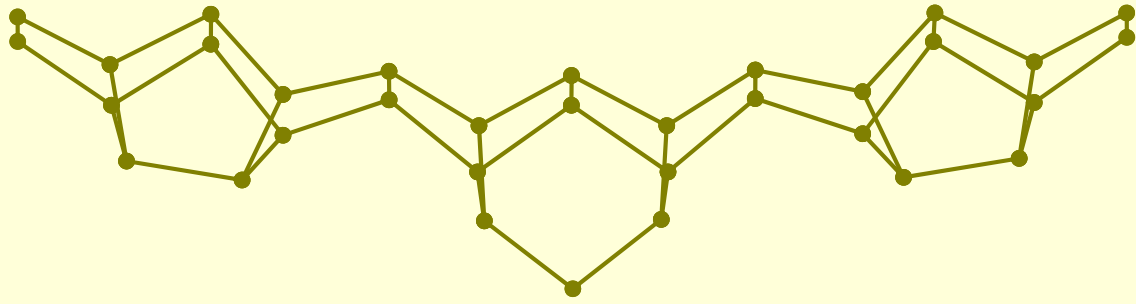
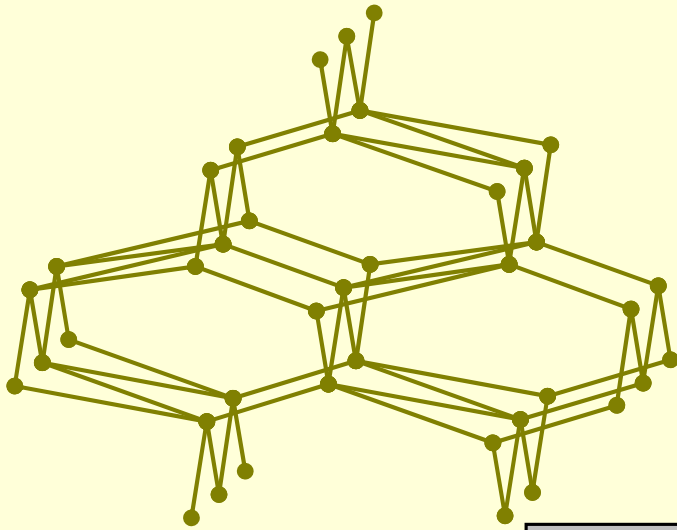
Separarea din aer prin distilare



Separarea azotului prin distilare

- Obținerea azotului prin procedura Claude se bazează pe condensări succesive și detenția aerului care duce la o scădere a temperaturii suficient pentru lichefierea sa, care este strict necesar. Aerul lichid este apoi trimis spre coloana de rectificare care este situată în mijloc în partea de sus, și azotul lichid, obținut din condensare (p.t. = -195.8°C), curge de sus în jos pe niște plăci, în timp ce gazul (aerul evaporat), se ridică de jos în sus. Un astfel de lichid separă partea de sus cu punct de fierbere mai mic - azotul - și baza de oxigen lichid mai puțin volatil (p.f. = -183°C). Urme de oxigen care rămân în azot sunt, în general, înlăturate prin trecerea peste cupru încins atunci când are loc reacția: $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$

Alotopii fosforului

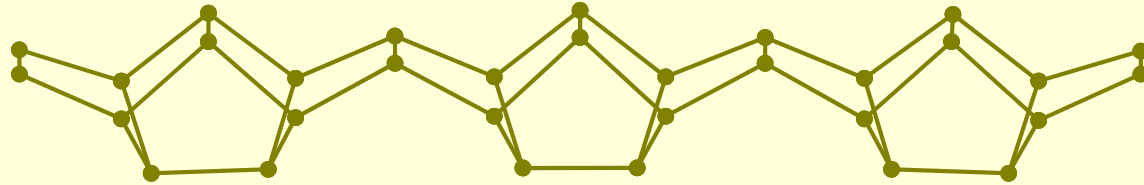


Black

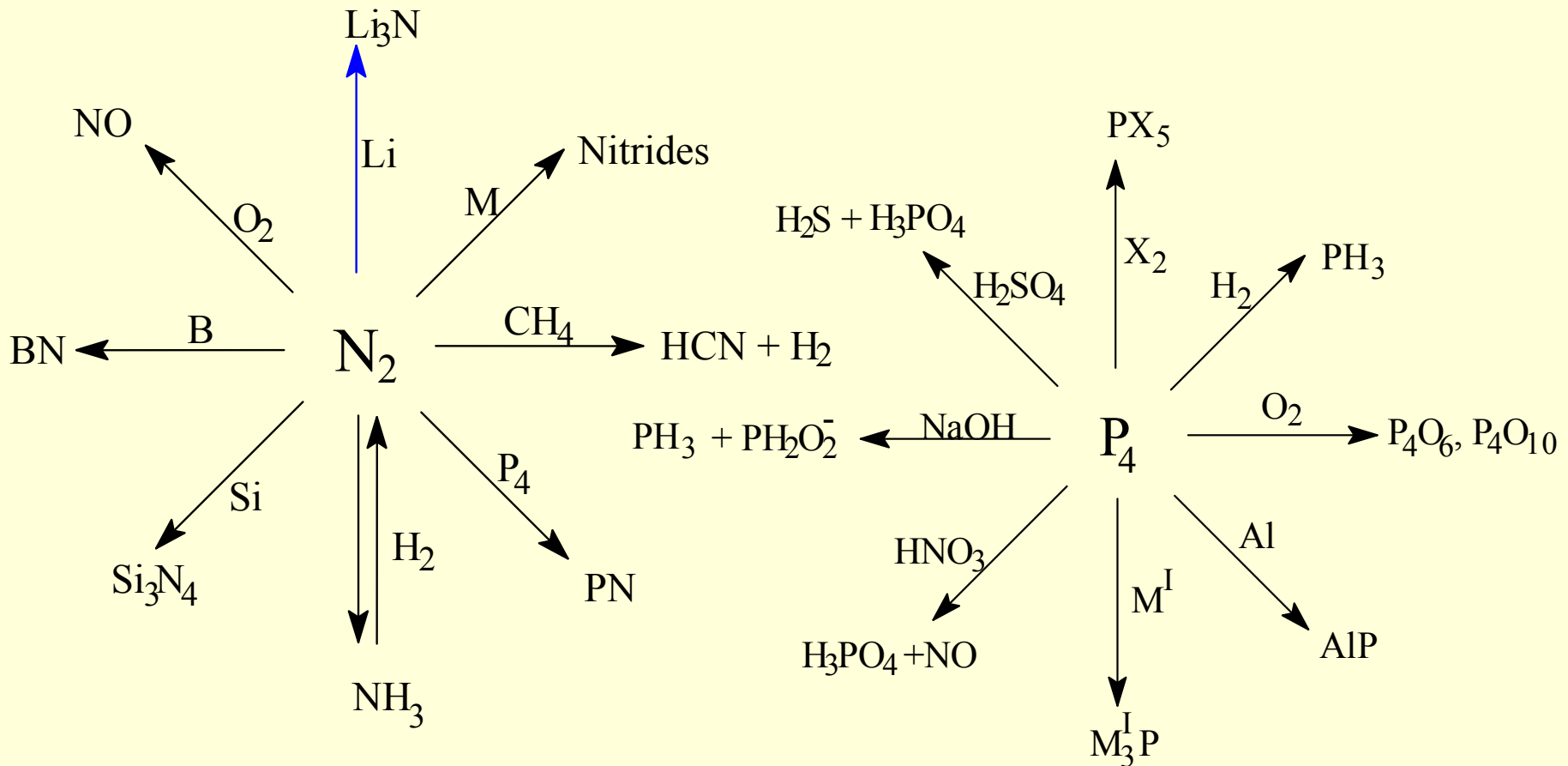
Violet

White

Red



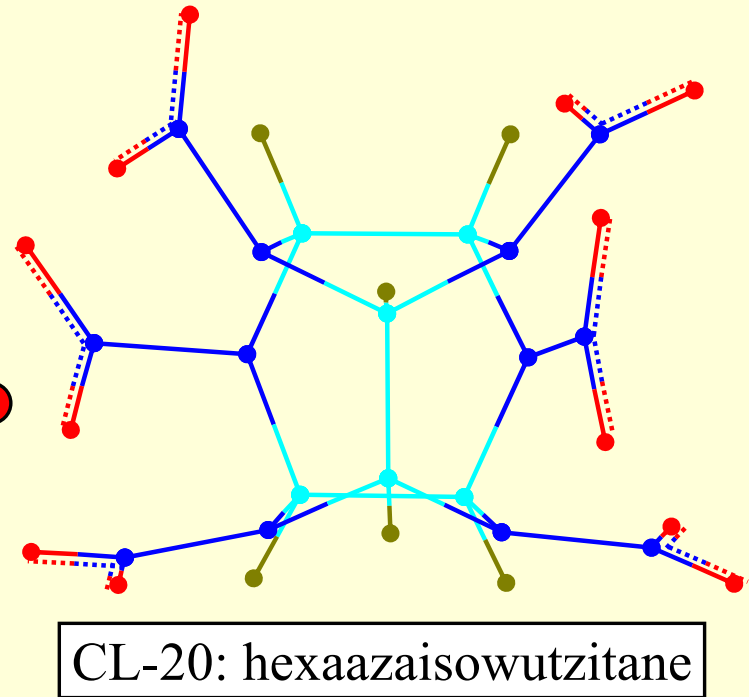
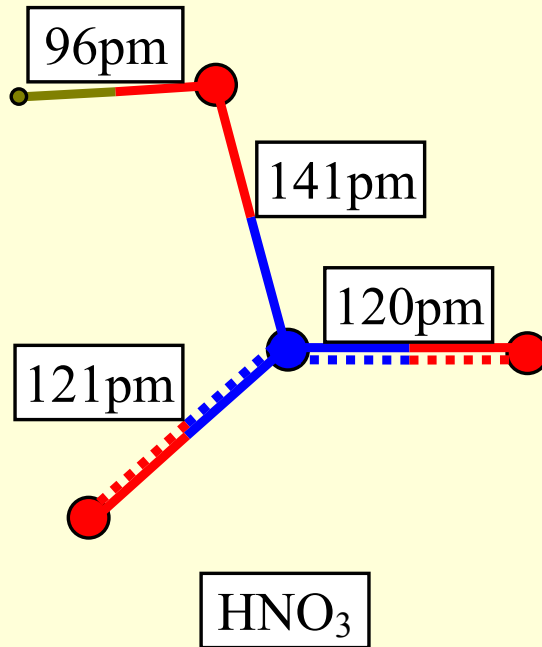
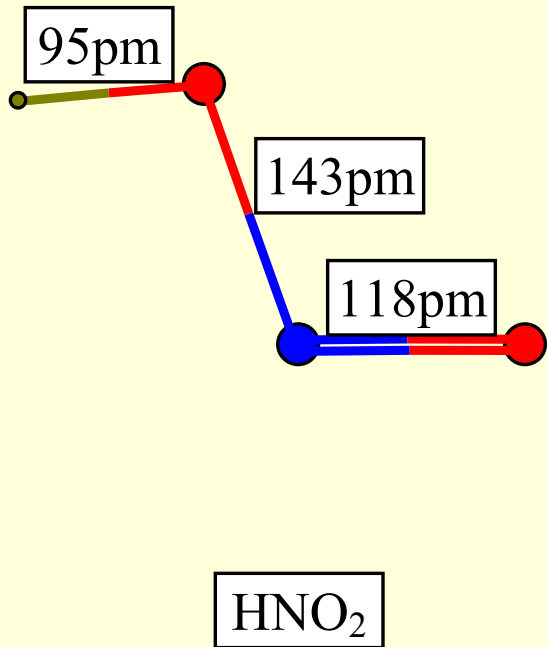
N, P – proprietăți chimice



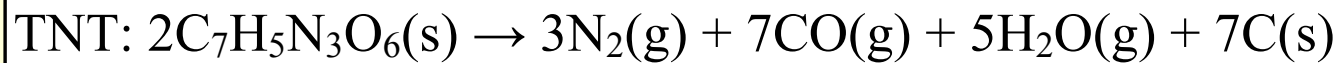
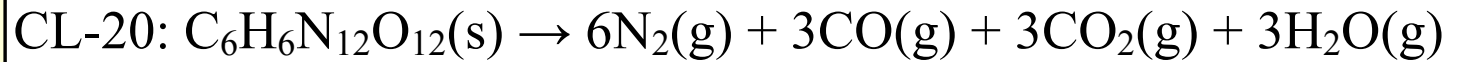
N, P - utilizări

- 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

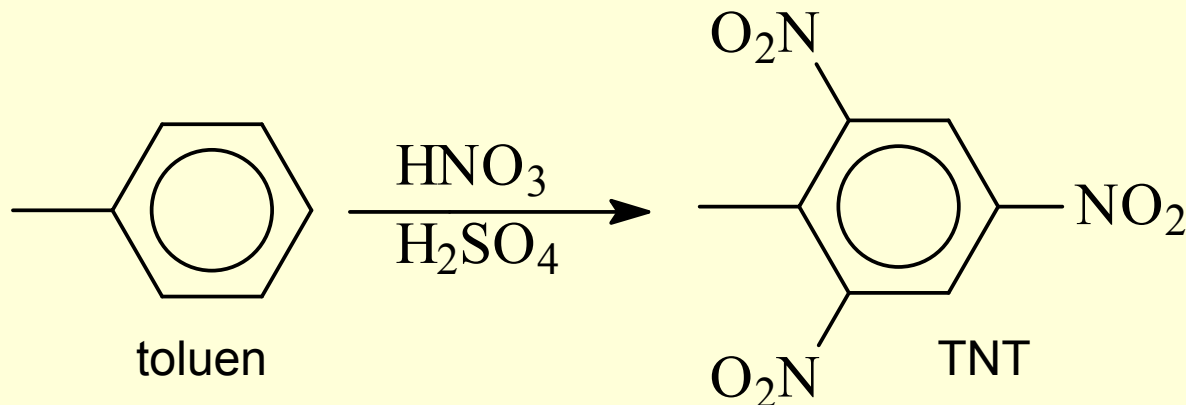


Explosions

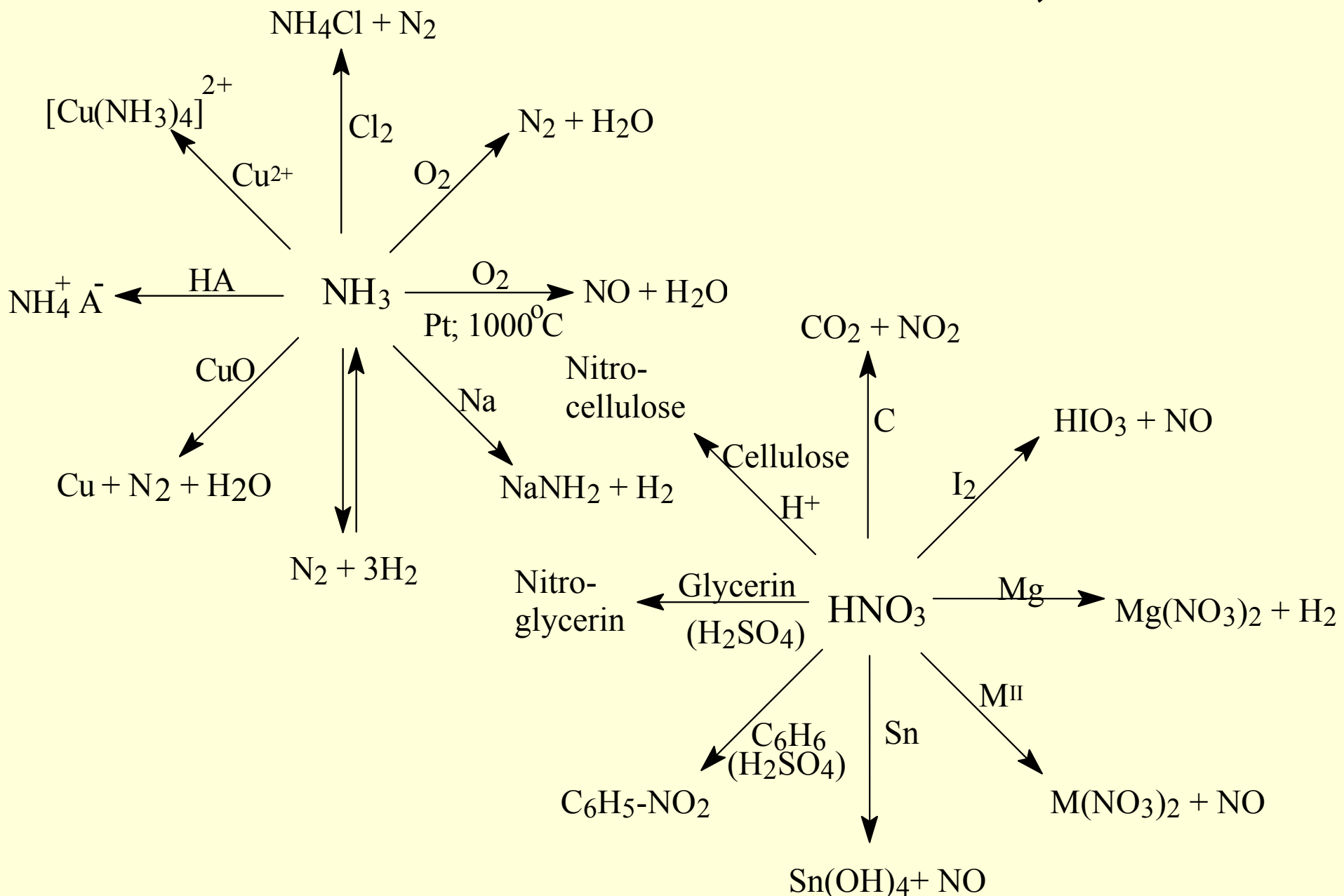


TriNitroToluen (TNT)

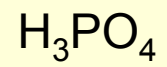
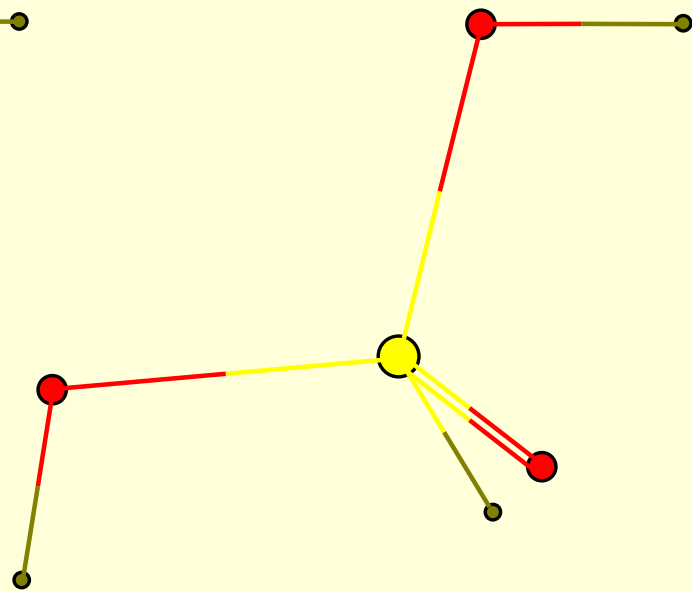
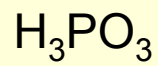
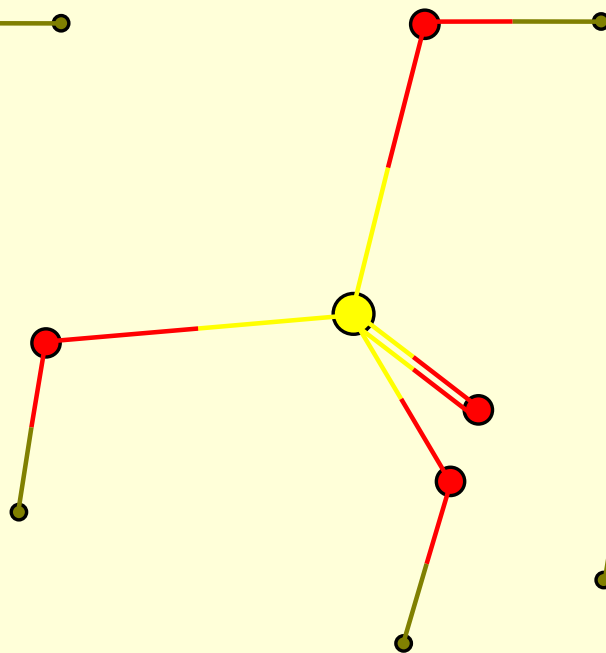
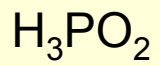
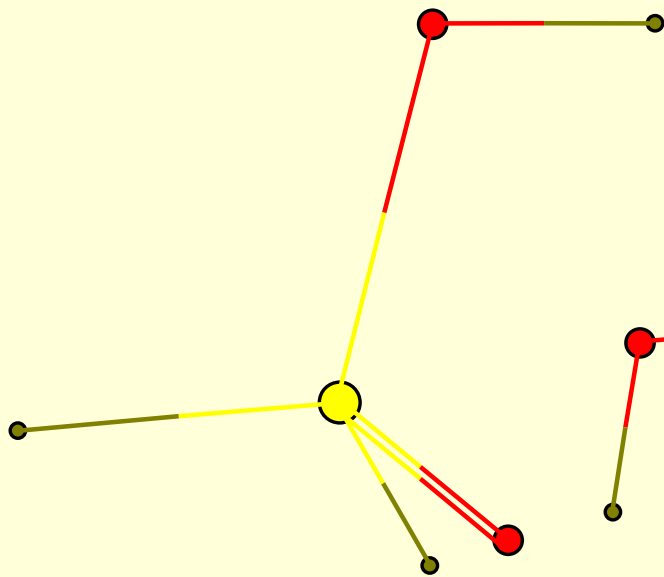
- TNT este explozibil din două motive. În primul rând, acesta conține elementele carbon, oxigen și azot, ceea ce înseamnă că, atunci când materialul arde produce substanțe foarte stabile (CO , CO_2 și N_2) cu legături puternice, astfel eliberând o mare cantitate de energie. Aceasta este o caracteristică 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.



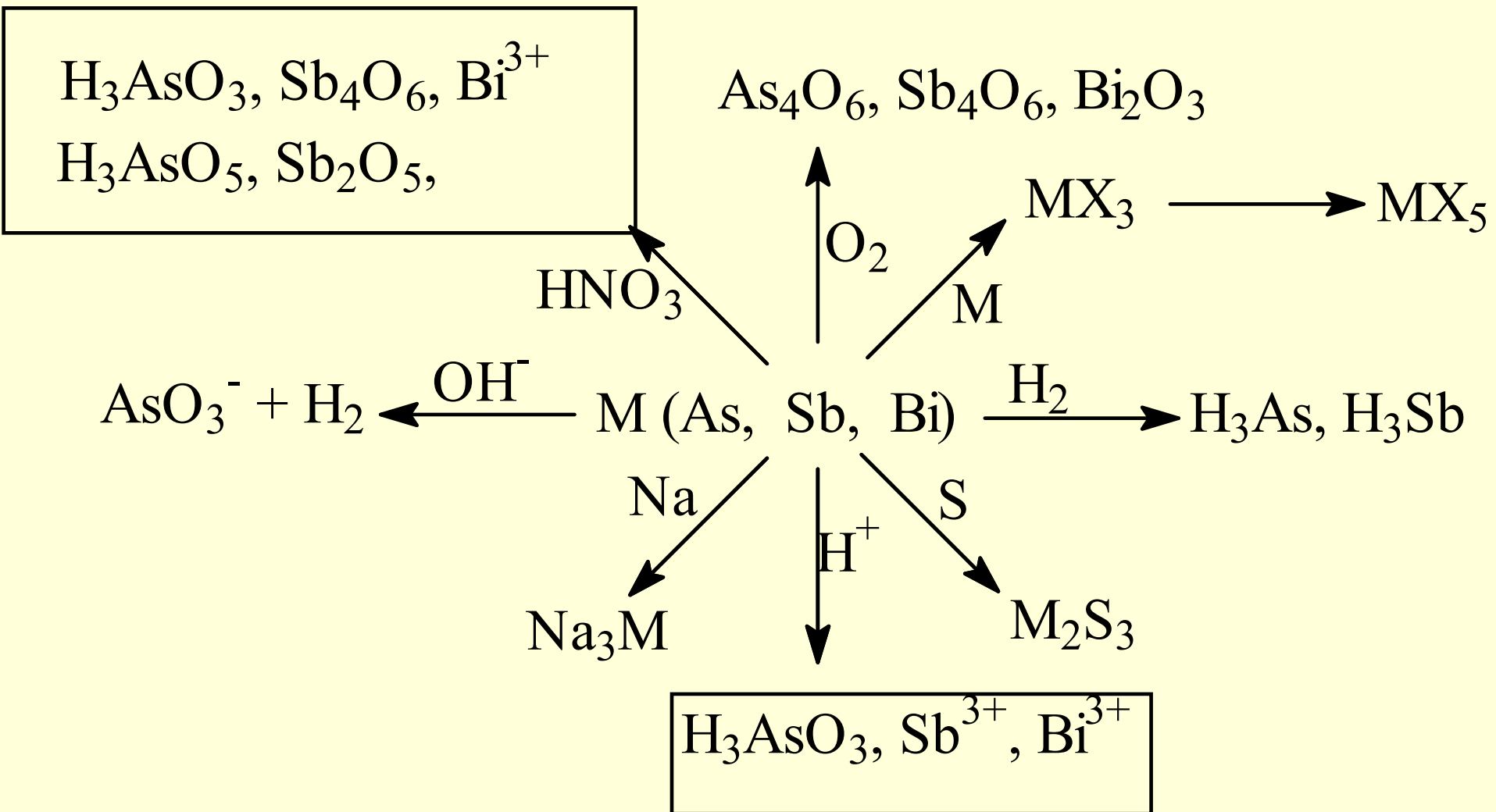
Amoniac și acid azotic - proprietăți chimice



Oxiacizii fosforului



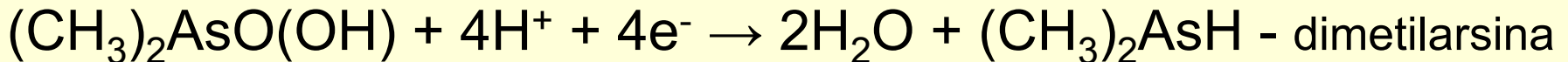
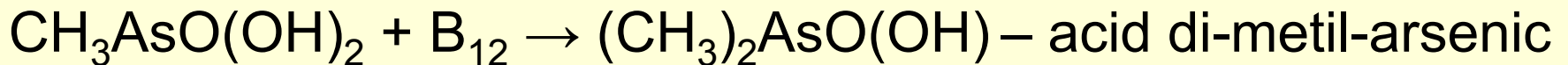
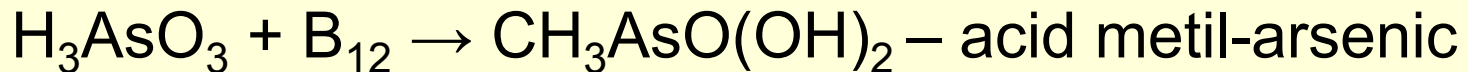
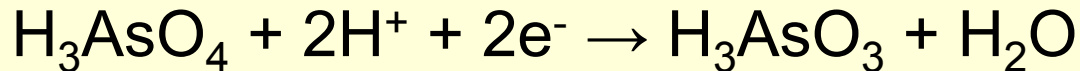
As, Sb, Bi – proprietăți chimice



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 apărea 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:

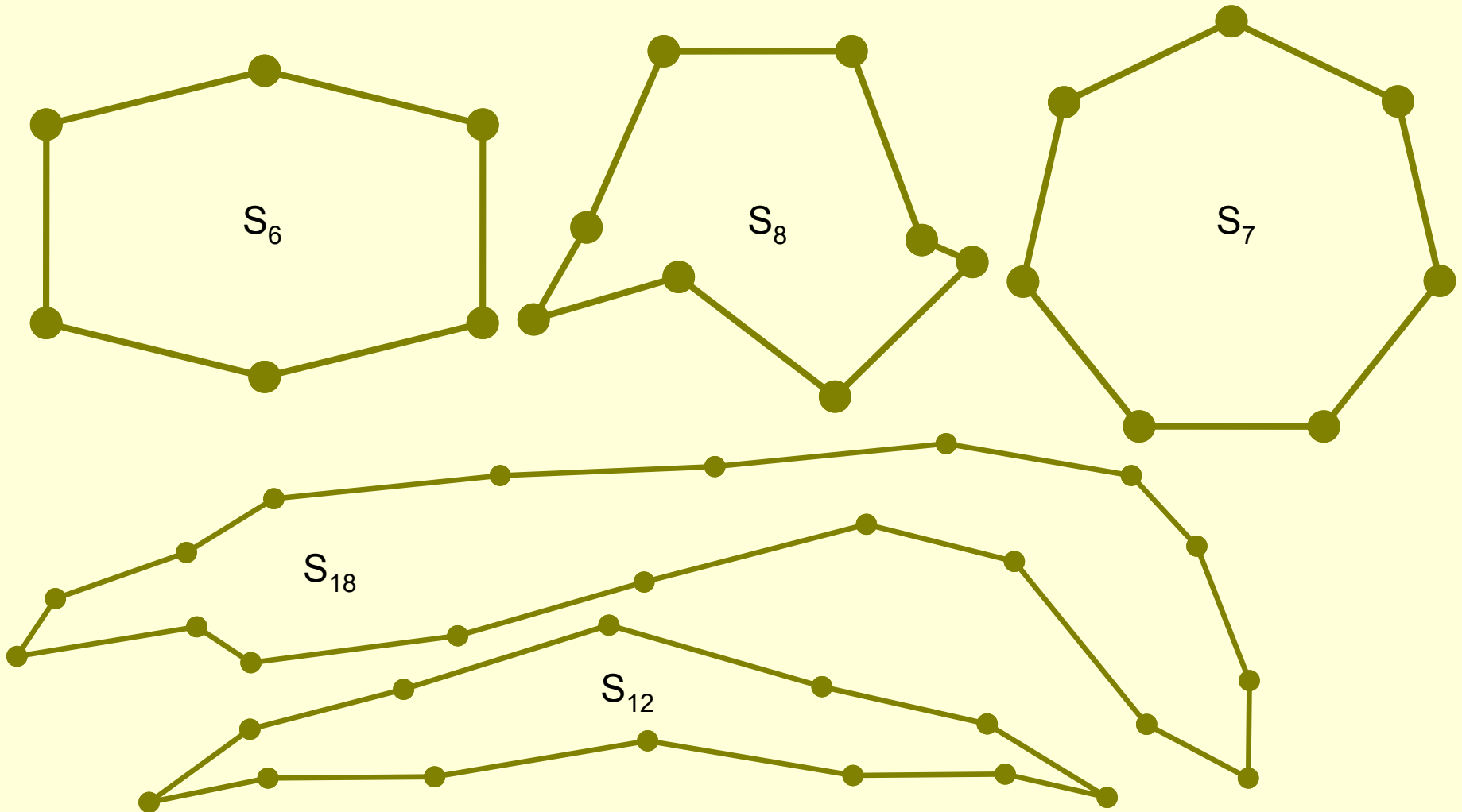
Methyl-cobalt-amine = vitamina B₁₂



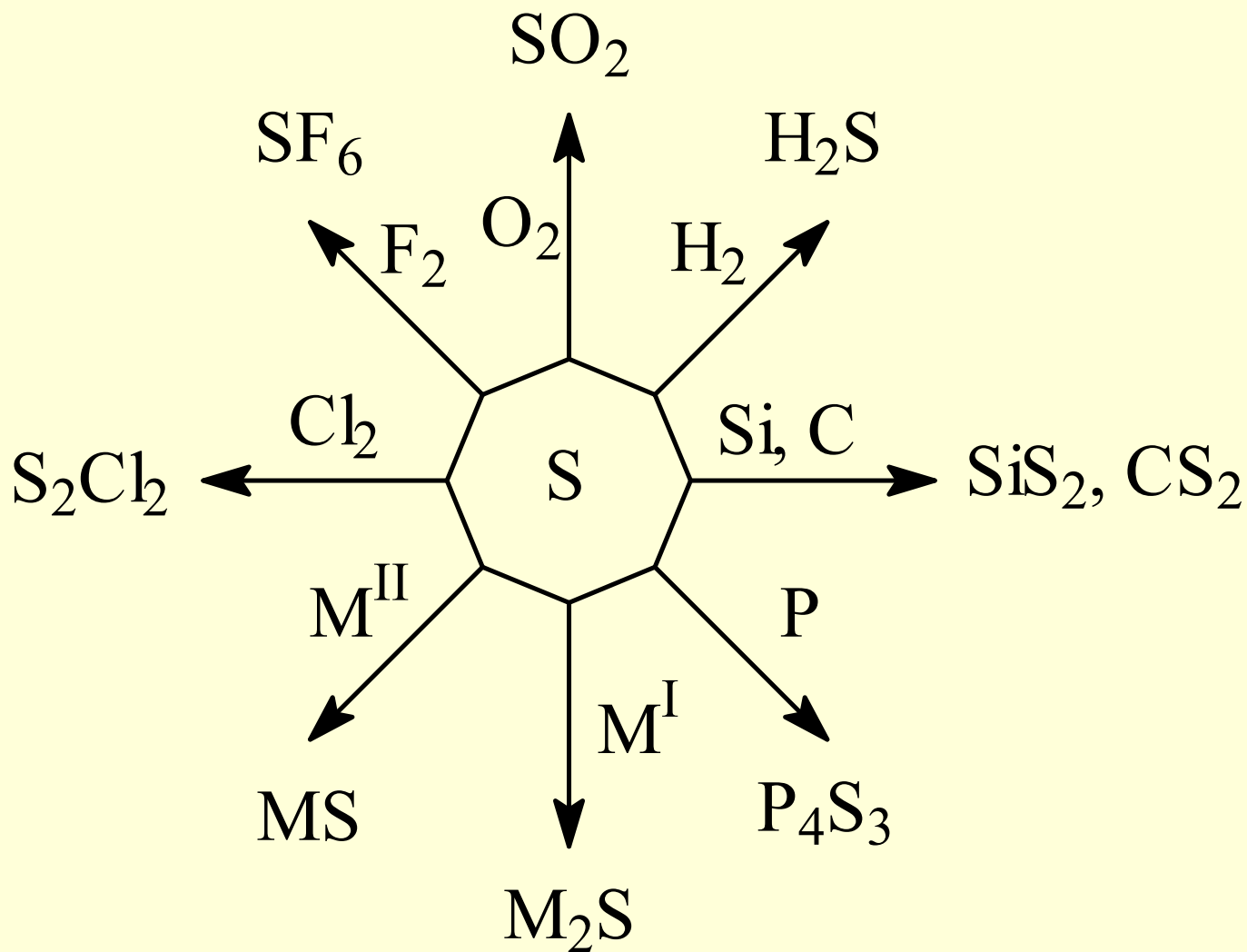
Alotropii sulfurului

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

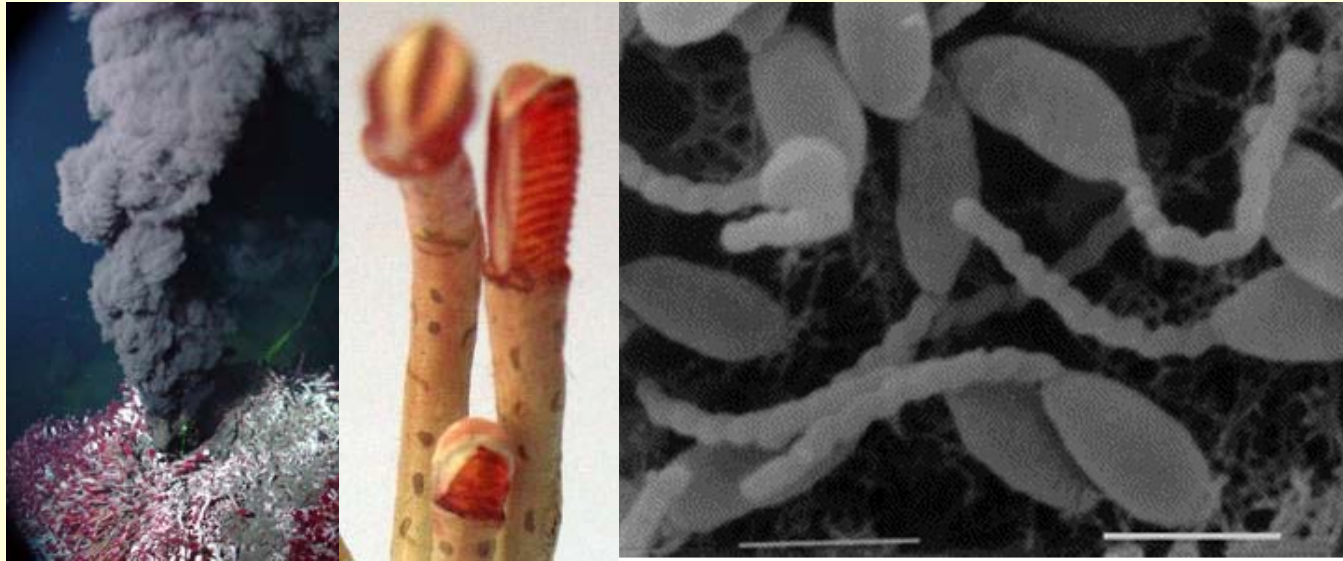
- Sulfurul este un element constitutiv esențial, chiar în cantități mici, în proteine și amino-acizi, cum ar fi cisteina și metionina.
- În ambele proteine și enzime sulfurul este găsit ca punți -S-S-. Vitamina B1, coenzima A și multe alte organice conțin S (de exemplu, muștarul și usturoiul). Fermentațiile bazate sulfur făcute de unele microorganisme anaerobe - care, în procesele lor de oxidare reduc sulfurați 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 .

Organisme vii bazate pe sulf

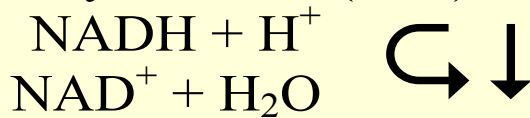
Riftia pachyptila

vierme (pana la 2m lungime) traieste de la 1Km la 10Km in adancimea oceanului, in vecinatatea '**black smokers**' si este in simbioza cu

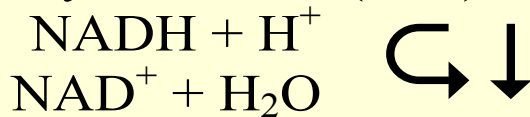
Hyphomicrobium sulfonivorans



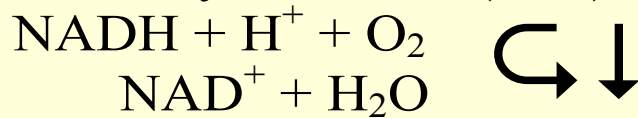
dimethylsulfone $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$



dimethylsulfoxide $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$



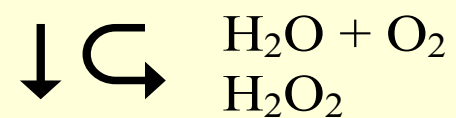
dimethylsulfide $(\text{CH}_3)_2\text{S}$



methanethiol $\text{CH}_3\text{SH} + \text{HCHO}$

Assimilation of formaldehyde

CH_3SH methanethiol



$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{S}$

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ methanesulfonate

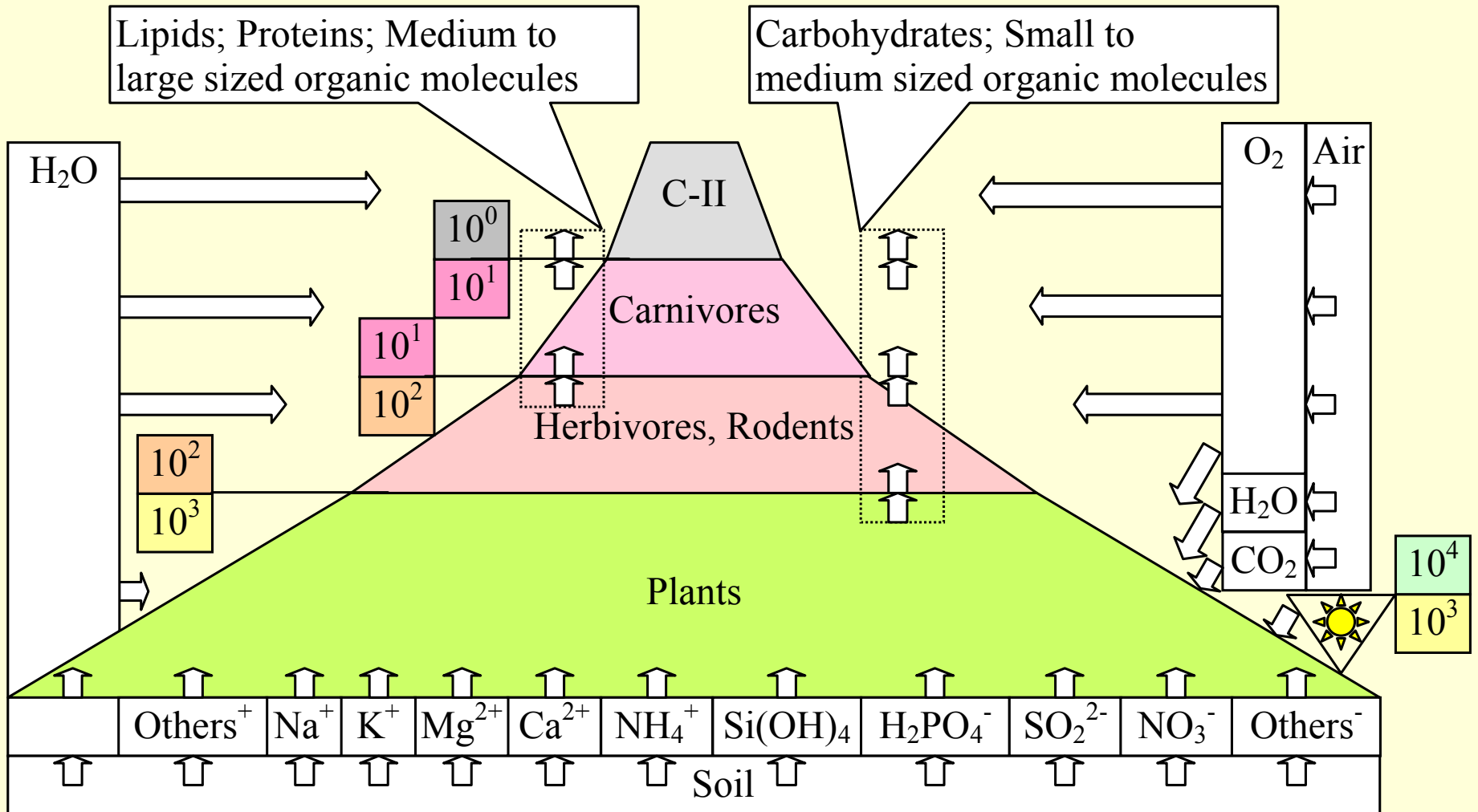


$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{SO}_3$

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.

Lanțul trofic, biomasa și conversia energiei

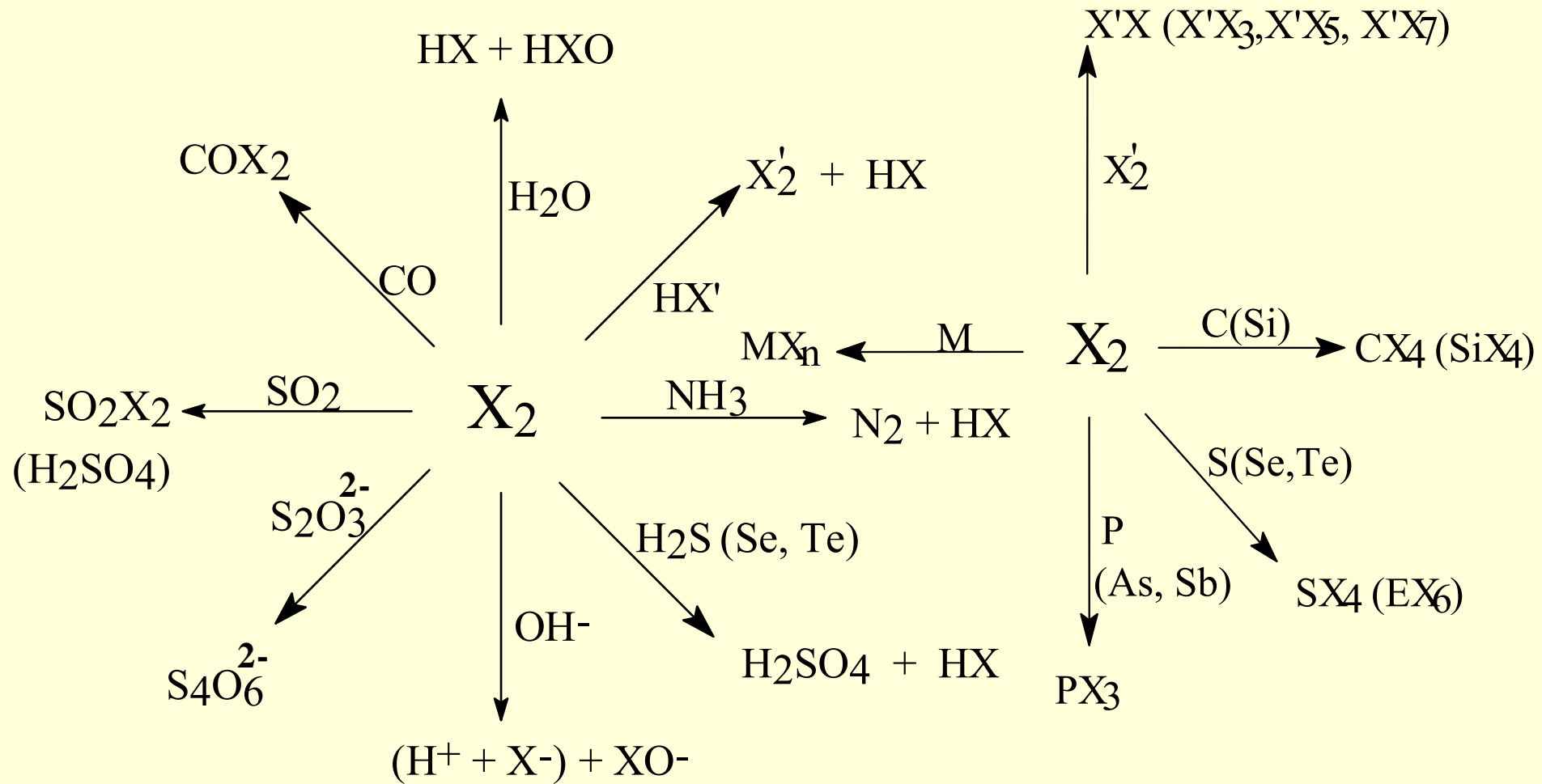


Halogeni – proprietati fizice

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



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 lubrifian (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

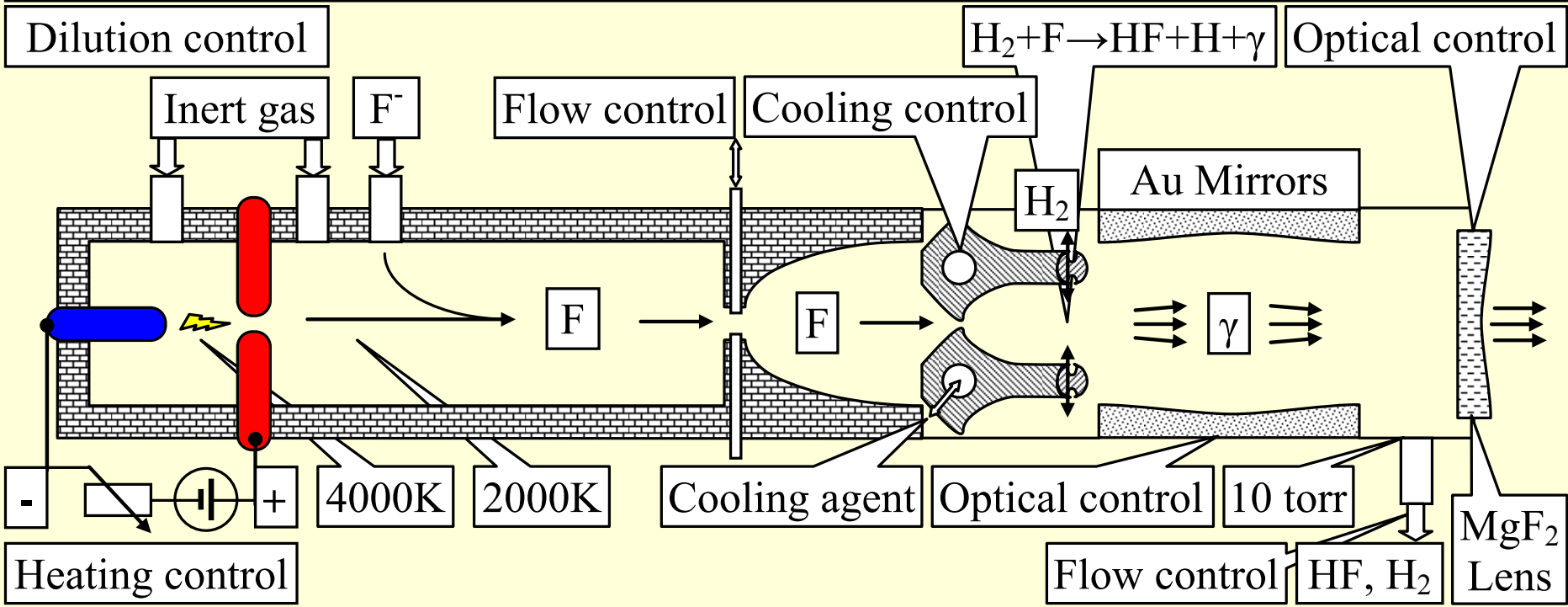
- Clorul este utilizat pentru sinteza organică: triclorofenolul este un dezinfectant, clorura de vinil - pentru producerea de clorură de polivinil (PVC) - unul dintre cei mai utilizați polimeri. De asemenea, servește pentru obținerea hipocloritului de sodiu, dezinfectant și agent de albire, CaCl_2 - 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-tricloretan 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 gazoasă 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 cărei sinteză este de asemenea folosit iod.

Laseri chimici

Continuous wave chemical laser (USPTO 3688215, 29 Aug 1972)



Inert gas: N ₂ , He (.54 moles/s)	F ⁻ : SF ₆ , NF ₃ (SF ₆ : .037 moles/s)	H ₂ : H ₂ , D ₂ (1 moles/s)
--	---	--

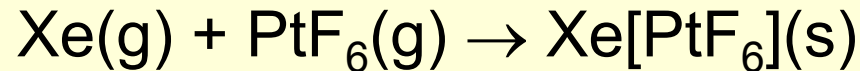
Input energy: 30 kW	Chemical energy: 4 kW	Laser energy: 0.5 kW
---------------------	-----------------------	----------------------

The entity that has the property right to the patent: United States of America

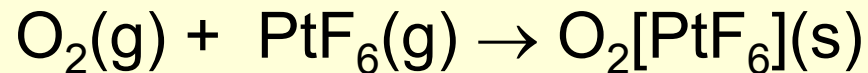
(He), Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

- **Inerte?**

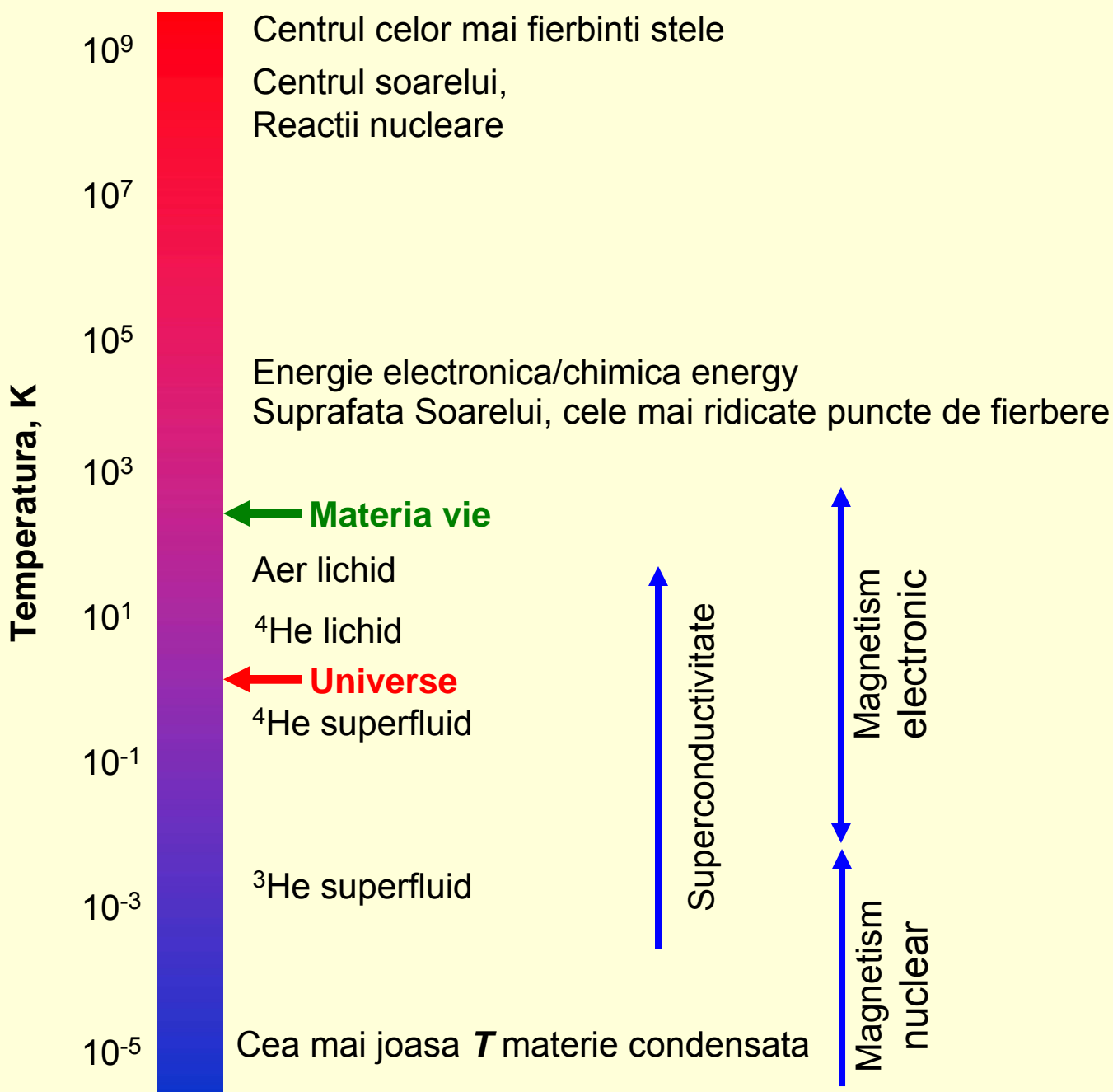
- În 1962 britanicii Bartlett și Lohman au sintetizat prin reacție hexafluoroplatinatul de xenon:



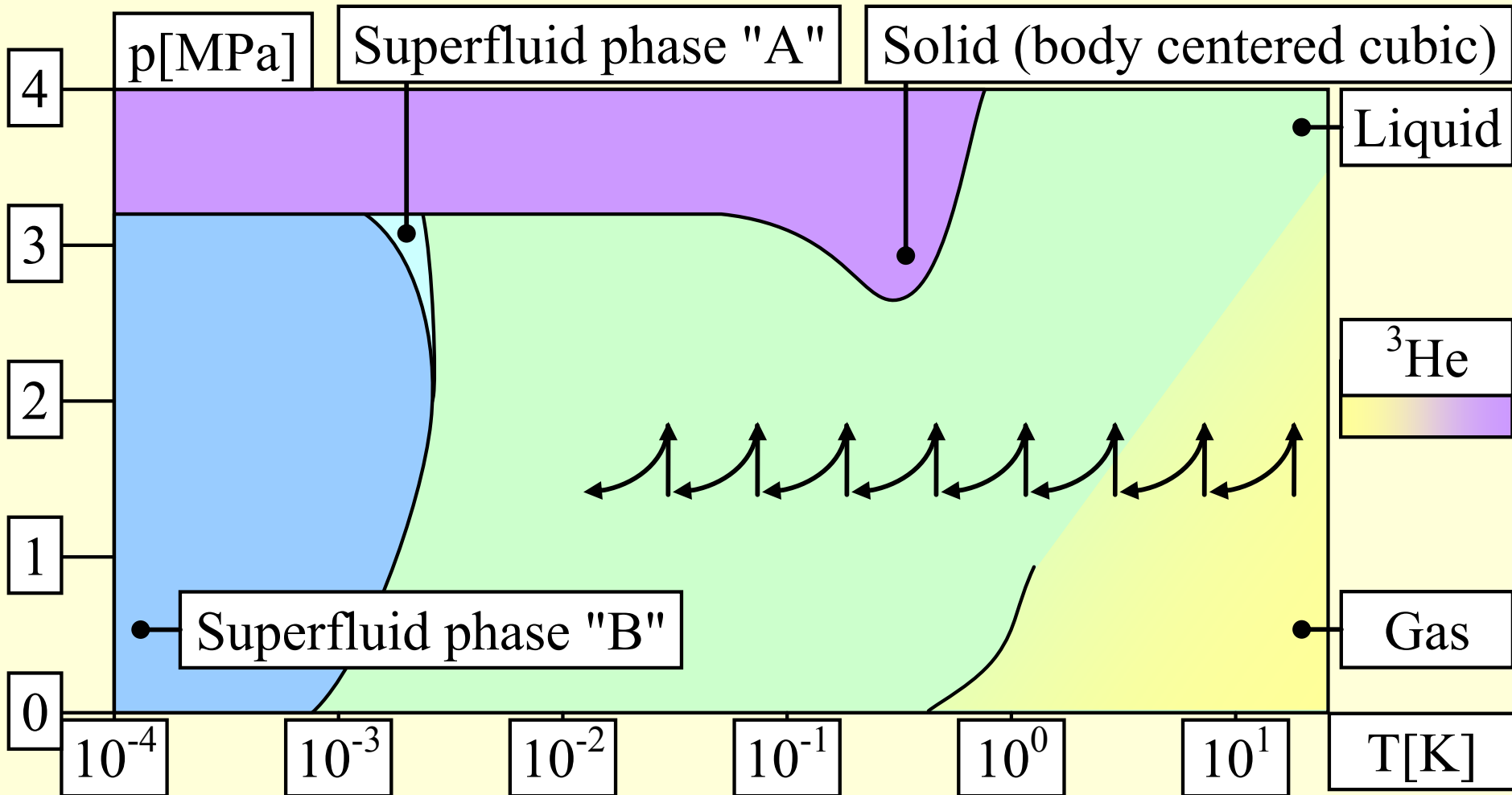
- Descoperirea a fost sugerată de o reacție de oxidare a oxigenului (într-o serie de încercări de a obține oxidanți mai energici) ie:



- 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.



^3He – diagrama fazelor



Gaze rare – proprietati fizice

- http://www.lps.ens.fr/~caupin/fichiersPDF/PhysicaB_2003_329-333_380-381.pdf, Foarte rapida crestere si topire a cristalelor de ^4He (la 2.5 MPa ~10 atm.): -272.2 °C (0.95 K)

Gaz	E.I. (eV)	H.v. (kJ·mol ⁻¹)	P.t. (°C)	P.f. (°C)	Raza (nm)	Solubilitate (mg·l ⁻¹)
He	24.58	0.08	-	-269.0	12.0	13.8
Ne	22.56	1.7	-248.6	-246.0	16.0	14.7
Ar	15.75	6.5	-189.4	-186.0	19.1	37.9
Kr	14.00	9.1	-157.2	-153.6	20.0	73
Xe	12.13	12.7	-111.8	-108.1	22.0	110.9
Rn	10.75	18.1	-71	-62	-	-

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.

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?

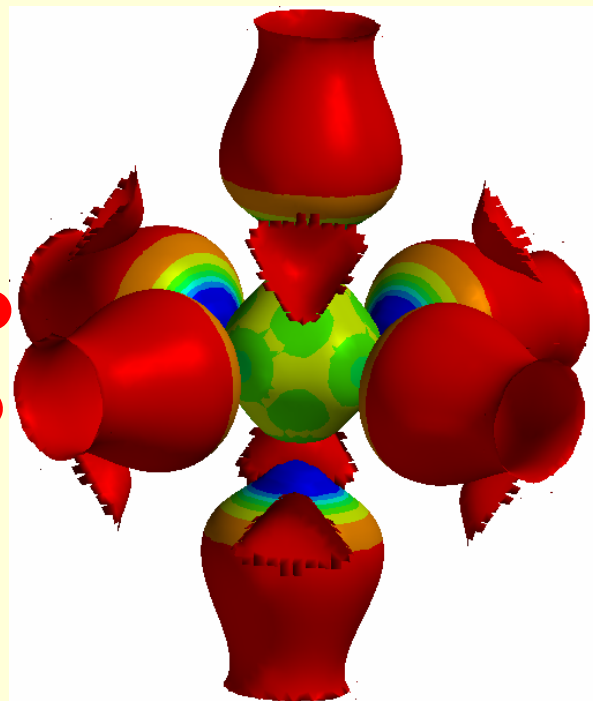
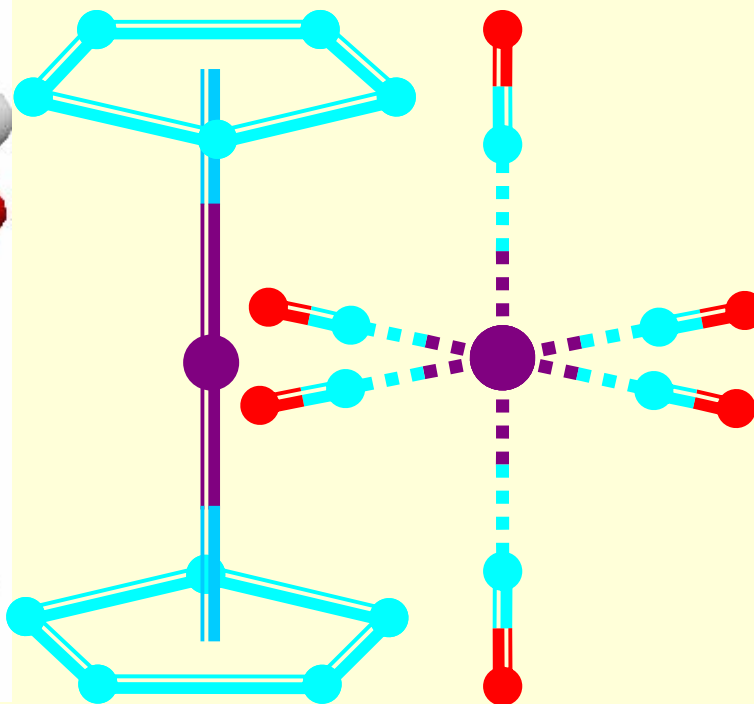
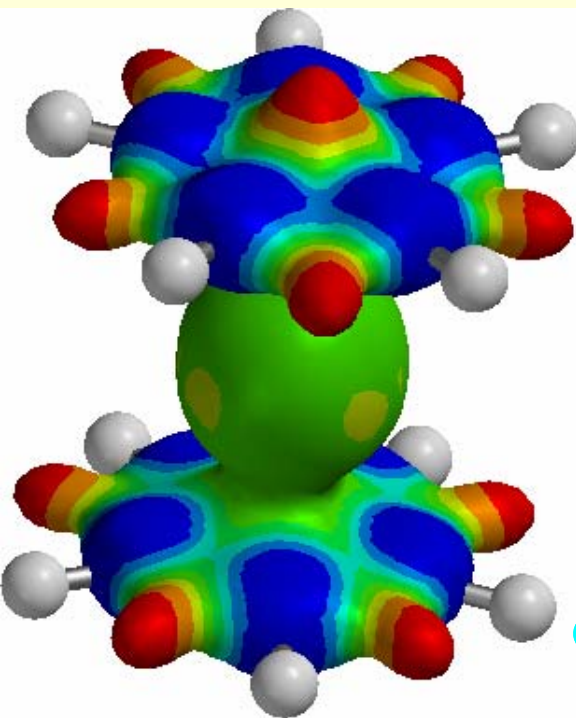
Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Structura electronica	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
Numere de oxidare	II III	II III IV	II III IV V	I II III IV V VI	II III IV V VI VII	II III IV V VI	II III IV V	II III IV	I II III	II

Mn – elementul cu cele mai multe stari de oxidare dintre elementele primei perioade de elemente tranzitionale.

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).

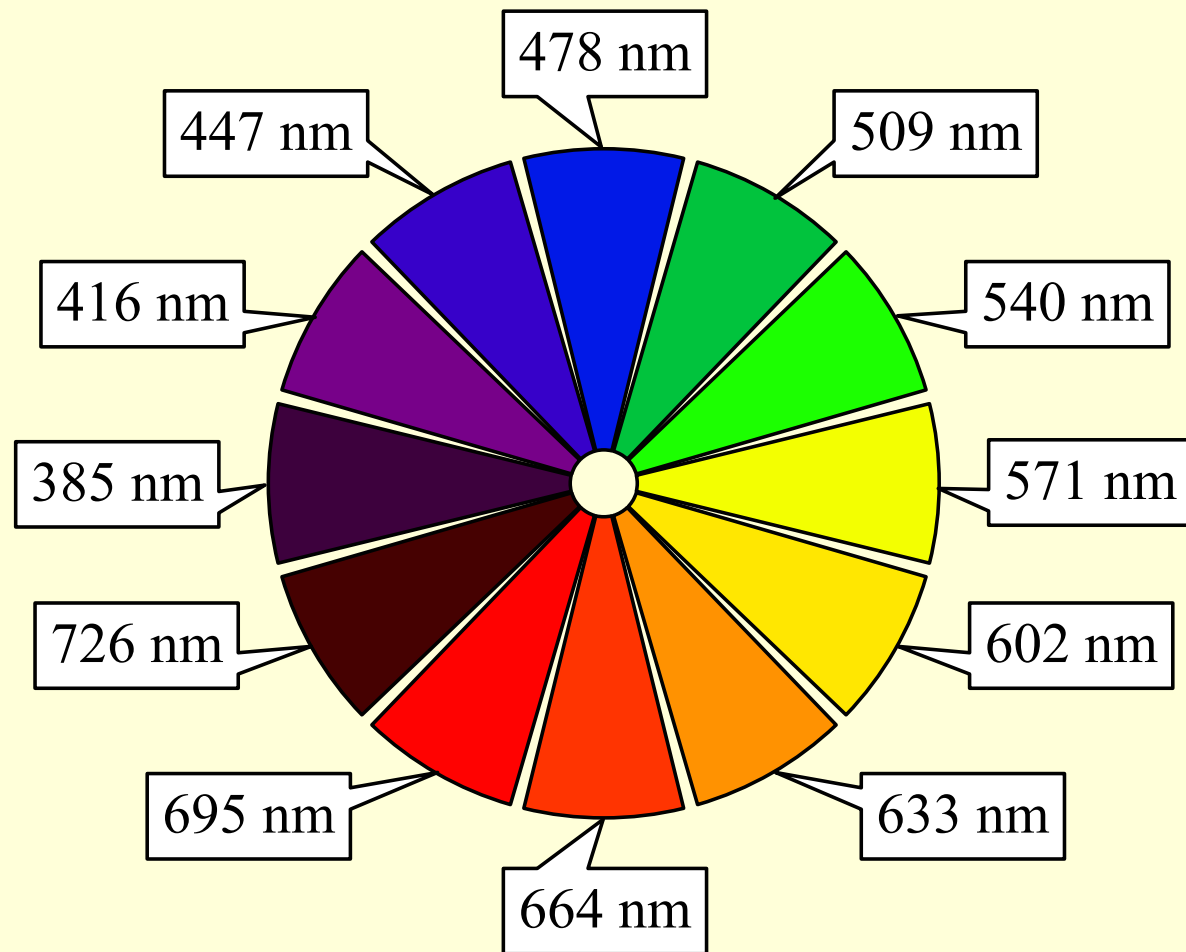
Legături coordinative fără stare de oxidare



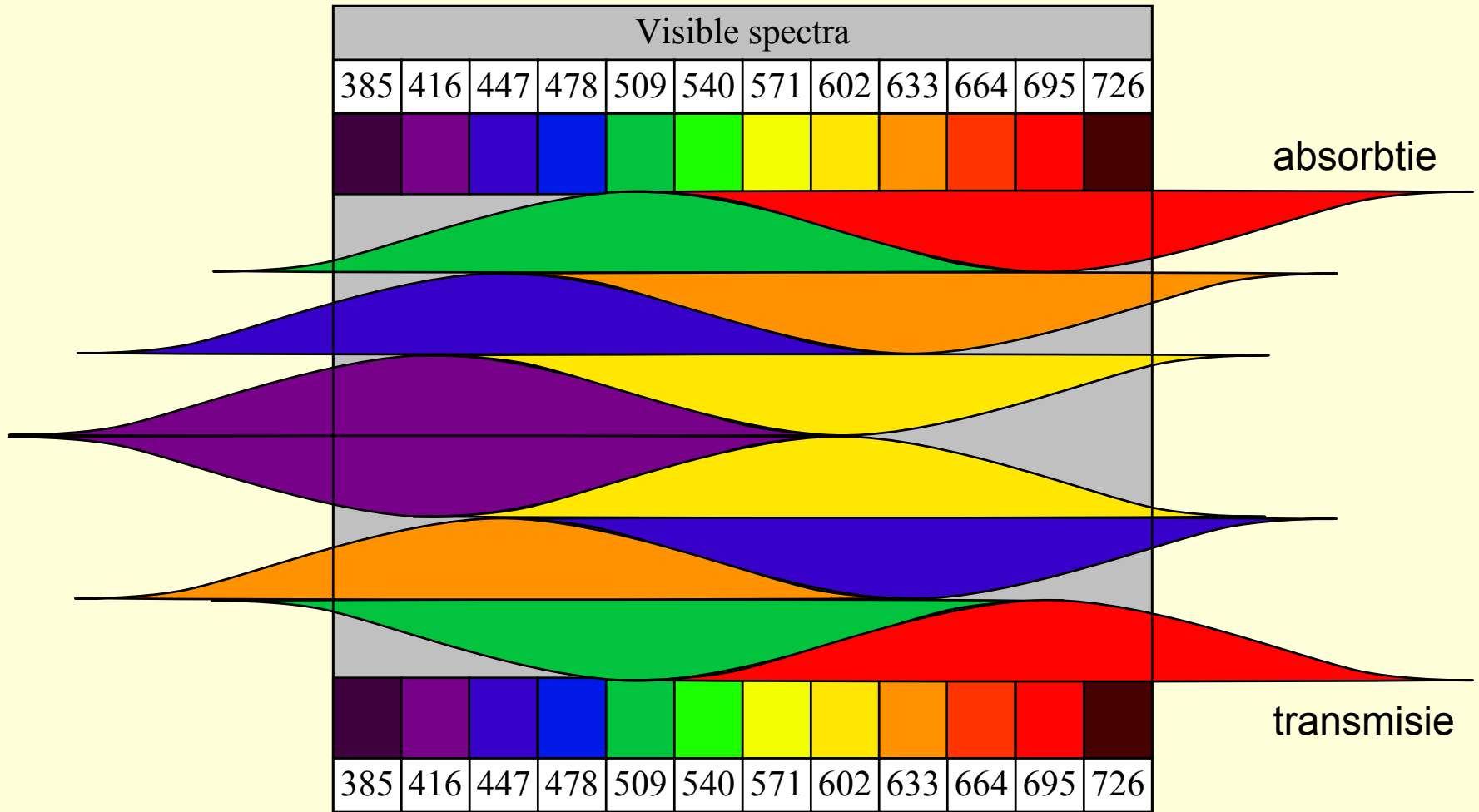
Distributia sarcinii obtinuta cu Spartan 10

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.


















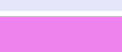
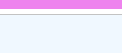







Culori complementare



Absorbție vs. transmisie

Culoarea ionilor de tranziție

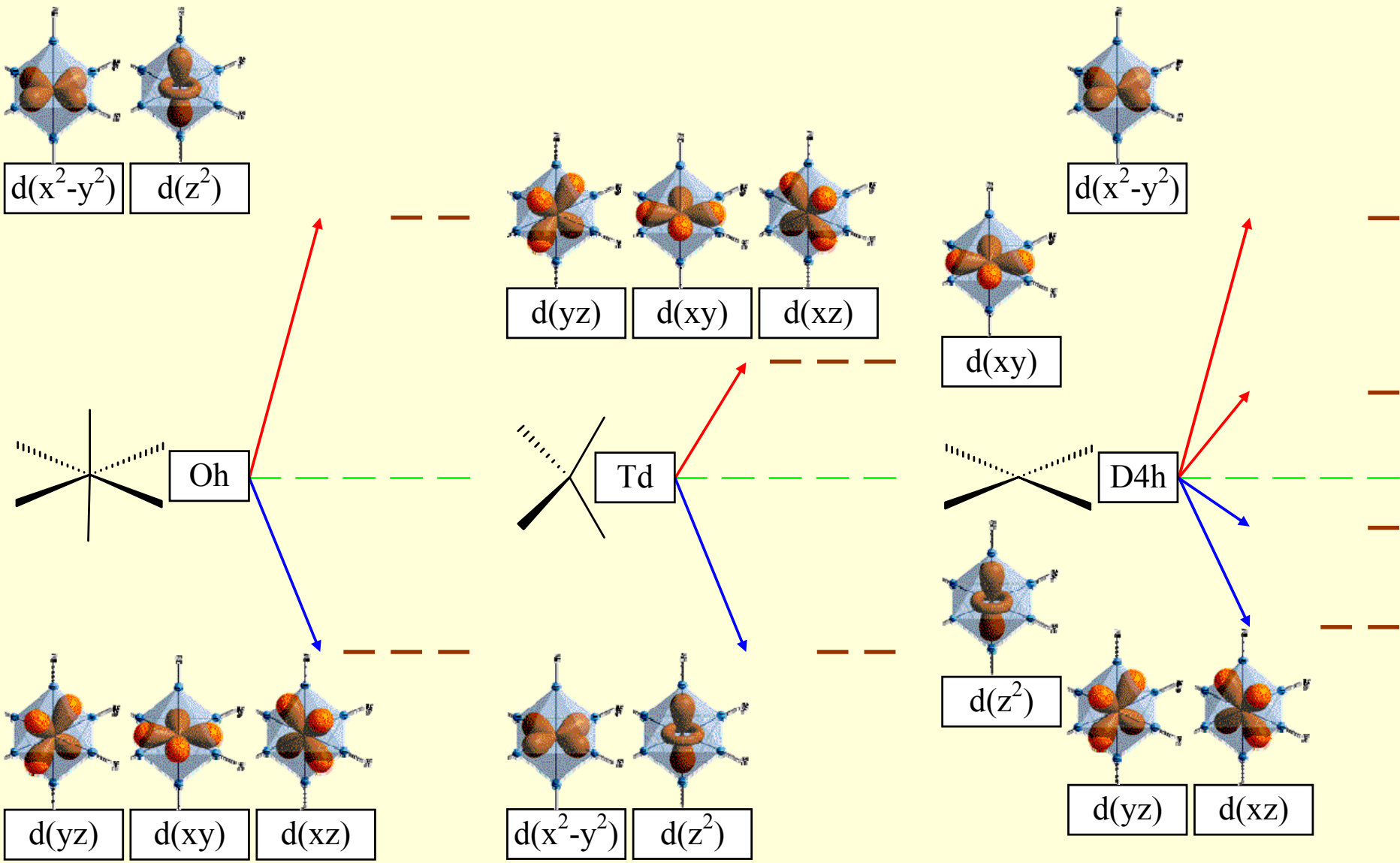
Cea mai importantă sursă de culoare la elemente de tranziție este din existența unor niveluri incomplete d și f. Ionii acestor elemente pot promova electroni de la un nivel la d, un alt nivel d cu energie mai mare, ceea ce duce la absorbția în vizibil.

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

Complecsi Octaedrali, tetraedrali & plan patrati

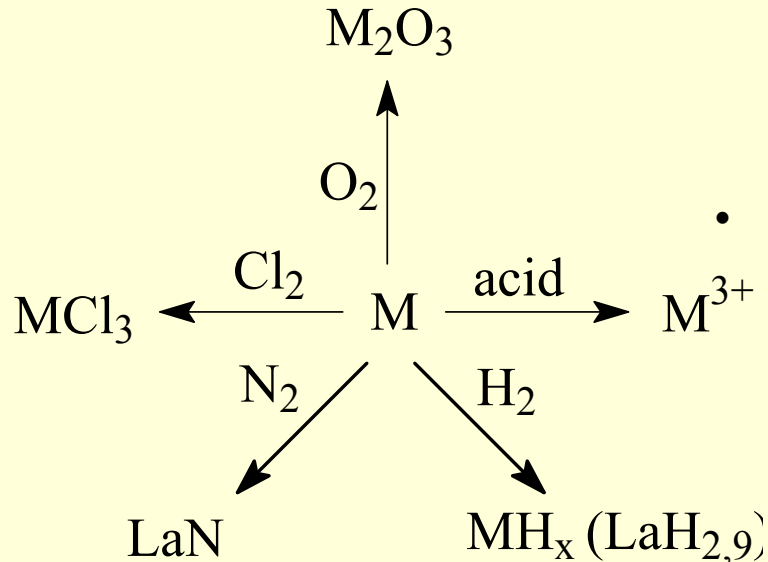


Compuși interstițiali

- 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).

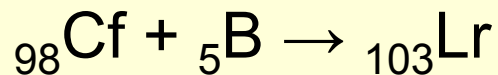
Scandiu, Ytriu, Lutetiu, Lawrenciu

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.

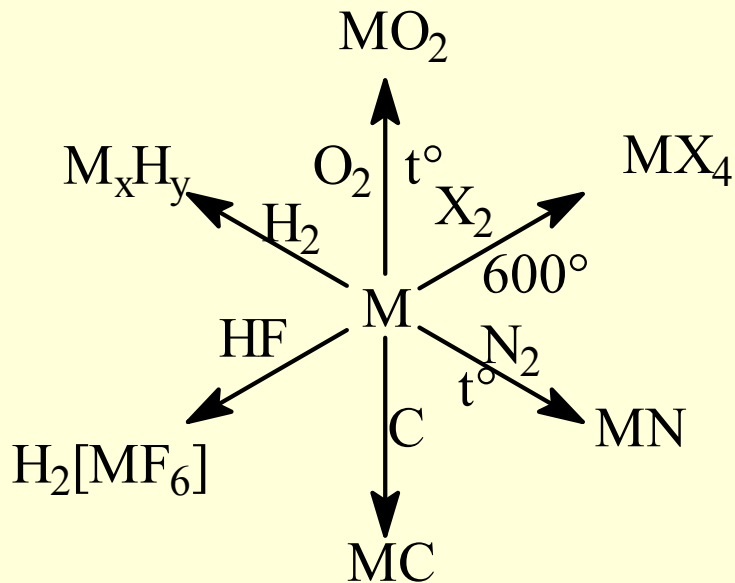
Sinteza Lawrenciului



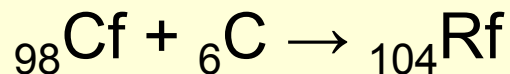
- Lutetiatul de aluminiu ($\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$) poate fi utilizat ca material de lentilă de mare refracție. Tantalatul de lutetiu (LuTaO_4) este cel mai dens material alb stabil cunoscut ($9,81 \text{ gcm}^{-3}$). Singurul material alb mai dens este ThO_2 (10 gcm^{-3}), dar Th e radioactiv.

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.

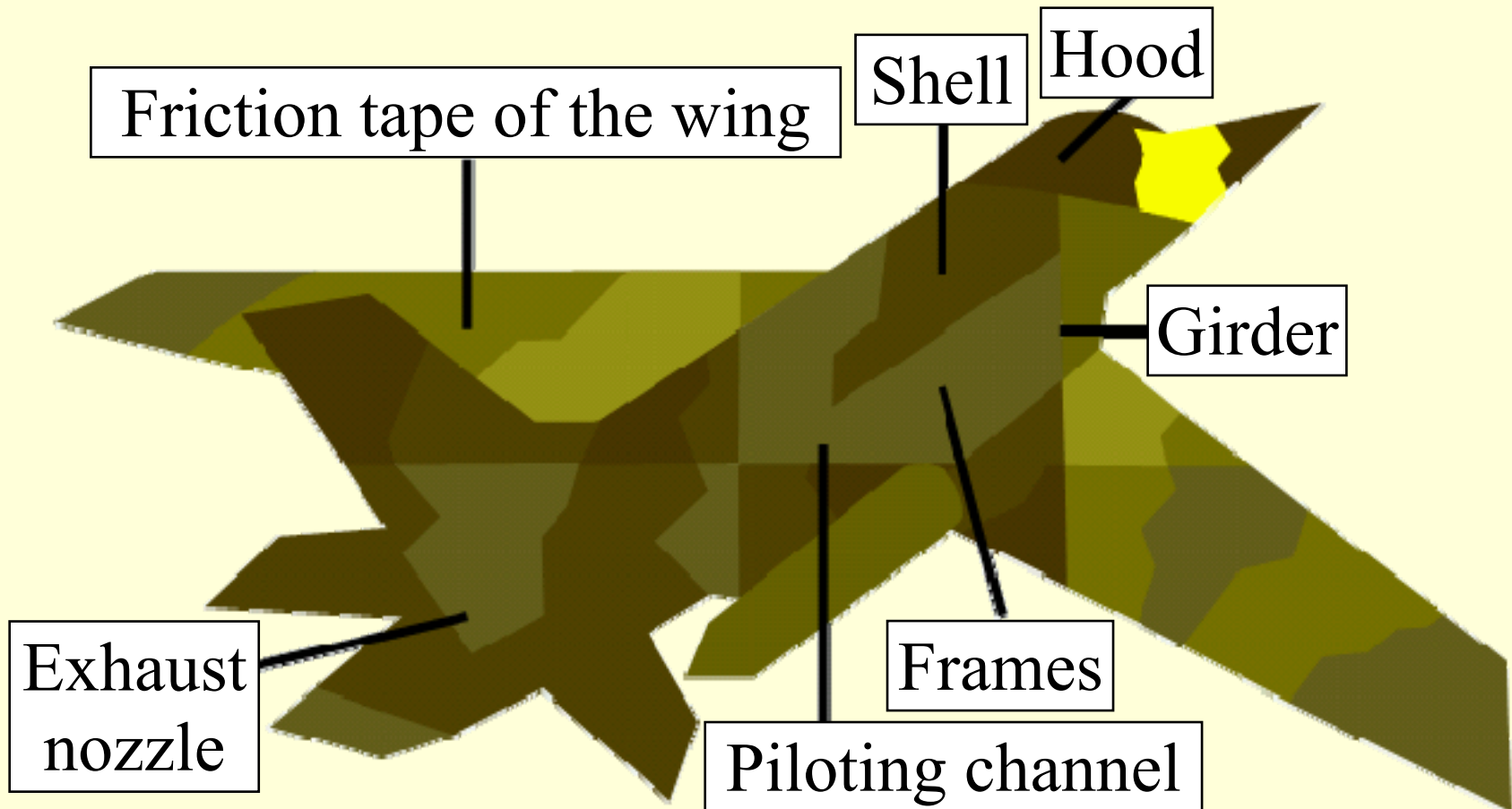
Hf este utilizat în construcția de reactoare nucleare și submarine nucleare.

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



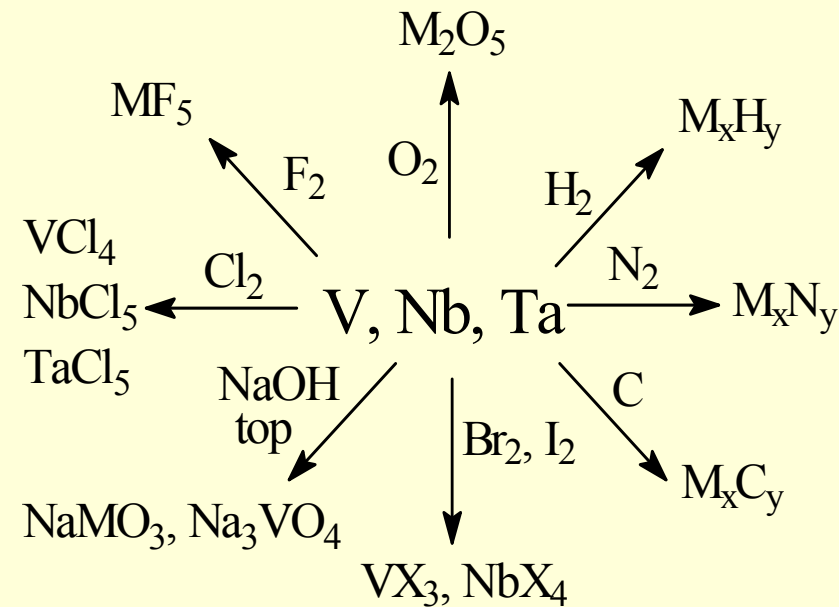
Statuia gigantică “Mama Rusie”

- Memorial Park, Kiev, Ucraina
- Este o figură feminină de titan gigantică - 108 metrii (40 m - pedestal și 68 m - figura), pentru a compara - Statuia Libertății din New York are dimensiunea de 100 de metri (65m + 35 m).
- Sabia a fost scurtată după declararea independenței în 1991.
- Istoricii spun că statuia a fost planificată inițial să fie construită pe vârful Muntelui Poklonnaya în Moscova. Construcția statuii din titan în Kiev s-a dovedit a fi o sarcină complicată. Constructorii de la ProektStalKonstruktsiya R&D au fost făcut cercetări cu privire la reconstrucția Statuia Libertății din New York. A fost finalizată la 09 mai 1981. Liderul sovietic Leonid Brejnev a efectuat o vizită specială la Kiev pentru dezvelirea marelui monument.

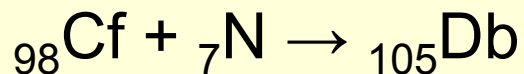


Vanadiu, Niobiu, Tantal, Dubniu

Proprietati chemice



Sinteza Dubniului

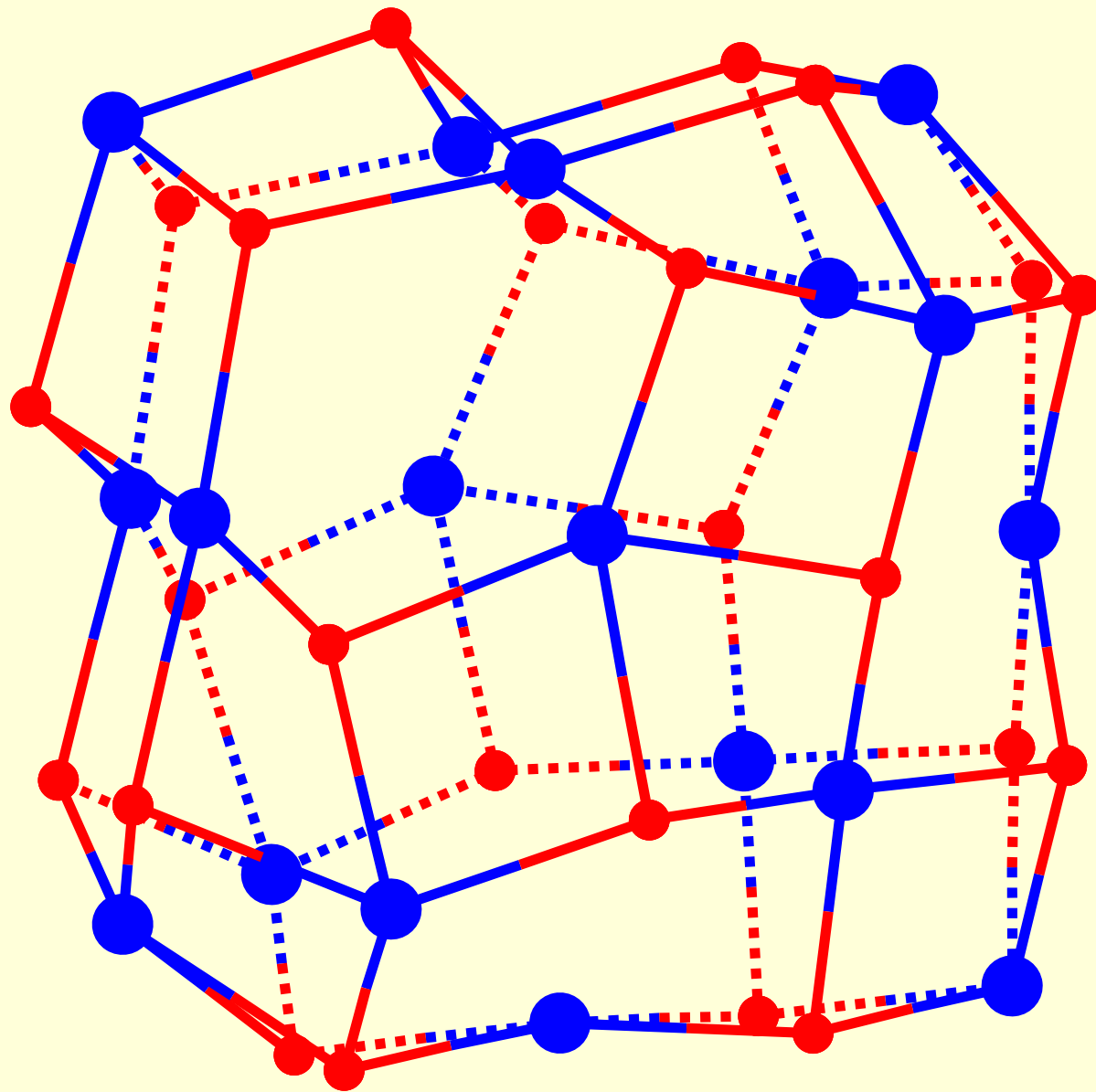


Vanadiul este utilizat în special pentru Ferovanadiu (aliaj Fe-V) - pentru proprietăți mecanice îmbunătățite, duritate crescută, coroziune și rezistență la șocuri. Pentaoxidul de vanadiu, V_2O_5 , este un bun catalizator pentru reacțiile de oxidare (de exemplu pentru obținerea de H_2SO_4 - catalizator 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 $2200^\circ C$). Fire de Ta sunt utilizate în chirurgie.

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



Proprietati $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ (Spartan '10)

Molecule Properties [?] [X]

Molecule | QSAR | Thermodynamics

Formula: $O_{42}V_{18}$	CAS:
Energy: -19895.9852 au	Heat:
Energy(aq): Pending	T1 Heat:
Solvation E: Pending	Weight: 1588.914 amu
E HOMO: 31.29 eV	E LUMO: 41.73 eV
Dipole Moment: 2.03 debye	Pt. Group: C1
Tautomers: 0	Conformers: 1

Display Dipole Vector Conformer Library Entries: 0

Label: M0001 [v]

Molecule Properties [?] [X]

Molecule | QSAR | Thermodynamics

From CPK Model:

Area: 668.49 Å ²	PSA: 637.273 Å ²
Volume: 582.03 Å ³	Ovality: 1.98

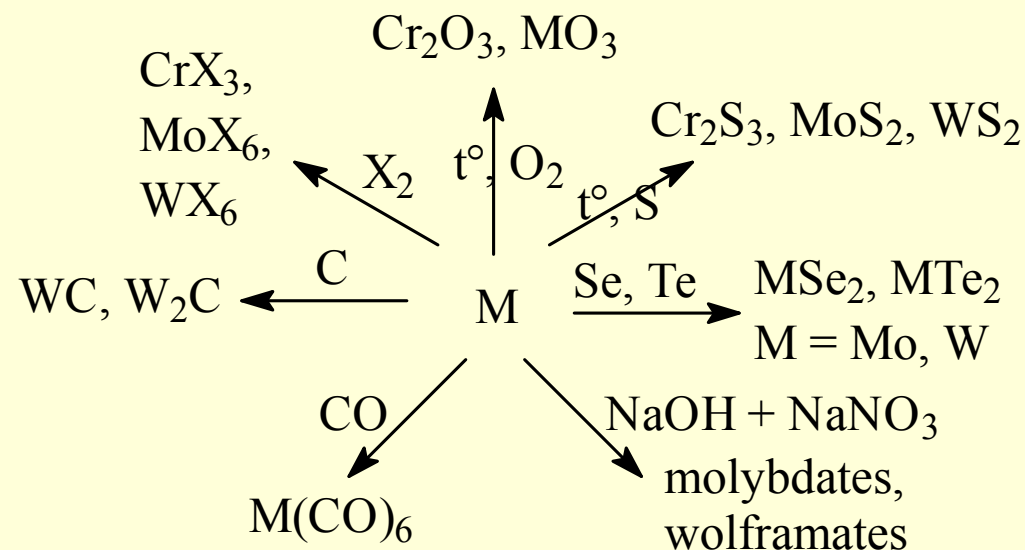
From Computed Wavefunction:

Acc. Area: 295.46 Å ²	P-Area(75): 500.80 Å ²
Min ElPot: -3334.76 kJ/mol	Acc. P-Area(75): 295.46 Å ²
Min LocOnPot: 75.33 kJ/mol	Max ElPot: -2735.74 kJ/mol
Log P: Failed!	Polarizability: 38.91
HBD Count: 0	HBA Count: 42

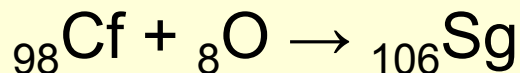
Label: M0001 [v]

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.

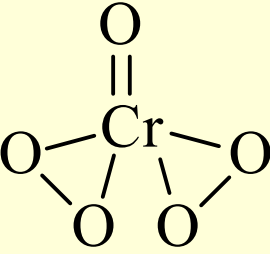
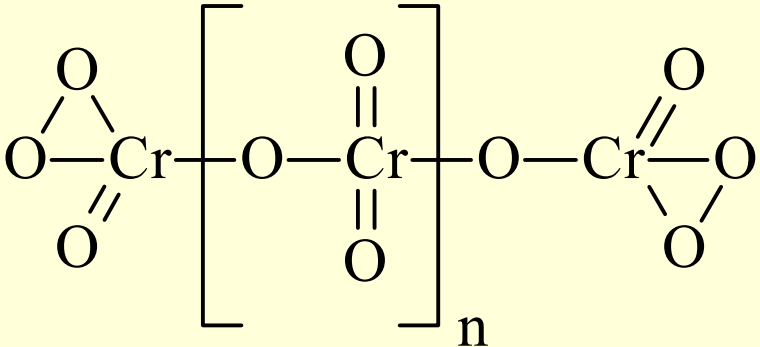
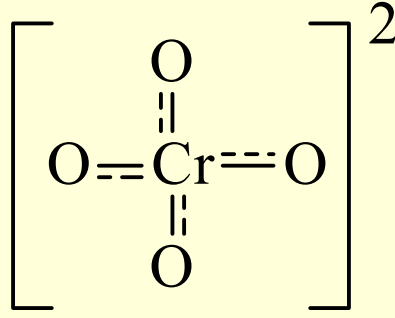
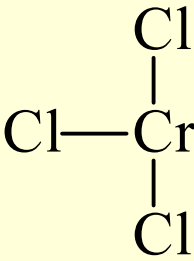








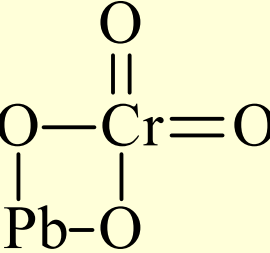
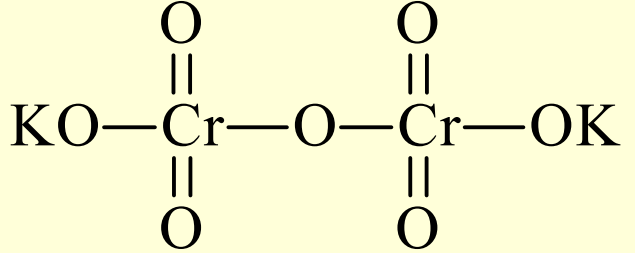
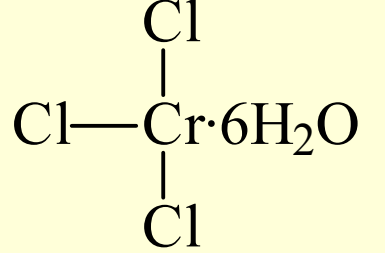

Cr-W-Co-C 'super hard high-speed tool steel'

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

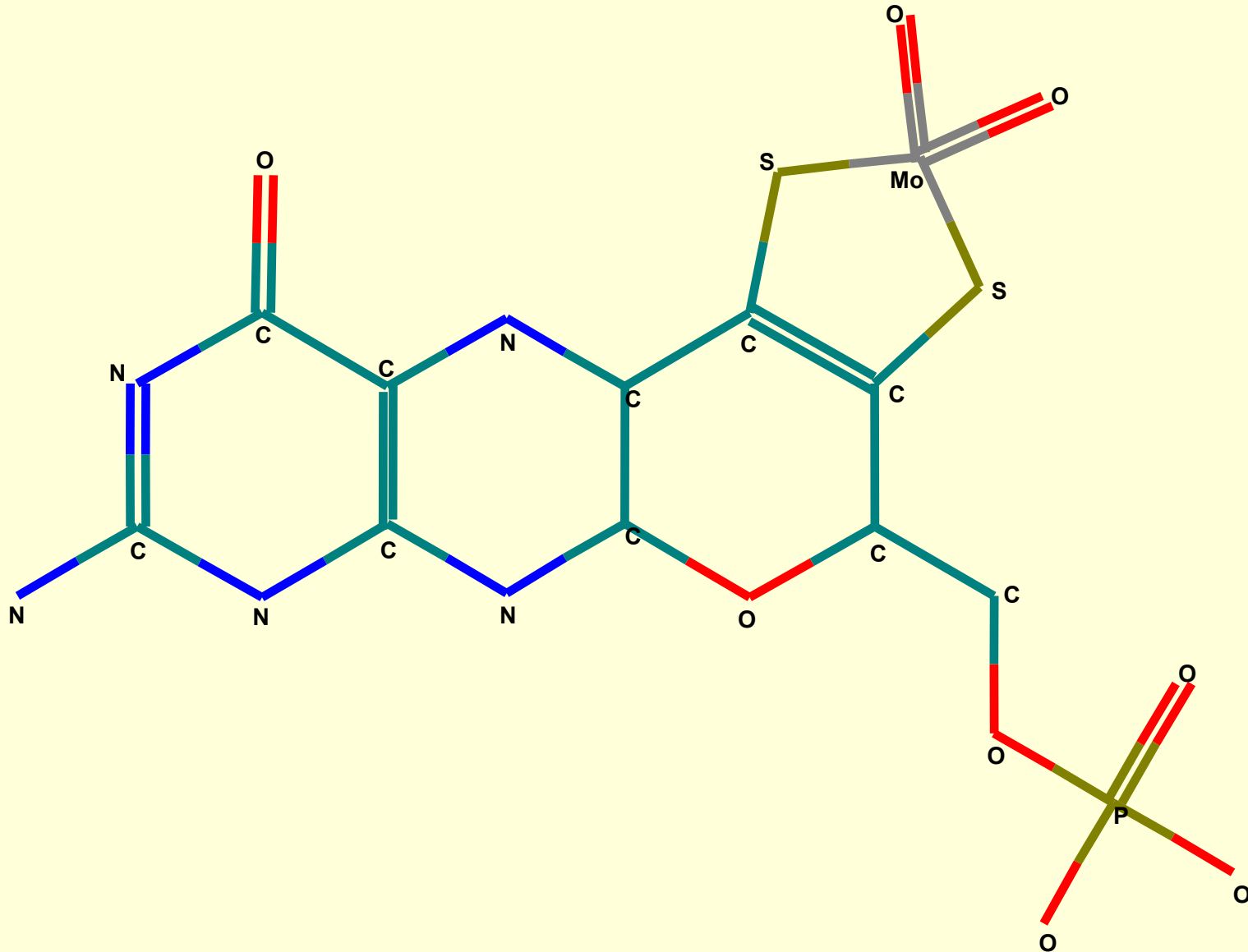
			
			
			
			

MoCl ₂	MoCl ₃	MoCl ₄	MoCl ₅	MoCl ₆
				

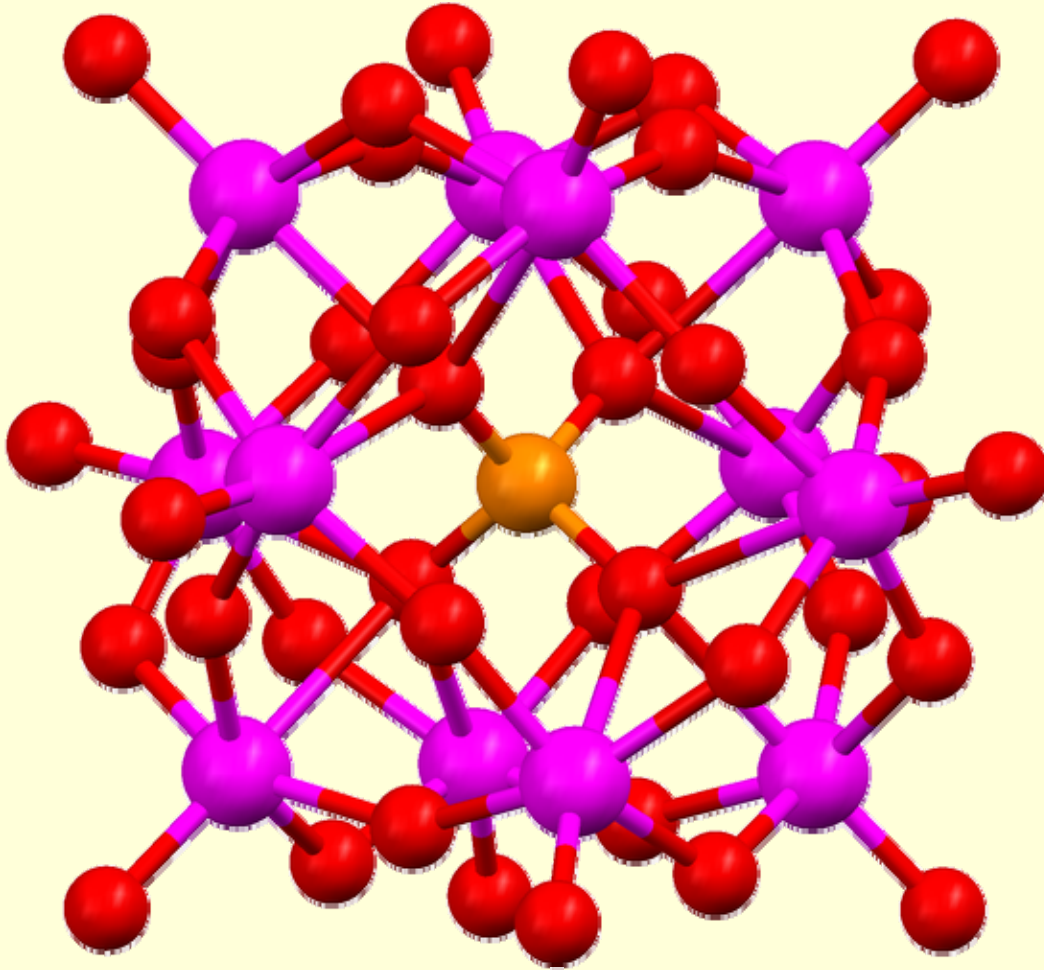
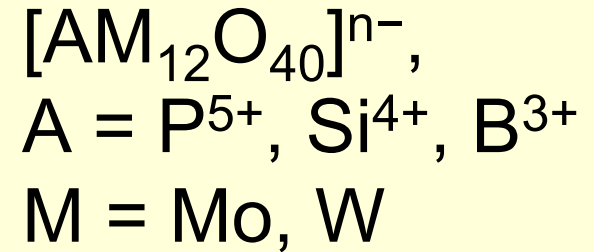
Molybden - utilizari

- 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

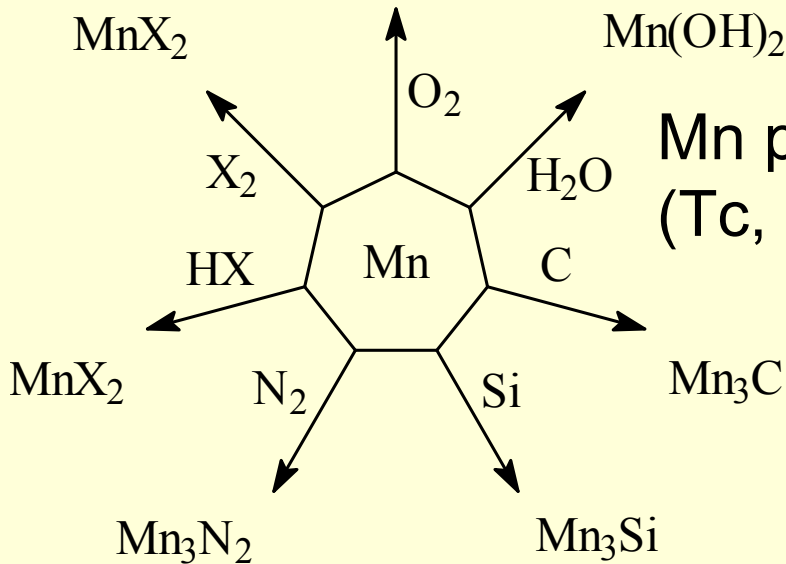


Primul anion Keggin,
 $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$
(fosfomolibdat de amoniu), a
fost raportat pentru prima dată
de Berzelius in 1826.

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

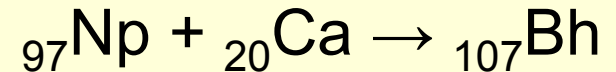
Anionii Keggin folosesc drept
catalizatori în hidratare,
polimerizare și oxidare.

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

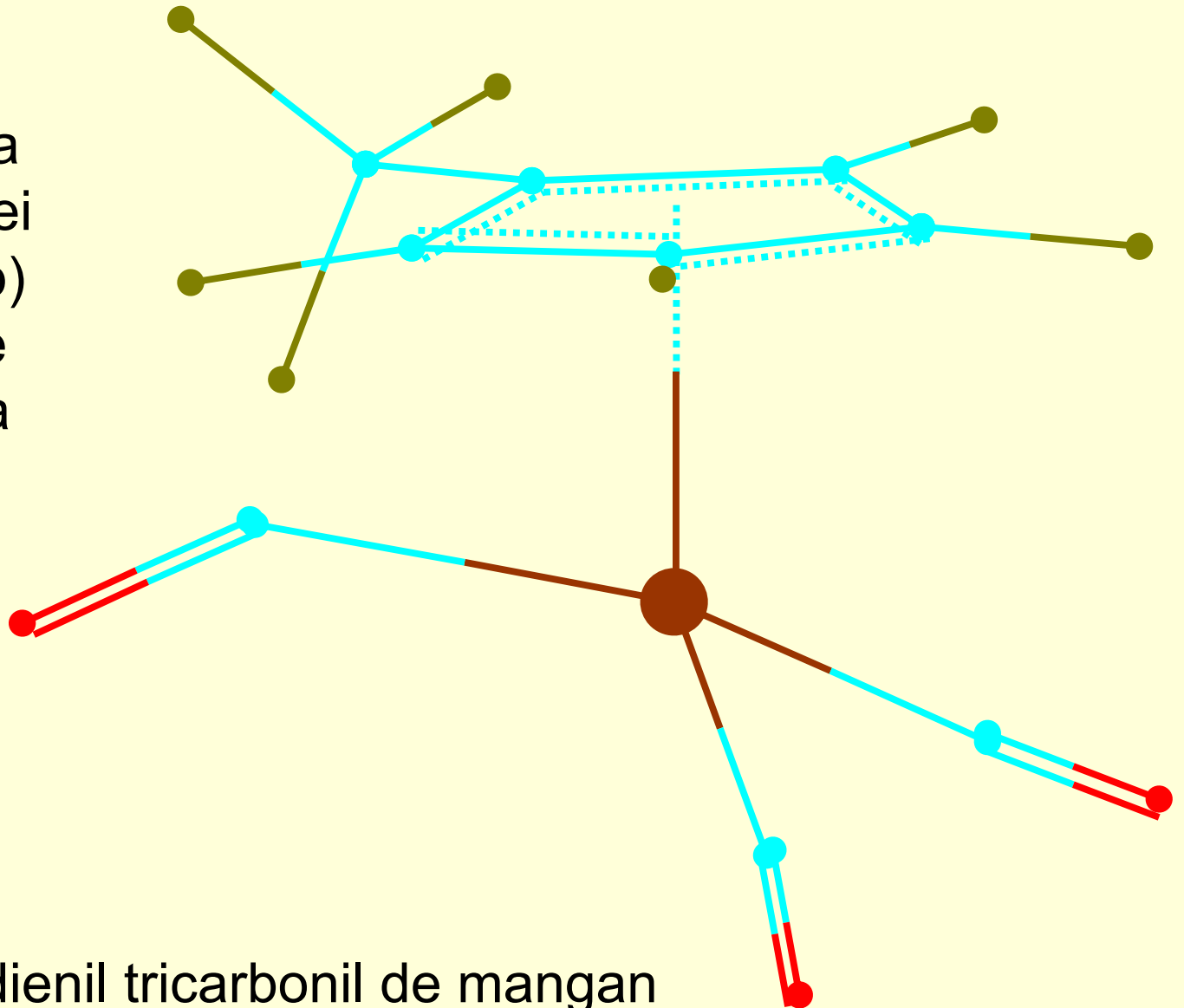
- Cel mai utilizat este manganul în industria producătoare de feroaliaje (ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților, sau pentru efectuarea de procese diferite - Feromanganeziu - $MnO_2 + Fe_2O_3$ - servește ca dezoxidant pentru oțel). Alte utilizări sunt în construcții, mașini, și transport - cu 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

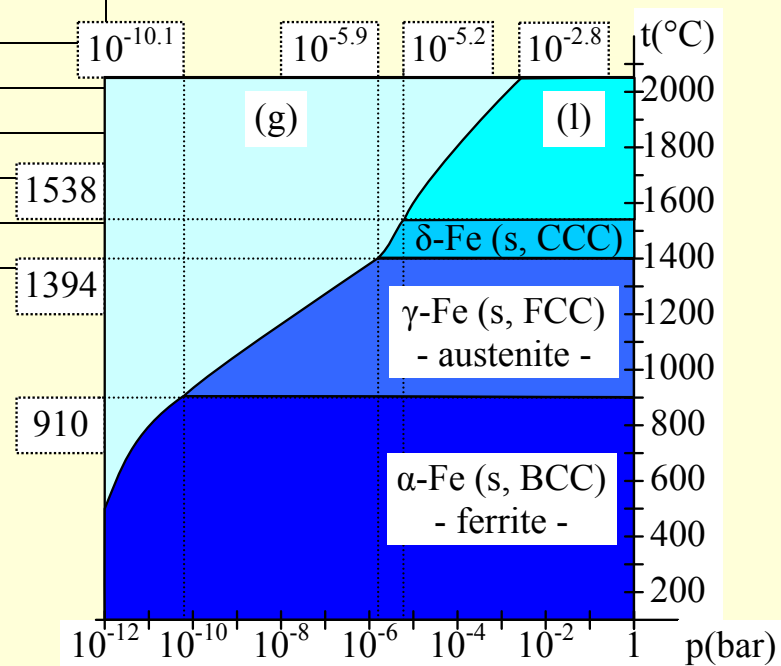
Blocul “d⁶-d¹⁰”

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**.

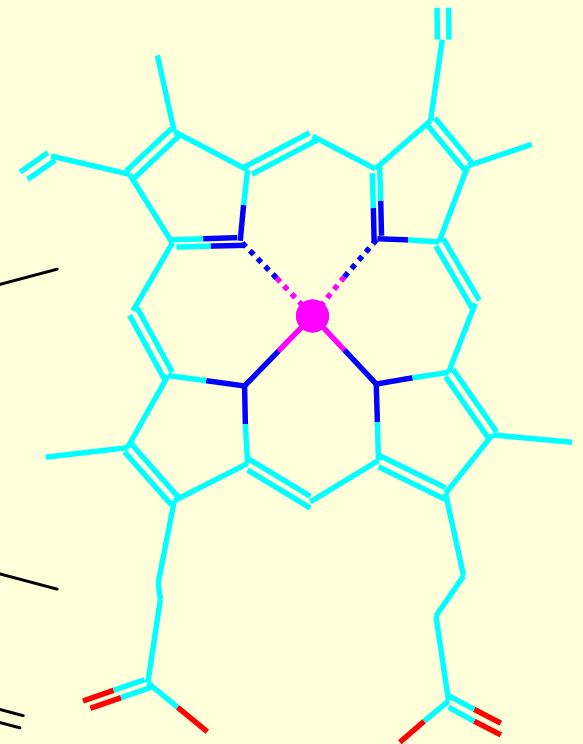
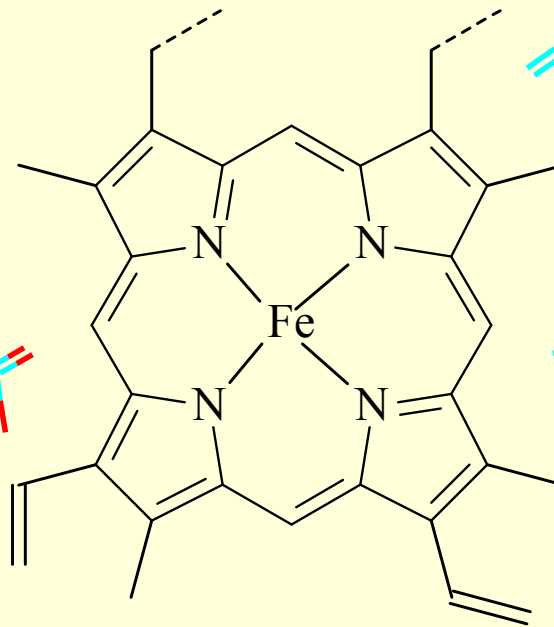
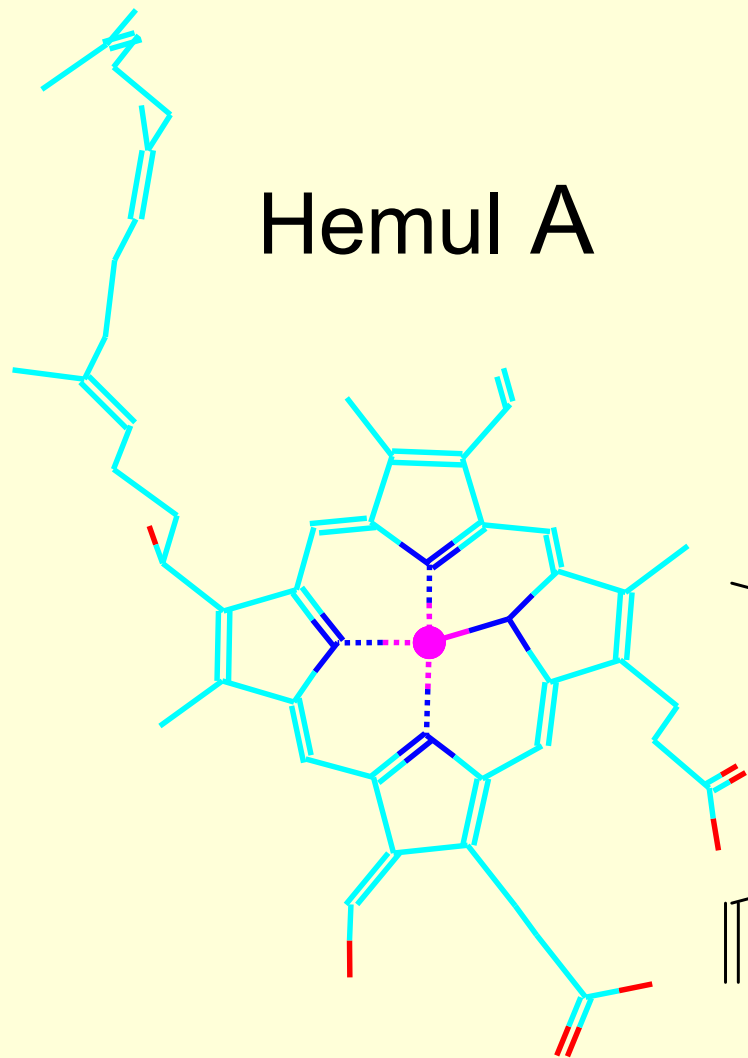
Diagrame de faza: Fe + C & Fe

Name	Phases	Remarks
C	Graphite	100% carbon
Fe ₂ C	ε-Fe ₂ C	η-Fe ₂ C
Fe _{2.2} C	ε-Fe _{2.2} C	pseudo-hexagonal iron carbide
Fe ₇ C ₃	Fe ₇ C ₃	Ekström-Adcock iron carbide
Fe _{2.4} C	ε-Fe _{2.4} C	Fe ₂ C+Fe ₃ C
Fe _{2.5} C	Hägg carbide	χ-Fe ₂ C ₅
Fe ₃ C	Cementite	θ-Fe ₃ C
Fe ₃ C	ε-Fe ₃ C	hexagonal iron carbide
Solid solutions (C% _{wt} ≤ 2%)		
γ-Fe+C	γ-Fe+C	Austenite (stable), face-centered cubic (FCC) Martensite (metastable), body-centered tetragonal (BCT)
Solid solutions or pure iron (C% _{wt} ≤ 0.3 at 723°C, C% _{wt} ≤ 0.06 at 20°C)		
Ferrite	α-Fe	body-centered cubic (BCC) 1400°C ≤ t
	β-Fe	obsolete term for the paramagnetic α-Fe
	γ-Fe	face-centered cubic (FCC)
	δ-Fe	body-centered cubic (BCC) t°C ≤ 912
ε-Fe	hexagonal close-packed (HCP), unstable, high pressure only	



Hemoglobina & Mioglobina

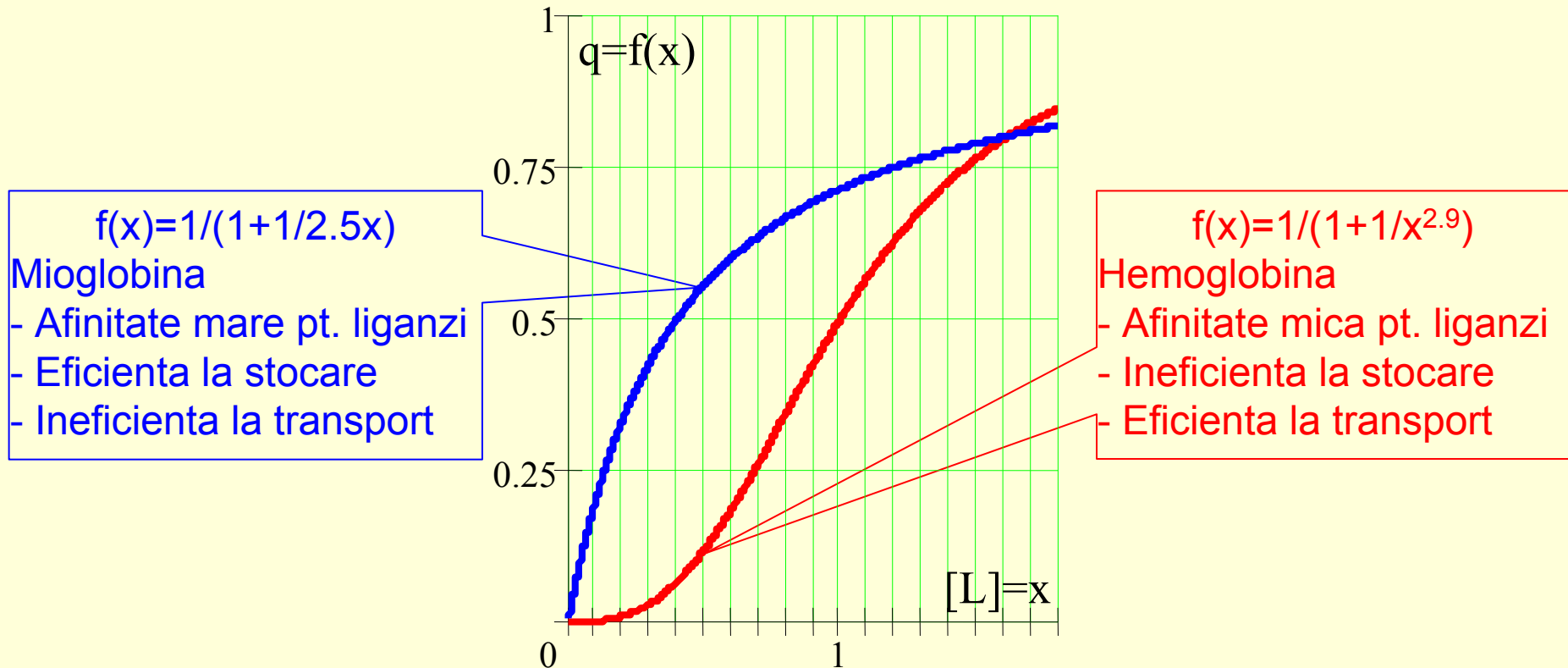
- Hemoglobina (abreviată **Hb**) metalo-proteina din celulele roșii din sânge ce conține Fe și transportă oxigen. **Hb** din sânge transportă O_2 de la organele respiratorii (plămâni sau branhii) la restul corpului unde se eliberează oxigen pentru a arde nutrienți, furnizând energie pentru a alimenta 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).

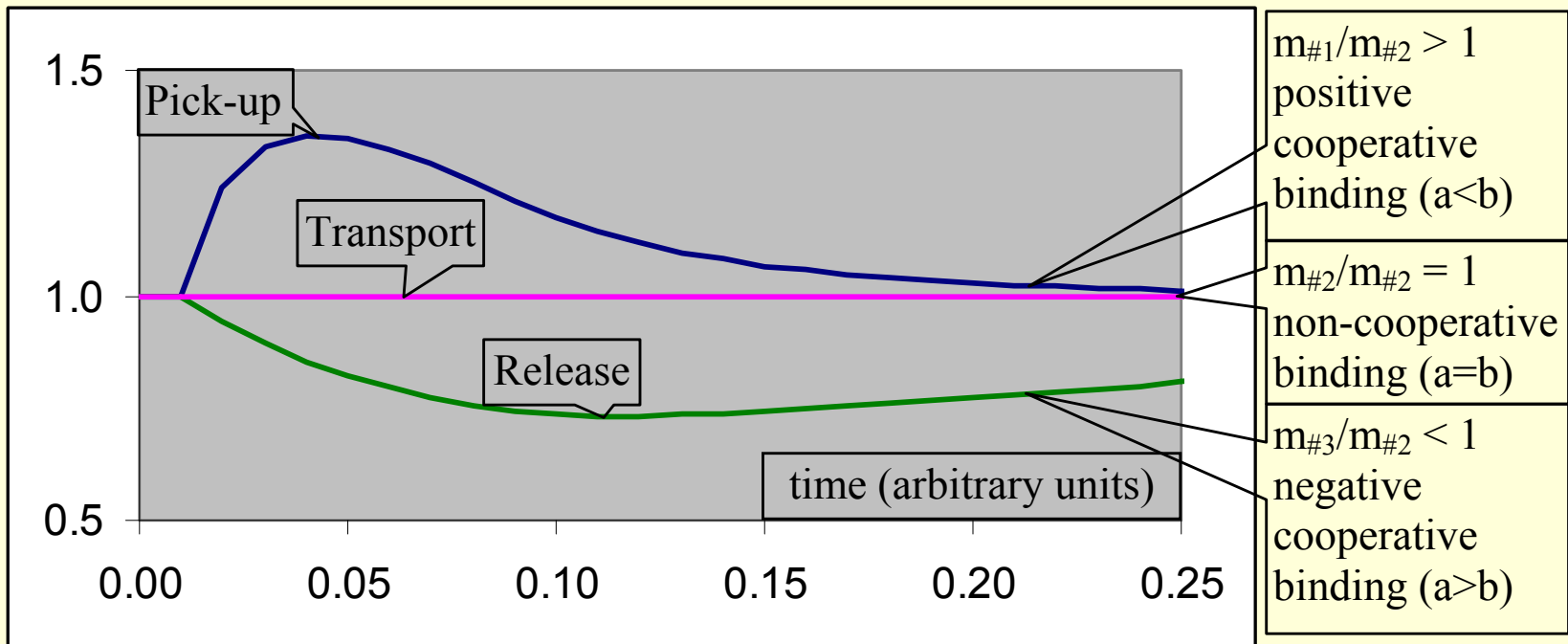
Hb vs. Mb

- Hb cara 4 hemi & Mb stocheaza 1 hem. Fiecare hem poate lega 1 ligand (O₂, CO, CO₂, NO, etc.). $H + mL \leftrightarrow HL_m$; $m_{Hb} \approx 2.8-3.0$ (max.=4)
- $K_d = [H][L]^m/[HL_m]$; $q = [\text{spatii de legare ocupate}]/[\text{total spatii de legare}]$;
 $q = [HL_m]/([HL_m] + [H]) = \dots = 1/(1 + K_d/[L]^m)$;
- $f(x) = 1/(1 + a/x^m)$, $a(\text{Hb:Mb}) \approx 2.5:1$; $m(\text{Hb}) \approx 2.9$; $m(\text{Mb}) = 1$

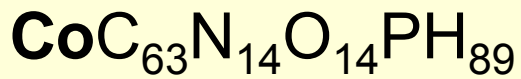
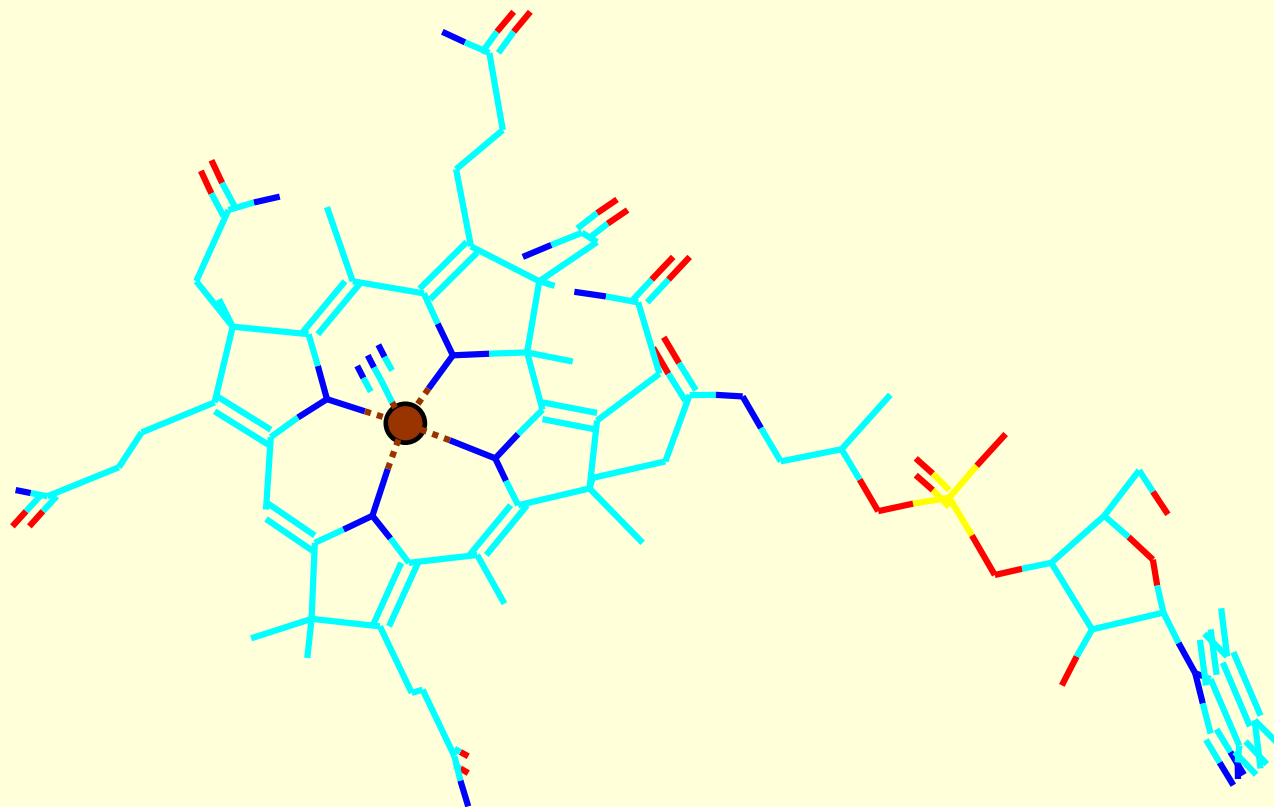
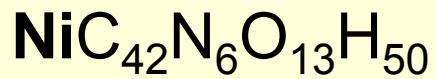
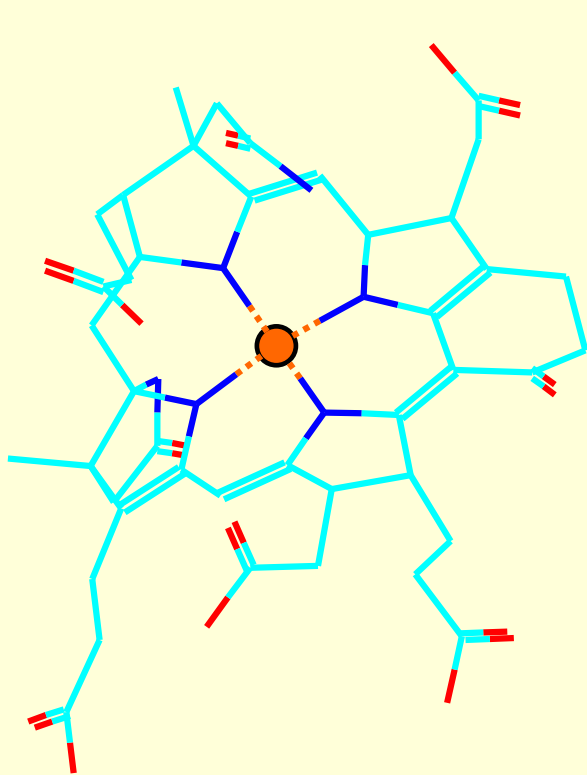


Legarea oxigenului de catre Hemoglobina

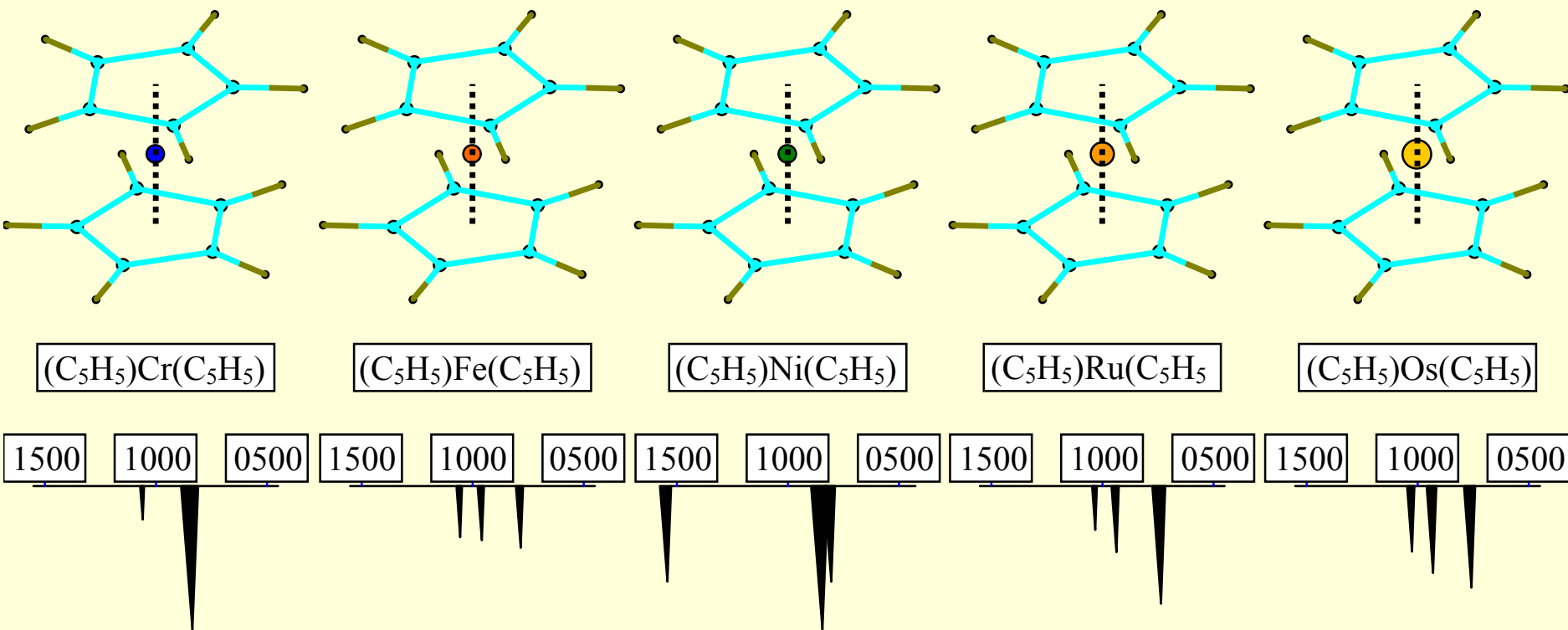
$H + L \rightarrow HL$	k_1	$v_1=k_1 \cdot [H][L]$	$[H]=x; [HL]=y; [HL_2]=z$
$HL + L \rightarrow HL_2$	k_2	$v_2=k_2 \cdot [HL][L]$	$k_1=a; k_2=b; [L]=c$
H:	$d[H]/dt=-v_1$	$d[H]=-k_1 \cdot [H][L] \cdot dt$	$\dot{x} = -acx$
HL:	$d[HL]/dt=v_1-v_2$	$d[HL]=(k_1 \cdot [H][L]- k_2 \cdot [HL][L]) \cdot dt$	$\dot{y} = acx - bcy$
HL ₂ :	$d[HL_2]/dt=v_2$	$d[HL_2]=k_2 \cdot [HL][L] \cdot dt$	$\dot{z} = bcy$
Cases	Initial	Iterative	$m = \frac{[HL] \cdot 1 + [HL_2] \cdot 2}{[H] + [HL] + [HL_2]}$ $m_n = \frac{y_n \cdot 1 + z_n \cdot 2}{x_n + y_n + z_n}$
#1: $a=1 < 4=b$	$x_0=1; y_0=0; z_0=0;$	$x_{n+1}=x_n-ac \cdot \delta t$	
#2: $a=1=1=b$	$c=16$	$y_{n+1}=y_n+(acx_n-bcy_n) \cdot \delta t$	
#3: $a=4 > 1=b$	$\delta t=0.01$	$z_{n+1}=z_n+bcy_n \cdot \delta t$	
m: H saturation with L (simplified case, only 2 ligand sites)			



Coenzima F430 & vitamina B12



$(C_5H_5)M(C_5H_5)$ – spectru IR (cm^{-1})



(C₅H₅)M(C₅H₅) – modelare moleculara & UV-VIS

(C₅H₅)M(C₅H₅) properties (Spartan '10, DFT, RBLYP, 6-31G* + LANL2DZ>Kr, Vacuum)

Formula	C ₅ H ₅ CrC ₅ H ₅	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₅	C ₅ H ₅ NiC ₅ H ₅	C ₅ H ₅ RuC ₅ H ₅	C ₅ H ₅ OsC ₅ H ₅
Energy (a.u.)	-1427	-1650	-1891	-481	-478
E _{HOMO} (eV)	-8.62	-3.68	-2.50	3.69	8.43
E _{LUMO} (eV)	3.05	-0.86	-0.60	3.86	10.46
λ (nm)	106	440	653	7293	611
Absorbed light					
Visible color					
Dipole Moment (debye)	0.00	0.01	0.00	0.05	0.07
Pt. Group	D5d	D5	D5d	D5d	D5d
Area (Å ²)	192	180	198	196	195
Volume (Å ³)	171	170	173	174	174
Ovality (dimensionless)	1.29	1.21	1.32	1.30	1.29
Accessible Area (Å ²)	140	133	156	259	283
min(ElPot) (kJ/mol)	-118	-92	-143	-329	-460
min(LocIonPot) (kJ/mol)	48.5	34	17.4	2.6	7.1
Polarizability (Å ³)	52.5	54.5	55.0	55.5	55.0
Zero Point Energy (kJ/mol)	473	434	462	427	427
S ⁰ (J/mol, 298.15K)	350.1	348.5	378.9	363.5	368.3
H ⁰ , G ⁰ (a.u., 298.15K)	-1427	-1650	-1890	-481	-478
Cv (J/mol, 298.15K)	143.5	156.5	161.9	165.9	166.2

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

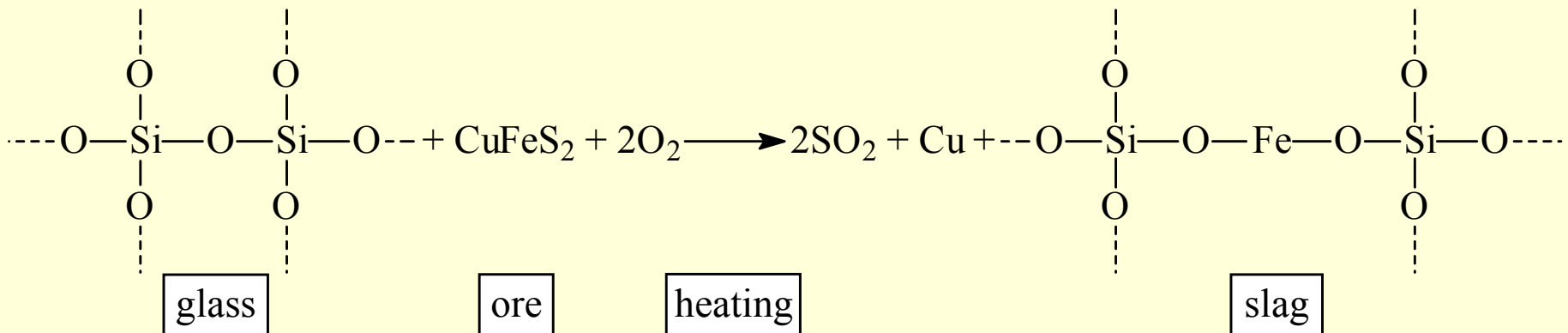
- (1) Găsirea minereului și crearea accesului la; (2) Mărunțirea minereului și colectarea pieselor de minereu; (3) Transportul minereului la locul de prelucrare și rafinare; (4) Prelucrare; (5) Tratarea refractară a minereului: $M_2S_n + NO_2 \rightarrow 2M + nSO_2$; (6) Solubilizare (leșiere): $M(s) + KCN(aq) + O_2(aer) + H_2O \rightarrow K[M(CN)_{n+1}]_{(aq)} + KOH$; (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

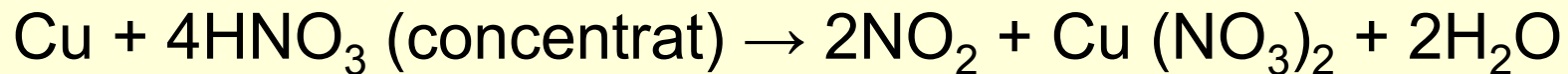
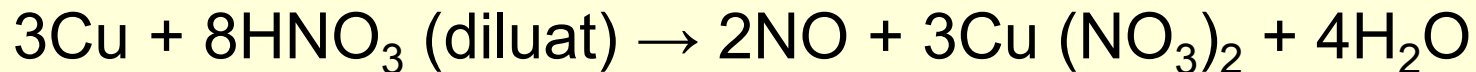
Cupru – obtinere si utilizari

- 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.

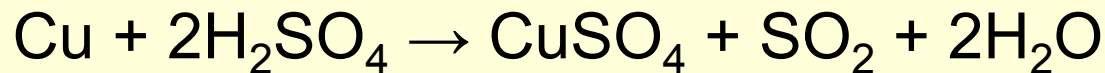


Cupru, Argint, Aur – proprietati chimice

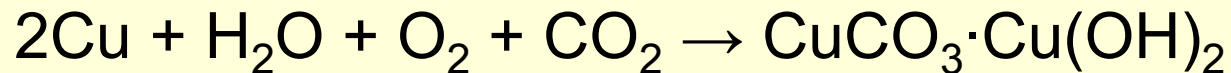
- Cu, Ag și Au au potențial de reducere standard pozitiv, și nu reacționează cu apa să elimine hidrogen din hidracizi. Caracterul nobil crește de la Cu la Au, odată cu creșterea reactivității cu alcalii. Inerția chimică a Au e similară cu a platinoidelor. Cu reacționează cu HNO₃ diferit, în funcție de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



- Cu & Ag reacționează cu H₂SO₄ concentrat la cald:

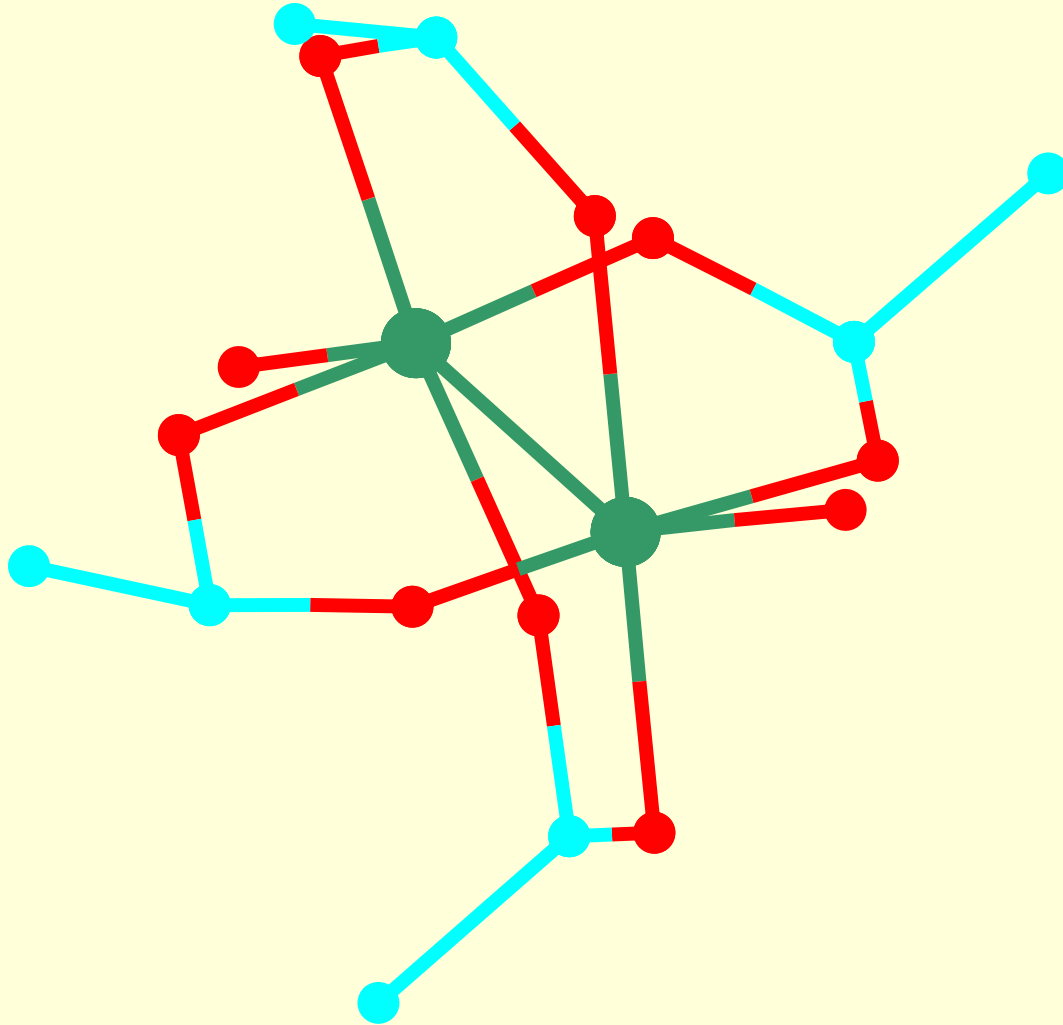


- Cu se oxidează ușor în aer umed acoperindu-se cu o peliculă verde:



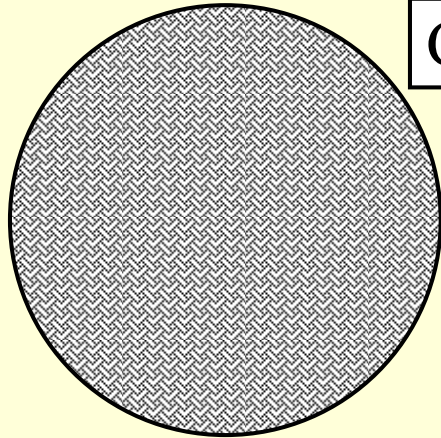
- Au reacționează cu HNO₃ & H₂SO₄ doar în prezența catalizatorilor (HCl, MnO₂, HIO₃)
- Cu halogeni: Cu(II), Ag(I), Au(III) + X₂ → CuX₂, AgX, AuX₃

Acetatul de Cupru

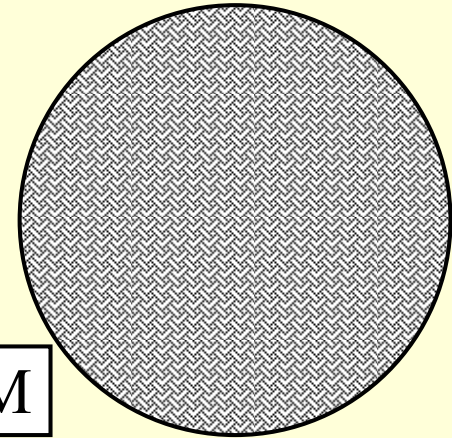


Adopta forma de
“roata cu pedale”
prezenta de
asemenea la
tetraacetatii de
Rh(II) & Cr(II).
E utilizat ca
catalizator sau
agent de oxidare in
sinteza organica.

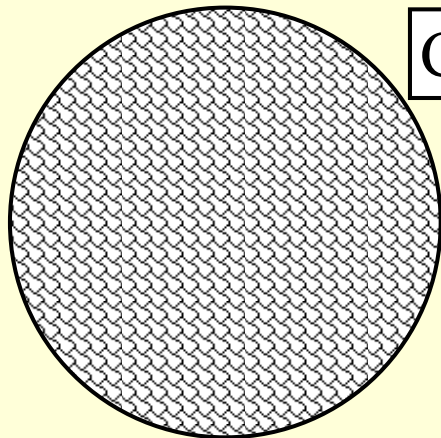
Proiectarea texturii compozitelor polimerice



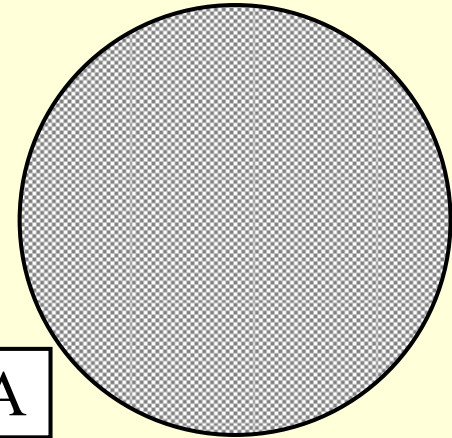
Cu-S-PNIPAM



Ag₂-S-PNIPAM



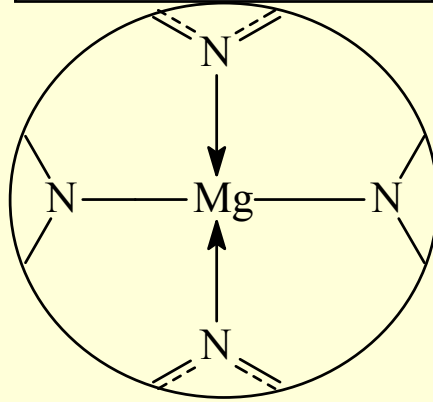
Cu-S-PNIPAM-MAA



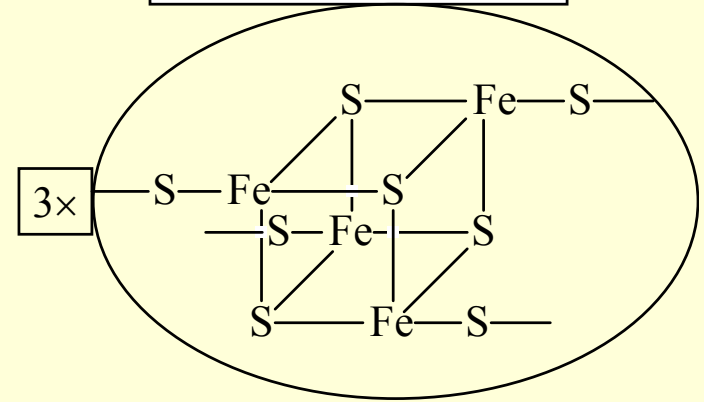
Ag₂-S-PNIPAM-MAA

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

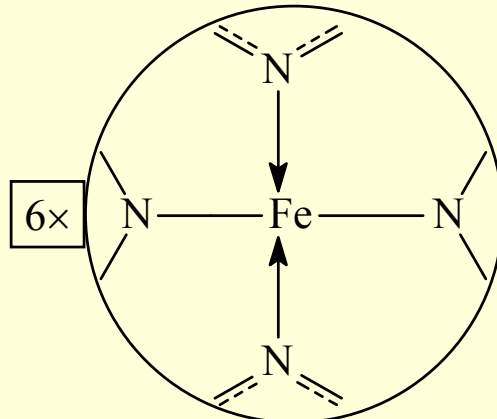
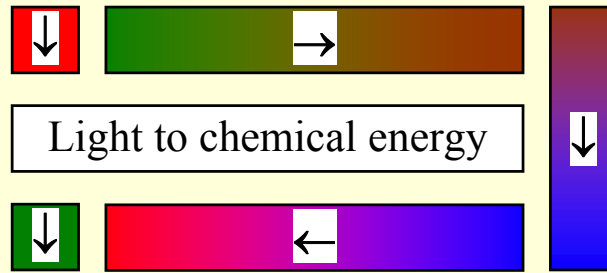
Chlorophyll



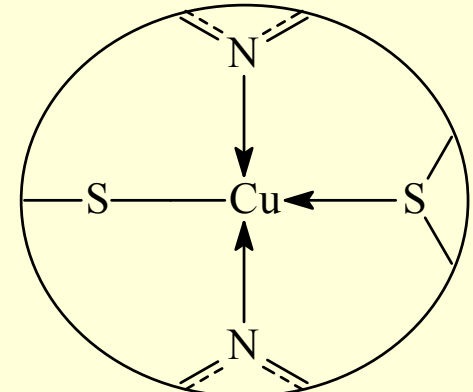
[Fe4S4]-ferredoxins



Fe, Cu, Mg –
rol biologic



Cytochrome f



Plastocyanin

Argint - utilizari

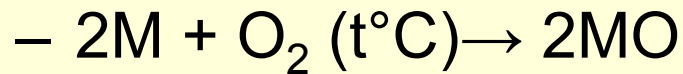
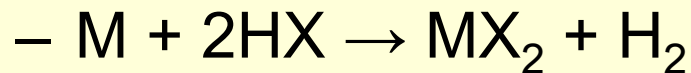
- AgCdO este rezistent la arc și este folosit în contactele de înaltă tensiune. Dispozitive mici, cum ar fi aparate auditive și ceasurile de mână, utilizează baterii cu AgO (durată lungă de viață și rată mare energie-greutate). O altă utilizare este la bateriile de mare capacitate Ag-Zn și Ag-Cd .
- 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).
- Ioni 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.

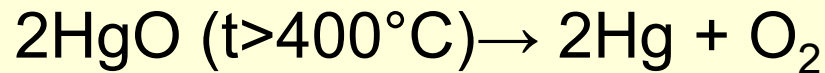
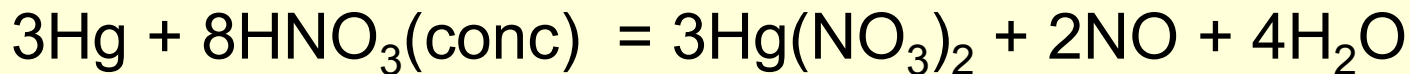
Zinc, Cadmiu, Mercur, Coperniciu

- (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.

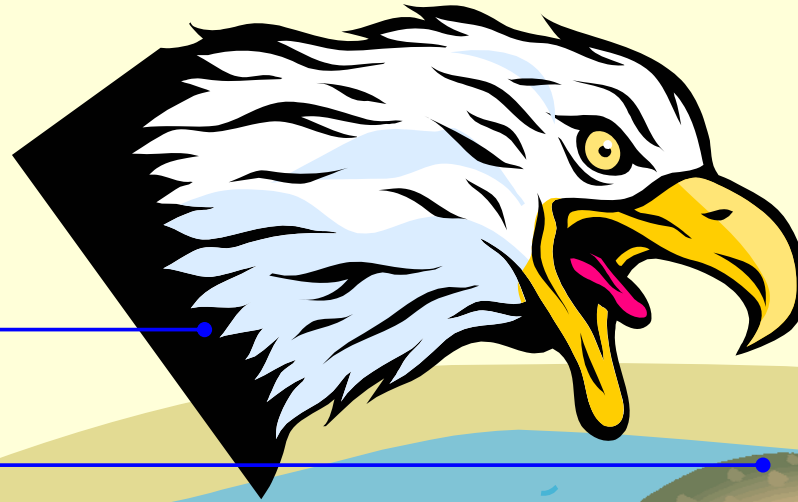
Zn, Cd, Hg - utilizari

- 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.

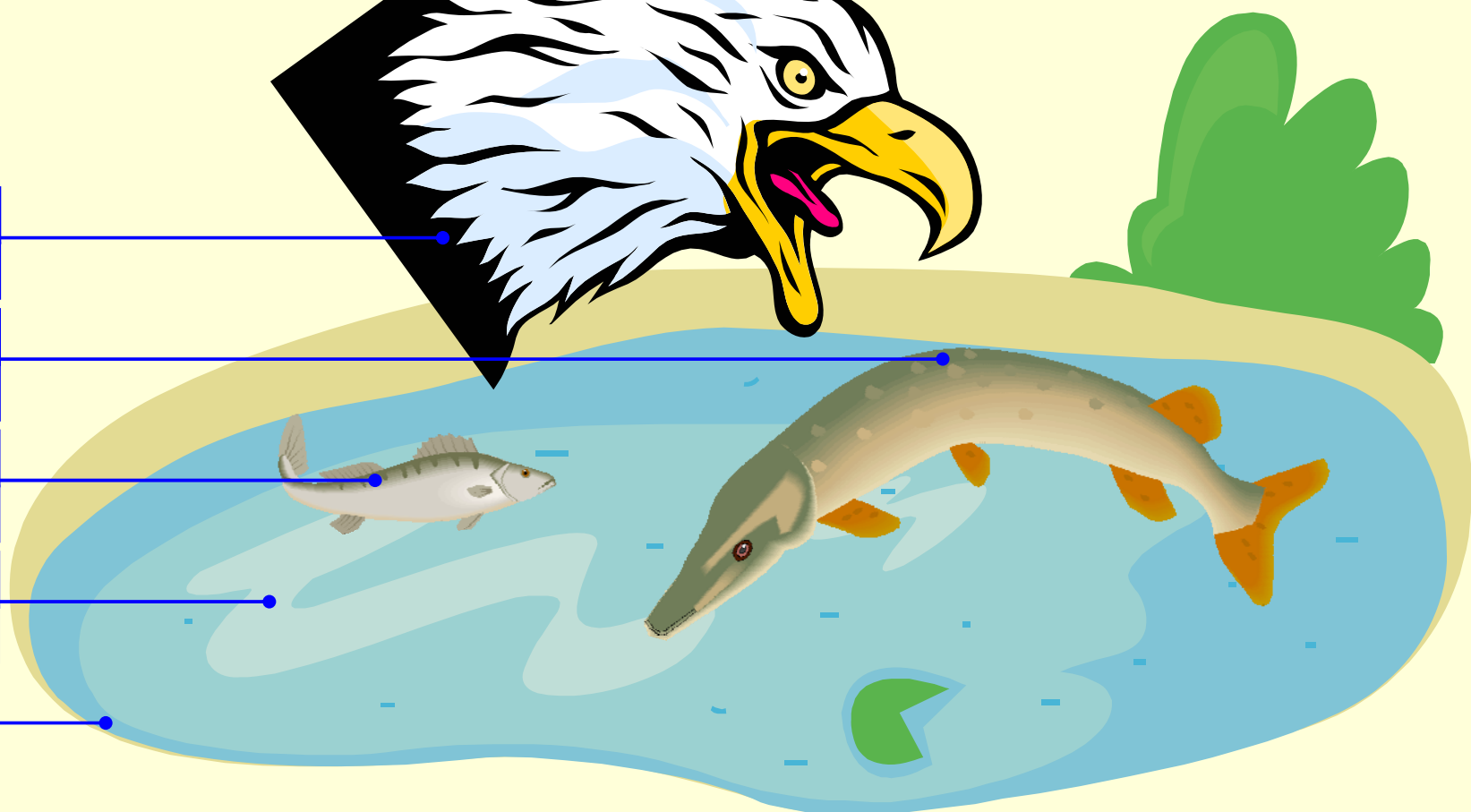
Cd, Hg - biochimie

- 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



- Eagle
 $3 \cdot 10^2$ ppm
- Pike
 $5 \cdot 10^0$ ppm
- Minnow
 10^0 ppm
- Plankton
 $5 \cdot 10^{-2}$ ppm
- Water
 10^{-4} ppm



Elementele chimice în corpul uman

Rank		%	Elemental composition by mass												
1	O	65	9.5	Cl	0.15	19	Br	2.9E-4	28	As	2.6E-5	37	Sb	1.1E-5	
2	C	18	11	Mg	0.05	20	Pb	1.7E-4	29	Sn	2.4E-5	38	Li	3E-6	
3	H	10	12	Fe	6.0E-3	21	Nb	1.6E-4	30.5	Se	1.9E-5	40	Co	2E-6	
4	N	3	13	F	3.7E-3	22	Cu	1.0E-4	30.5	Hg	1.9E-5	40	Cr	2E-6	
5	Ca	1.4	14	Zn	3.2E-3	23	Al	8.7E-5	32	Mn	1.7E-5	40	Cs	2E-6	
6	P	1.1	15	Si	2.0E-3	24	Cd	7.2E-5	33	I	1.6E-5	42	Ag	1E-6	
7.5	S	0.25	16	Zr	6.0E-4	25	B	6.9E-5	34	Ni	1.4E-5				
7.5	K	0.25	17.5	Sr	4.6E-4	26	Ce	5.7E-5	35.5	Ti	1.3E-5				
9.5	Na	0.15	17.5	Rb	4.6E-4	27	Ba	3.1E-5	35.5	Mo	1.3E-5				
Rank		%	Elemental composition by atoms number												
1	H	63	10	Cl	0.024	19	Al	1.5E-5	28	Ba	1.2E-6	37.5	Cr	9E-8	
2	O	24	11	Mg	0.007	20	Cu	1.0E-5	29	I	8E-7	37.5	As	9E-8	
3	C	12	12	Si	5.8E-3	21.5	Pb	4.5E-6	30	Sn	6E-7	37.5	Sb	9E-8	
4	N	0.58	13	F	1.2E-3	21.5	Cd	4.5E-6	31	Ce	4E-7	40.5	Se	5E-8	
5	Ca	0.24	14	Fe	6.7E-4	23	B	3.0E-6	33	Zr	3E-7	40.5	Mo	5E-8	
6	P	0.14	15	Zn	3.1E-4	24	Nb	1.7E-6	33	Ti	3E-7	42	Ag	9E-9	
7	S	0.038	16.5	Sr	3.3E-5	26	Ni	1.5E-6	33	Co	3E-7				
8	Na	0.037	16.5	Rb	3.3E-5	26	Mn	1.5E-6	35	Cs	1E-7				
9	K	0.033	18	Br	3.0E-5	26	Li	1.5E-6	37.5	Hg	9E-8				

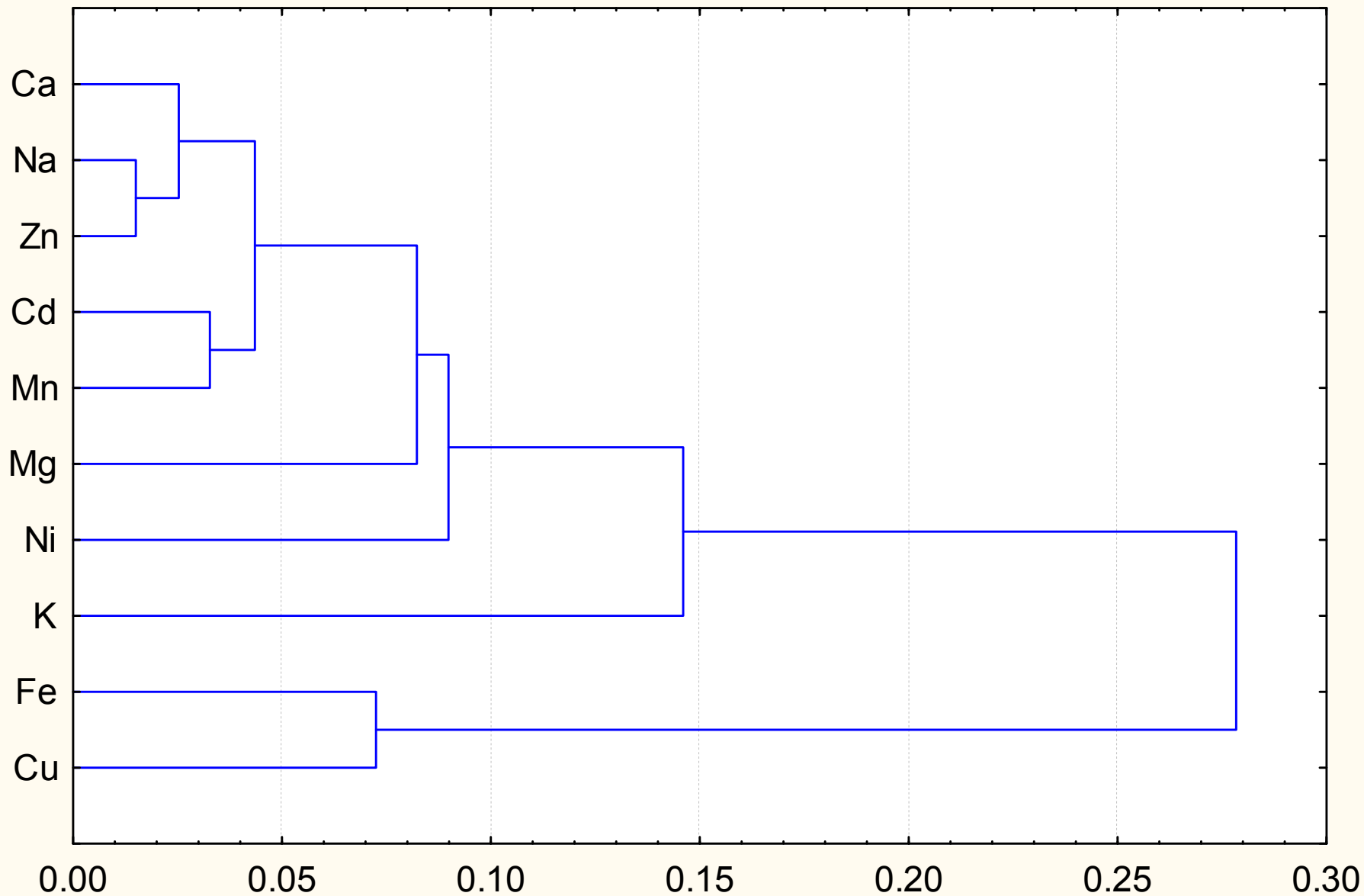
Enzyme fixatoare de metale

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

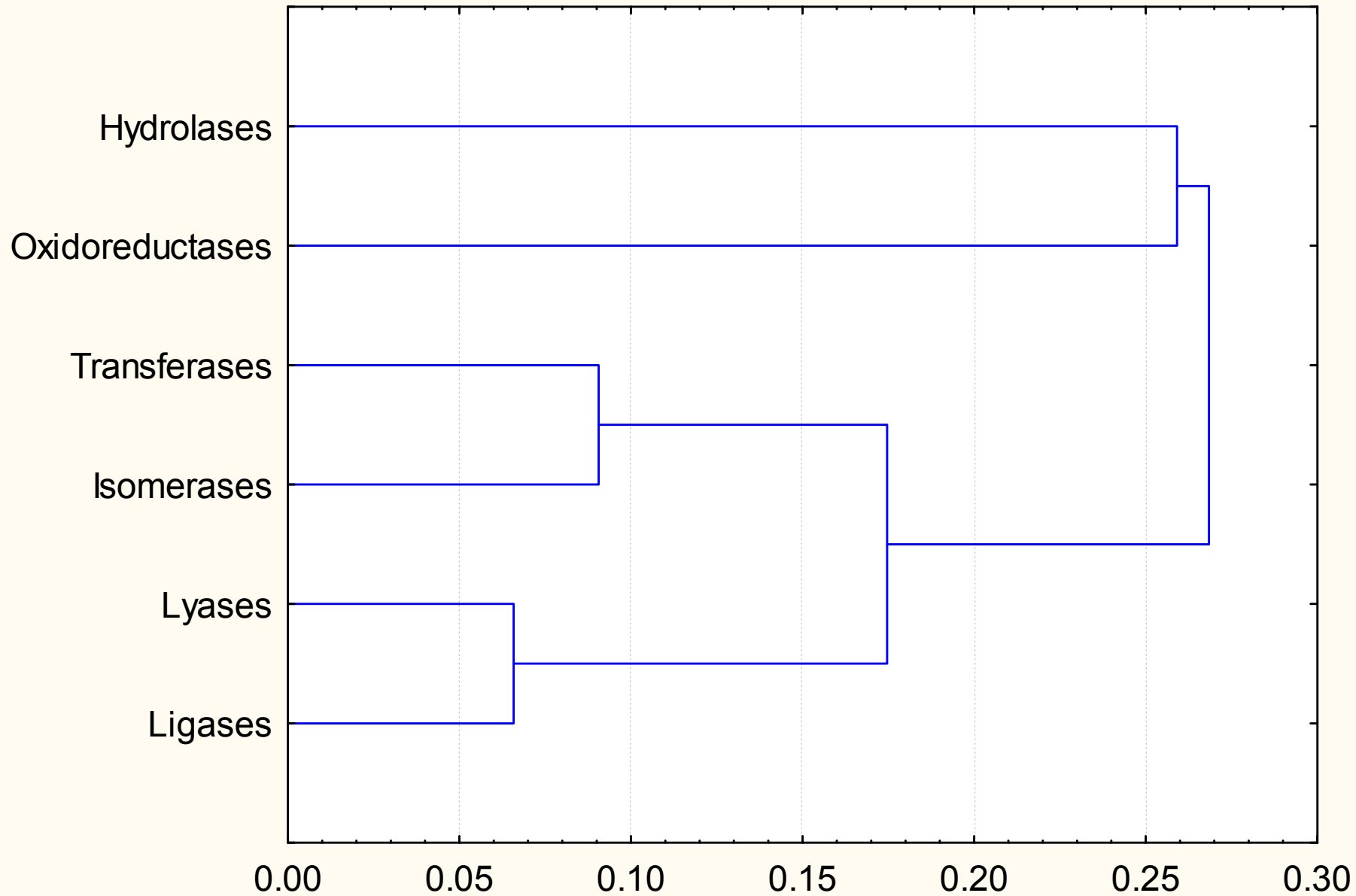
See http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_enzymes for their role

Single linkage tree diagram for 10 elements based on their occurrence in enzymes
"1-Pearson r" distances (data from www.rscb.org on December 27, 2012)



Tree diagram for metal containing enzymes

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



Curs 9

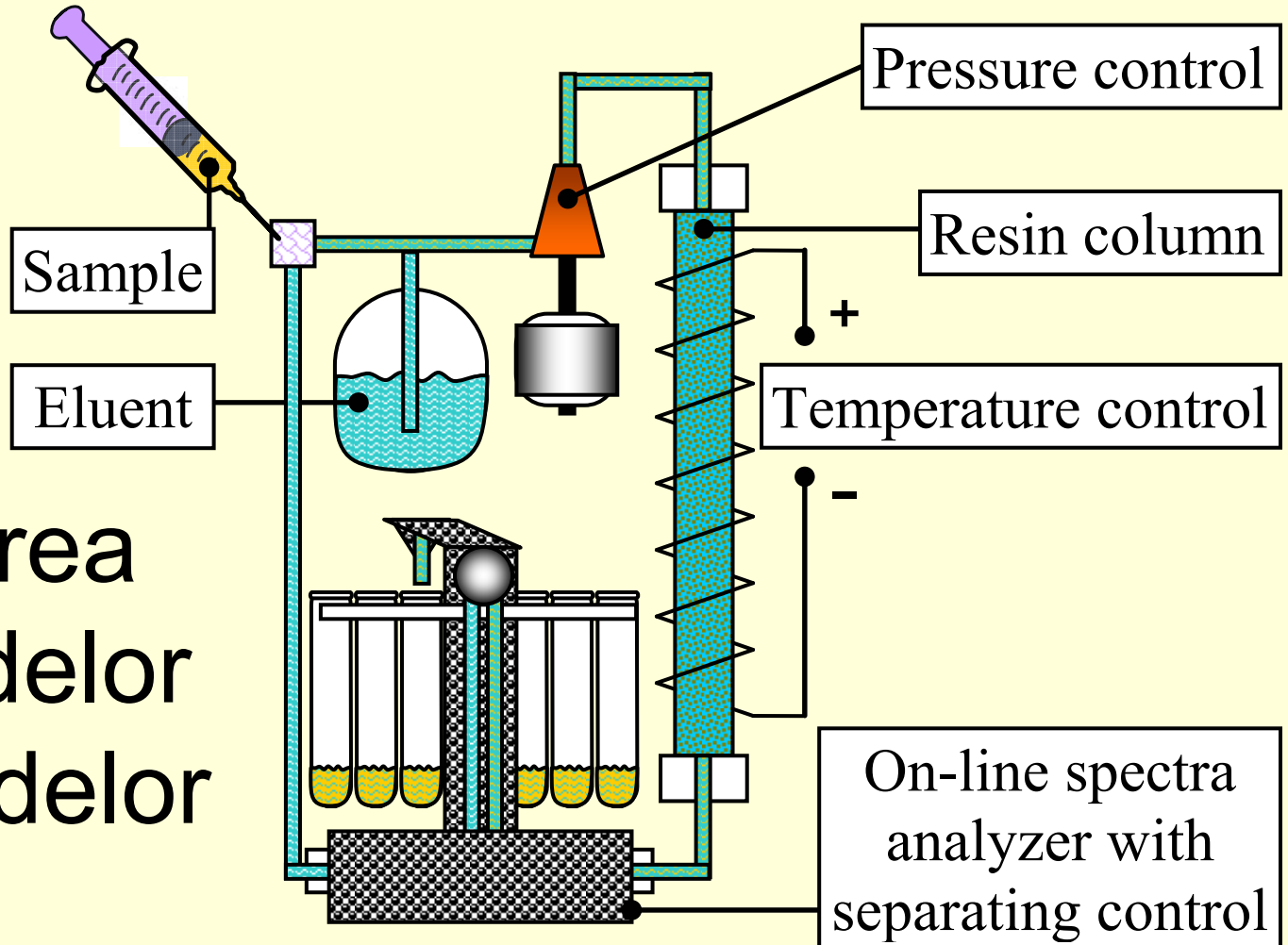
Blocul "f"

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



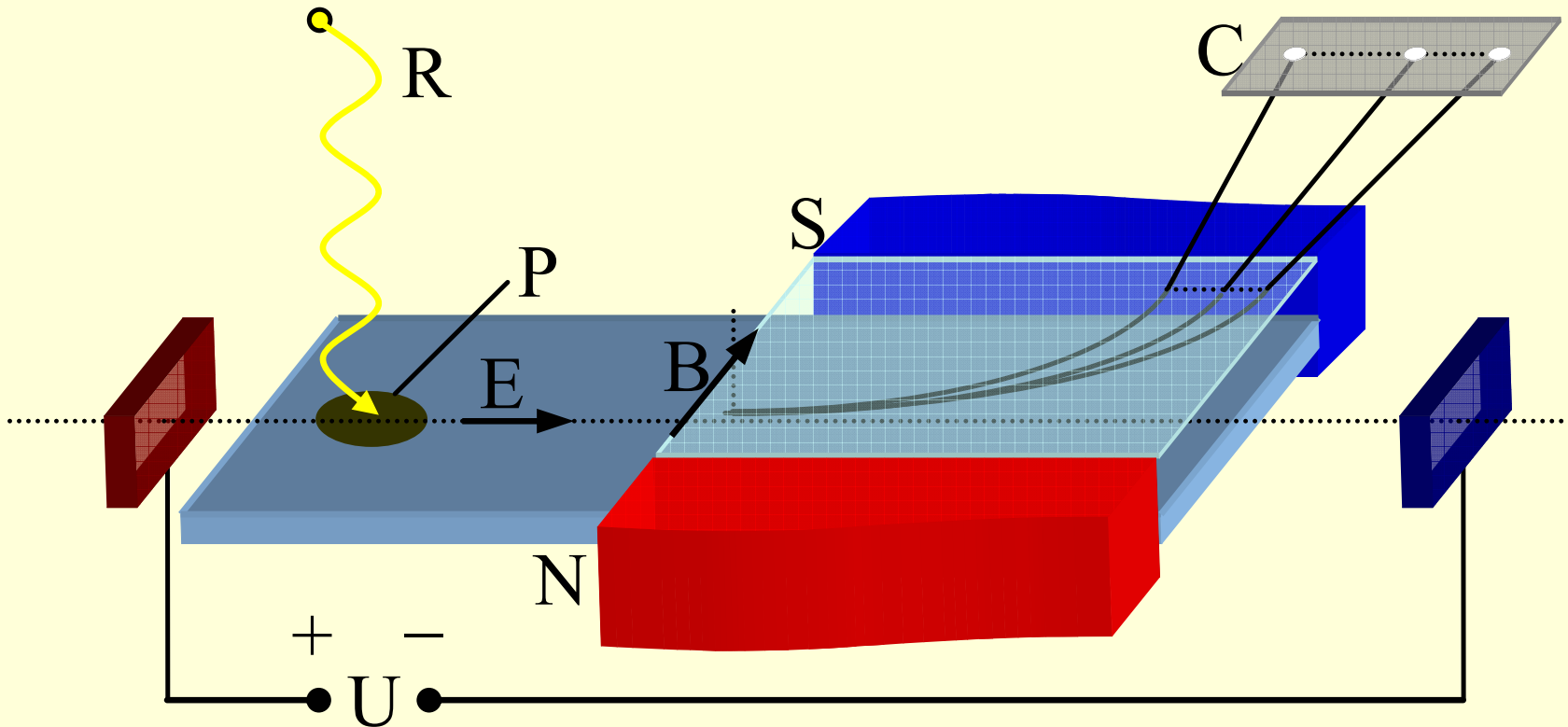
Separarea lantanoidelor și actinoidelor

Solutie:
Optimizarea
procesului

Eluent: Alcohol + HCl/HNO₃ mixture

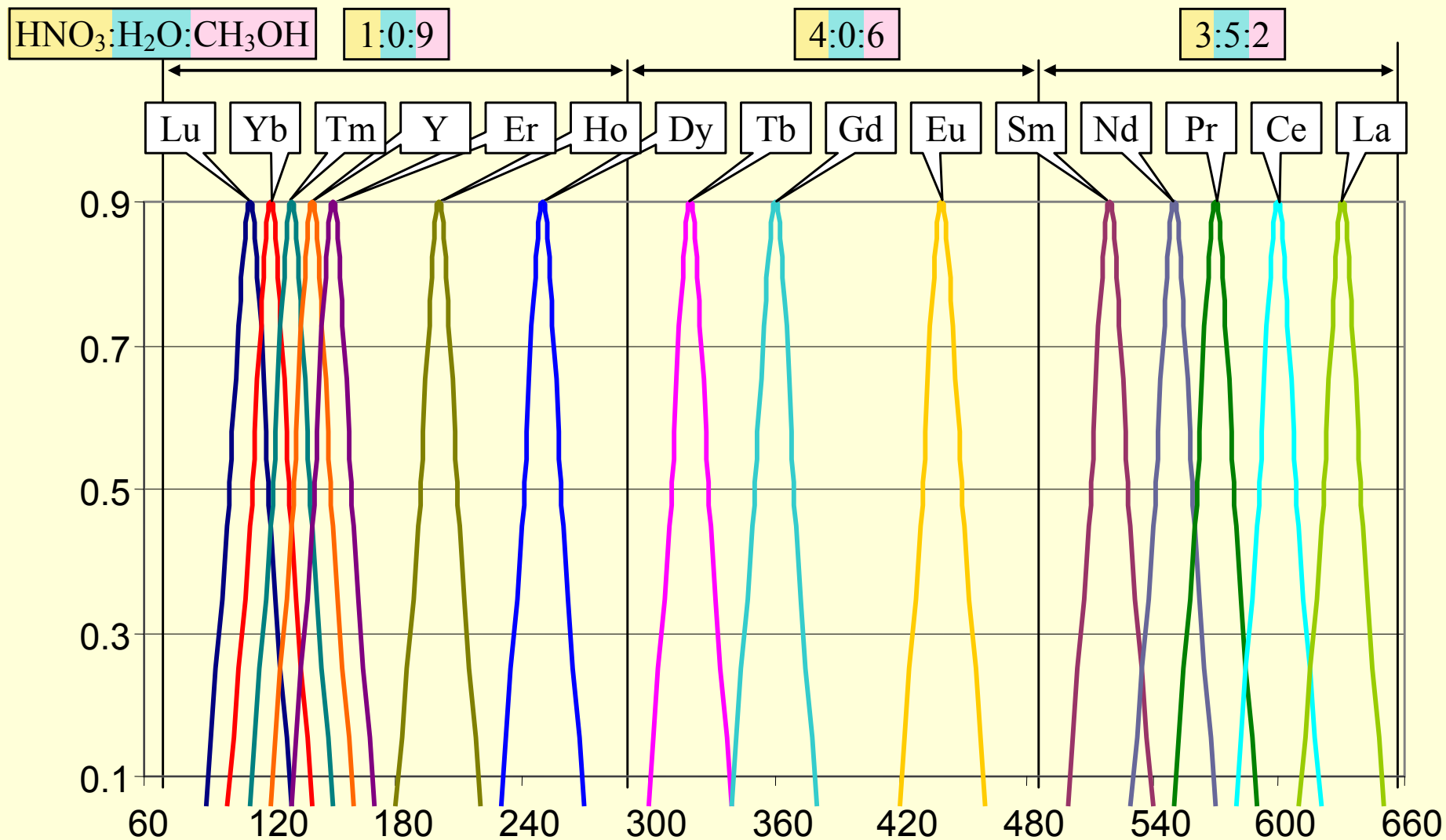
Resin: alternate copolymer of phenylene and substituted pyridine rings

Spectrometria de masa

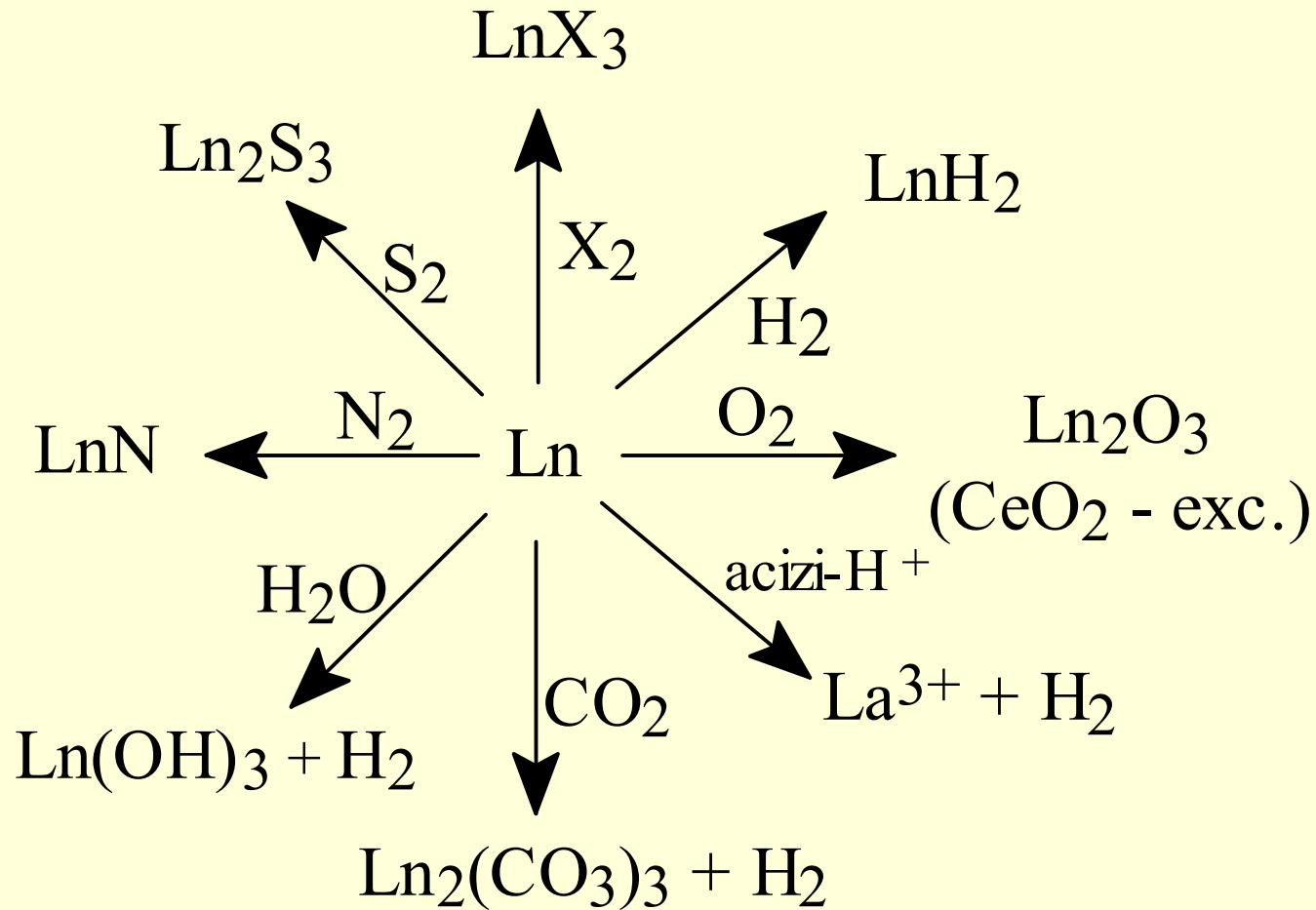


Aplicând un potențial electric U se poate crea un flux de ioni pozitivi la electrodul încărcat negativ și un flux de electroni la electrodul încărcat pozitiv. Fluxul de ioni pozitivi este trecut printr-o regiune de câmp magnetic B și suferă abateri de la calea cea dreaptă, iar un ecran fotosensibil C 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.

Optimizarea fazei mobile (a eluentului)



Lantanide –proprietati chimice



La's & Ac's –proprietati termodinamice

Symbol	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4f	0	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
5d	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
Radius CN=6 (pm)	103	101	99	98	97	96	95	94	92	91	90	89	88	87	86
Radius CN=8 (pm)	122	120	118	116	114	113	112	111	110	108	107	106	105	104	103
ΔH_{sub} (kJ/mol)	431	420	357	327	318	207	177	398	389	290	301	312	232	156	428
ΔG_{sub} (kJ/mol)	323	318	257	227	157	108	81	288	277	188	198	215	134	61	313
$M \rightarrow M^{3+}$ (kJ/mol)	3456	3530	3633	3701	3709	3871	4036	3749	3802	3899	3823	3934	4045	4194	3887
Symbol				U	Np	Pu	Am	Cm							
Z				92	93	94	95	96							
6s				2	2	2	2	2							
4f				3	4	6	7	7							
5d				1	1	0	0	1							
Radius CN=6 (pm)				103	101	100	98	96							
Radius CN=8 (pm)				116	114	112	111	109							
ΔH_{sub} (kJ/mol)				531	465	343	284	387							
ΔG_{sub} (kJ/mol)				425	358	237	178	281							
$M \rightarrow M^{3+}$ (kJ/mol)				3627	3702	3769	3847	3774							

Ln^{3+}	$4f^n$	ground level	colour	$g [J(J+1)]^{1/2}$	μ_{obs}
Ce	1	$^2F_{5/2}$	colourless	2.54	2.3-2.5
Pr	2	3H_4	green	3.58	3.4-3.6
Nd	3	$^4I_{9/2}$	lilc	3.62	3.5-3.6
Pm	4	5I_4	pink	2.68	-
Sm	5	$^6H_{5/2}$	yellow	0.85	1.4-1.7
Eu	6	7F_0	pale pink	0	3.3-3.5
Gd	7	$^8S_{7/2}$	colourless	7.94	7.9-8.0
Tb	8	7F_6	pale pink	9.72	9.5-9.8
Dy	9	$^6H_{15/2}$	yellow	10.65	10.4-10.6
Ho	10	5I_8	yellow	10.6	10.4-10.7
Er	11	$^4I_{15/2}$	rose-pink	9.58	9.4-9.6
Tm	12	3H_6	pale green	7.56	7.1-7.5
Yb	13	$^2F_{7/2}$	colourless	4.54	4.3-4.9
Lu	14	1S_0	colourless	0	0

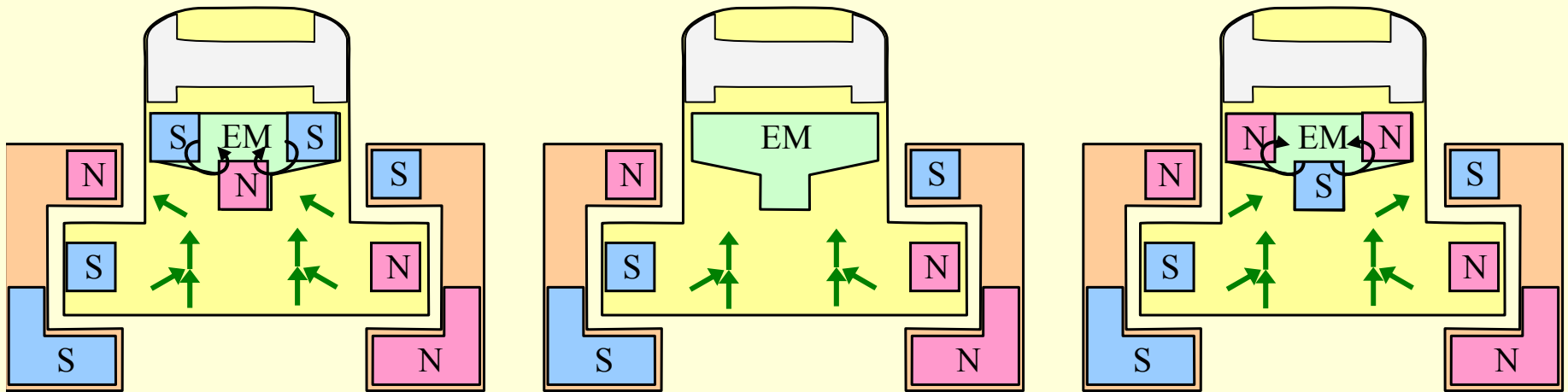
Aplicatii ale lantanidelor

- 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			

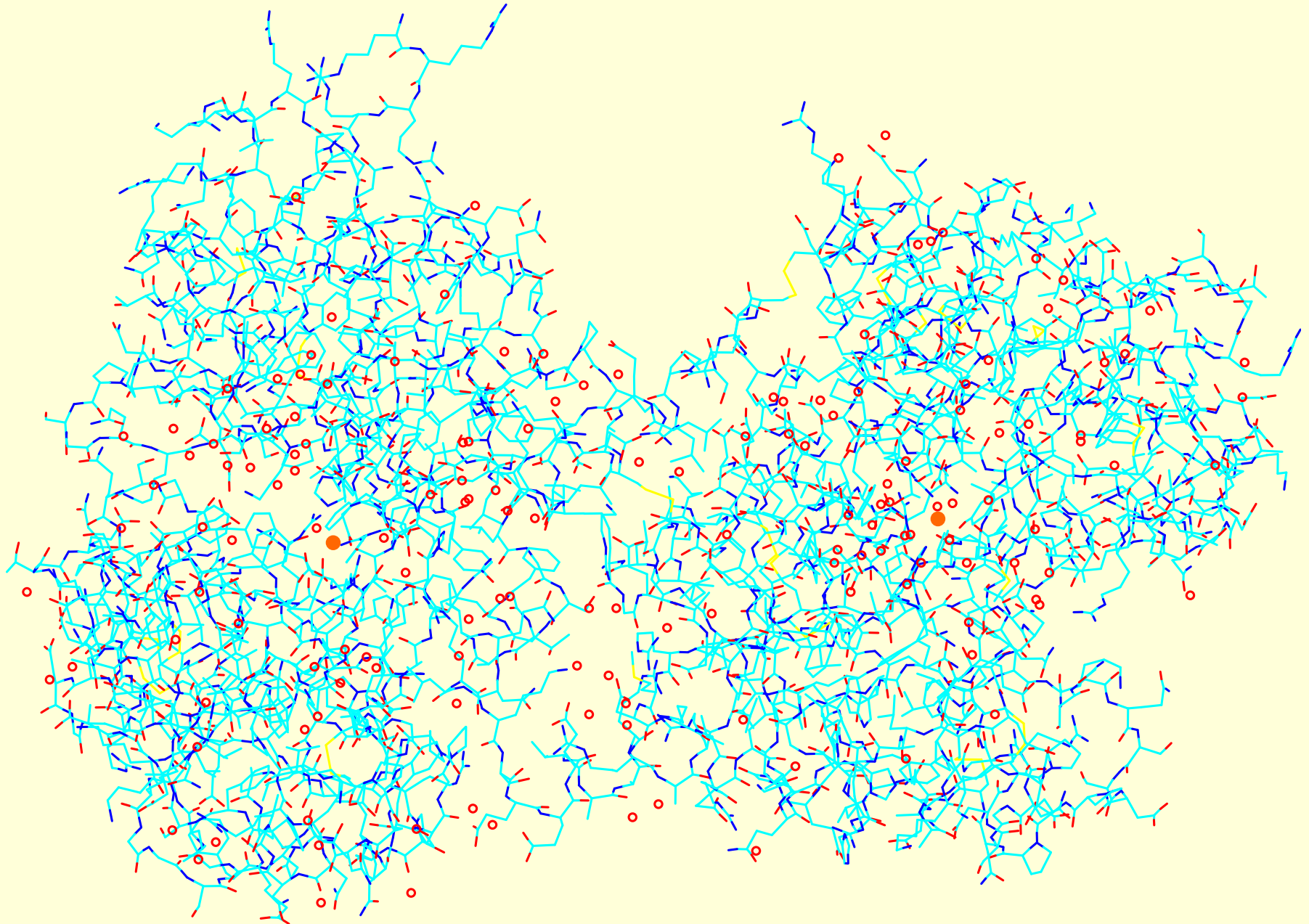
Aplicatii de levitatie magnetica



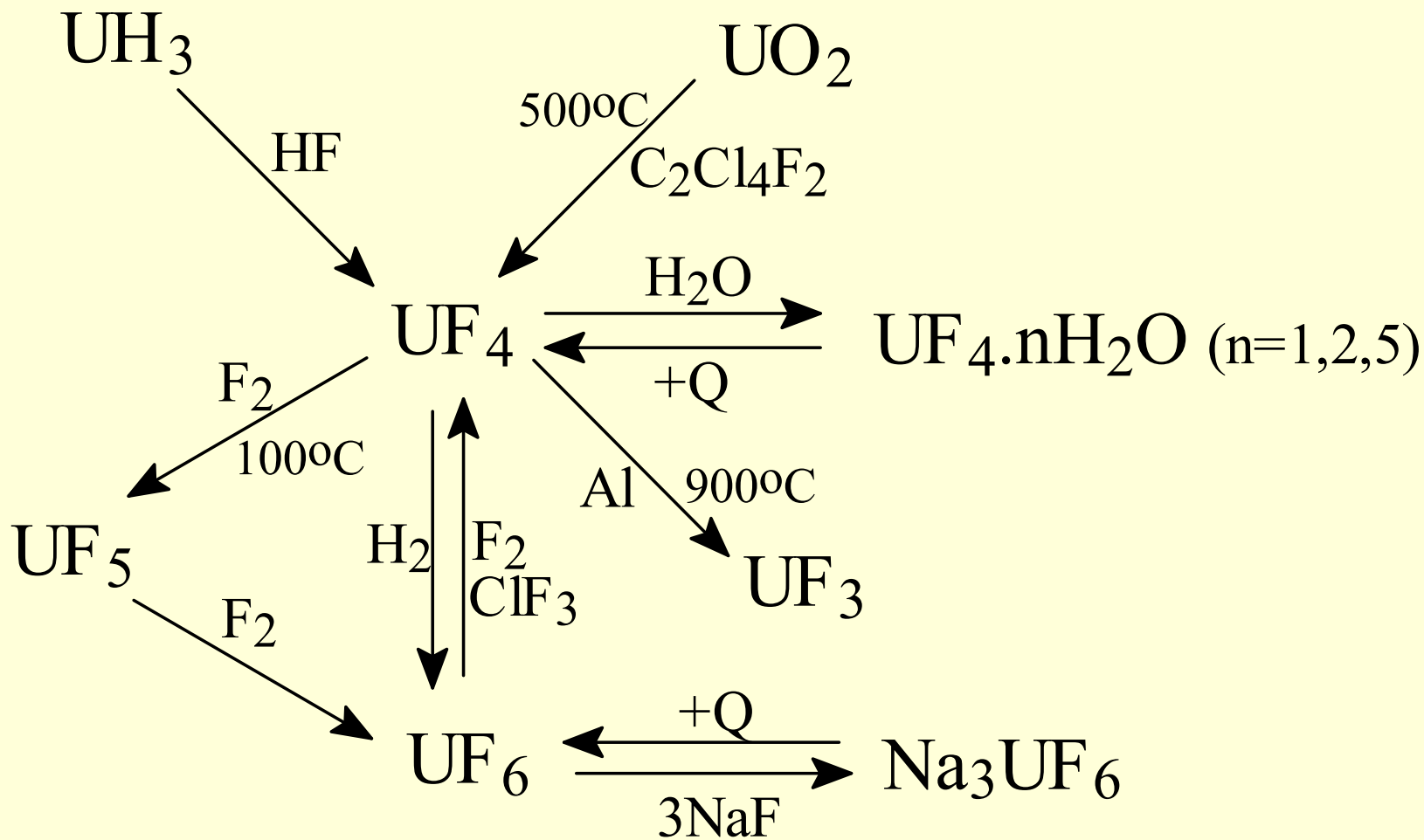
Car	Max. Speed	Weight	Load	Magnets	Power supply
"MagneMotion"	160 km/h	5000 kg	2000 kg (40%)	PM & EM	480V AC
"MagLev GA"	160 km/h	11350 kg	5250 kg (46%)	PM	600V DC
"CDOT 200"	160 km/h	25370 kg	12172 kg (48%)	EM	3000V DC

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

Lactoferina umana dicerica



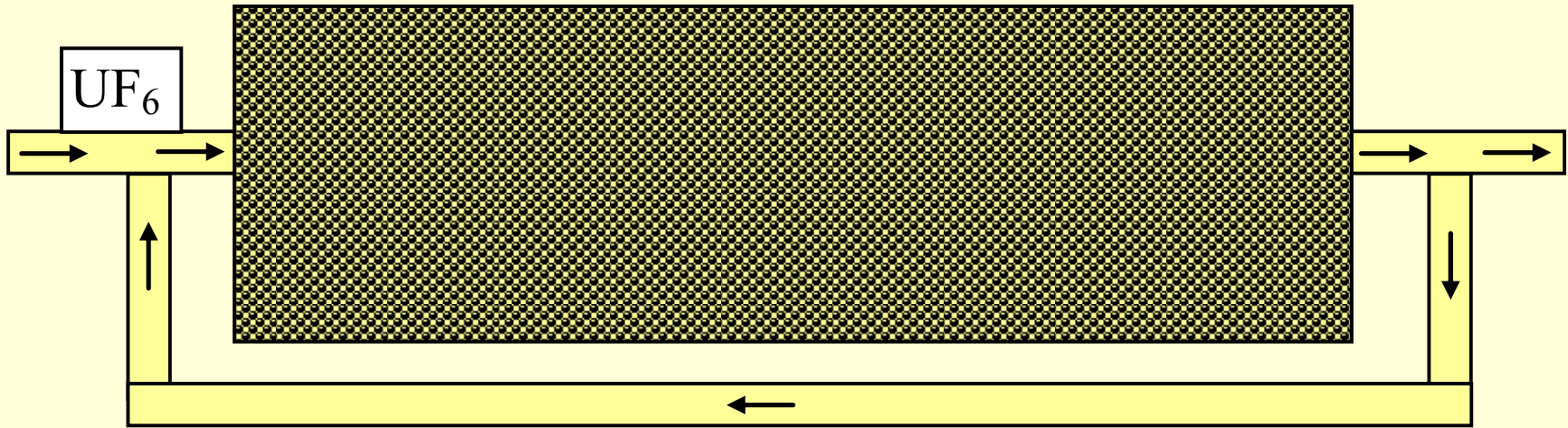
UF_4 – separarea izotopilor ^{235}U și ^{238}U



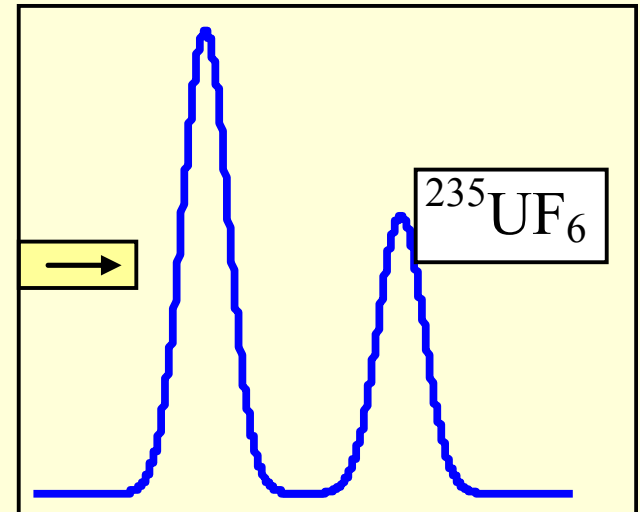
Extragerea U

- 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 :
$$\text{UF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$$

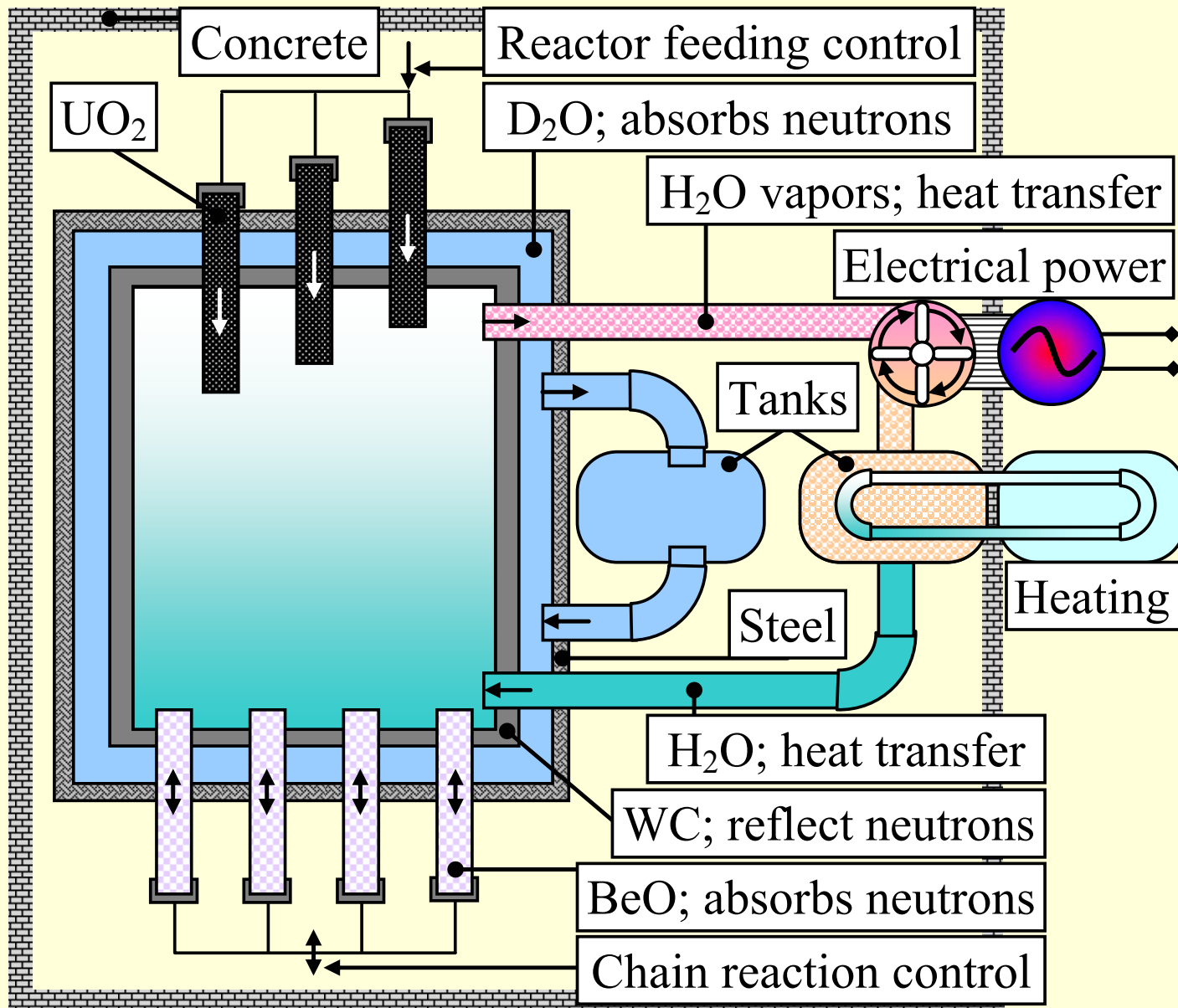
Îmbogățirea ^{235}U



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.

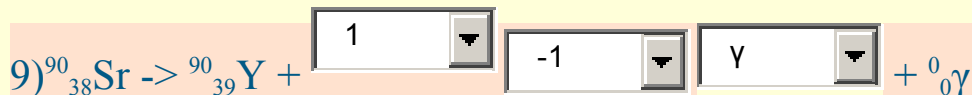
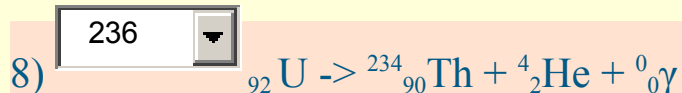
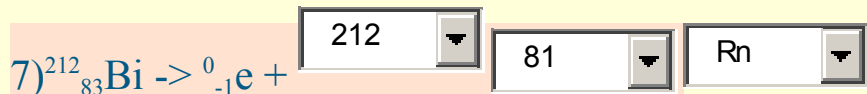
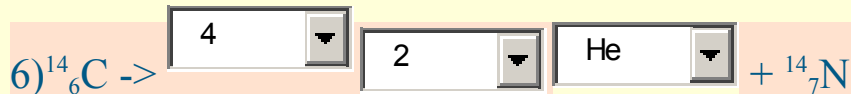
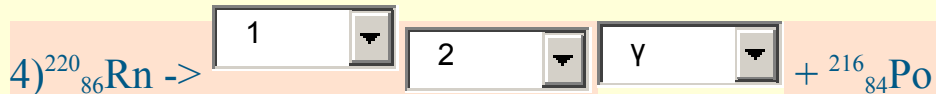
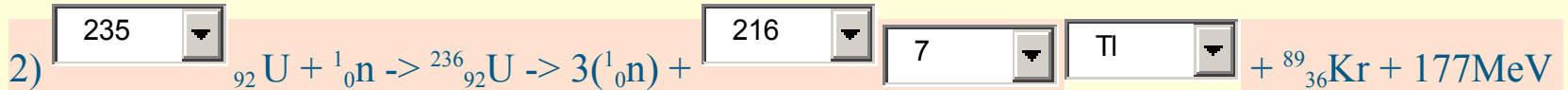


Aplicații ale actinoidelor: puterea nucleară



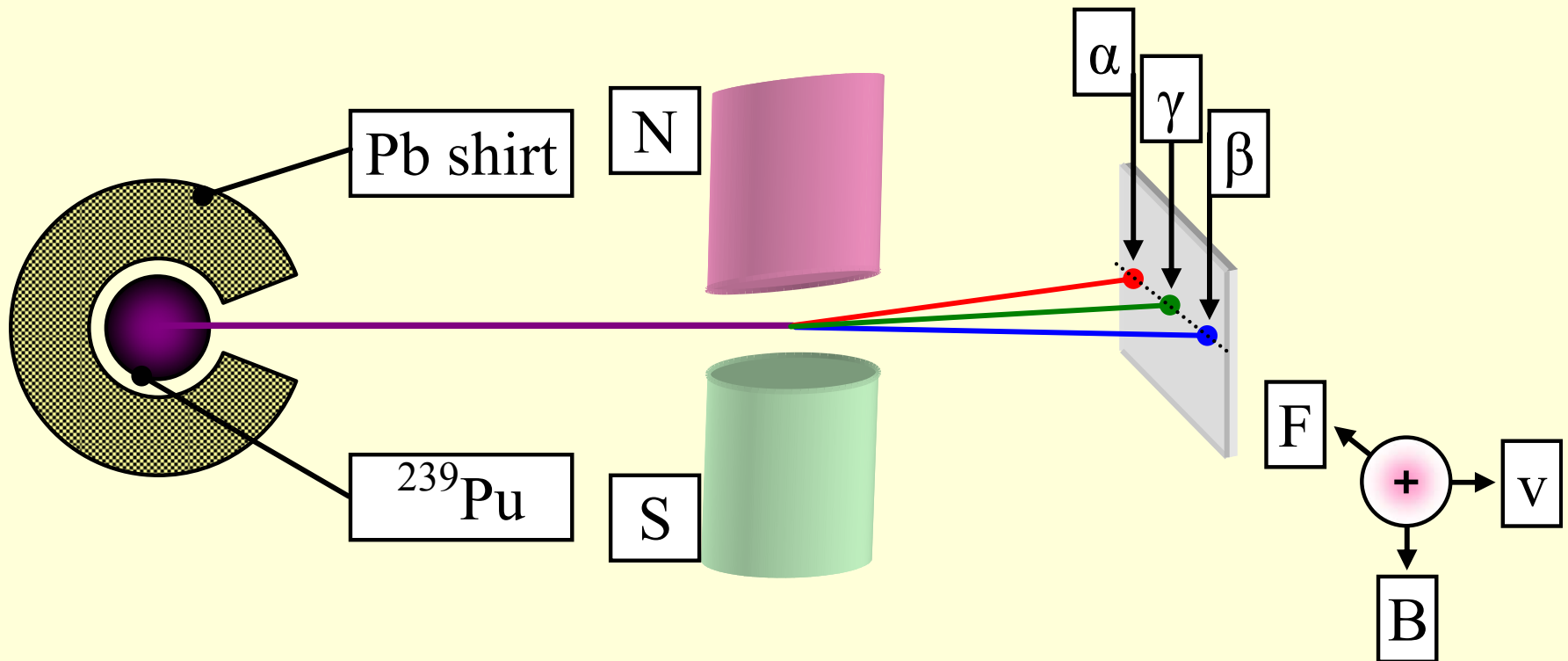
Radiochimie

<http://l.academicdirect.org/Education/Training/Geiger/test2/>

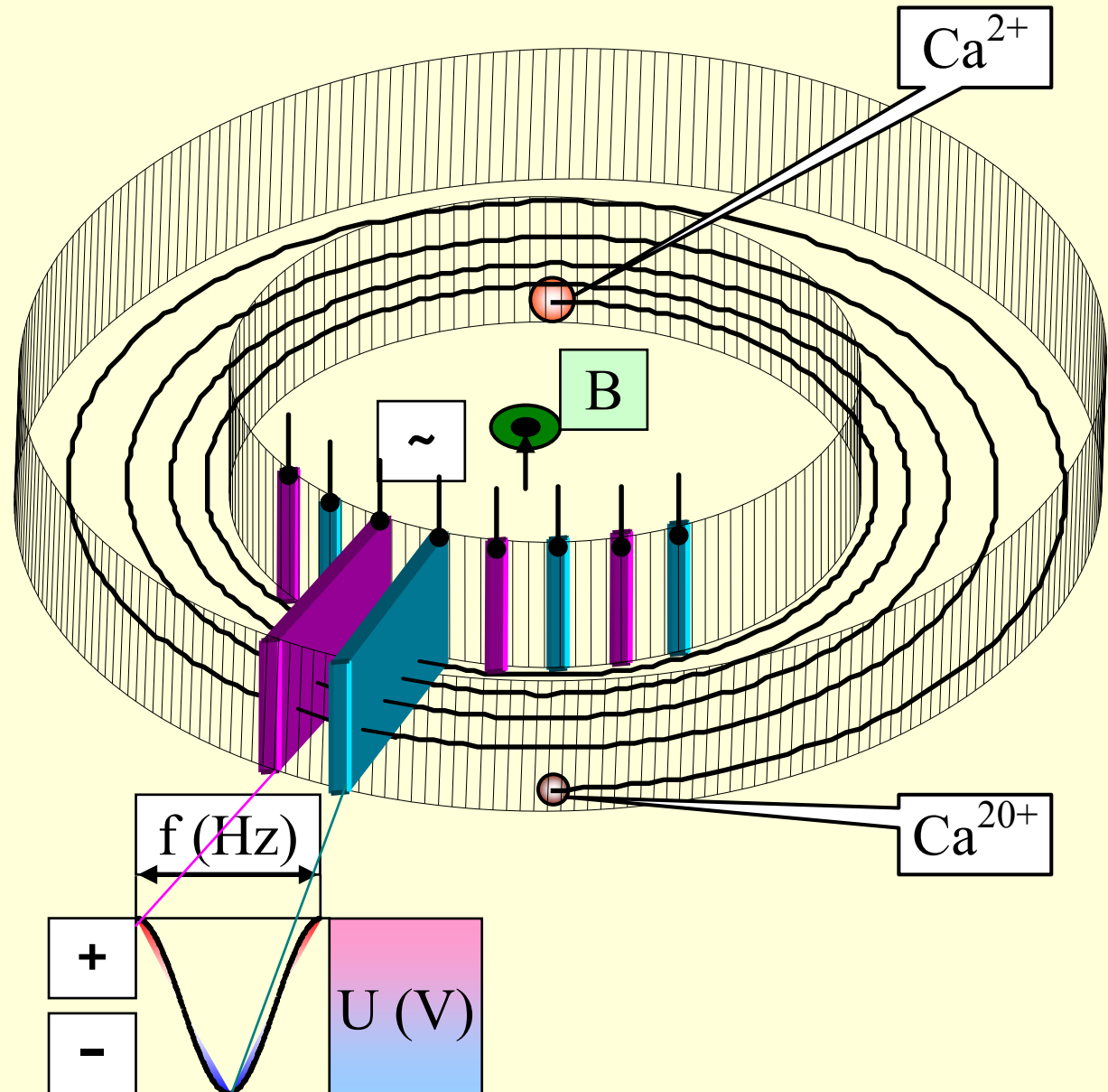


Radiatii

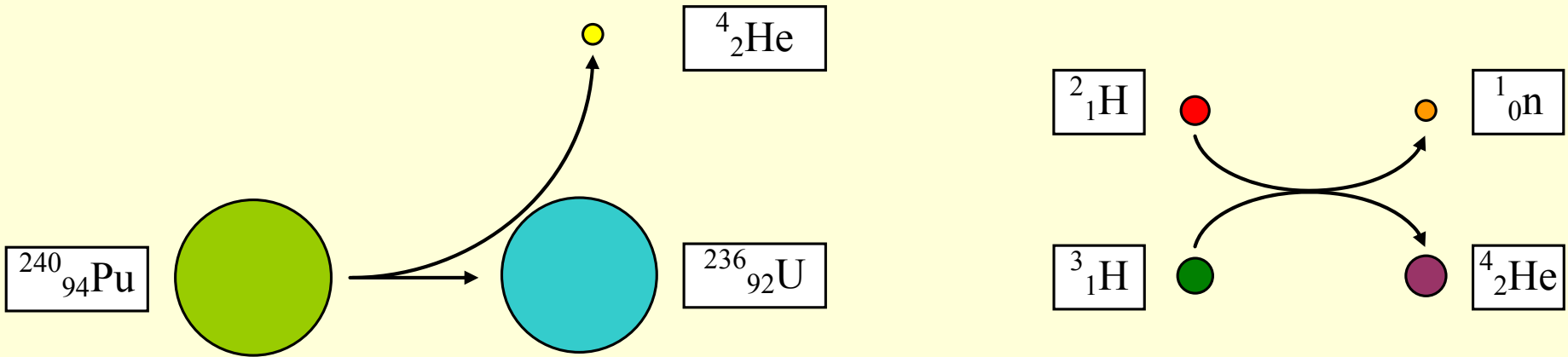
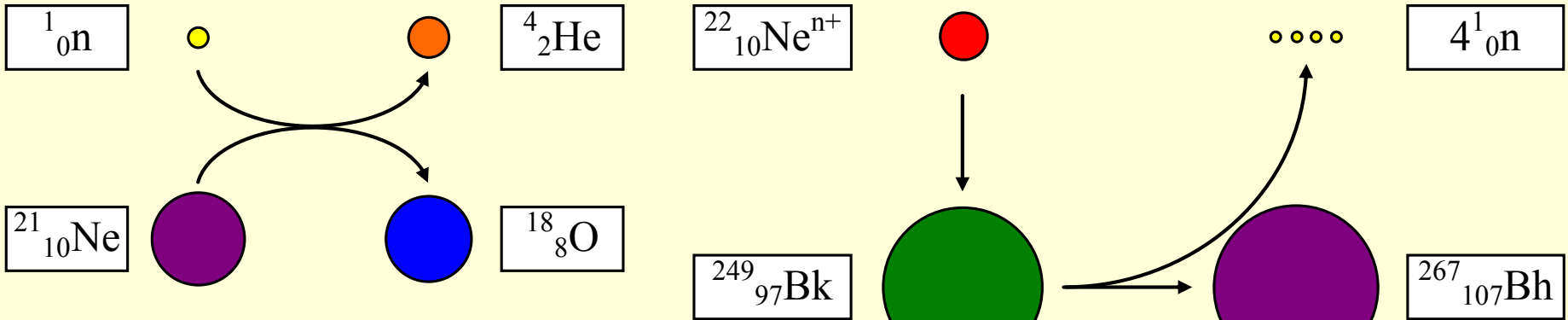
- *Radiatii α* – He^{2+} ;
- *Radiatii β* – e^- (β^- ; ‘pozitroni’, β^+);
- *Radiatii γ* – electromagnetice (cum e lumina), cu λ mult mai mica decat razele X;



Ciclotronul



Fisiune & fuziune



Fission

Fusion

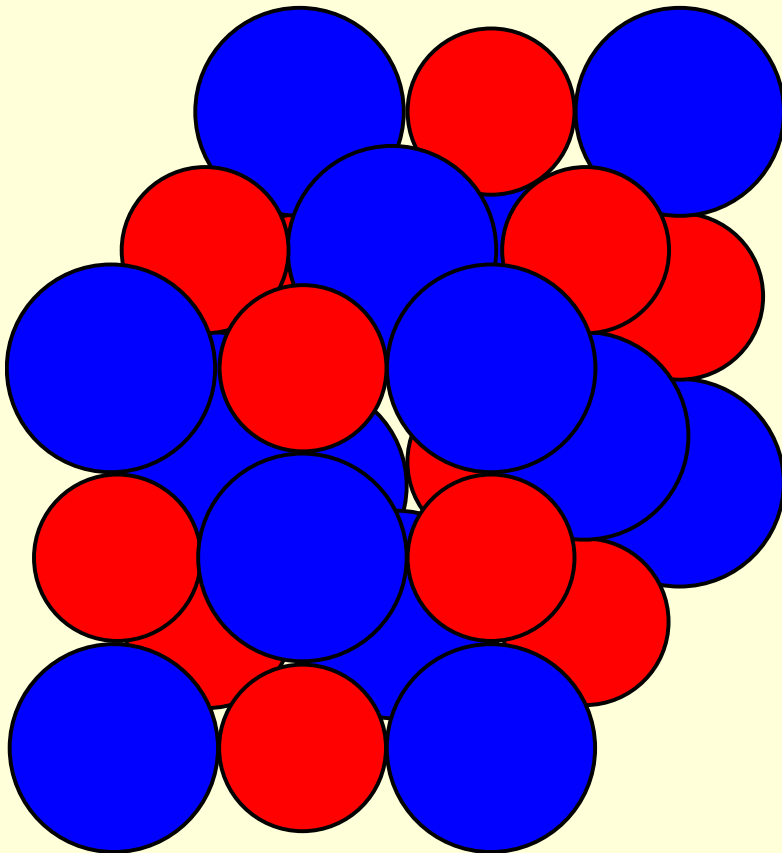
Cristalografie

- 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'.

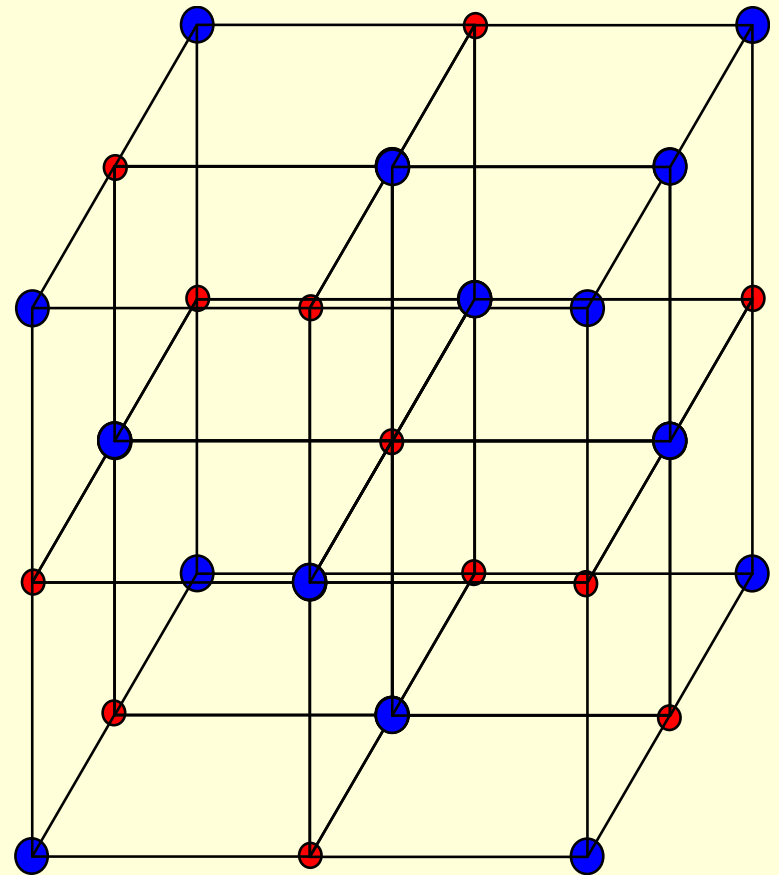
Retele Cristaline

Structura sarii (NaCl)

model

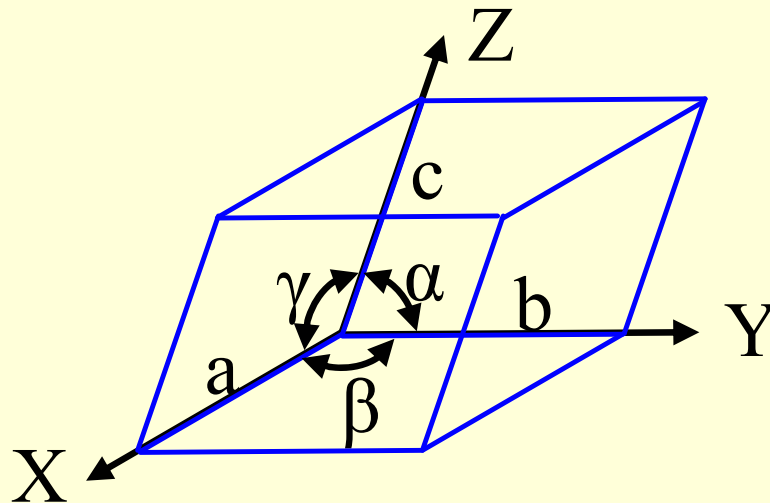


schema

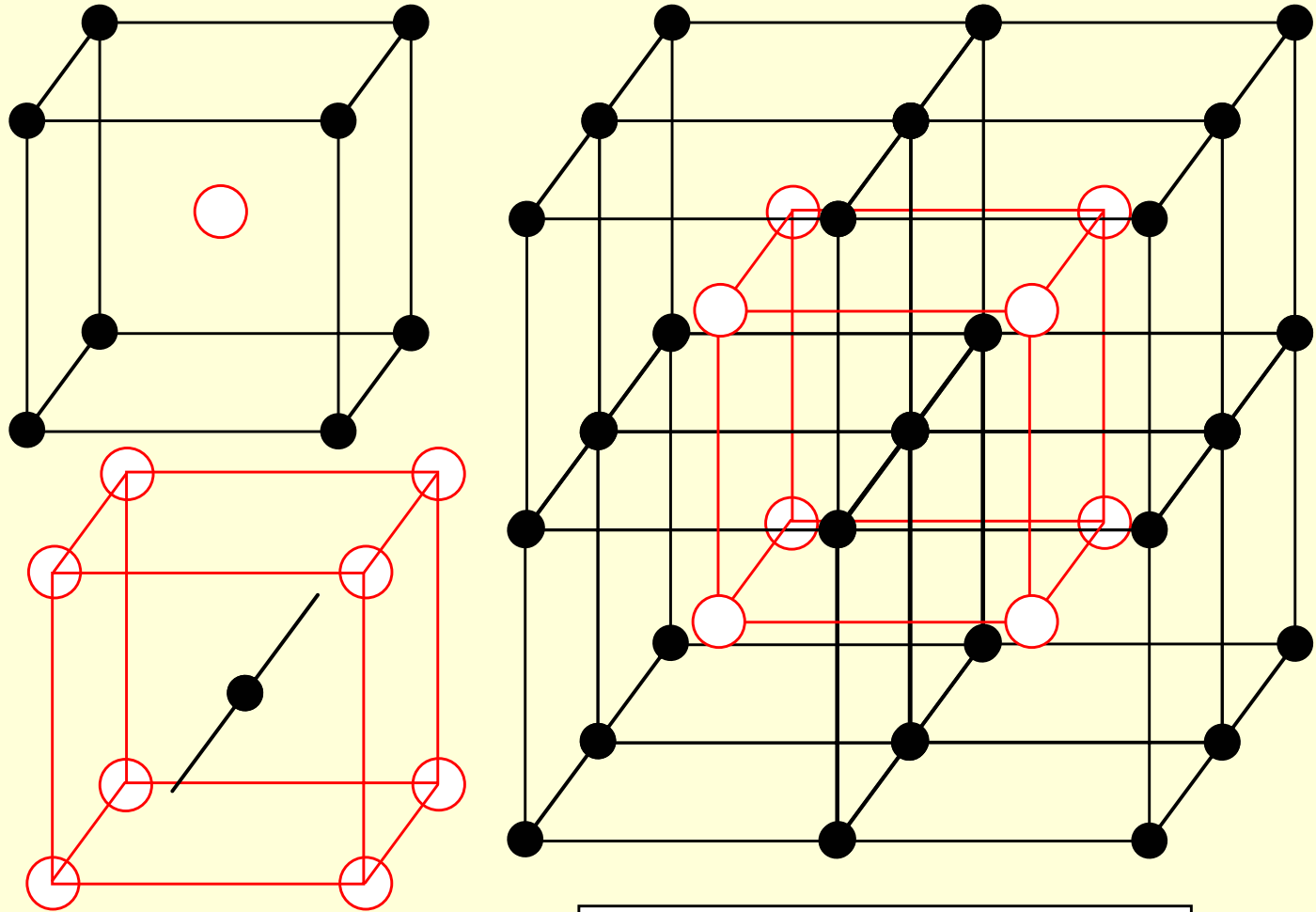


Unitati elementare

- O pereche de translații elementare ne-paralele definește puncte omoloage într-un plan. O a 3-a translație elementară ne-coplanară a primelor 2 generează o rețea tridimensională de puncte omoloage. Constantele celor 3 mișcări de bază, de obicei, sunt notate A_1 , A_2 și A_3 . Paralelipipedul translațiilor elementare (A_1, A_2, A_3) formează celula de bază, $(A_1, A_2, A_3) = (a, b, c)$.



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

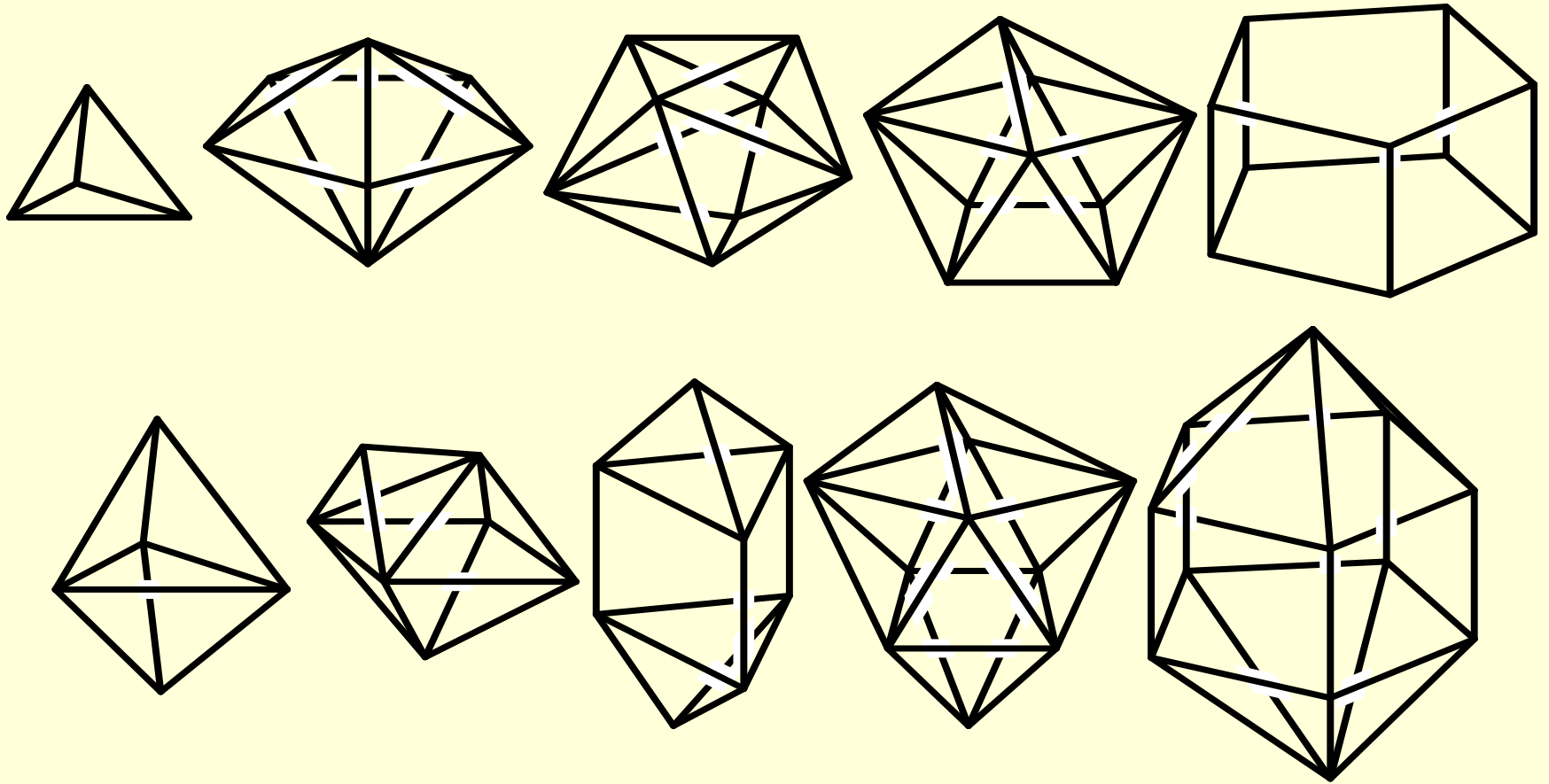
“Counting Polyhedra”, Gérard P. Michon & Stuart E. Anderson, © 2000-2001, upd. 2002 <http://home.att.net/~numeriana/data/polycount.htm>

Numarul de poliedre dependent de numarul de varfuri si de fete

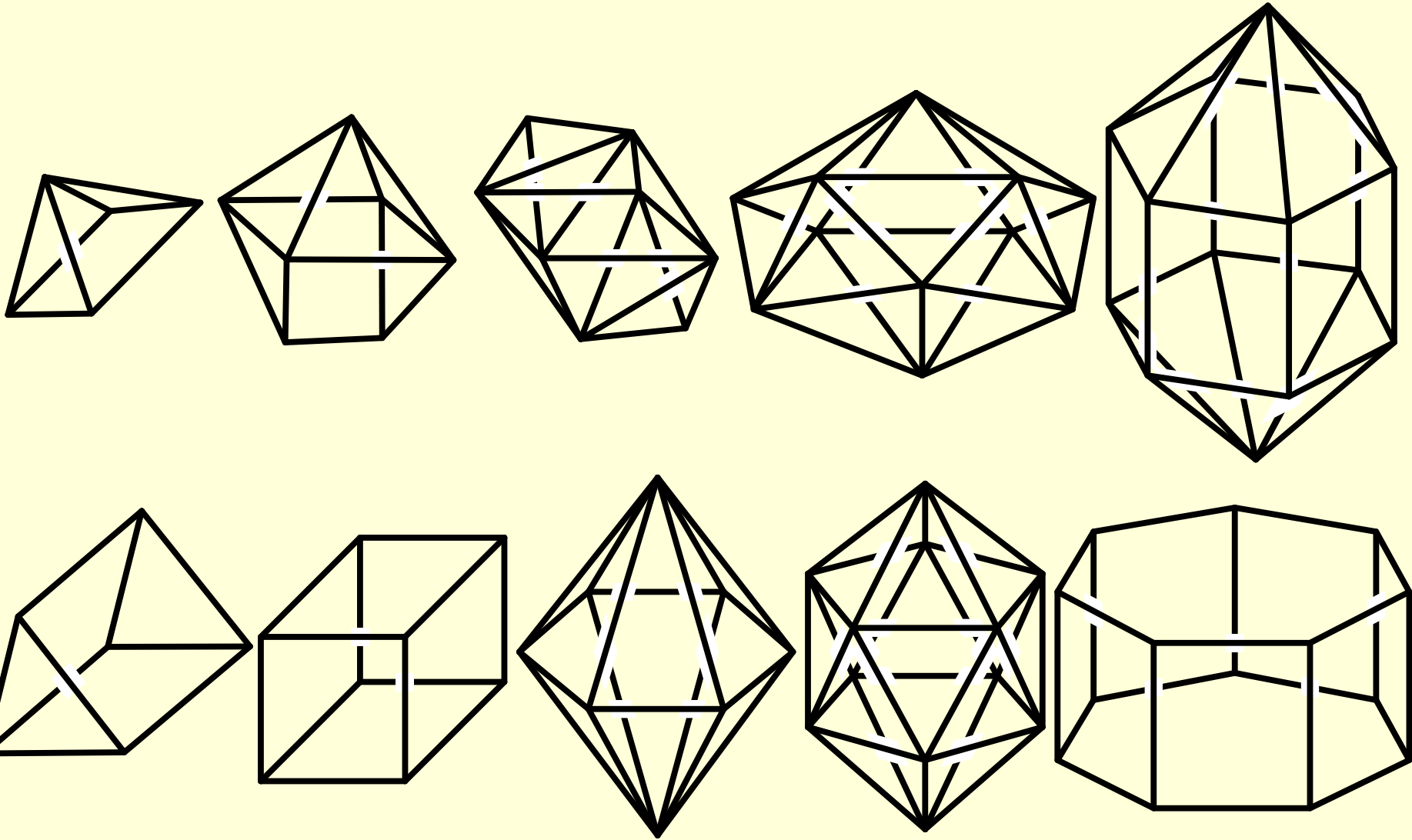
muchii =
varfuri +
fete - 2

	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

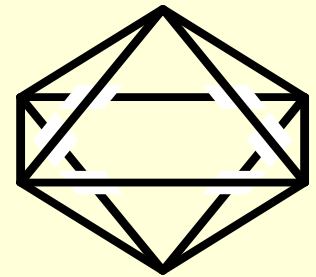
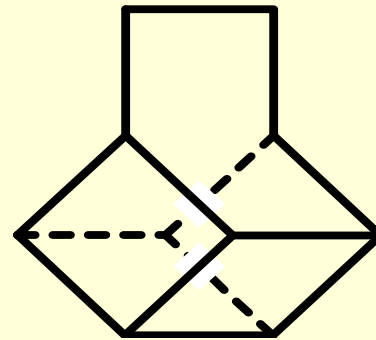
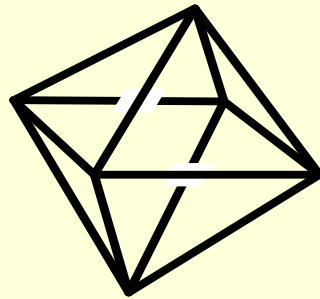
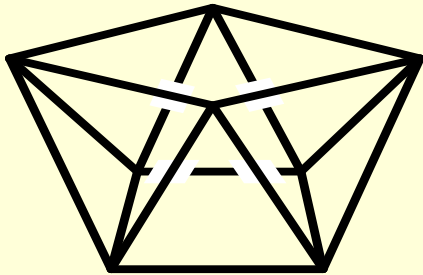
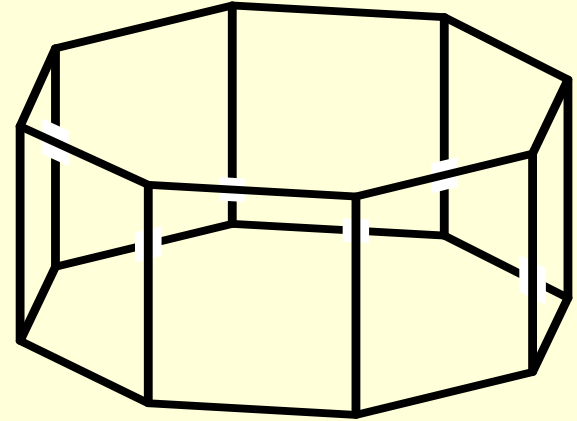
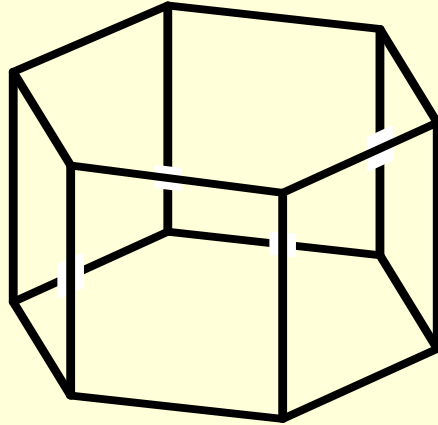
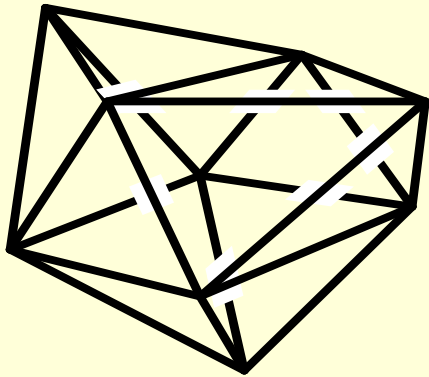
Poliedre (1)



Poliedre (2)



Poliedre (3)



Curs 10

Grupa Borului

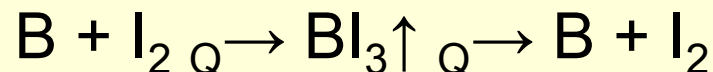
Grupa Carbonului

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

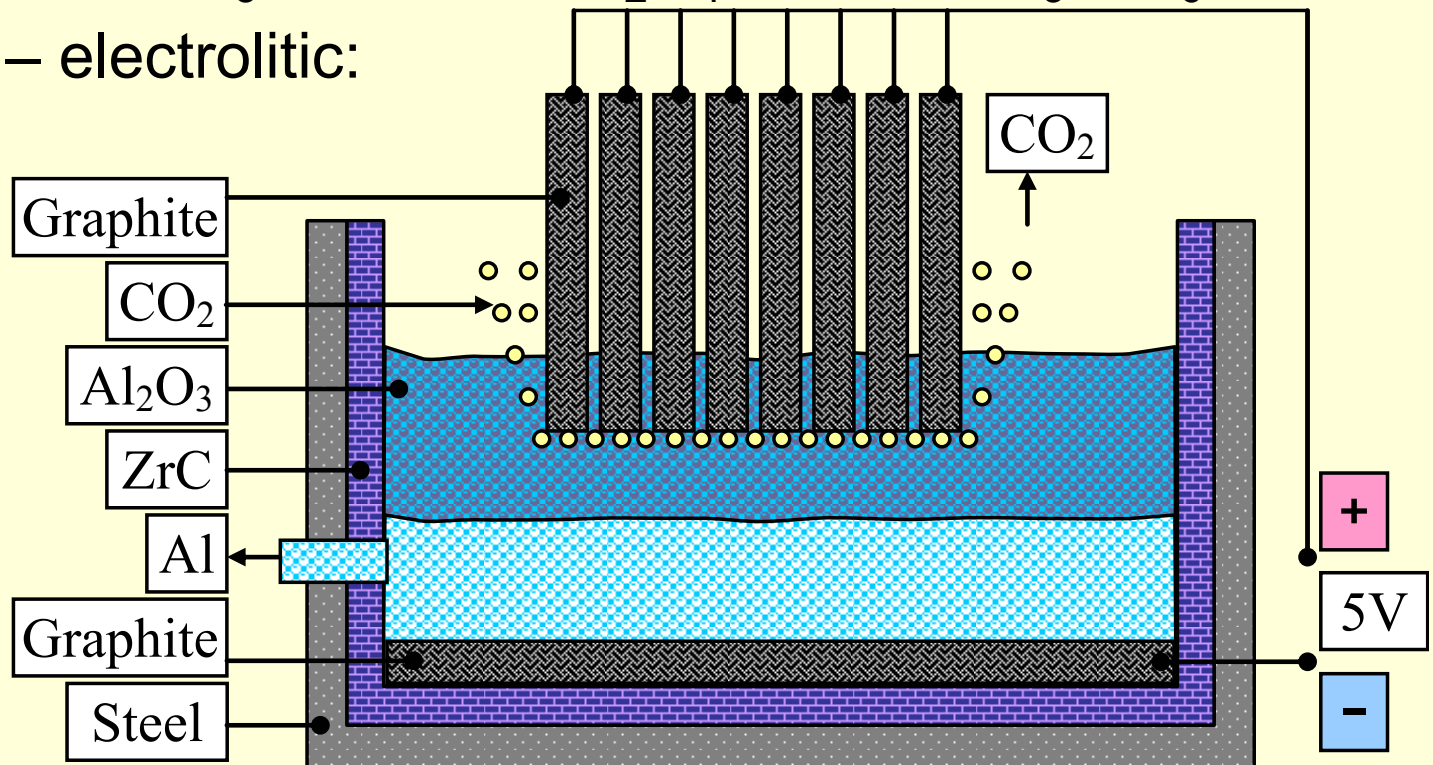
Borul

- **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”:

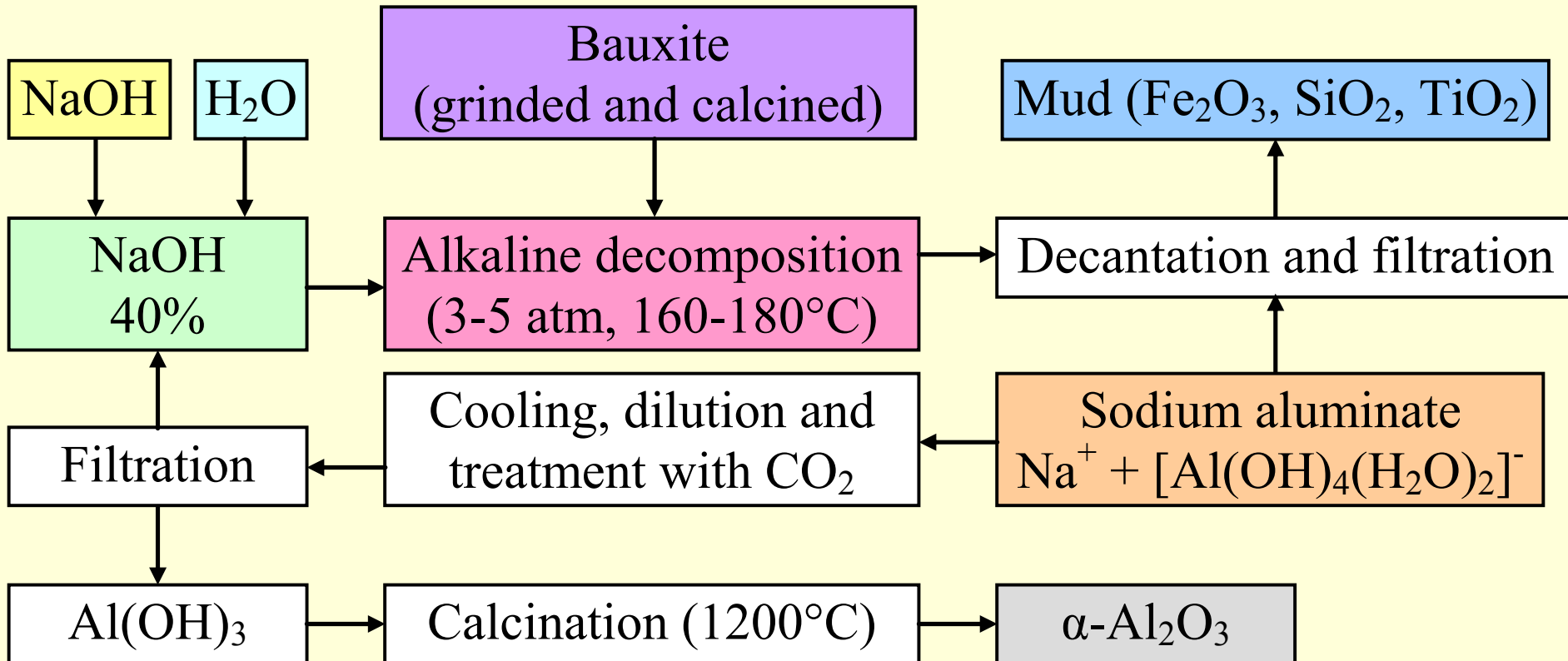


Aluminiu

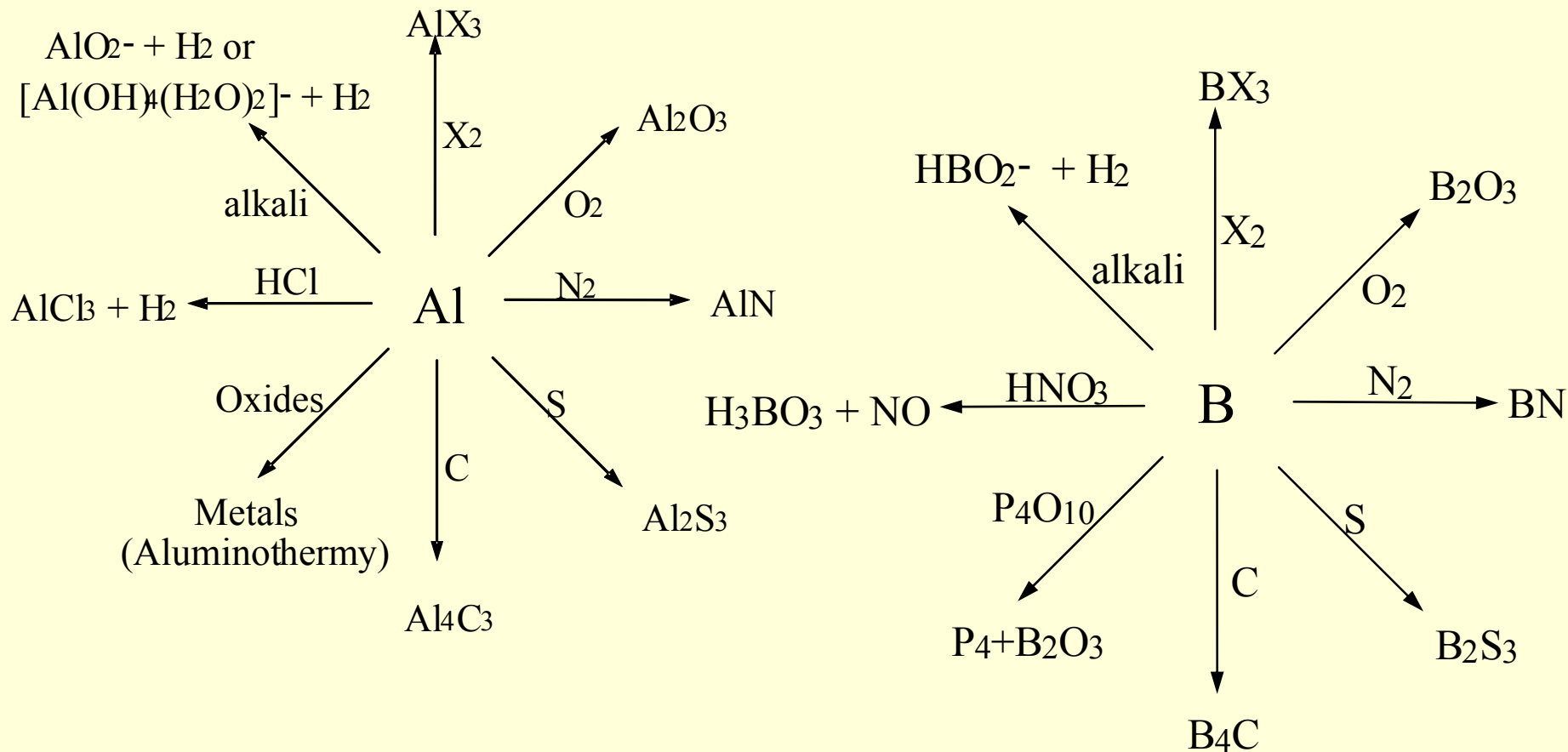
- **Structura cristalina:** metal, hexagonal-compact;
- **Stare naturala:** Clark: 7.45%; multe minerale; *bauxita*, $\text{AlO}(\text{OH})$ – calea industrială de obținere a aluminiului; *corindon*, Al_2O_3 & varietatile sale colorate (datorate impuritatilor cu ioni): *rubin* (Cr), *safir* (Ti), *topaz*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



Obtinerea aluminei (Al_2O_3)



Bor & aluminu – proprietati chimice



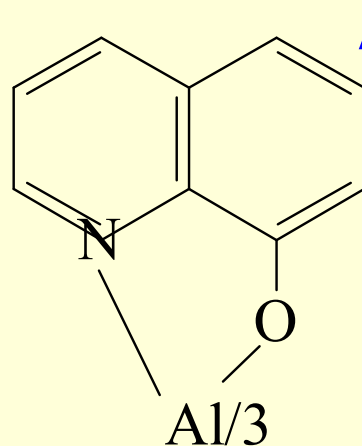
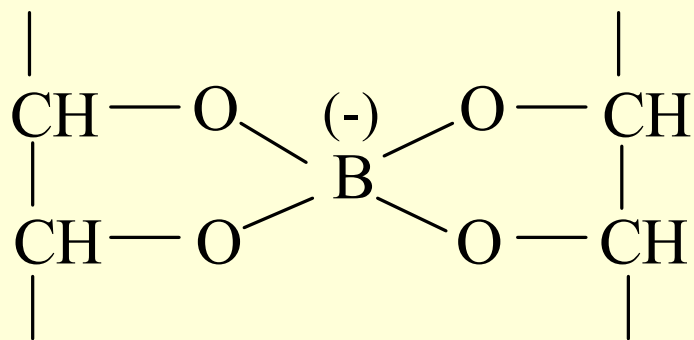
Bor & aluminu – proprietati fizice

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

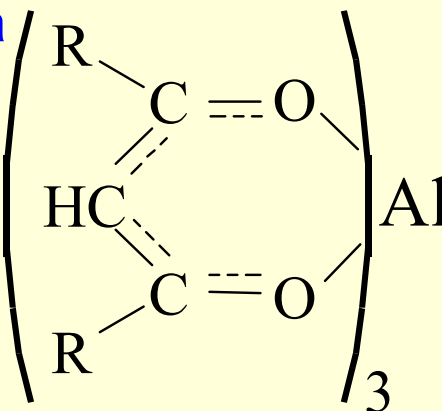
Bor & aluminiu – utilizari

- **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



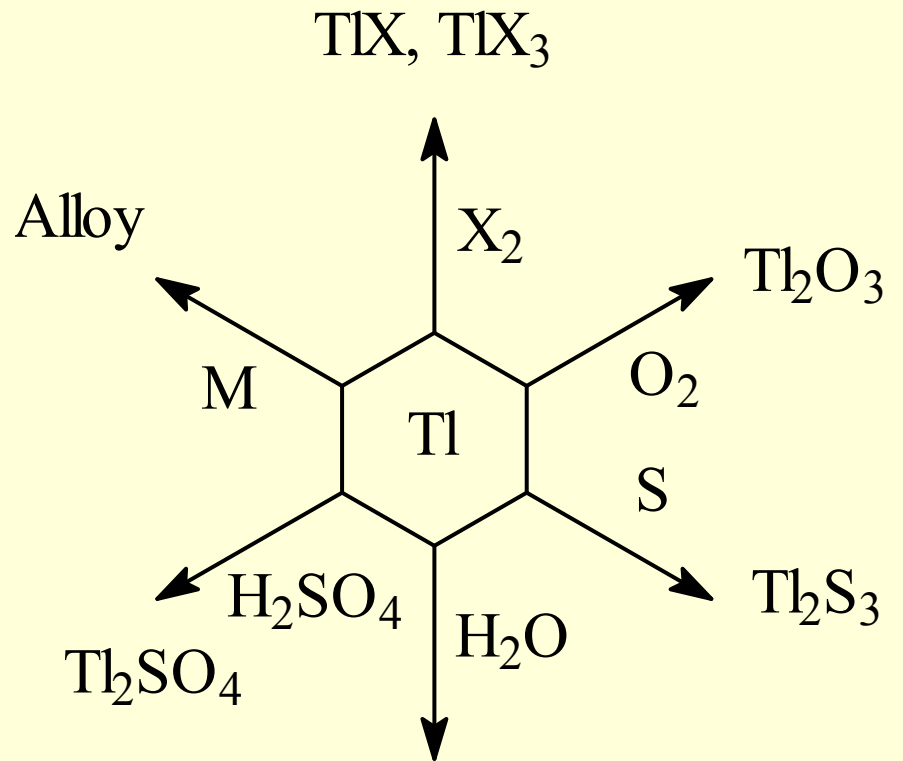
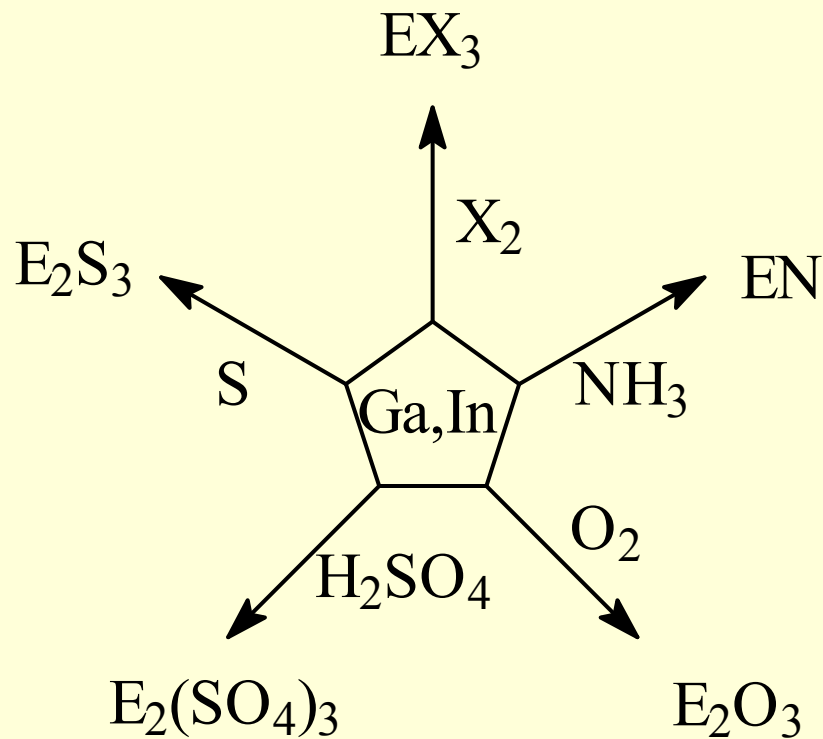
Al ↔ Ga



- **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 – proprietati fizice

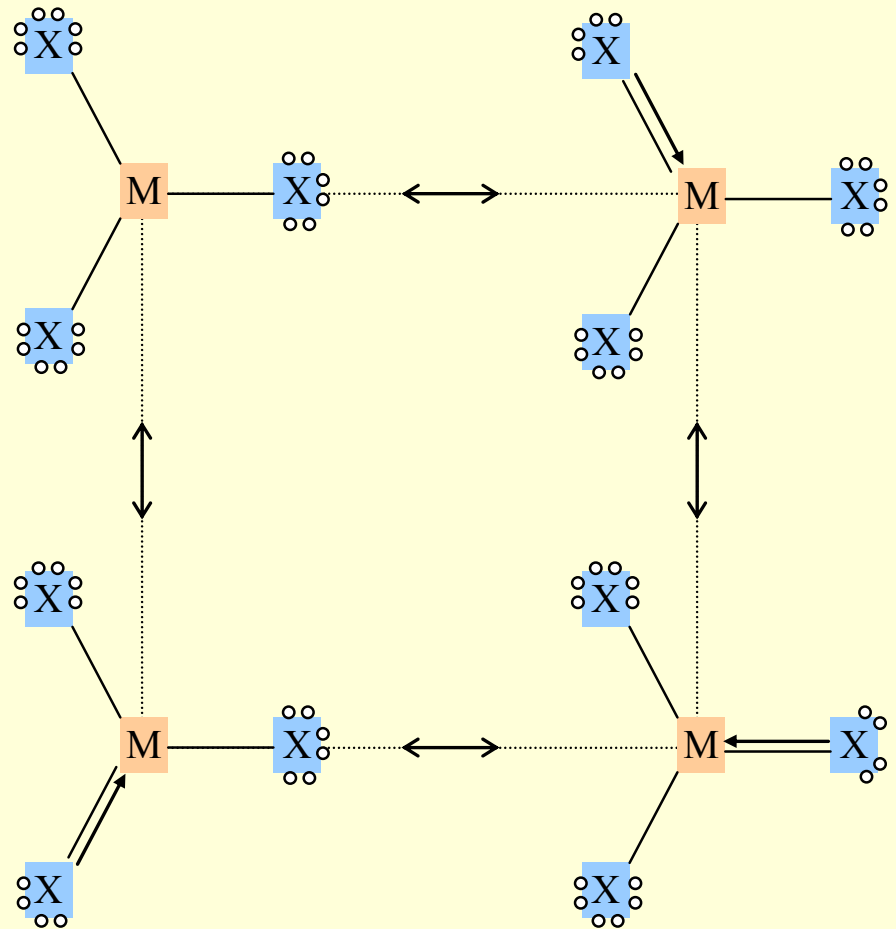
Proprietate	Ga	In	Tl
E.I.(1), eV	6.0	5.8	6.1
E.I.(2), eV	20.4	18.8	20.3
E.I.(3), eV	30.6	27.9	29.7
$\epsilon^0 M^{3+}/M$ (V)	-0.52	-0.34	0.72
$\epsilon^0 M^+/M$ (V)	-	-0.25	-0.34
ρ (g/cm ³)	5.93	7.29	11.85
P.t. (°C)	29.8	156	449
P.f. (°C)	2070	2100	1390
Raza atomica (pm)	135	167	170
Raza covalenta (pm)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

Ga, In, Tl - utilizari

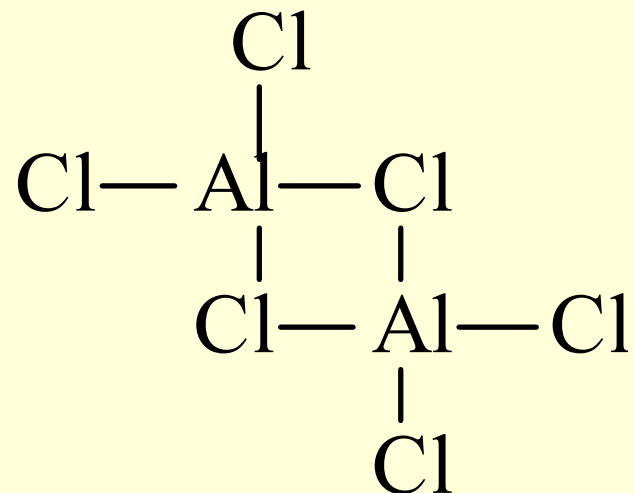
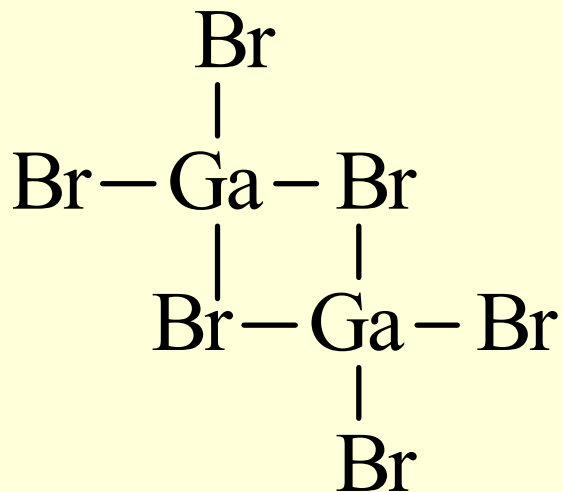
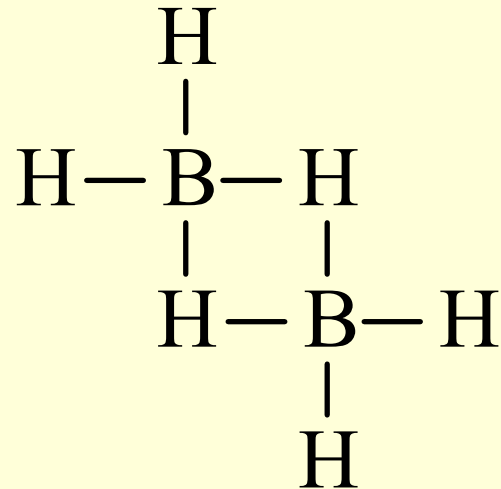
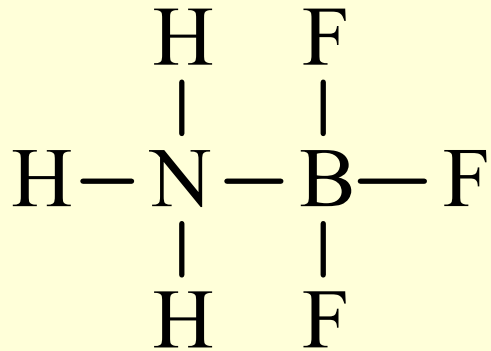
- **Galiu:** obținere de aliaje cu puncte de topire joase folosite ca siguranțe electrice. Fiind non-toxic și topindu-se ușor, servește ca mediu de transfer termic în schimbătoarele de căldură în industria nucleară, în termometre lichide pentru temperaturi ridicate și în tehnica de etanșare de vid. De 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



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

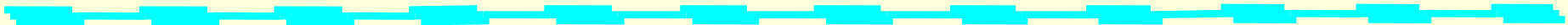
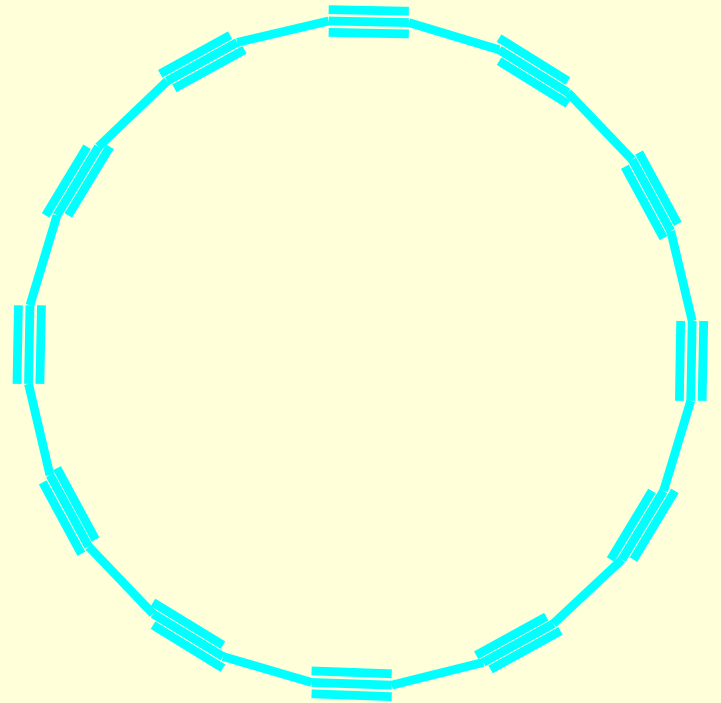
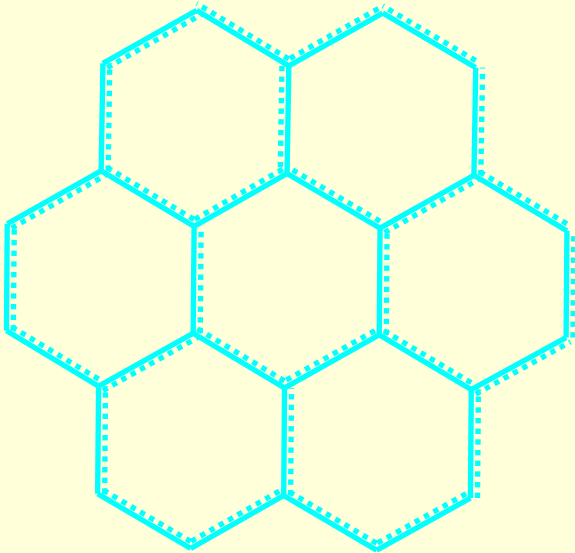
Grupa 14: Lungimi de legaturi

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						

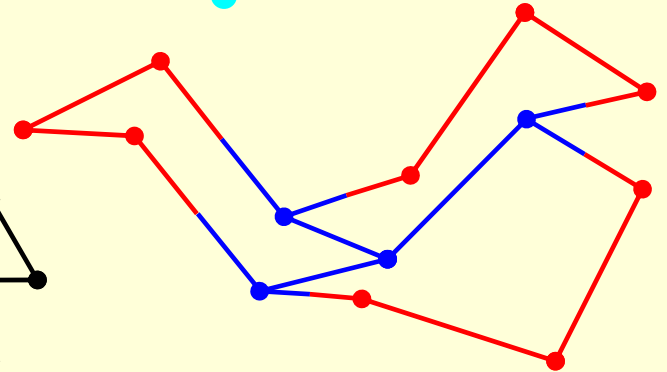
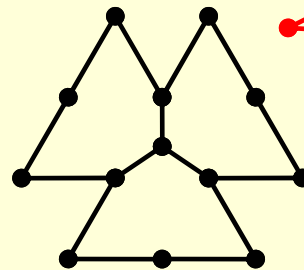
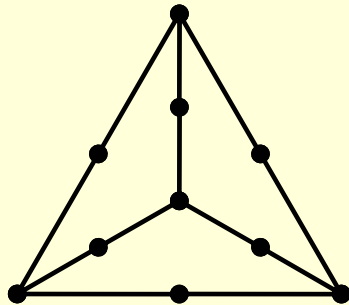
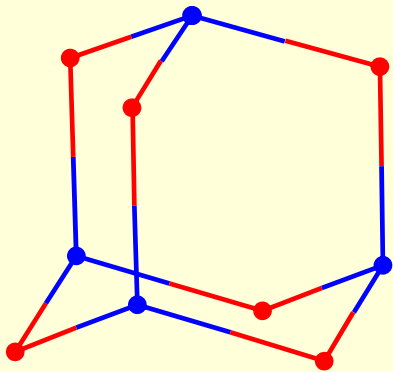
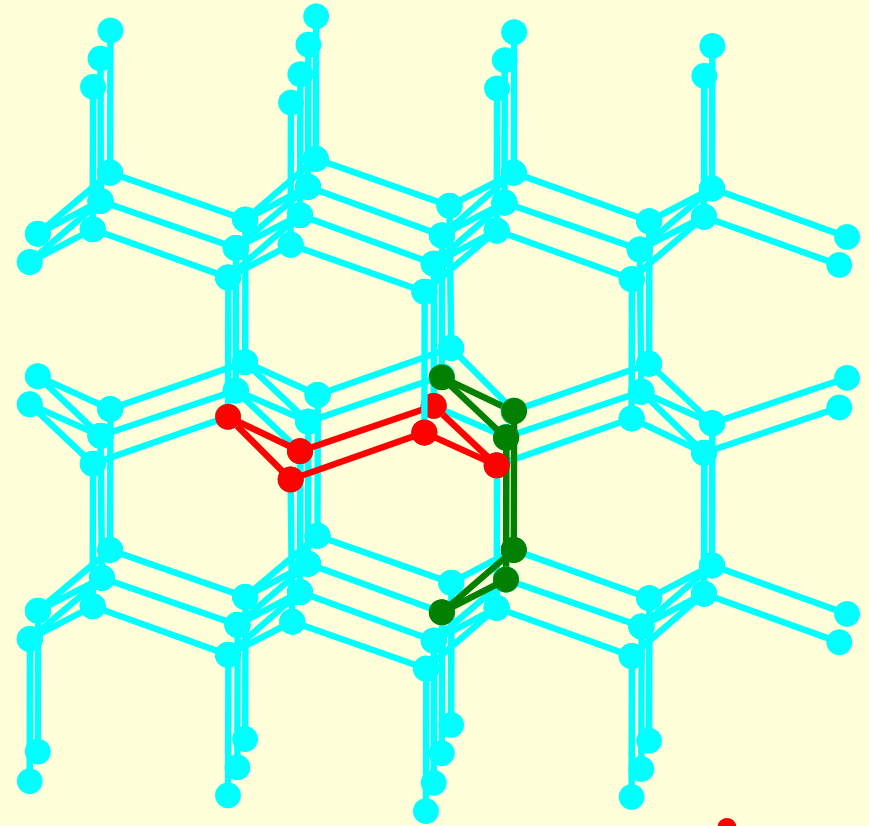
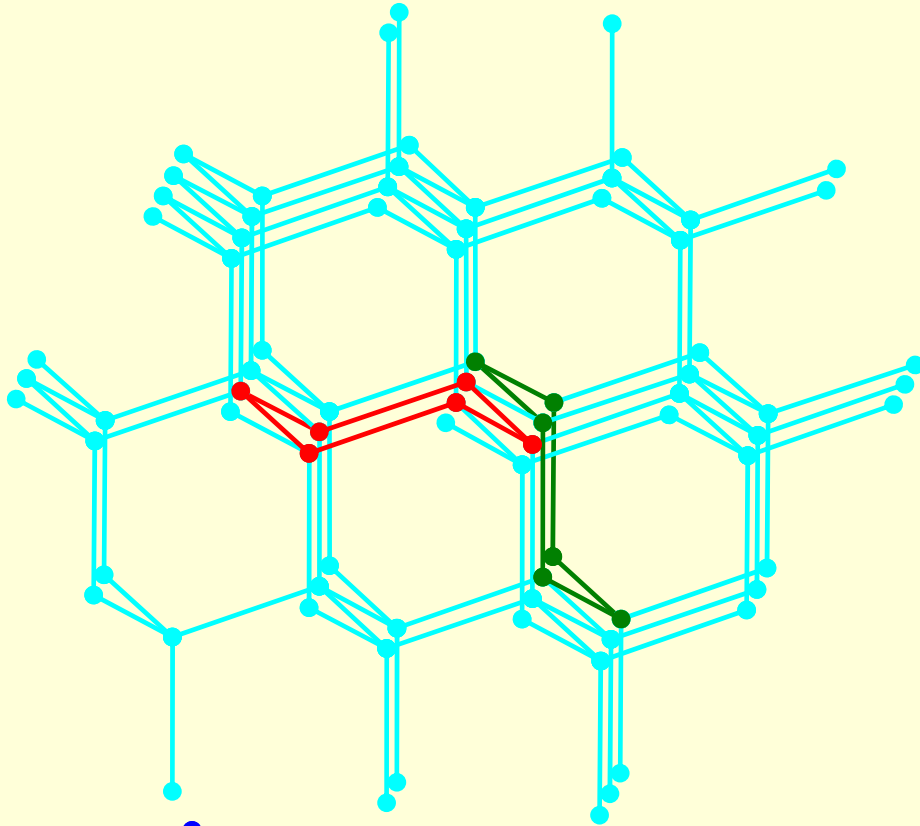
Alotropii carbonului

- 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 & Polyyna



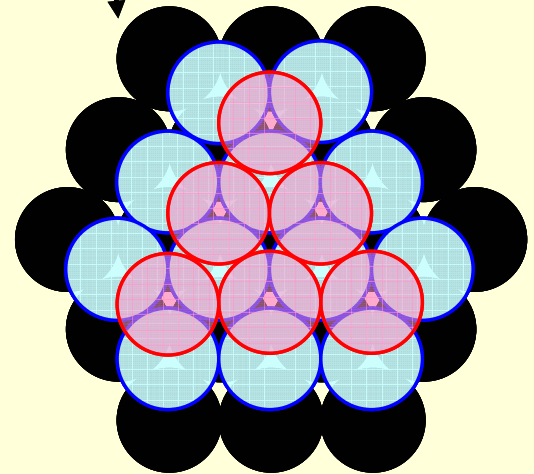
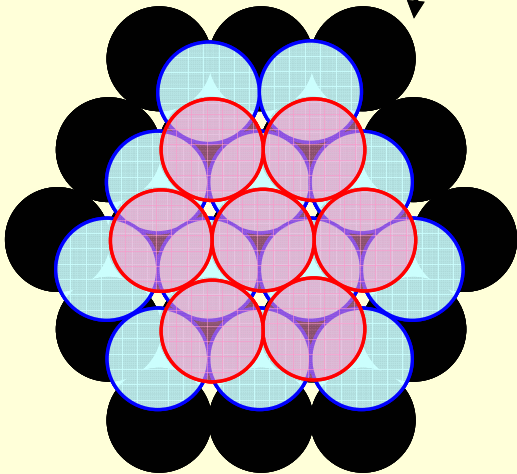
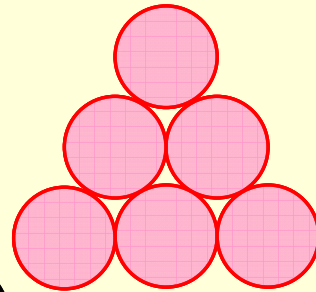
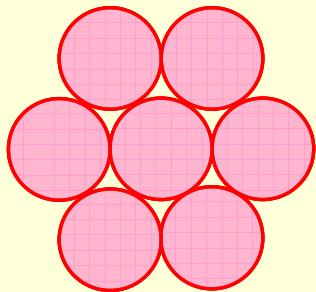
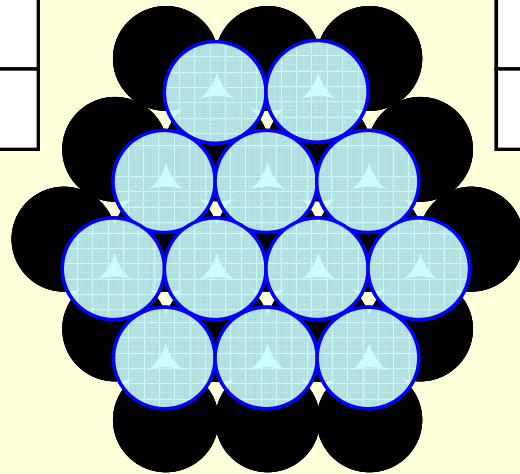
Diamant: cubic & hexagonal



Diamant: 'close-packed'

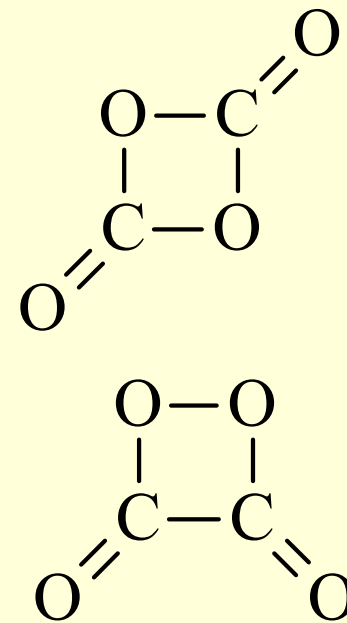
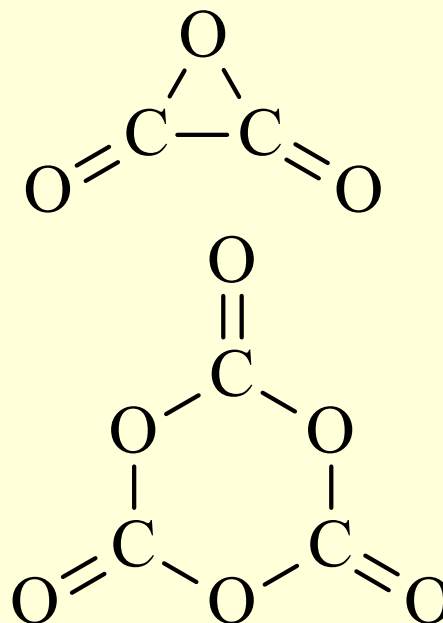
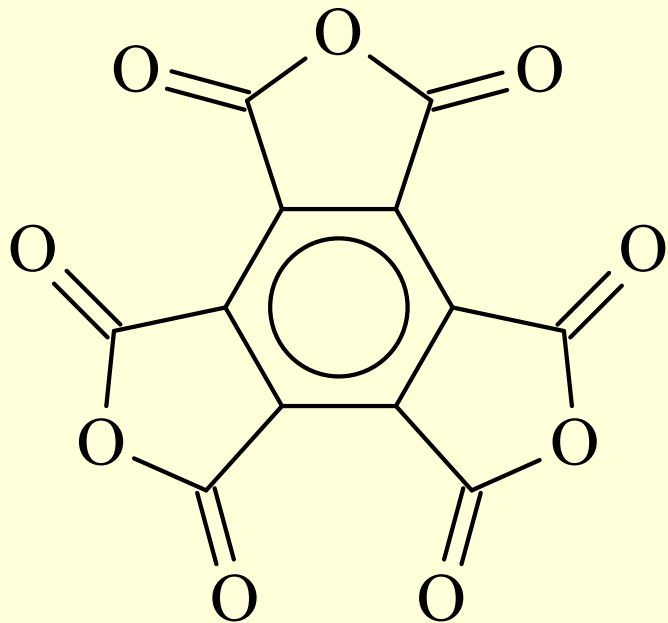
hexagonal close-packed
Hexagonal diamond
("Lonsdaleite")

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



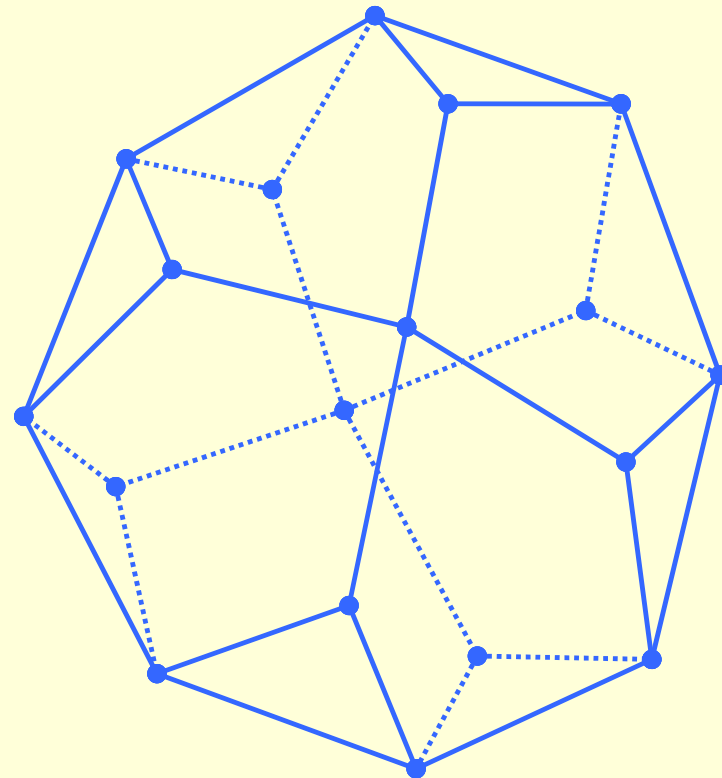
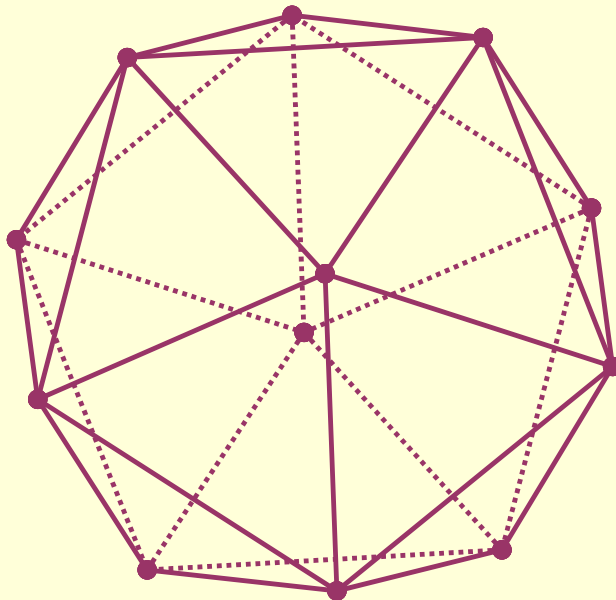
Carbon si oxigen

- 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(diagno)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.

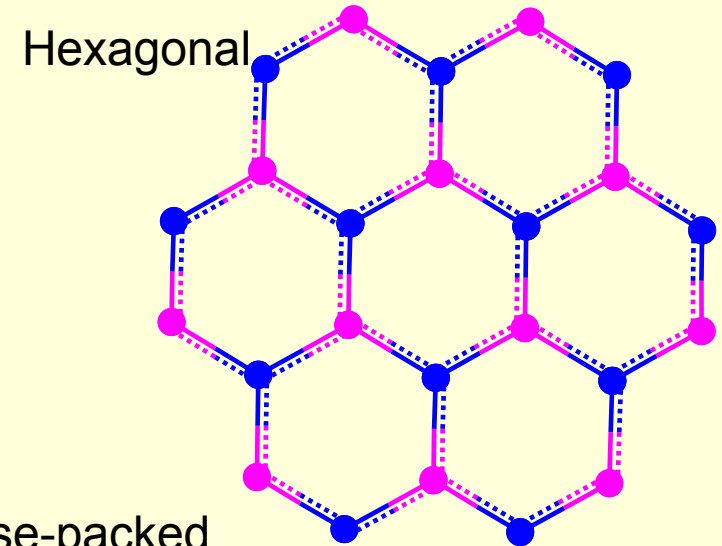
B:C
12:0
11:1
10:2



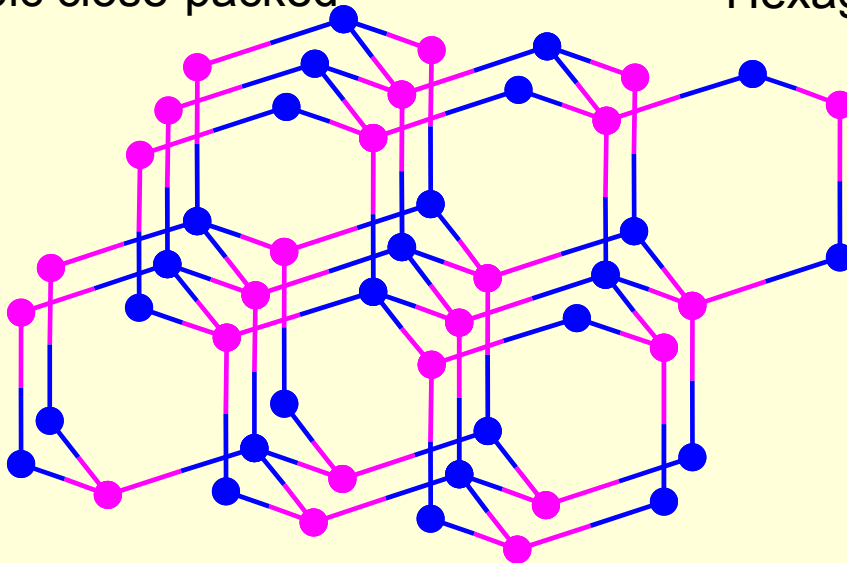
B:C
18:0
16:2
14:4

Nitrura de bor

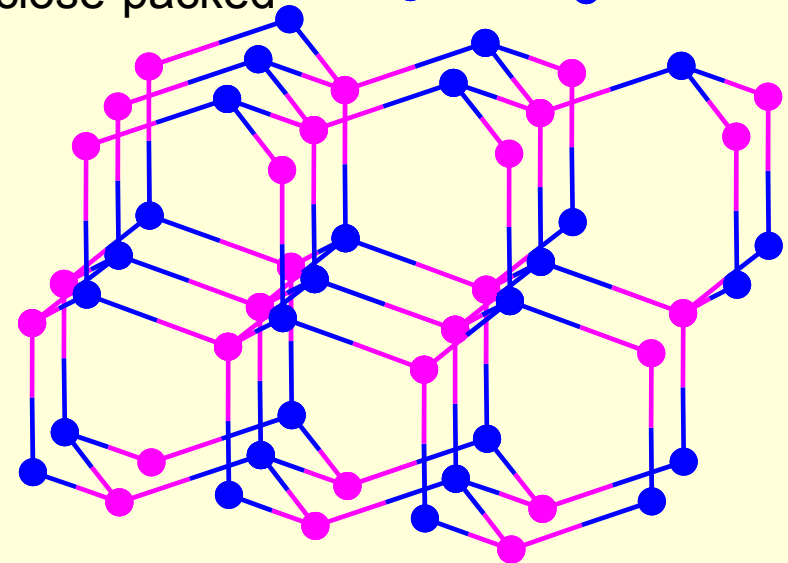
- Forma hexagonală este un lubrifiant bun
- Formă cubică 'ambalată-aproape' este stabilă termic și chimic, și duritatea este inferioară numai diamantului
- Forma hexagonală 'ambalată-aproape' nu a fost sintetizată, dar este probabil să fie mai dură decât cub forma cubică

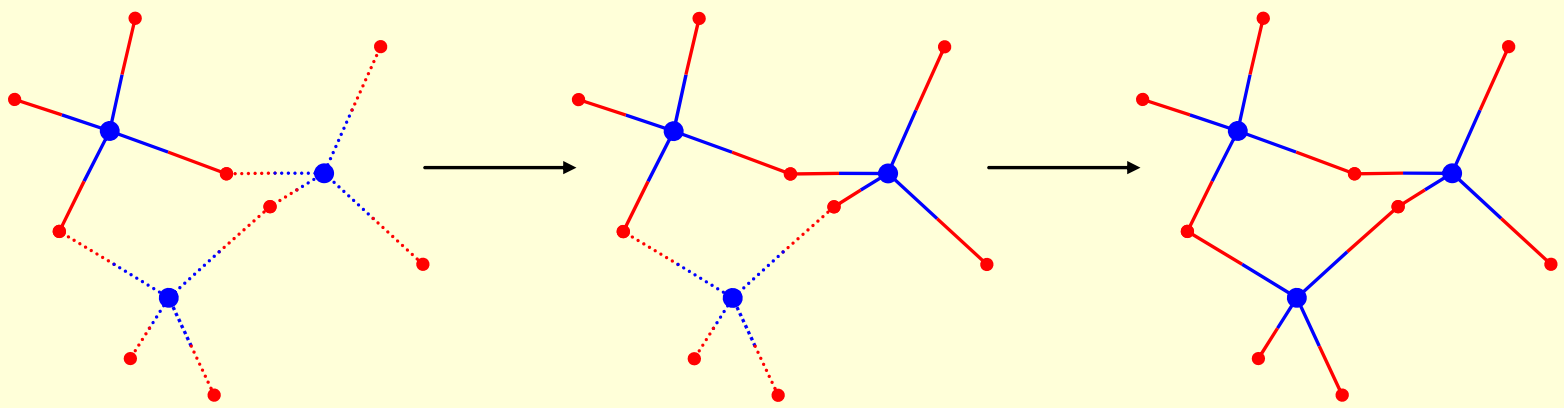


Cubic close-packed

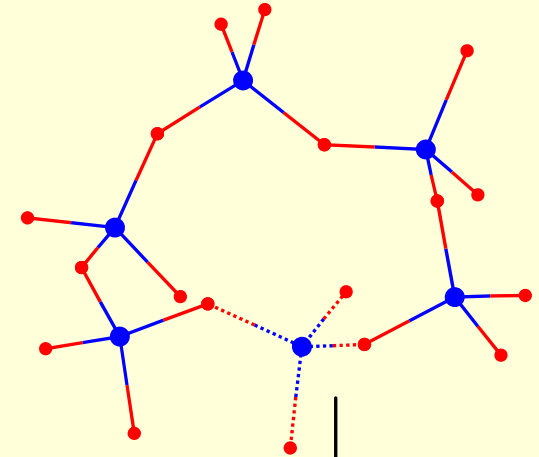


Hexagonal close-packed

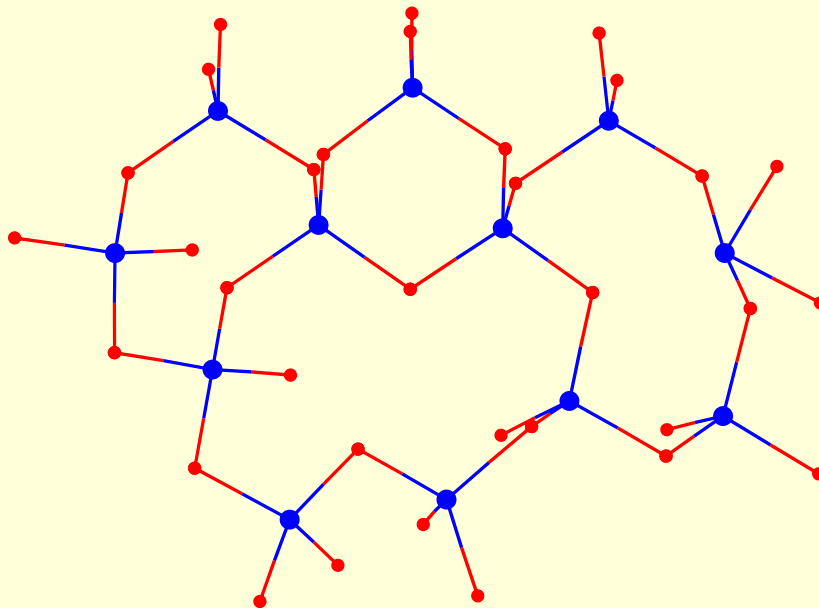




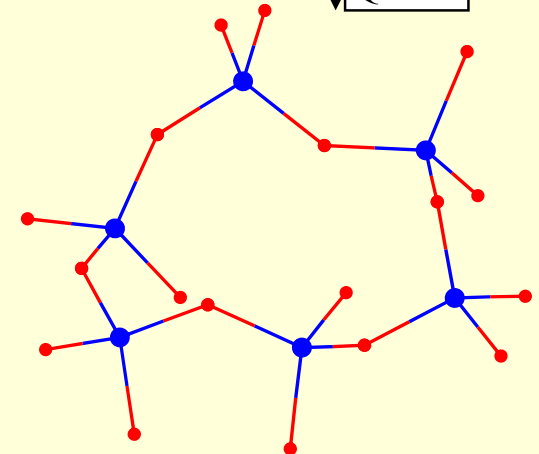
Polimerizarea SiO_2

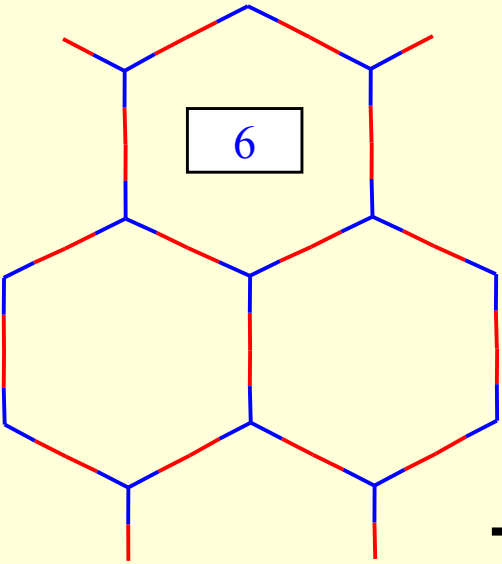


↓ Quartz

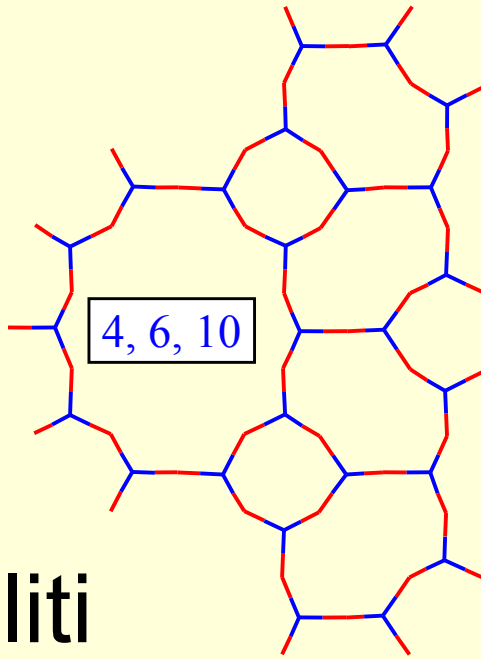


← Glass

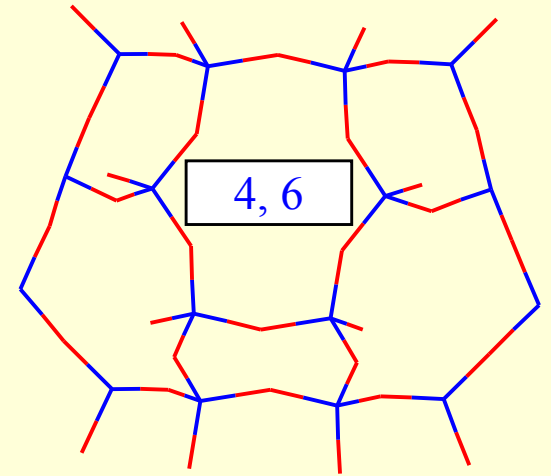




6

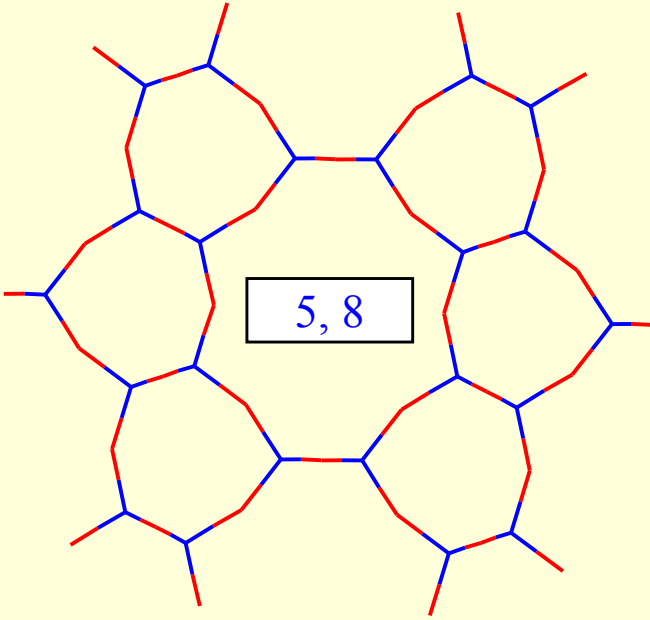


4, 6, 10

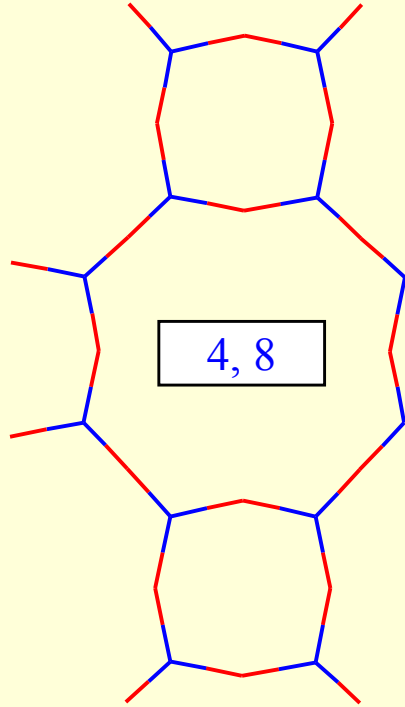


4, 6

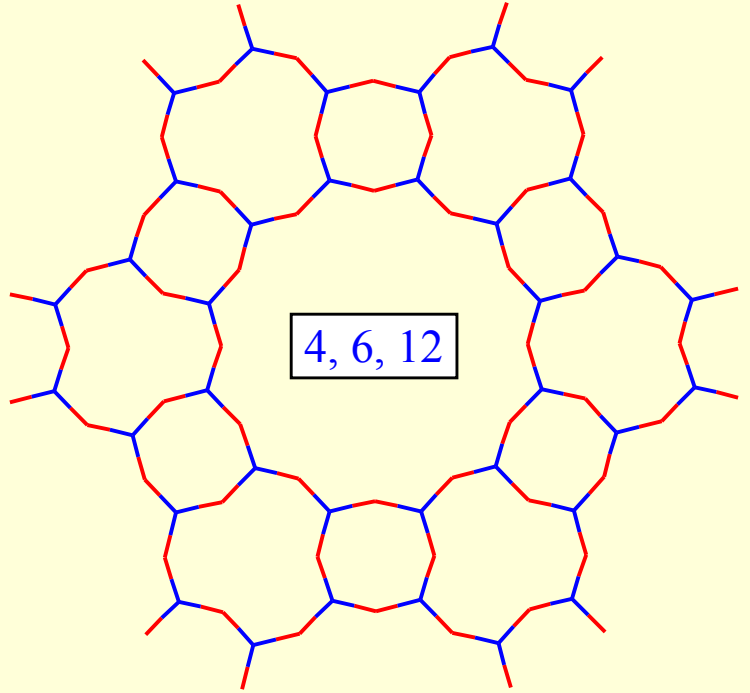
Zeoliti



5, 8

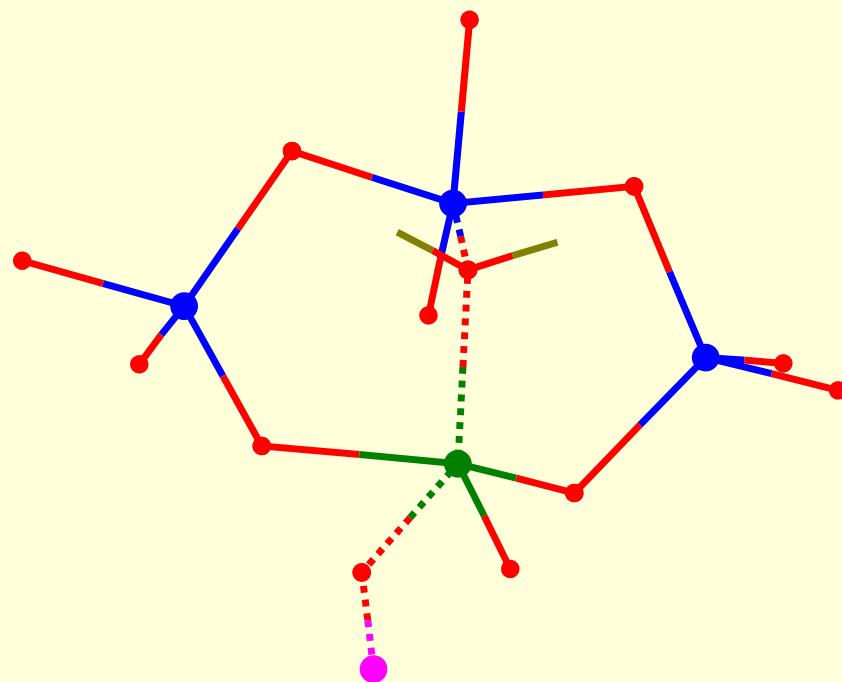
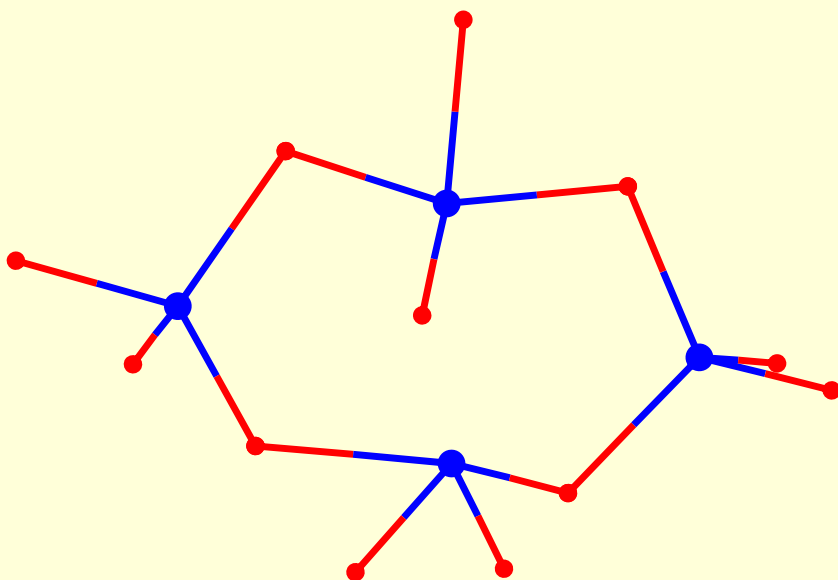
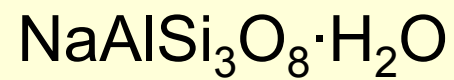
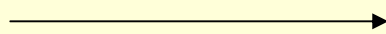
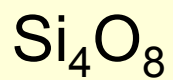


4, 8



4, 6, 12

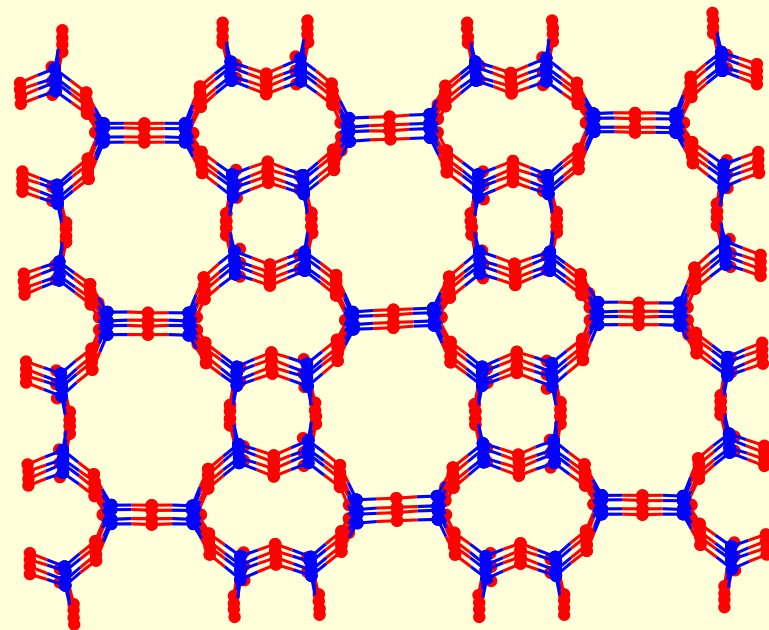
Formarea zeolitilor



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



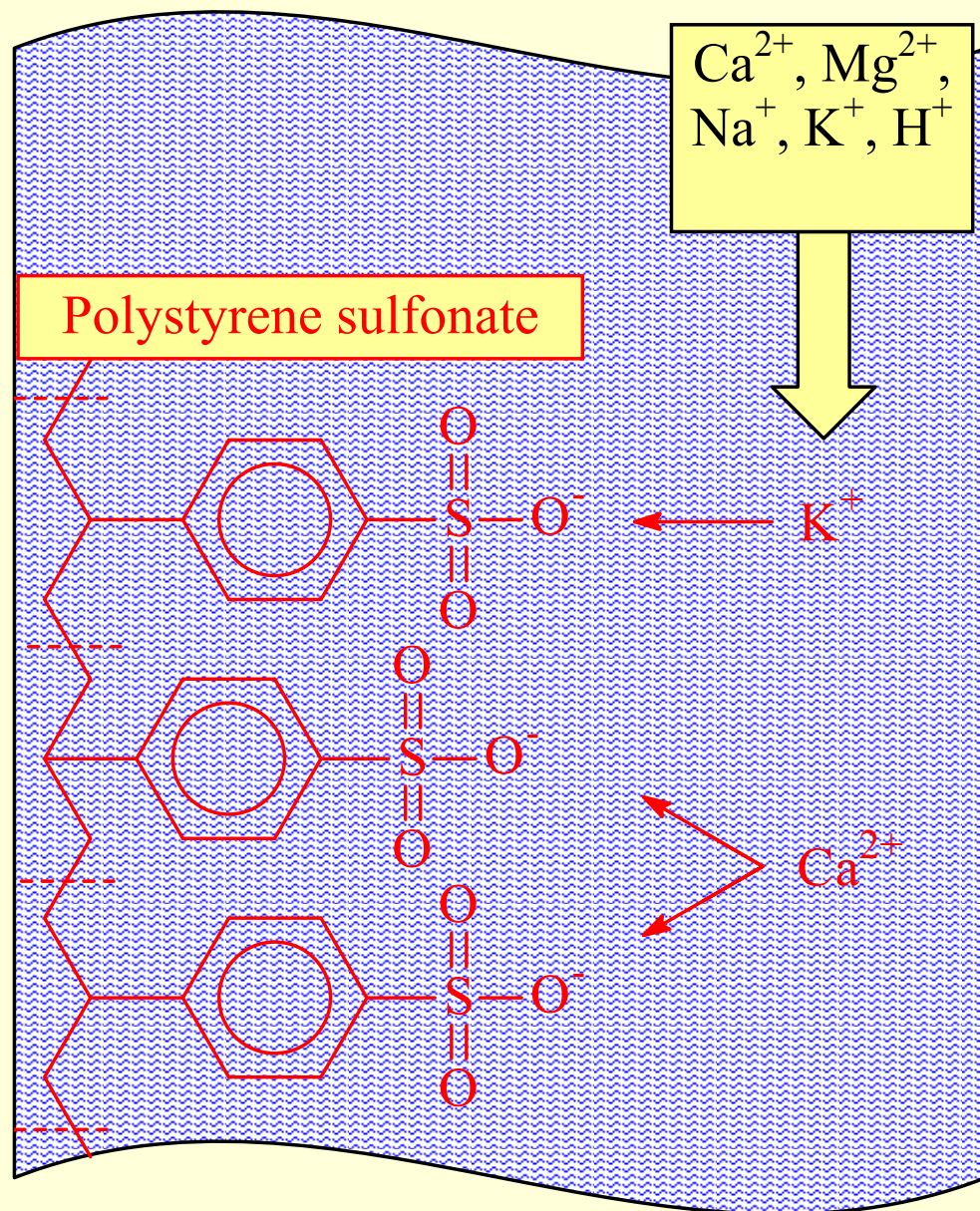
Zeoliti – Adsorbție & Separare

- 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.

Schimbători de ioni

Zeoliții pot servi, de asemenea, drept catalizatori de oxidare sau de reducere, de multe ori după ce metalele au fost introduse în cadru.

Exemple sunt utilizarea ZSM-5 de titan, în producția de caprolactamă, și zeoliți de cupru în descompunerea NO_x .



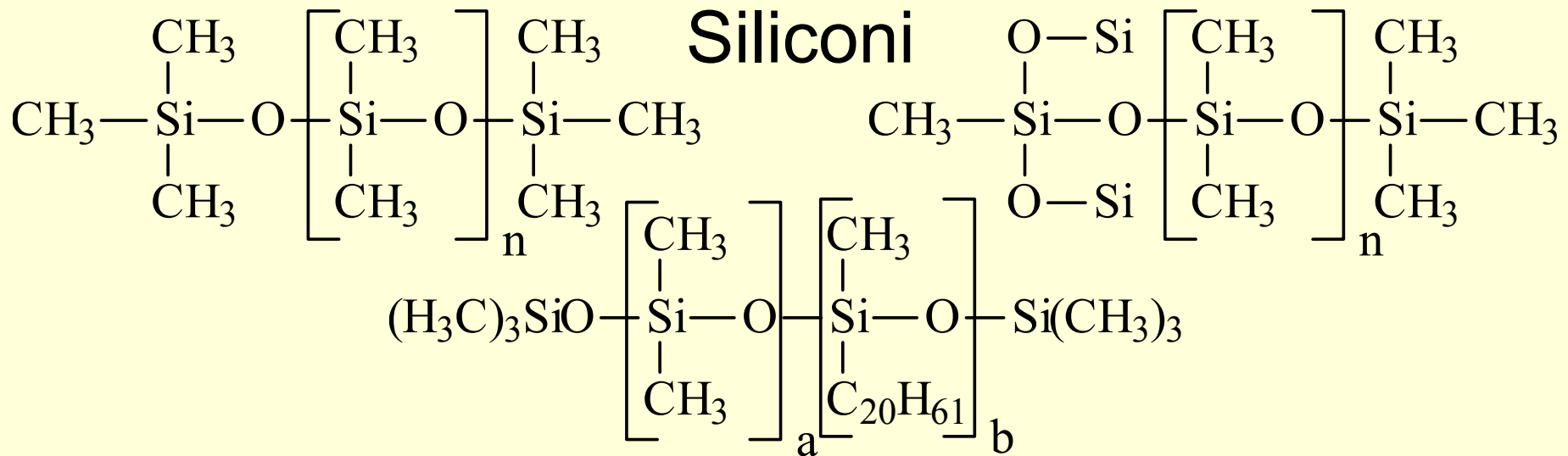
Copolimerizarea SiO₂

$O=Si=O$	+	$3H-(C,H,N,O,S,P)$	\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).

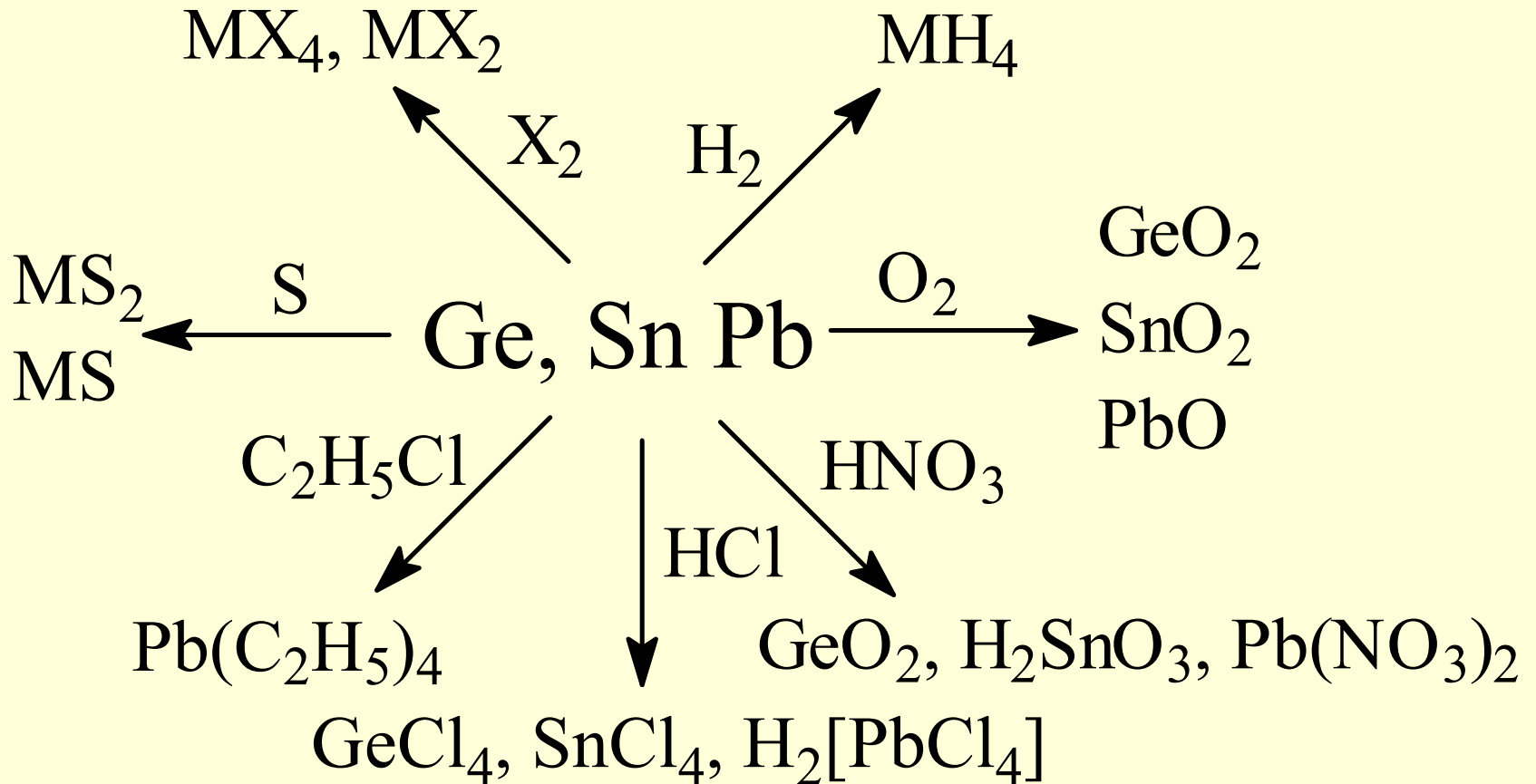
Siliconii sunt compuși cu proprietăți speciale, bine valorificate în tehnică și includ uleiul, vaselina, cauciucul, rășina, și adezivul siliconic.

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



Curs 11

Chimie organica
Duritate si materiale dure

Alkanes

General structure

R—H

Functional group

None

Example

CH3CH2CH2CH3

Name

n-Butane

n-Butane isomers →

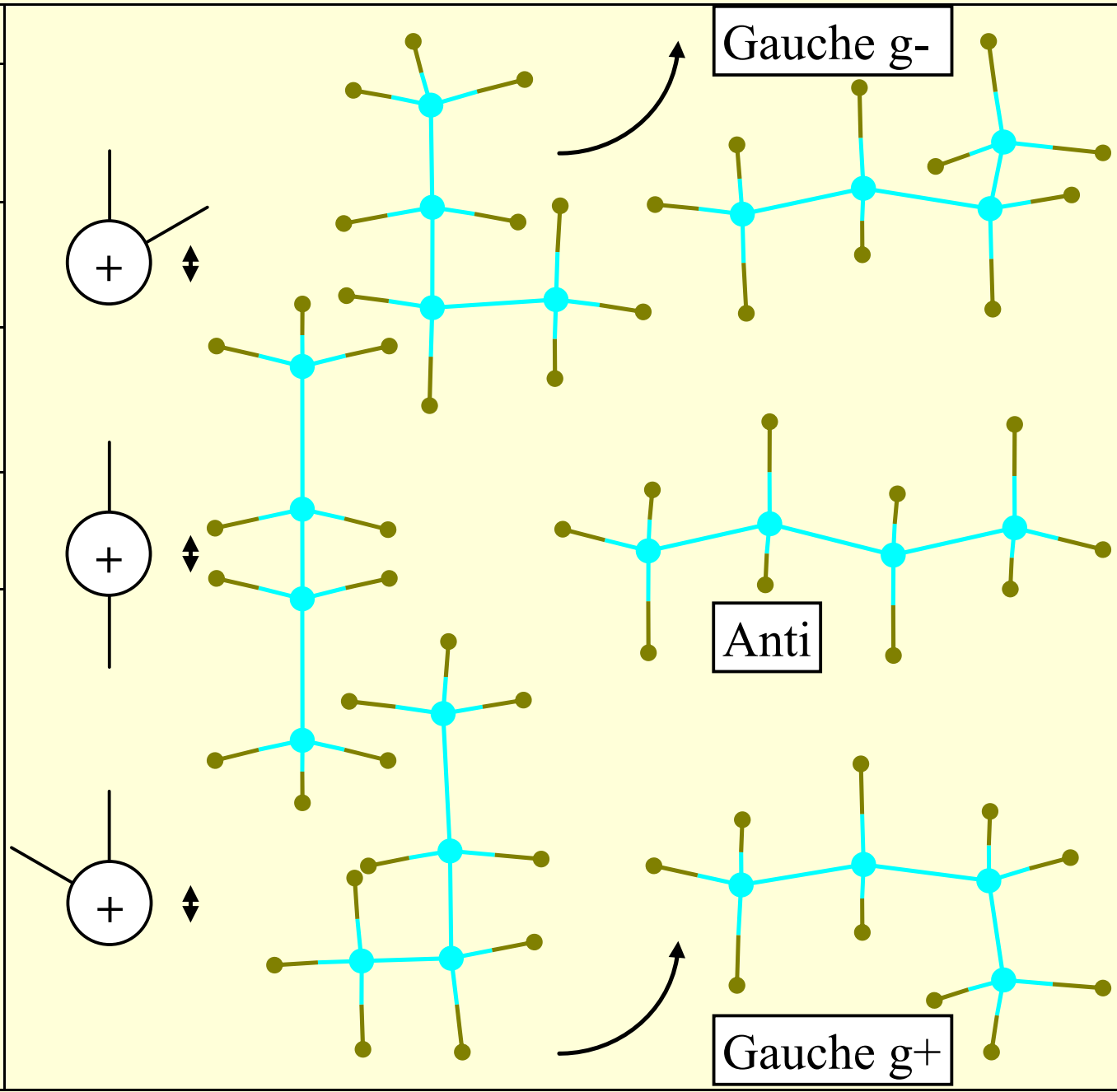
Rotamers:

"Gauche g-"

"Gauche g+"

Conformer:

"Anti"



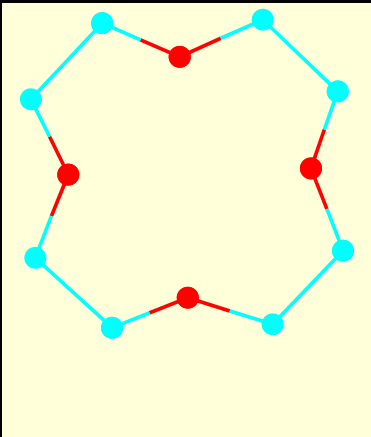
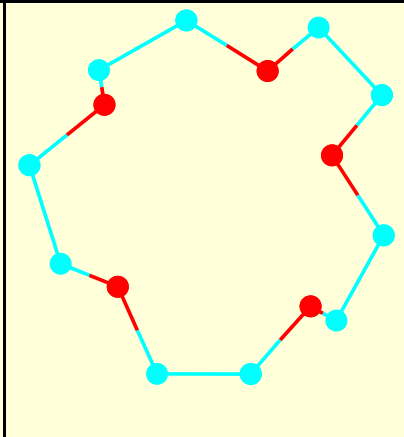
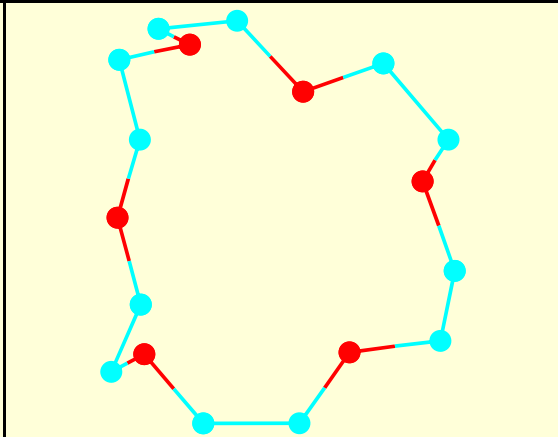
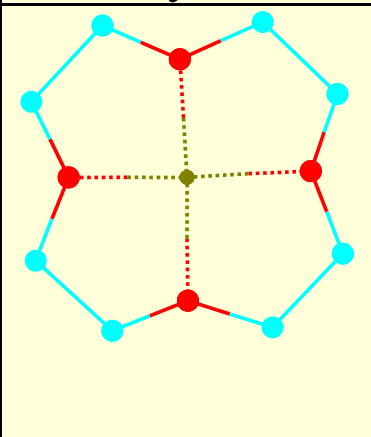
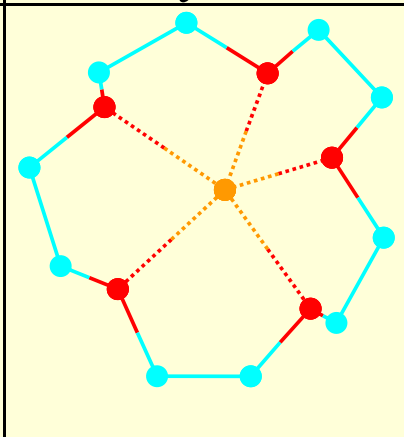
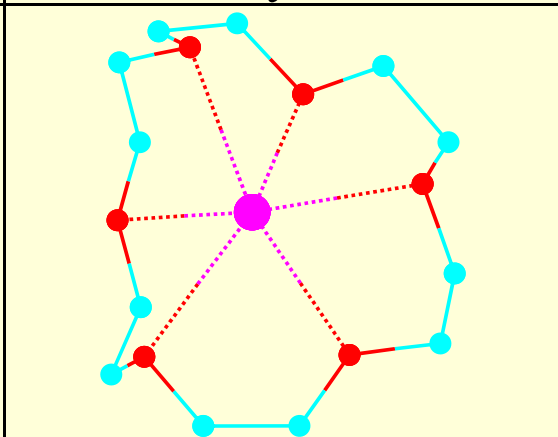
Alcani: izomeri de structura

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 (butane (3 geometry isomers) & 2-methyl-propane)
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?	Hard problem – see Open Encyclopedia of Integer Sequences
	http://oeis.org
n	OEIS: A000602 (http://oeis.org/A000602)
	A000602=A000022+A000200 (n>0)
	A000602, A000022, A000200: No explicit formula!
	A000602, A000022, A000200: No explicit recurrence formula!

Substituted alkanes	
General structure R—G	Example CH ₃ HgCH ₃ ; CH ₃ CdCH ₃
Functional group G	Name dimethylmercury; dimethylcadmium;
Example CH ₃ HgA; CH ₃ CdA; A=anion	Remarks: CH ₃ HgCH ₃ is one of the strongest known neurotoxins; CH ₃ CdCH ₃ is toxic too
Name "A"-methylmercury; "A"-methylcadmium;	Example CH ₃ ZnCH ₃
Remarks: [CH ₃ Hg] ⁺ is a bioaccumulative environmental toxicant; [CH ₃ Cd] ⁺ is toxic too	Remarks: CH ₃ ZnCH ₃ is spontaneously combustible

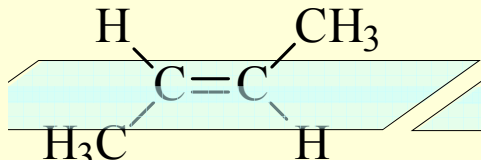
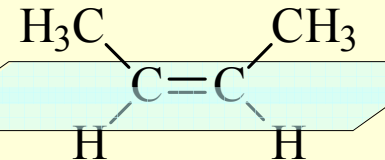
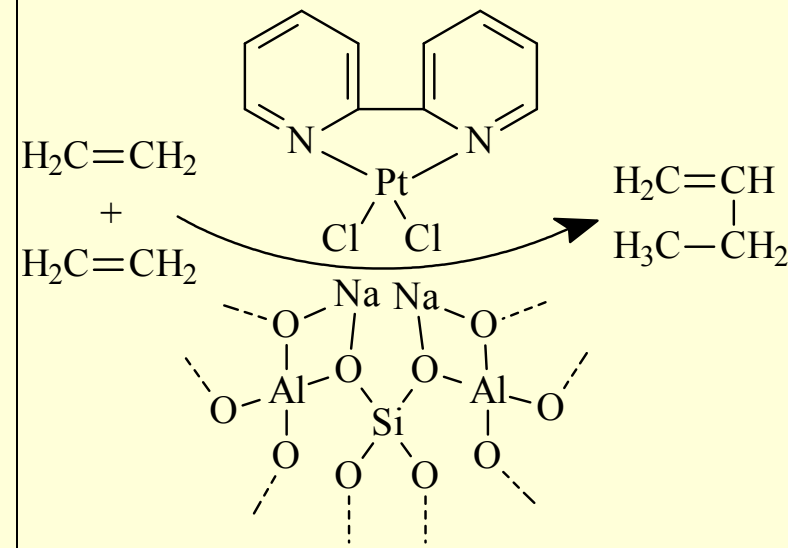
Haloalkanes	
General structure: R-X	Functional group: X
Example: CH ₃ Cl	Name: Methyl chloride; chloromethane
Remarks: It is toxic and extremely flammable. It is an intermediate in the production of silicone polymers. CH ₃ CH ₂ I uses in alkylation: $RH + ICH_2CH_3 \rightarrow R-CH_2-CH_3 + HI$	
Example: CH ₂ Cl ₂	Name: Methylene chloride
Remarks: It is widely used as a solvent. It is not miscible with water, and is miscible with many organic solvents. It is widely used as a paint stripper and a degreaser.	
Example: CHCl ₃	Name: Chloroform
Remarks: Chloroform is a solvent (relatively unreactive, miscible with most organic liquids, conveniently volatile)	
Example: CCl ₄	Name: Carbon tetrachloride
Remarks: Carbon tetrachloride uses as a dry cleaning solvent, and as a refrigerant. Carbon tetrachloride is one of the most potent hepatotoxins (toxic to the liver, it causes fulminant necrosis).	

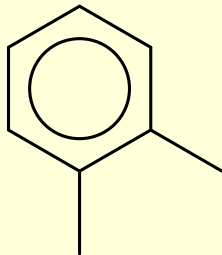
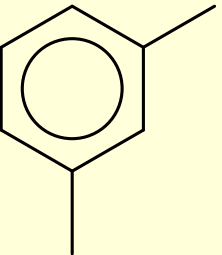
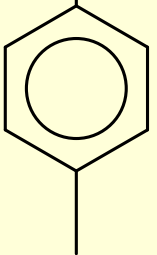
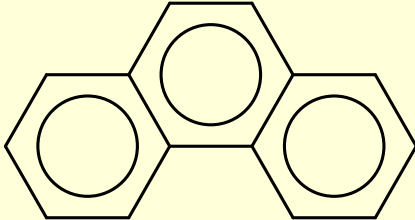
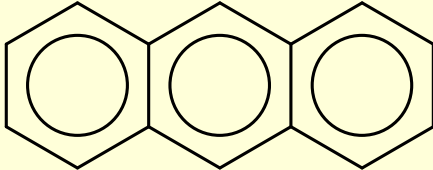
Alcohols	
General structure: R-OH	Functional group: OH
Example: CH ₃ -OH	Name: Methanol; methyl alcohol
<p>Remarks: Methanol is produced naturally in the anaerobic metabolism of many varieties of bacteria. Methanol is a common laboratory solvent. Methanol uses to obtain formaldehyde, and from there into products as diverse as plastics, plywood, paints, explosives, and permanent press textiles. In addition to direct use as a fuel (alternative to gasoline), methanol is used as a component in the transesterification of triglycerides to yield a form of biodiesel.</p>	
Example: CH ₃ -CH ₂ -OH	Name: Ethanol; ethyl alcohol
<p>The largest single use of ethanol is as a motor fuel (alternative to gasoline) and fuel additive. Ethanol is the principal psychoactive constituent in alcoholic beverages, with depressant effects on the central nervous system. Long-term use by ingestion can result in serious liver damage. Ethanol is used in medical wipes and antibacterial hand sanitizer gels. Ethanol kills most bacteria and fungi, and many viruses by denaturing their proteins and dissolving their lipids, but is ineffective against bacterial spores.</p>	

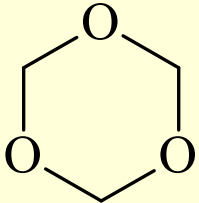
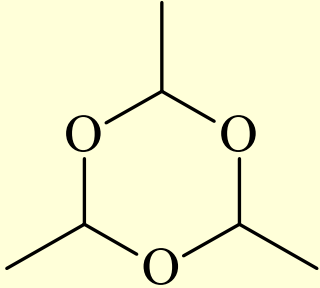
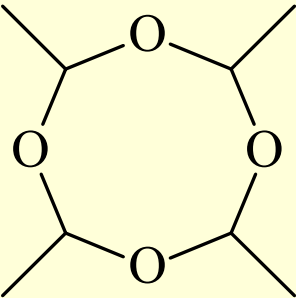
Ethers		Example: crown ethers
General structure: R-O-R'		Functional group: O
Example: CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃		Name: Diethyl ether
Remarks: It is solvent and anesthetic.		
Polyethers: compounds with more than one ether group		
"12-crown-4"	"15-crown-5"	"18-crown-6"
		
Affinity for Li ⁺	Affinity for Na ⁺	Affinity for K ⁺
		

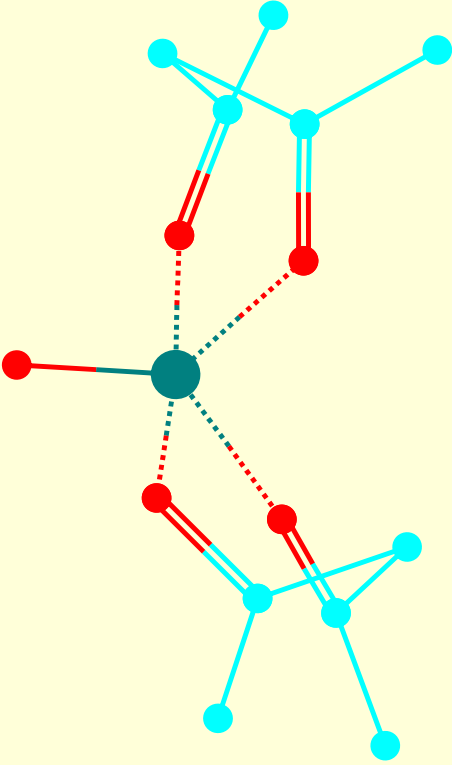
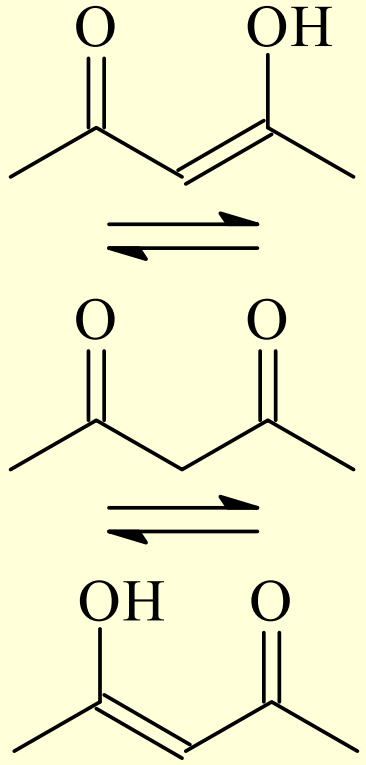
Thiols	General structure: R-SH	Functional group: SH
Example: CH ₃ -SH	Example: CH ₃ -S-CH ₃	Example: CH ₃ -S-S-S-CH ₃
Name: Methanethiol	Name: Dimethyl sulfide	Name: Dimethyl trisulfide
Remarks: Methanethiol is found in the blood and brain of humans and animals as well as in plant tissues. Methanethiol is disposed of through animal feces and it has an extremely strong and repulsive smell; it is toxic, having as points of attack the respiratory system, lung, and central nervous system.	Remarks: Dimethyl sulfide has a characteristic cabbage-like smell; is available (in low concentration) as a food additive to impart a savory flavor; Beetroot, asparagus, cabbage, corn and seafoods produce dimethyl sulfide when cooked.	Remarks: Dimethyl trisulfide is found in volatiles from cooked onion, leek, broccoli, and cabbage, and is the unpalatable aroma of aged beer and stale Japanese sake.

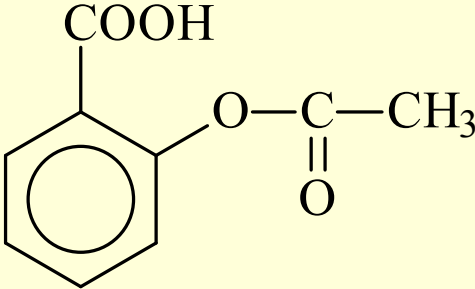
Alkynes		General structure: RC≡CR				Functional group: C≡C																
Example: HC≡CH		Name: acetylene; ethyne				Remarks: About 20% of acetylene is consumed for oxyacetylene gas welding and cutting.																
C—C	[Å]	C—H	[Å]	C—C—H	[°]	<table border="1"> <tr> <td colspan="3">pKa ranges (RH ↔ R⁻ + H⁺)</td> </tr> <tr> <td>Alkynes</td> <td>Alkenes</td> <td>Alkanes</td> </tr> <tr> <td>pKa ≤ 24</td> <td>24 ≤ pKa ≤ 48</td> <td>48 ≤ pKa</td> </tr> <tr> <td>H₂O</td> <td>Arenes</td> <td>H₂</td> </tr> <tr> <td>pKa = 15.7</td> <td>30 ≤ pKa ≤ 43</td> <td>pKa = 35</td> </tr> </table>		pKa ranges (RH ↔ R ⁻ + H ⁺)			Alkynes	Alkenes	Alkanes	pKa ≤ 24	24 ≤ pKa ≤ 48	48 ≤ pKa	H ₂ O	Arenes	H ₂	pKa = 15.7	30 ≤ pKa ≤ 43	pKa = 35
pKa ranges (RH ↔ R ⁻ + H ⁺)																						
Alkynes	Alkenes	Alkanes																				
pKa ≤ 24	24 ≤ pKa ≤ 48	48 ≤ pKa																				
H ₂ O	Arenes	H ₂																				
pKa = 15.7	30 ≤ pKa ≤ 43	pKa = 35																				
1 (CH) ₂	1.205	1 (CH) ₂	1.067	5 (CH) ₂	180																	
2 (CH ₂) ₂	1.331	4 (CH ₂) ₂	1.088	4 (CH ₂) ₂	121.9																	
3 (CH) ₆	1.385	2 (CH) ₆	1.072	3 (CH) ₆	120																	
4 (CH ₃) ₂	1.531	5 (CH ₃) ₂	1.096	2 (CH ₃) ₂	111.4																	
5 C(CH ₃) ₄	1.540	3 C(CH ₃) ₄	1.085	1 C(CH ₃) ₄	110.6																	
bonds lengths and angles from simple to triple bond																						

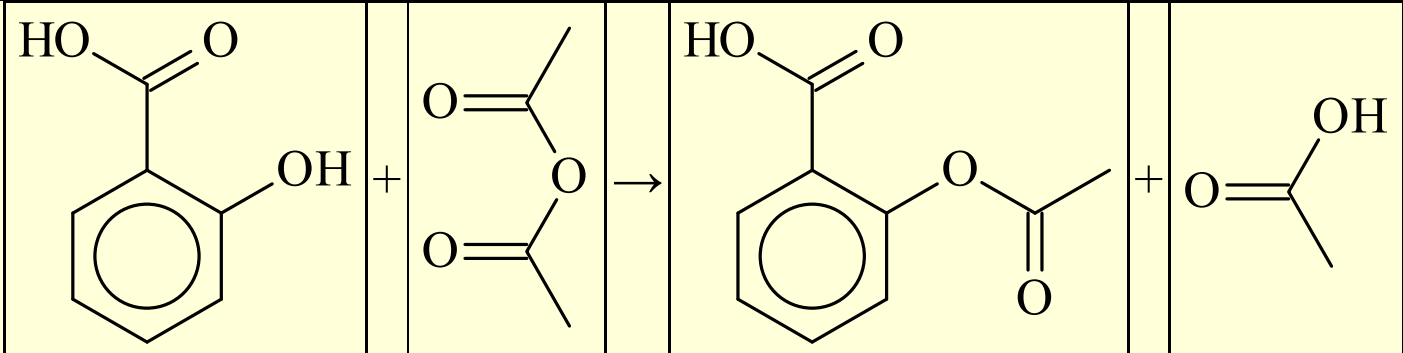
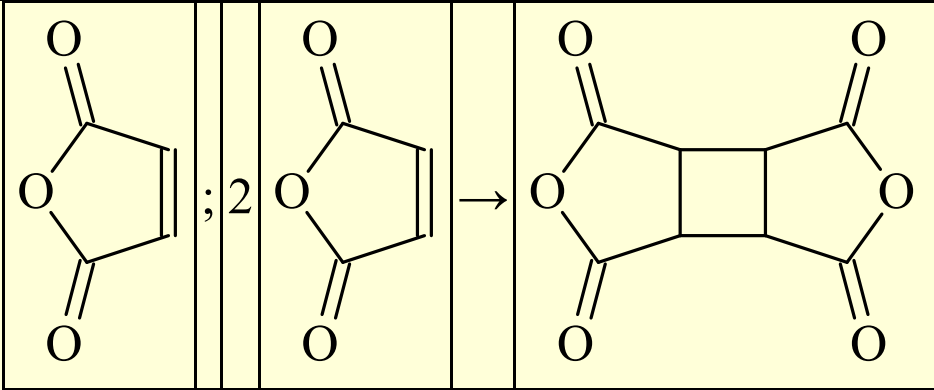
Alkenes	General structure: $RC=CR$	Functional group: $C=C$
Example: $CH_3-CH=CH-CH_3$	Name: 2-butene	Isomers: "cis-" & "trans-"
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>trans-2-butene:</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>:cis-2-butene</p> </div> </div>		
Example: $H_2C=CH-CH_3$	Example: $H_2C=CH_2$	Example: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$
Name: Propene	Name: Ethene; Ethylene	Name: 1-Butene
Remarks: Propene is produced naturally by vegetation, particularly certain tree species. It is a product of combustion, from forest fires and cigarette smoke to motor vehicle and aircraft exhaust. With a relatively short half-life, it is not bioaccumulate, therefore with low acute toxicity from inhalation.	Remarks: It is a colorless flammable gas with a faint sweet and musky odor and is an important natural plant hormone, used in agriculture to force the ripening of fruits with a niche use as anesthetic.	Remarks: It is highly flammable and readily forms explosive mixtures with air.
		

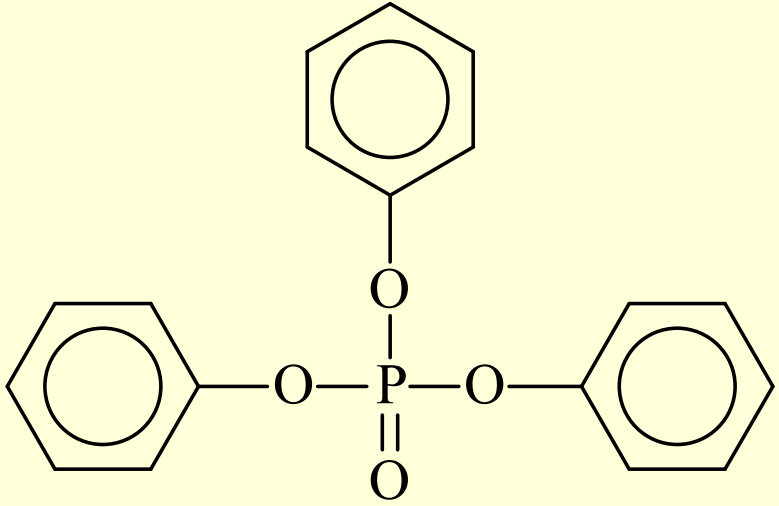
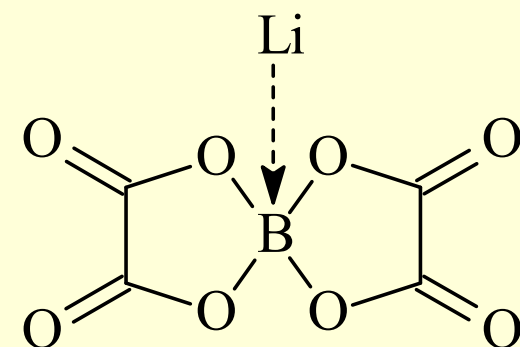
Arenes (Aromatic compounds)	General structure: Aryl-H	Functional group: Aryl		
Example: Ph-H (C ₆ H ₆)	Example: C ₆ H ₅ -CH ₃	Example: (CH ₃)C ₆ H ₄ (CH ₃)		
Name: Benzene	Name: Toluene	Name: Xylene (dimethylbenzene)		
Remarks: Natural constituent of crude oil; is highly flammable liquid with a sweet smell with carcinogen potency; about 80% is used for production of ethylbenzene, cumene, and cyclohexane.	Remarks: A common solvent; can be used as an octane booster in gasoline fuels used in internal combustion engines and for removing the cocaine from coca leaves in the production of Cola syrup.	Structures:	(3 Isomers)	
				
		o-(ortho-)	m-(meta-)	p-(para-)
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's)		Example: C ₁₄ H ₁₀		
Remarks: Phenanthrene is found in cigarette smoke. Anthracene is a component of coal tar. Phenanthrene is more stable than anthracene.				
	Name: Phenanthrene	Name: Anthracene		

Aldehydes		General structure: R-COH	Functional group: COH
Example: H ₂ CO		Example: CH ₃ CHO	Name: Acetaldehyde
Name: Formaldehyde		Remarks: Acetaldehyde occurs widely in nature (coffee, bread, ripe fruit, and is produced by plants as part of their normal metabolism) and is produced on large scale industrially.	
Remarks: It has an important series of polymers.			
1,3,5-trioxane	polyoxymethylene		
	$---[H_2C-O]_n---$		Remarks: paraldehyde is an anticonvulsant, hypnotic and sedative. In resin manufacture, serves as preservative.
Remarks: polyformaldehyde is a thermoplastic used in precision parts that require high stiffness, low friction, and dimensional stability.			Remarks: metaldehyde is used as a pesticide against slugs, snails, and other gastropods.

Ketones	General structure: R-COR'	Functional group: CO
Example: (CH ₃) ₂ CO	Example: (CH ₃)(CO)(CH ₂)(CO)(CH ₃)	
Name: Acetone; propanone	Name: Acetylacetone	
Remarks: Acetone is produced and disposed of in the human body through normal metabolic processes; is normally present in blood and urine; serves as solvent (of polystyrene, polycarbonate, and some polypropylenes)	Remarks: Acetylacetone exists in two tautomeric forms that rapidly interconvert. It is useful for synthesis of metal complexes.	
		
OV(CH ₃ COCH ₂ COCH ₃) ₂		

Carboxylic acids	General structure: R-COOH Functional group: COOH
Example: HCOOH	Remarks: Formic acid occurs naturally, most notably in the venom of bee and ant stings.
Name: Formic acid	
Example: CH ₃ COOH	Remarks: Acetic acid is the main component of vinegar.
Name: Acetic acid	
Example: HOCCOOH	Remarks: It is used as a mordant in dyeing processes, and in bleaches, especially for pulpwood.
Name: Oxalic acid	
Example: C ₄ H ₆ O ₆	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
Name: Tartaric acid	
Found in grapes, bananas	
Example: C ₆ H ₈ O ₇	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Name: Citric acid	
Found in lemons, oranges, limes	
Example: C ₉ H ₈ O ₄	
Name: Acetylsalicylic acid	
Aspirin is used in the treatment of a number of conditions, including fever, pain, and inflammatory diseases	

Anhydrides	General structure: $R(CO)O(CO)R'$	Functional group: OC-O-CO		
	Example: $(CH_3CO)_2O$; Ac_2O , $Ac=(CH_3CO)$	Name: Acetic anhydride		
	Remarks: Is a widely used reagent in organic synthesis.			
				
	Salicylic acid	Ac_2O	Acetylsalicylic acid	HAc
	Example: $C_4H_2O_3$ and its dimer		Name: Maleic anhydride	
		Remarks: cyclobutane tetracarboxylic dianhydride (maleic anhydride dimer) is used in the production of polyimides and as an alignment film for liquid crystal displays.		
Poly-anhydrides	Remarks: Anhydride bonds in aromatic polyanhydrides are water-labile - the polymer chain breaks apart at different reaction rates at the anhydride bond. Resulted carboxylic acid groups are easily metabolized and therefore biocompatible. Applications include releasing of physically entrapped or encapsulated drugs by well-defined kinetics.			

Esters	General structure: $R(COO)R'$	Functional group: COO
Remarks: Naturally occurring fats and oils are the fatty acid esters.		
	Example: EtOAc; Et=CH ₂ CH ₃ ; Ac=CH ₃ CO	Name: Ethyl acetate
Remarks: Ethyl acetate, with a characteristic sweet smell (like pear drops) and is used in glues, and decaffeinating tea and coffee (is manufactured for use as a solvent). Ethyl acetate is the most common ester in wine.		
Inorganic esters	General structure: compounds derived from the condensation of RCOOH and R'OH. Examples:	
 <p>It is used as a plasticizer and a fire retardant.</p>		 <p>Apps include Li ion cell batteries with high temperature stability (until 302°C), high power density, and long shelf life as well as super-capacitors.</p>

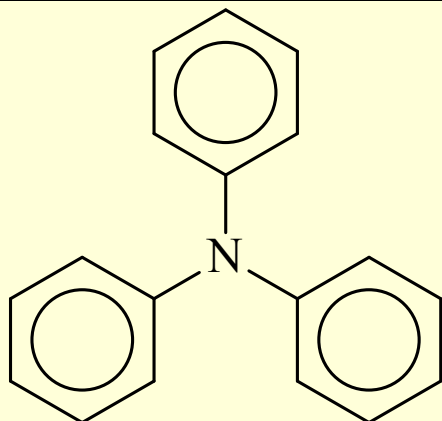
Vezi <http://www.arl.army.mil/www/pages/556/0933TFSPurifiedLiBOB.pdf>

Amides	General structure: R(CO)NR'R''	Functional group: OCN
Remarks: Amides are used in nature and technology as structural materials.		
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{HC} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Example: (CH ₃) ₂ NCHO	Name: Dimethylformamide; DMF
Remarks: DMF is a solvent with low evaporation rate; is used in the production of acrylic fibers and plastics and as a solvent in peptide coupling for pharmaceuticals, in the development and production of pesticides, and in the manufacture of adhesives, synthetic leathers, fibers, films, and surface coatings.		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \end{array}$	Example: (H ₂ CCH)(CO)NH ₂	Remarks: Acrylamide is used to synthesize polyacrylamides
Name: Acrylamide; Acrylic amide		Remarks: One of the properties of polyacrylamide is to flocculate solids in a liquid and find its uses in wastewater treatment, papermaking, pesticides, cosmetics, sugar manufacturing, and soil conditioning.
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} \end{array} \right]_n$	Example: polyacrylamide	

Nitriles	General structure: RCN	Functional group: CN		
	Example: H ₃ CCN	Name: acetonitrile		
Acetonitrile is used mainly as solvent for purification of butadiene in refineries.				
	Example: (CH ₃) ₂ CHCN	Name: Isobutyronitrile		
It is used as organic solvent, for producing insecticides, and as gasoline additive.				
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{N}\equiv\text{C} \end{array} $	Example: C ₅ H ₅ NO ₂	Example: C ₅ H ₅ NO ₂	$ \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2-\text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{N}\equiv\text{C} \end{array} $	
	Name: Methyl cyanoacrylate (MCA)	Name: Ethyl cyanoacrylate (ECA)		
	Remarks: MCA and ECA are colorless liquids with low viscosity, being used as the main component of certain glues. Both polymerizes rapidly in presence of moisture.			
	Example: NCCCCN	Name: Dicyanoacetylene		
Dicyanoacetylene is liquid which can explode to carbon powder and nitrogen gas. It burns in oxygen with a bright blue-white flame at a temperature of 5000 °C - hottest flame of any chemical.				

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.

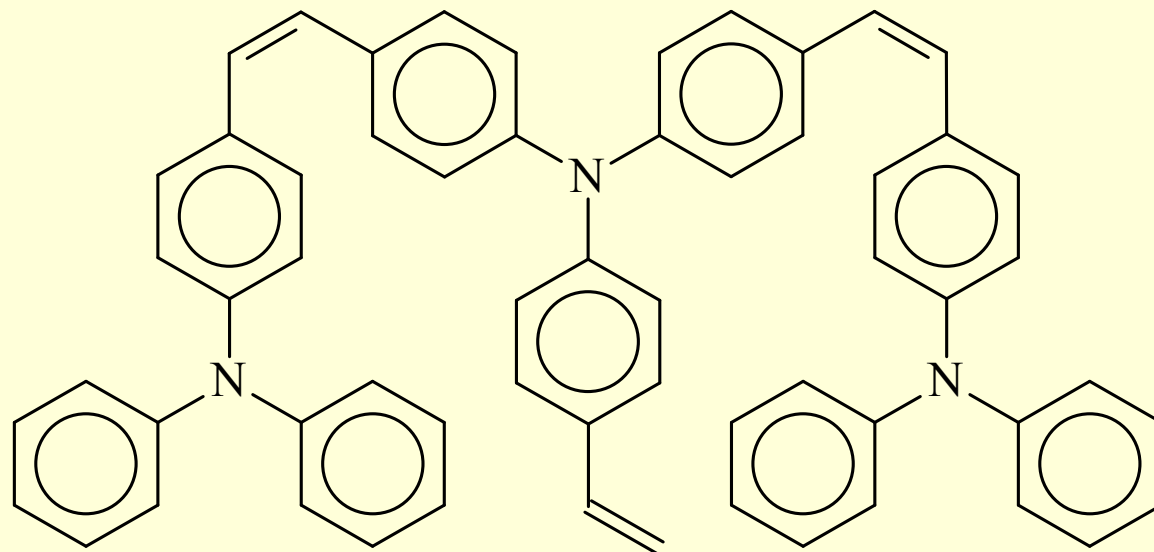


Example: $(C_6H_5)_3N$

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



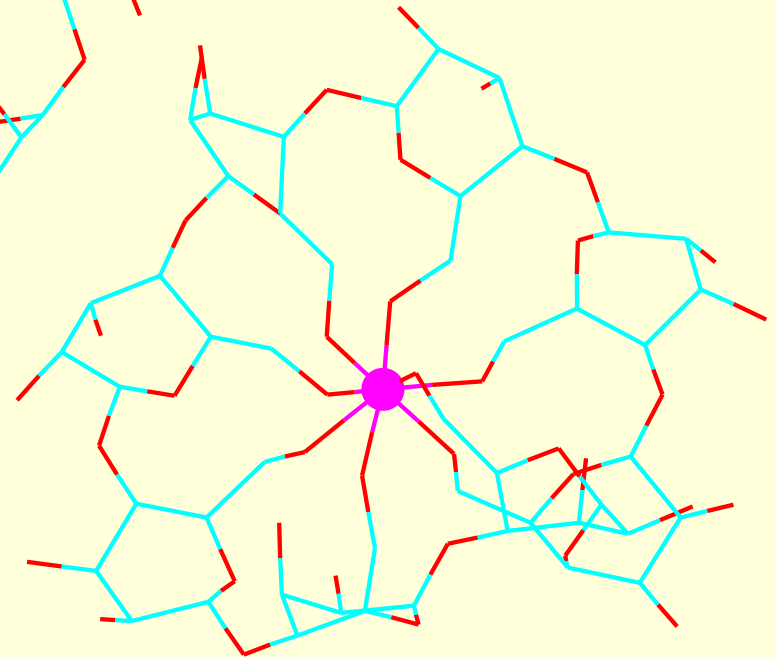
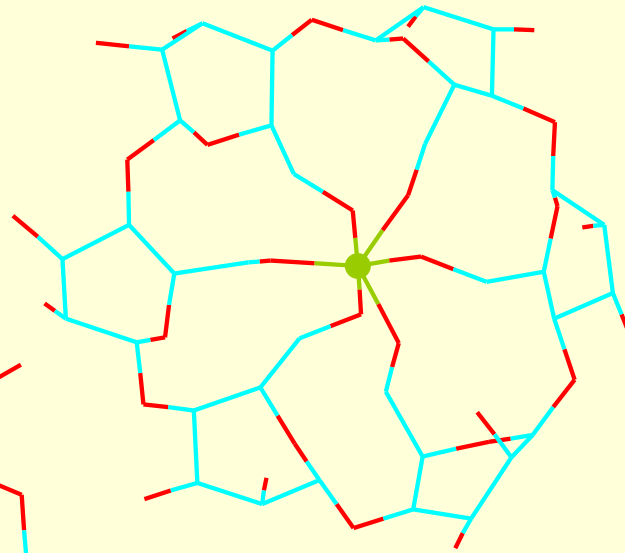
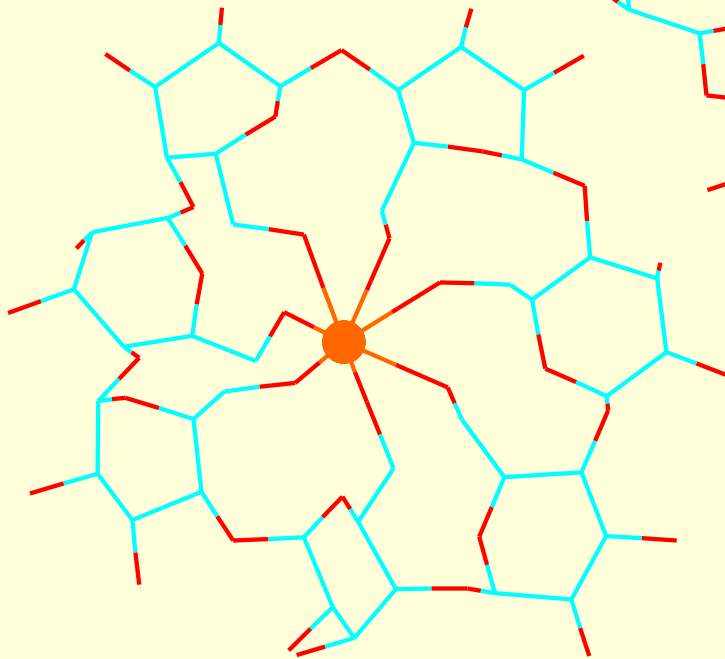
Ciclodextrine

Molecule de zahar legate impreuna intr-un inel

α -ciclodextrina se poate lega cu
N.C.=6 cum este cu to Seleniul

β -ciclodextrina
se poate lega cu
N.C.=7 cum este
cu Iodul

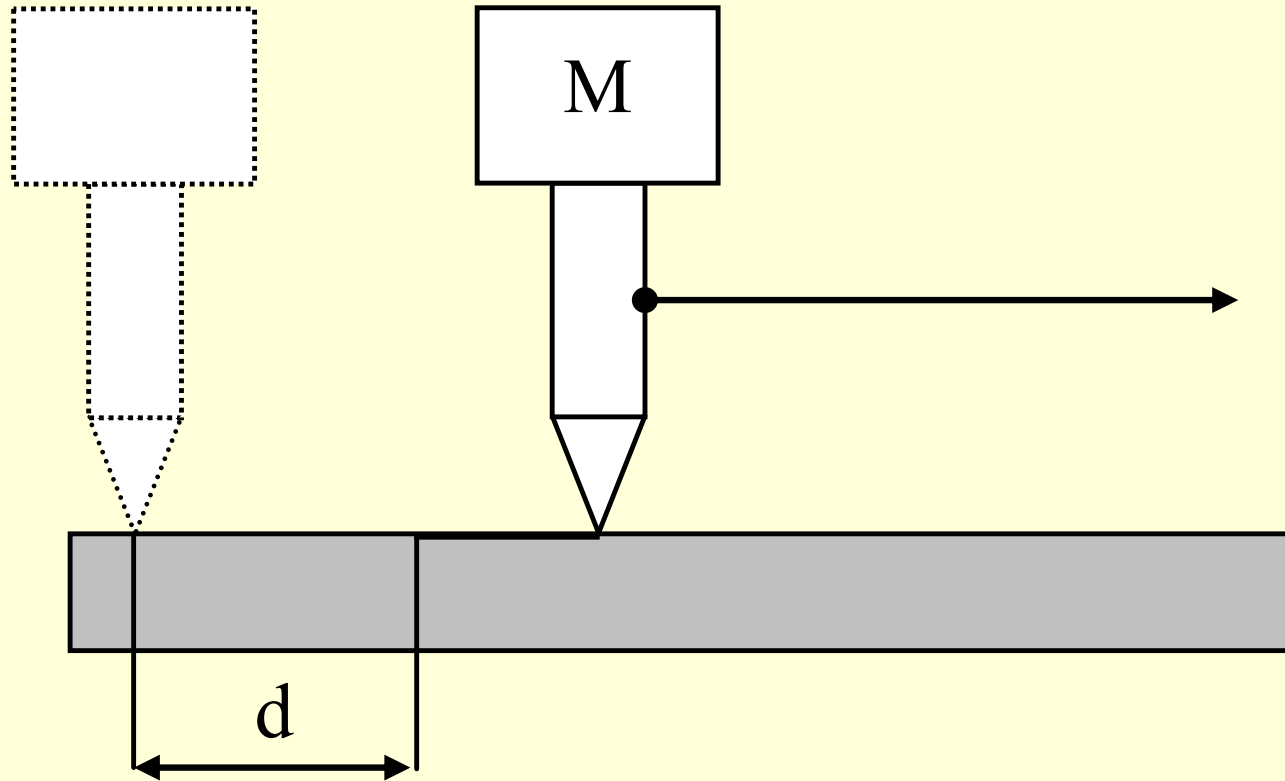
γ -ciclodextrina se
poate lega cu
N.C.=8 cum este
cu Osmiul



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**.

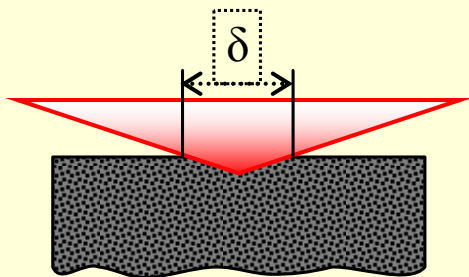
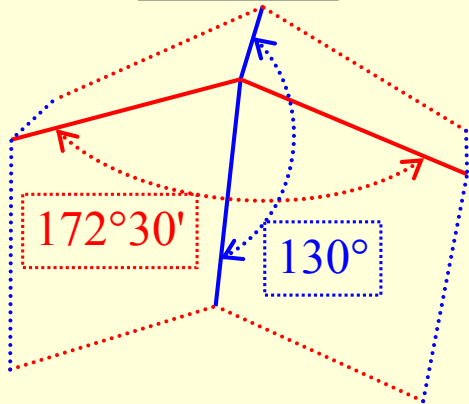
Duritatea cu sclerometrul



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".

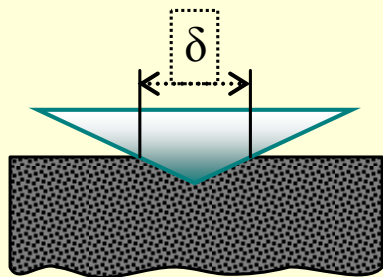
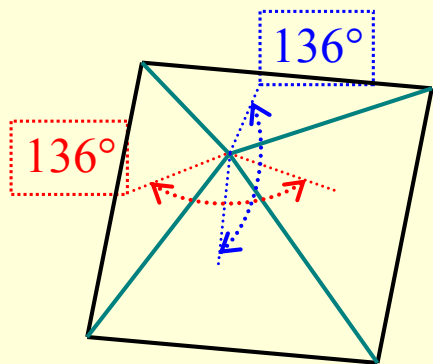
Duritatea cu scleroscopul (intendor)

Knoop



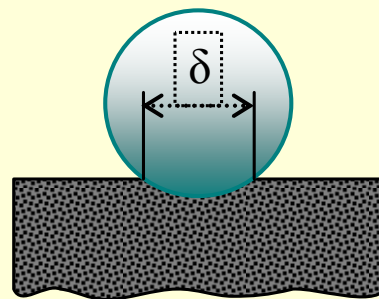
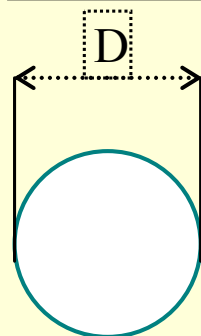
$$H_K = 0.01423 \frac{F}{\delta^2}$$

Vickers



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

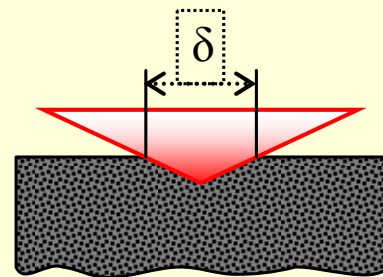
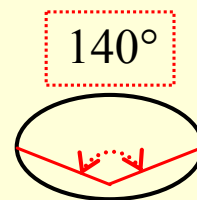
Brinell



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

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

Rockwell



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

Scale de duritate

- **Brinell** *BS EN ISO 6506 Parts 1, 2, 3, and 4: 2005, Metallic materials - Brinell hardness test*
- **Knoop** *ISO 4545 Parts 1, 2, 3, and 4: 2005, Metallic materials - Knoop hardness test*
- **Rockwell** *BS EN ISO 6508 Parts 1, 2, and 3: 2005, Metallic materials - Rockwell hardness test (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*
- **Vickers** *BS EN ISO 6507 Parts 1, 2, and 3: 2005, Metallic materials - Vickers hardness test*
- **Mohs** *A scale to measure hardness was devised by Austrian mineralogist Frederick (Friedrich) Mohs in 1822*
- **Barcol** *ASTM D2583-95 e1:2001, Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor*

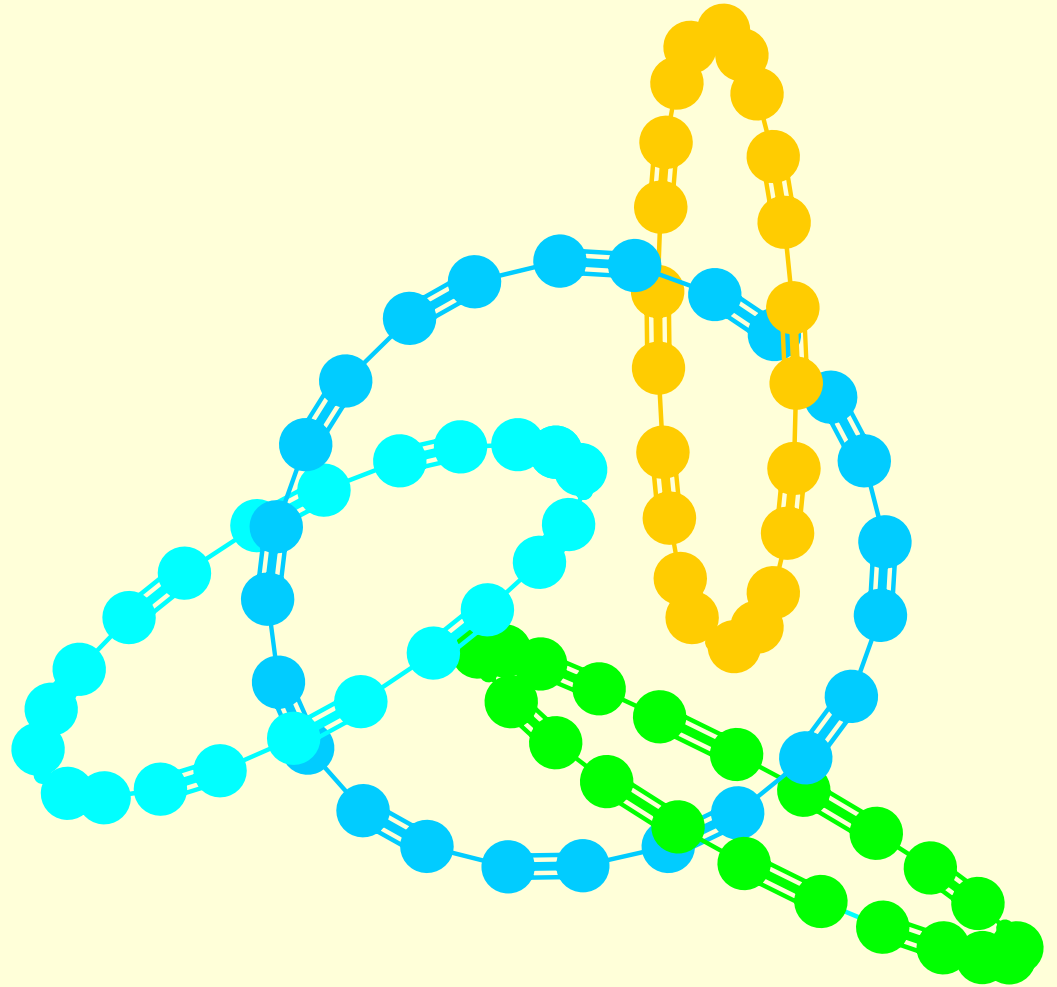
<http://courses.washington.edu/me354a/chap5.pdf>

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 - $C\equiv C$

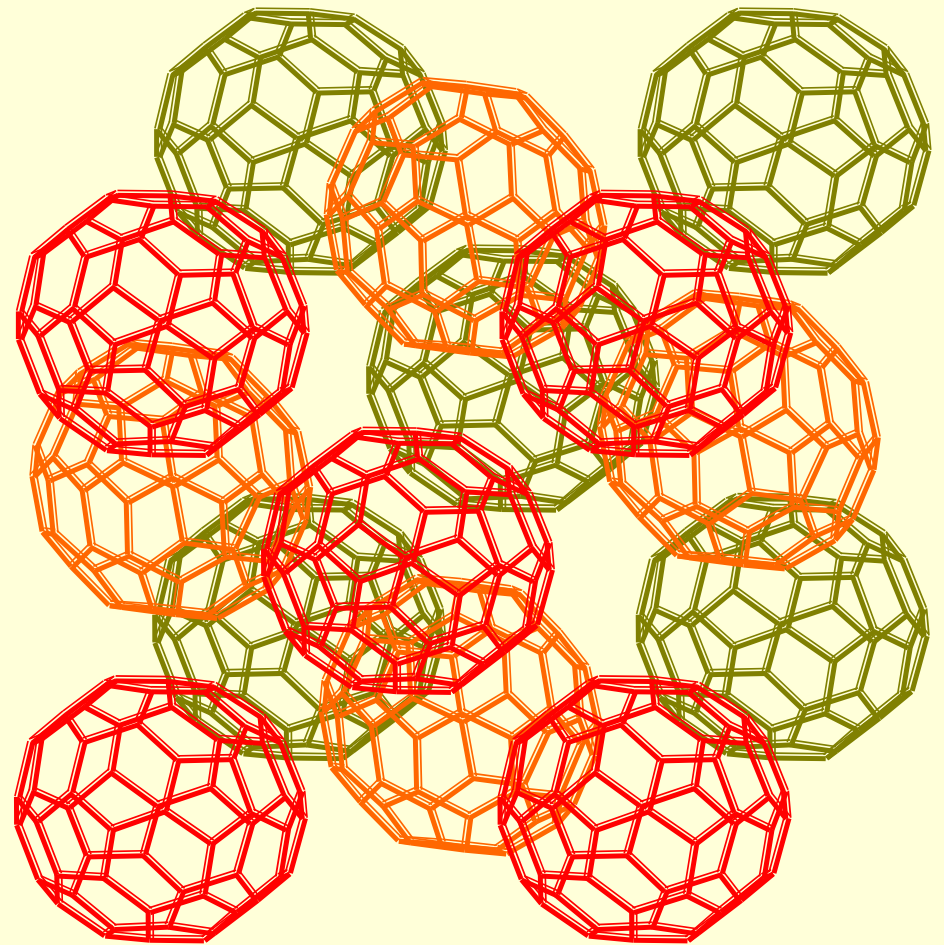
- În 4 decembrie 2005 în gazeta The Jerusalem Post, profesorii Eli Altus, Harold Basch și Shmaryahu Hoz, împreună cu doctorandul Lior Itzhaki raportează descoperirea Polyinei, un material de 40 de ori mai dur decât diamant. Este o tijă moleculară super-dură, compusă din unități de acetilenă.



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

Materiale avansate ultra-dure - ADNRS

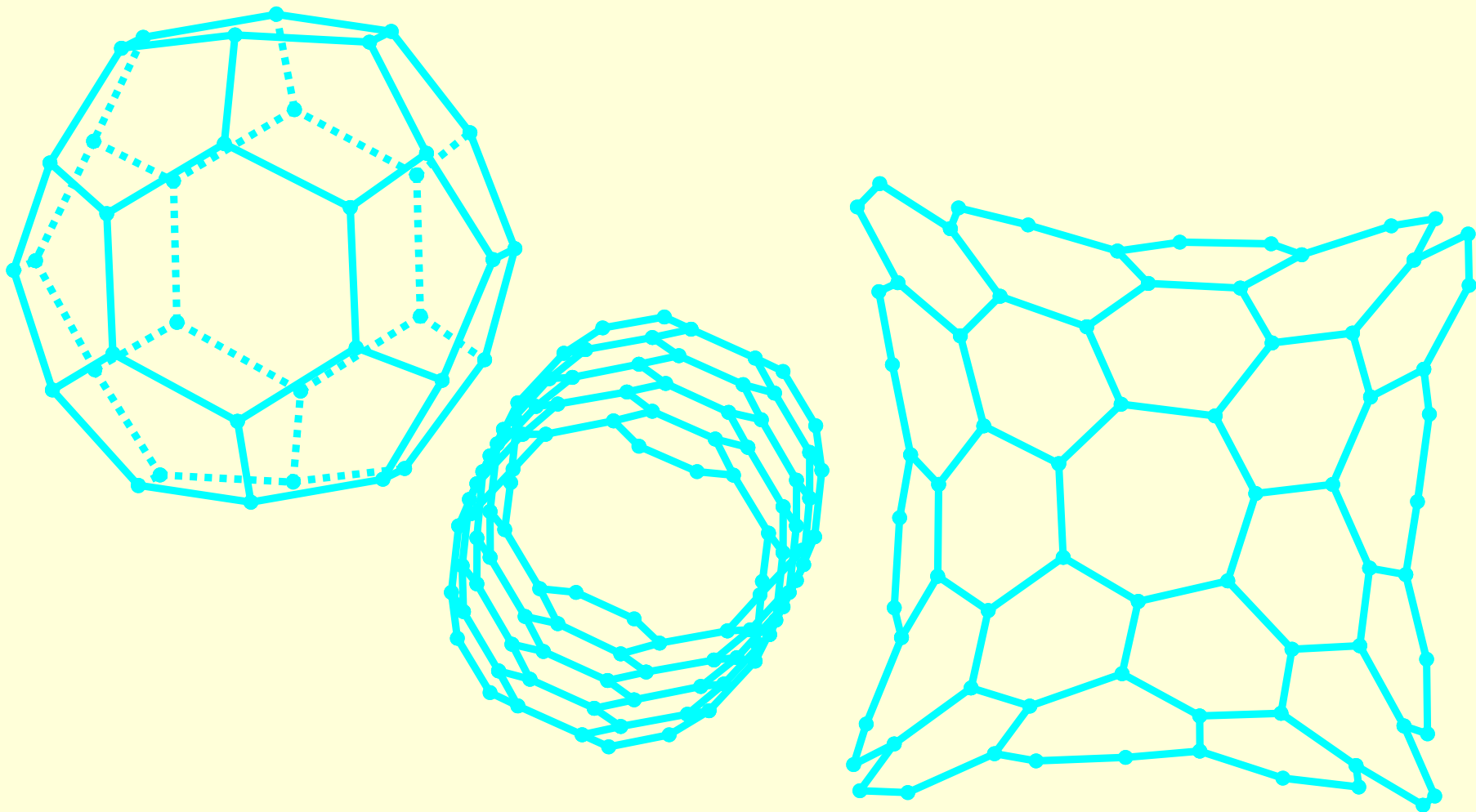
- **Diamantele sintetice (alotropul Lonsdaelită)** obținut prin supunerea la 2400K și 5-7 GPa a cristalelor sintetizate printr-o depunere chimică din vapori (CVD), s-au dovedit a fi cu cel puțin 50% mai dure decât diamantul natural.
- **Fulerita ultradură (C60)** s-au dovedit a fi mai dură decât diamantul, și care poate fi folosită pentru a crea materiale chiar mai dure, cum ar fi nanobaghetele de diamant agregate.
- **Nanoparticule agregate de diamant, sau ADNRS**, sunt un alotrop de carbon, considerat a fi cel mai puțin compresibil material cunoscut de omenire, măsurată prin modul său izotermic în vrac; nanoparticulele agregate de diamant au un modul de 491 GPa (giga-pascali), iar un diamant convențional are un modul de 442 GPa (duritate 1,11 ori mai mare decât diamantul). ADNRS sunt, de asemenea, mai dense cu 0,3% decât diamantul regulat. Procesul de producere constă în comprimarea moleculelor C60 la 2-20 GPa, și încălzirea la 300-2500 K. ADNRS este o serie de nanorozi de diamant interconectați, cu diametre cuprinse între 5 și 20 nanometri și o lungime de cca. 1 micron fiecare.

Relativitatea duritatii

C allotrope	Hardness (GPa)
CCP Diamond	100±3; 167±5
HCP Diamond	152±4
Ultrahard fullerite	290±30
ADNRs	310±40
wurtzite-BC ₂ N	79±2

BC₂N (cu același aranjament CFC ca diamantul) posedă o anizotropie din cauza distribuției de sarcină neuniformă (B au 3 electroni de valență și N au 5). În consecință, apar efecte electrostatice la suprafață mult mai mari decât la diamant, cu alte materiale cum ar fi fierul, nichelul și chiar siliciu într-un mediu tribologic. Acest lucru pare a fi un motiv plauzibil de ce BC₂N a fost găsit ca un cuțit de tăiere eficient la aliaje feroase de mașini și la siliciu în comparație cu un vârf de diamant. Aceeași explicație ar trebui să se acorde pentru duritatea polyinei neașteptată în comparație cu diamantul.

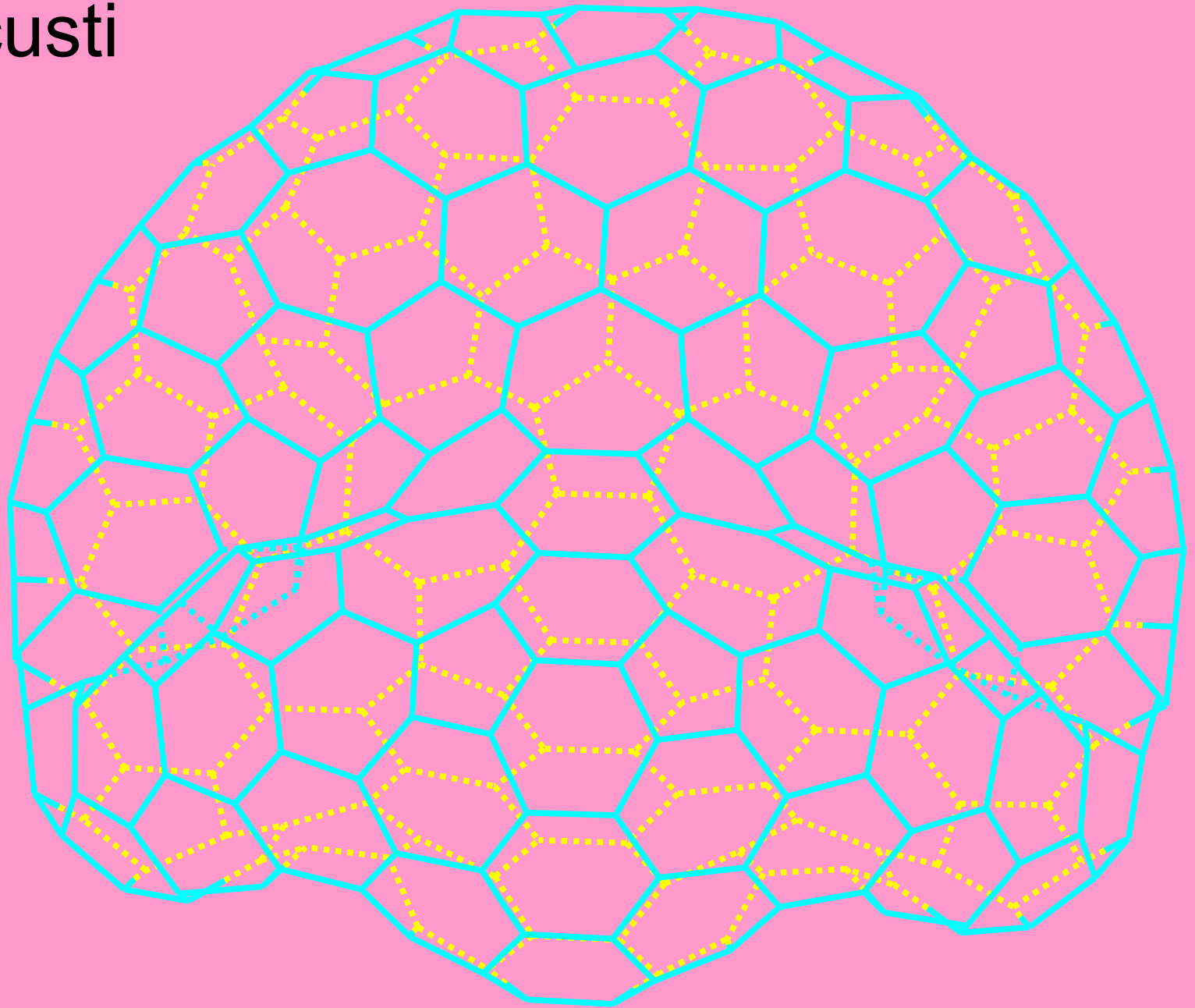
Fulerene, nanotuburi & nanospongi



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)		

Nanocusti



Curs 12

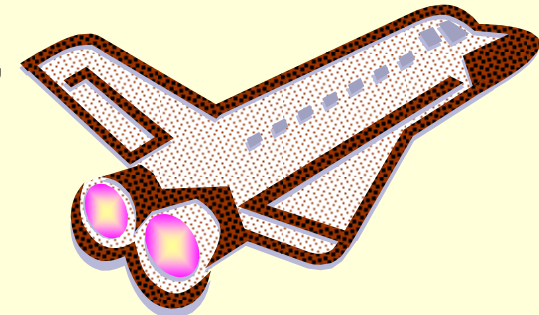
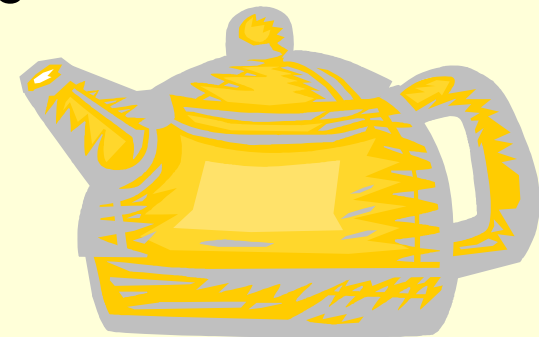
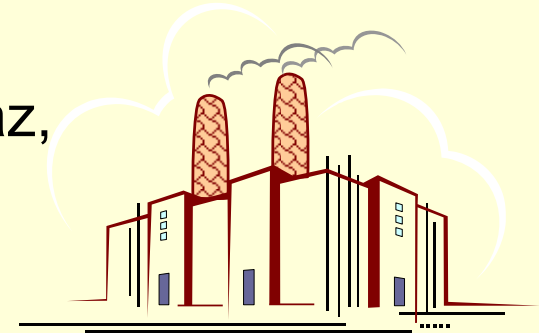
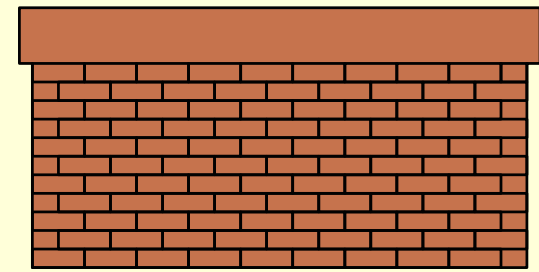
Ceramici

Semiconduttori

Superconduttori

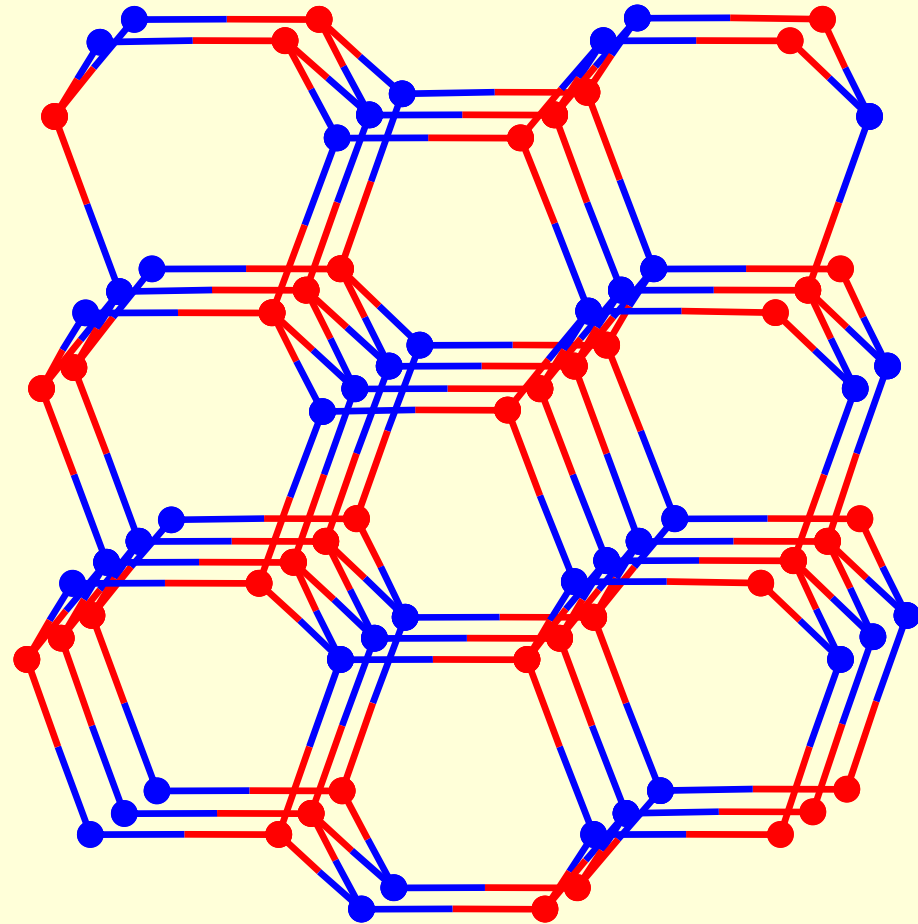
Tipuri de ceramici

- 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 (inginerești, 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, vârful 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

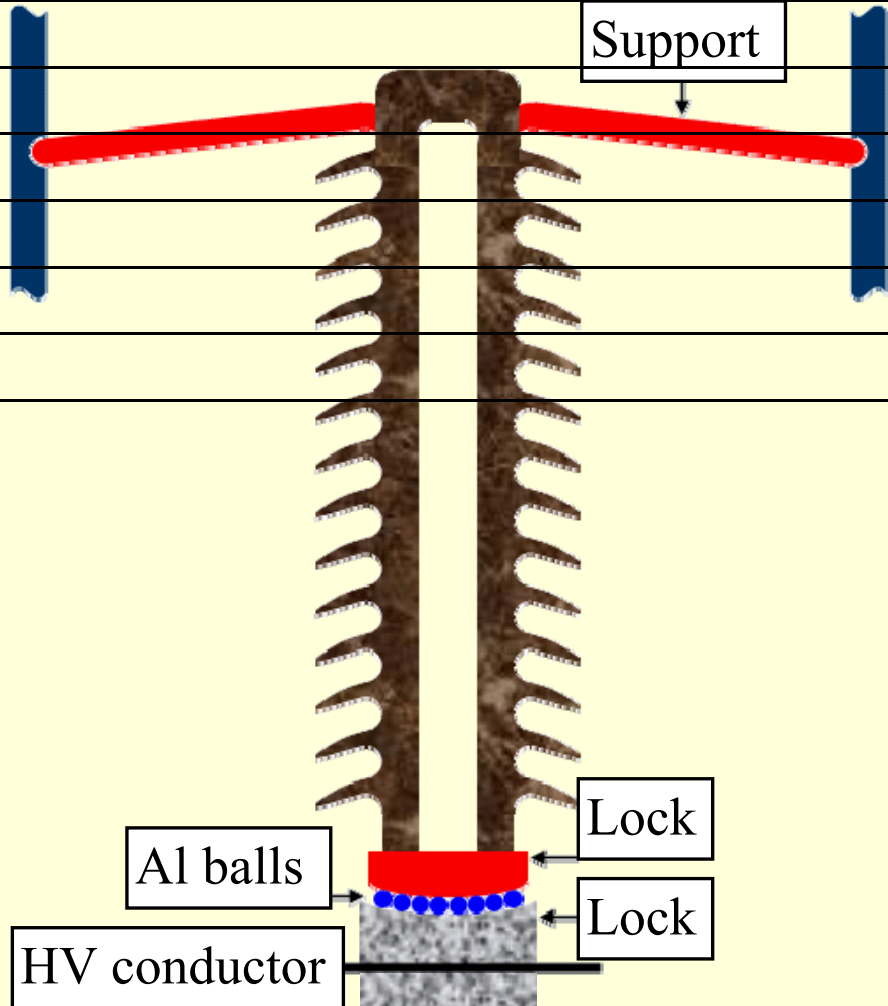
- Porțelanuri de înaltă tensiune
- Ceramică cu proprietăți electrice speciale
- Ceramică cu proprietăți magnetice speciale
- Ceramică cu proprietăți termice speciale

Porțelanuri pentru înaltă tensiune

- Odată cu creșterea lungimii de transport de energie electrică la distanță ca înaltă tensiune, a crescut nevoia de izolatori de înaltă tensiune. Izolatori de înaltă tensiune trebuie să aibă proprietăți foarte bune electroizolante, să aibă proprietăți mecanice bune (rezistență);
- Compoziția porțelanurilor de joasă tensiune nu diferă cu mult de cea pentru tensiune mare. Acestea sunt utilizate ca siguranțe fuzibile, duze de becuri, și mânere.
- Avantajul izolatoarelor din ceramică, care indică frecvent utilizarea lor, sunt proprietățile electrice superioare, absența crăpării sau deformării sub stres, la temperatura camerei și o mai mare rezistență la schimbările de mediu. Unul dintre marile avantaje ale ceramicii ca izolatori este faptul că acestea nu sunt sensibile la schimbările minore de compoziție, tehnică de fabricare, și temperatură de ardere.

Izolatori de inalta tensiune

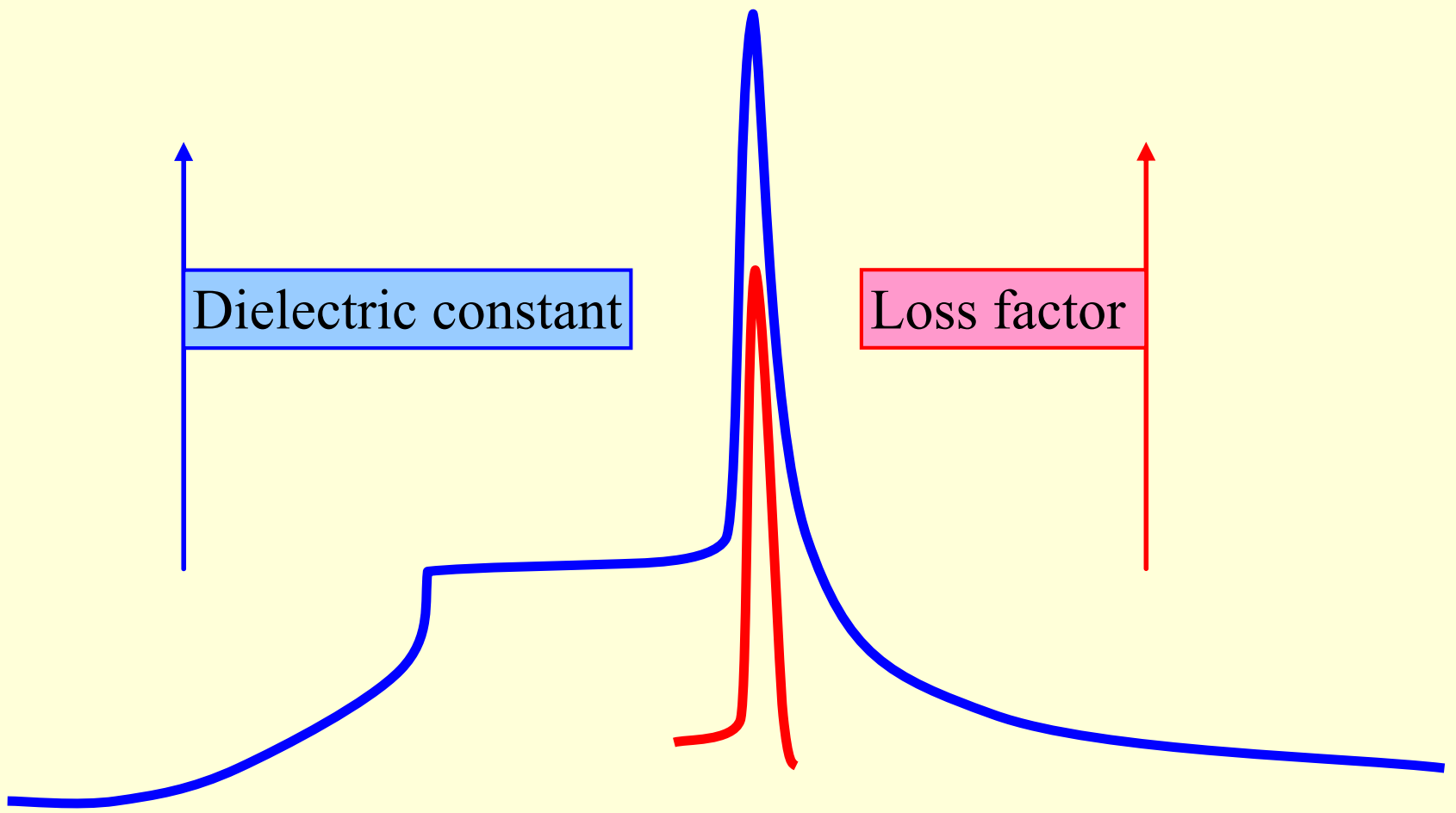
%	Feldspar ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	Quartz (SiO_2)	Clay
SiO_2	[43-69]	≥ 98	[50-70]
Al_2O_3	[18-37]	≤ 1	[20-35]
K_2O	[0-17]	≤ 1	≤ 1
CaO	[0-12]	≤ 1	≤ 1
Na_2O	[0-20]	≤ 1	≤ 1
Insulator	[20-25]	[15-20]	[55-65]



Ceramici cu proprietati electrice speciale

- **Tensiunea de străpungere** (în volți per milimetru de grosime) este un factor important în condiții de stres, în cazul în care pierderea de ceramica este ireversibilă, valorile acestor tensiuni variază de la 100 V/mm la 200 V/mm;
- **Rezistența volumică** (ρ , exprimată în $\Omega \cdot \text{cm}$), la diferite temperaturi; majoritatea ceramicilor au aproximativ $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, la temperatura camerei, și această valoare scade cu creșterea temperaturii; la 900°C , scade în domeniul 10^3 - $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$;
- **Constanta dielectrică κ'** (raportul dintre capacitatea unui condensator în care materialul izolant este ceramică și capacitatea condensatorului având aer); κ' pentru ceramică este de la 4 la 10, dar rutilul (TiO_2) are 100;
- **Coeficientul de temperatură al κ'** , $d\kappa'/dT$;
- **Coeficientul de frecvență al κ'** , $d\kappa'/d\omega$;
- **Factorul de pierdere κ''** (energia pierdută în ergi pe centimetru cub pe ciclu de oscilație) este important pentru utilizările la frecvență înaltă;

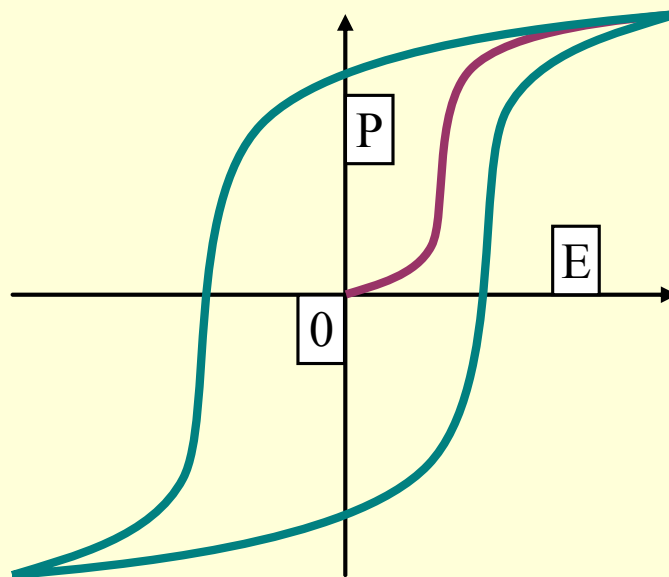
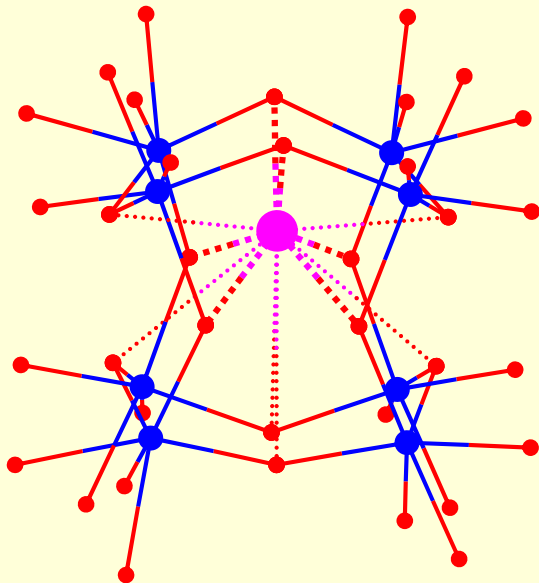
BaTiO₃: Constanta dielectrica κ' & factorul de pierdere κ''



Exceptând vârful de la 190°C (vezi figura) are factorul de pierdere relativ scăzut.

Feroelectrici

- Aceste materiale reunesc 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).

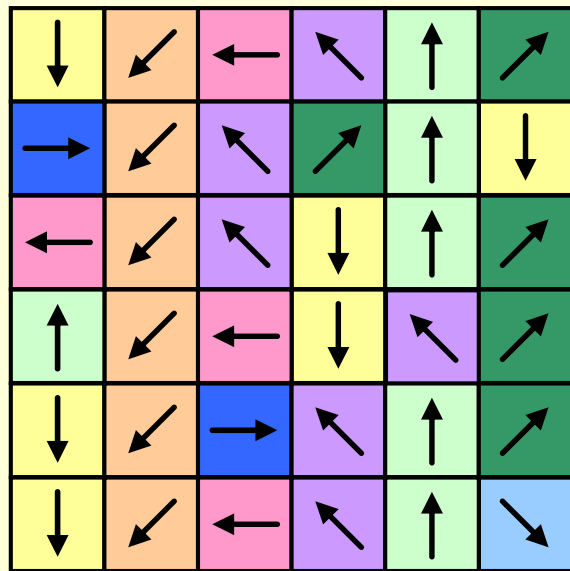


P polarizare
E camp electric

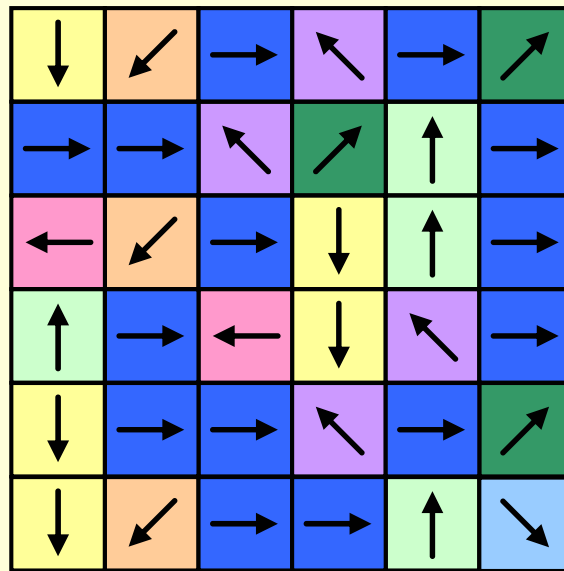
Feromagneti

- 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.

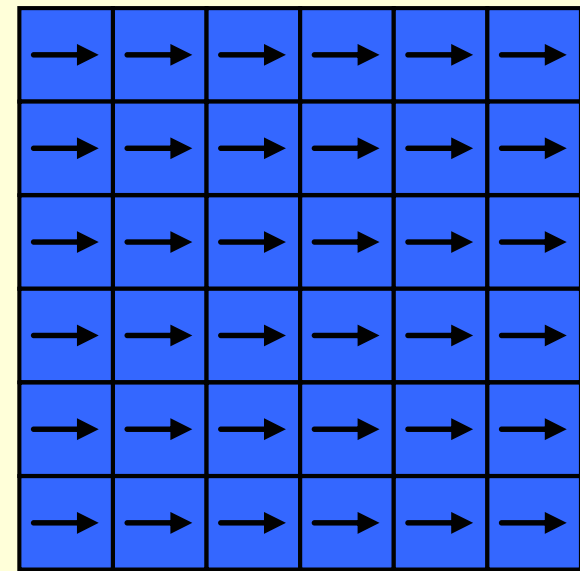
Memorii magnetice



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

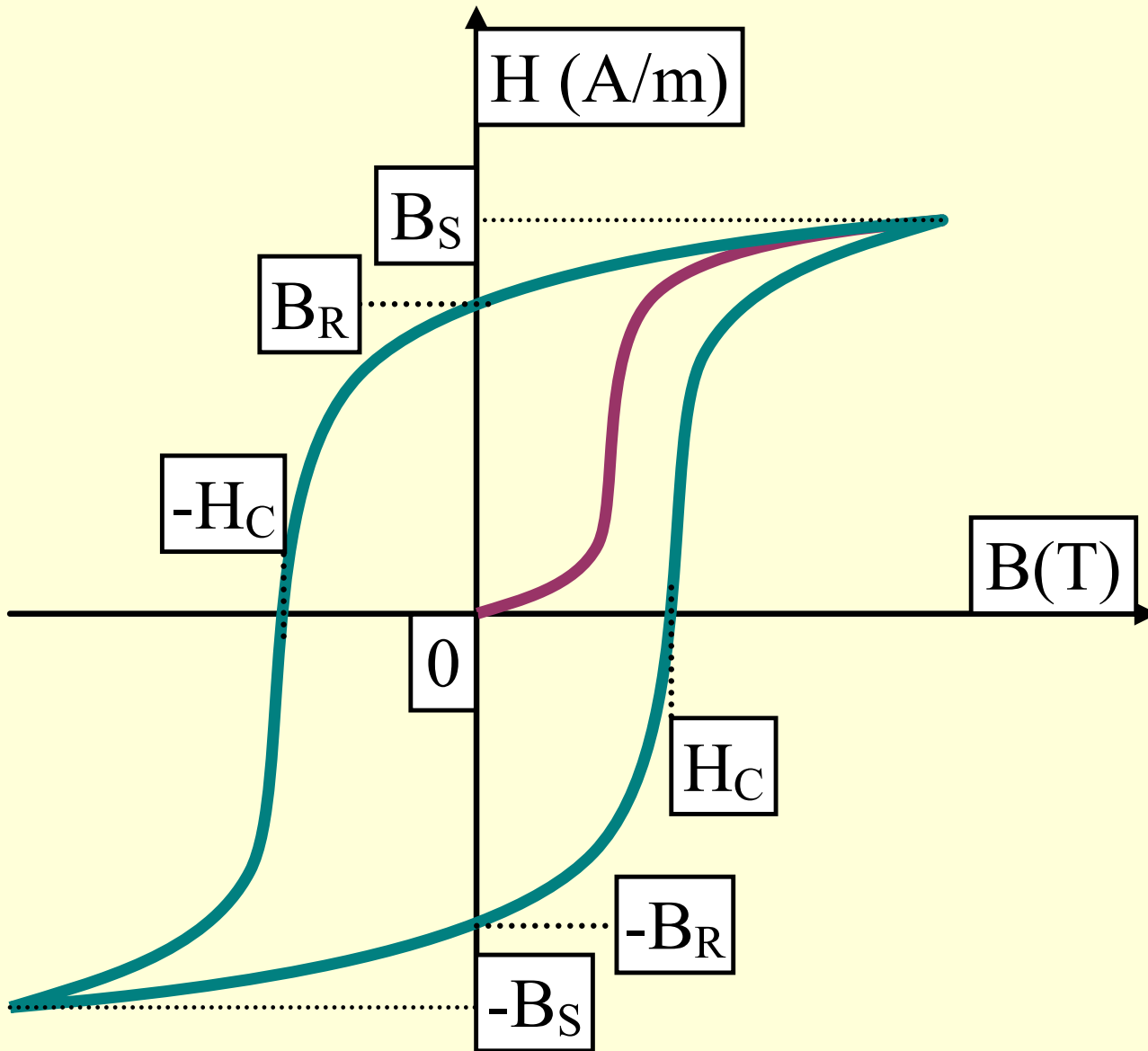


$H = 12 \text{ kA/m}$



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

Histerezis magnetic



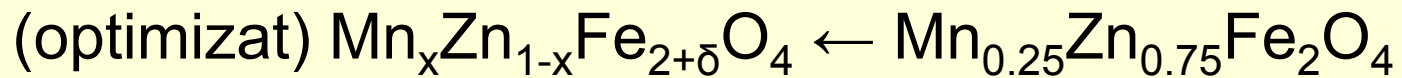
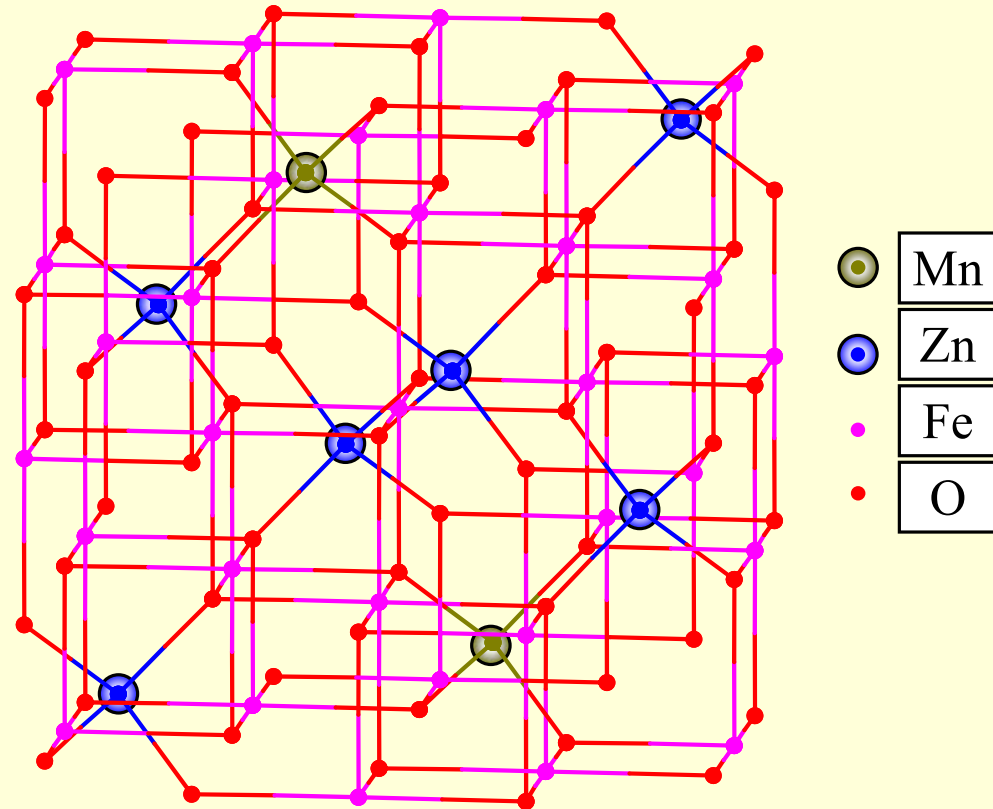
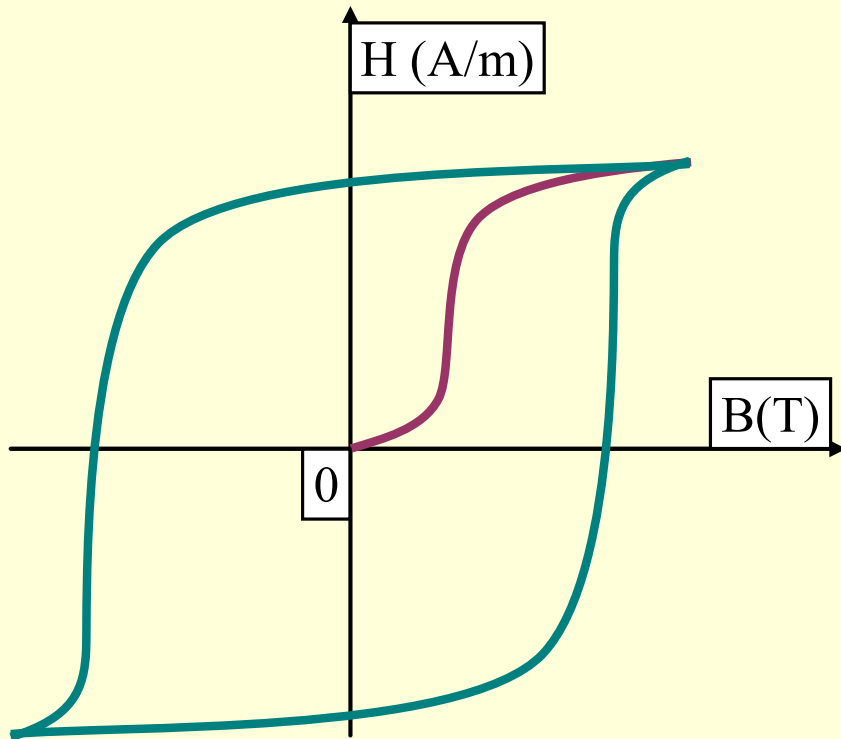
histerezis magnetic - explicatie

- 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

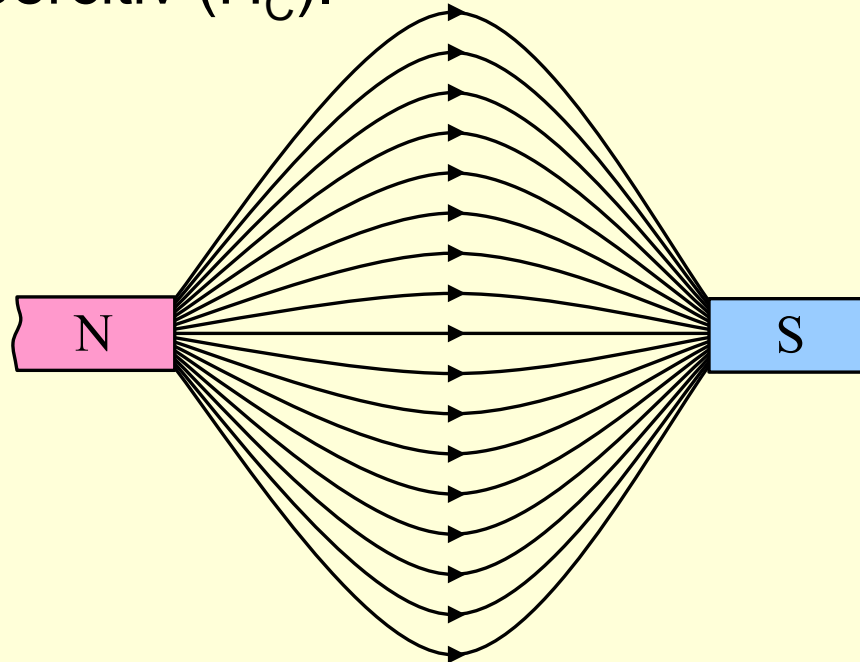
- Aceste materiale magnetice ușoare au o structură de spinel: MFe_2O_4 unde M poate fi Mg, Ni, Co, Cd, Zn sau Mn. Sunt utilizate pentru fire de antenă, materiale magnetostrictive, miezuri de memorie, componente de descărcare din tuburile catodice și transformatoare.
- Trebuie să aibă atât proprietăți 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



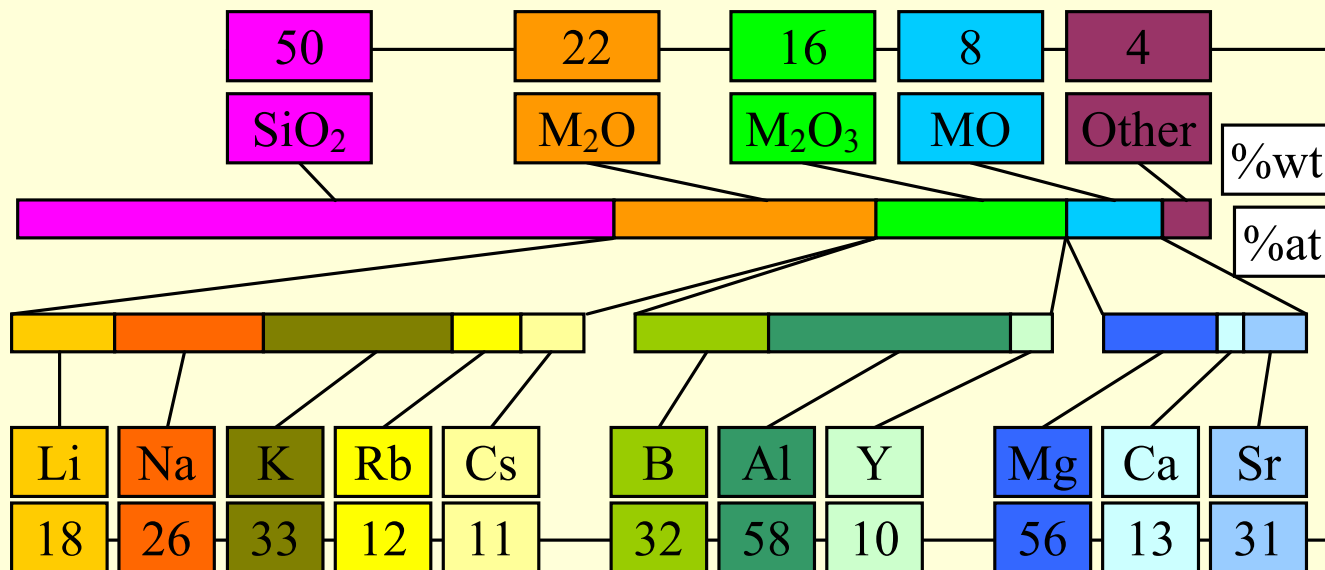
Magneti permanenti

- $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ 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

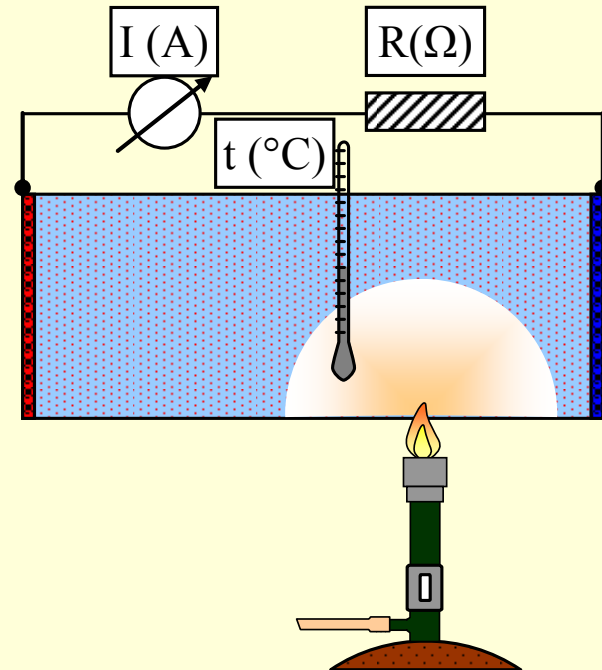
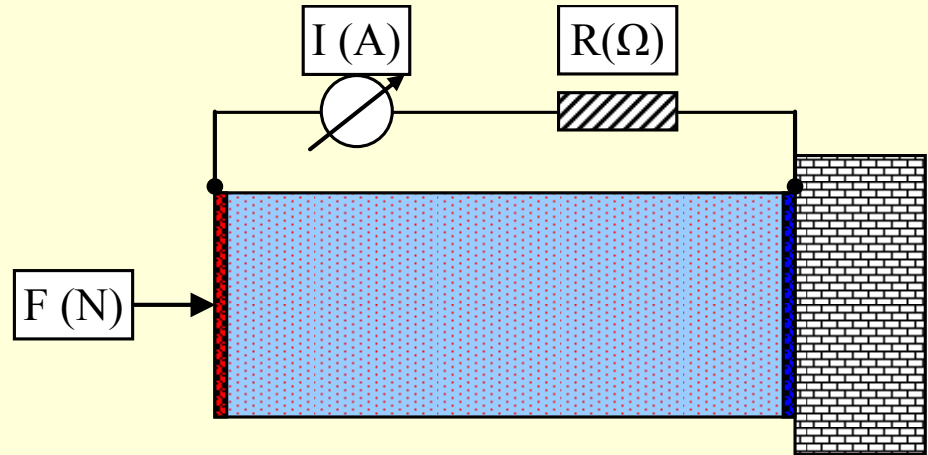
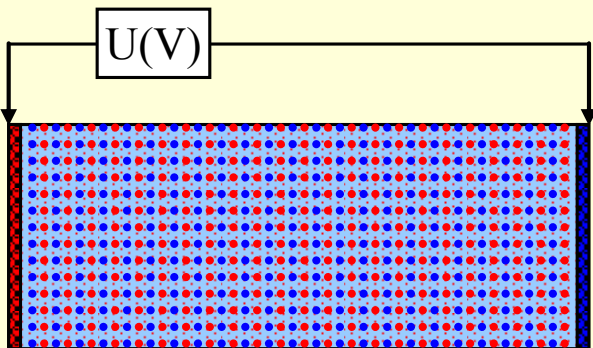
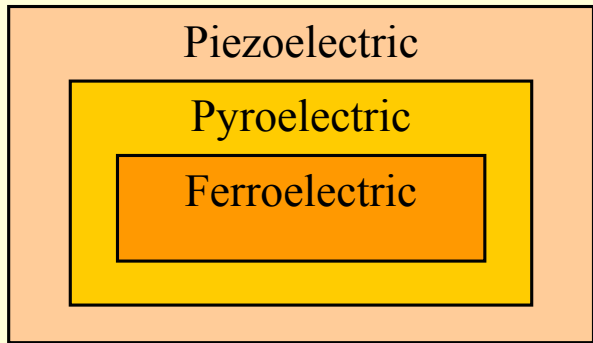
- Au fost fabricate mai multe tipuri de ceramică capabile să livreze fluxuri de unde radio de înaltă frecvență cu distorsiuni minime. Materialele utilizate sunt alumina, corindonita și oxid de siliciu sinterizat. Este esențial ca porozitatea, dacă este cazul, să fie distribuită uniform și, prin urmare,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



Compoziție tipică pentru o radioceramică

Piezoelectrici, piroelectrici & feroelectrici

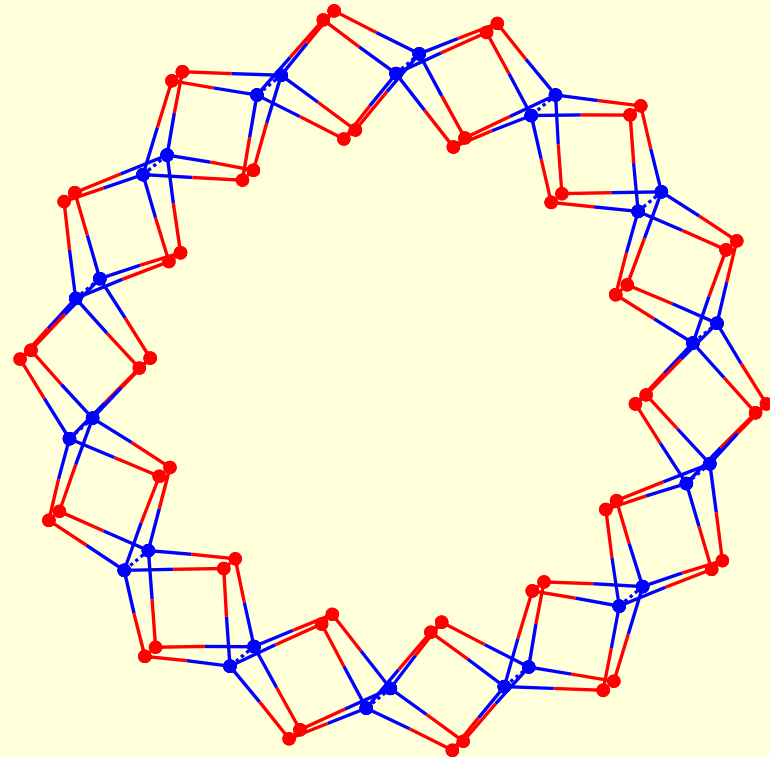
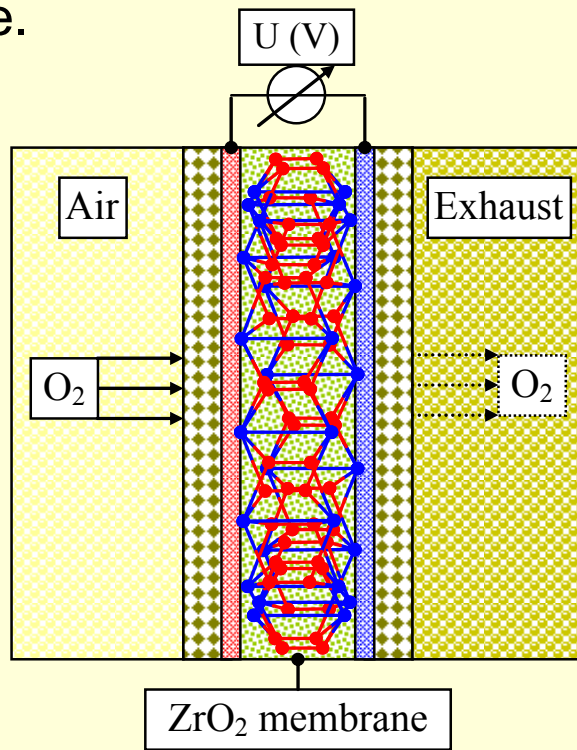
47±6% KNbO ₃	
0.06±0.04%	LiNbO ₃
0.06±0.035%	SrTiO ₃
0.003±0.002%	BiFeO ₃
52±6% NaNbO ₃	
Piezoelectric: 100-200 pC/N	



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 (.1-5% 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 ridicată.

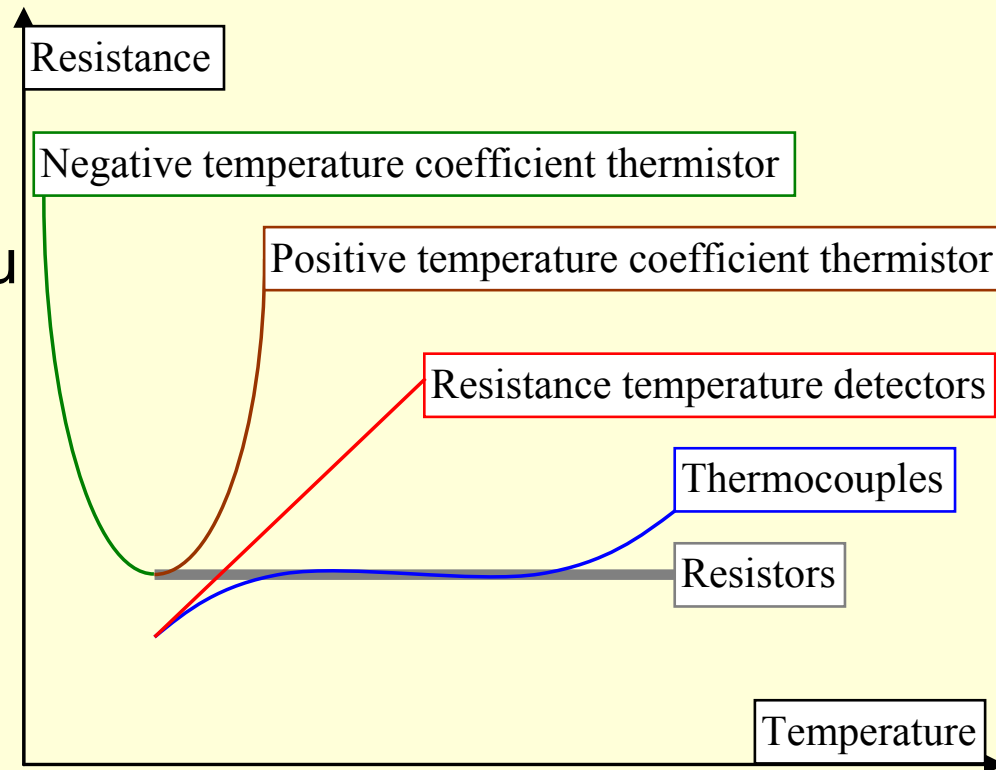
Senzorul ZrO_2 utilizat pentru monitorizarea gazelor de evacuare de automobile.



Termistori

Rezistoarele cu coeficienți de temperatură mari pozitivi găsesc numeroase aplicații în termostate și comutatoare termice. Titanatul de bariu dopat cu un metal rar este utilizat în fabricarea de granule fine, care sunt apoi sinterizate în ceramică. Pentru aceasta, lantanul este folosit în cantități de 0.001-0.005 procente molare. Titanatul de bariu poate fi precipitat, apoi amestecat cu metale rare și se încălzește într-o atmosferă controlată la 1400°C.

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



Ceramici pentru incalzire

- 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.



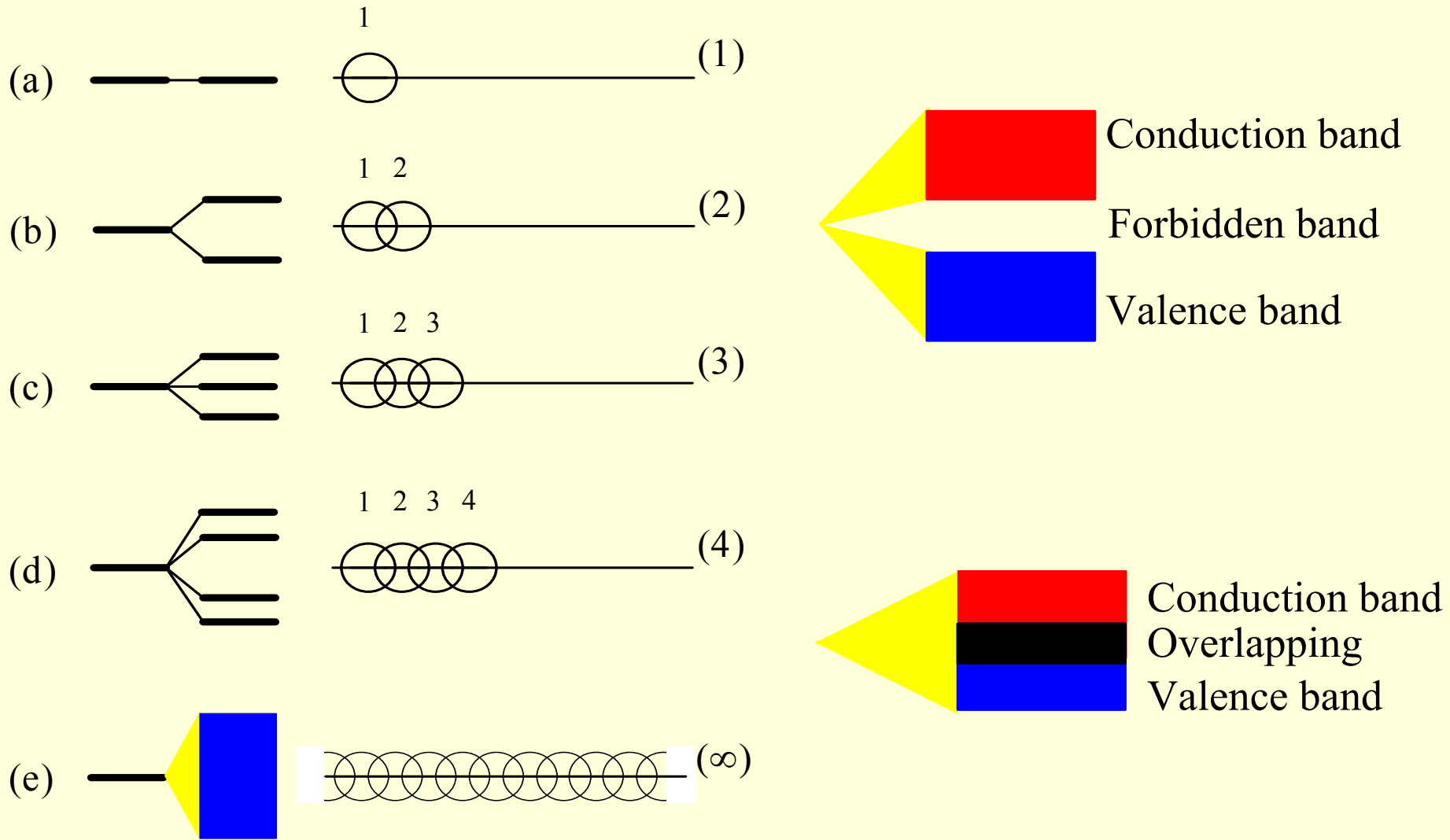
U(V)

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.

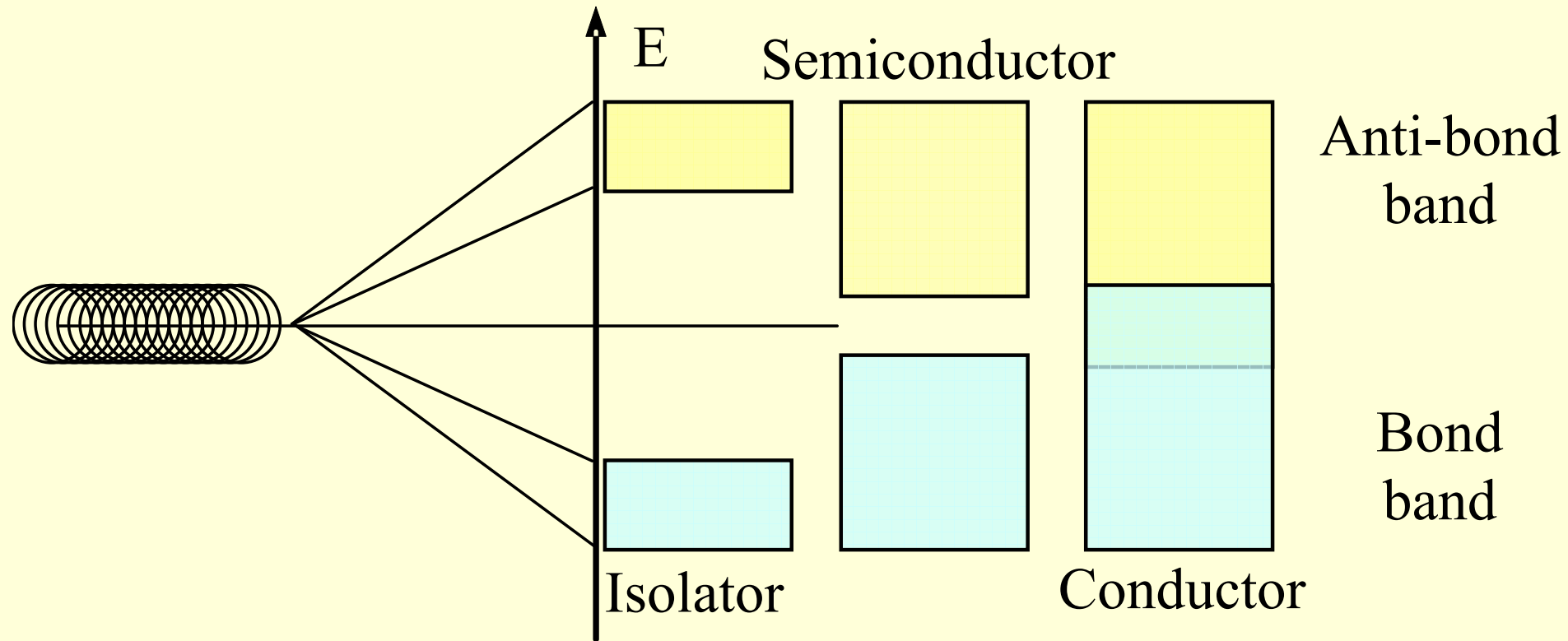
Compound	Density (g/cm ³)	Melting (°C)
HfC	12.8	3900
TaC	14.5	3800
ZrC	6.6	3400
HfN	13.9	3385
HfB ₂	11.2	3380
ZrB ₂	6.1	3245
TiB ₂	4.5	3225
TiC	4.9	3100
TaB ₂	12.5	3040
ZrN	7.3	2950
TiN	5.4	2950
TaN	14.3	2700
SiC	3.2	2545*
* dissociates		

Benzi electronic in solide



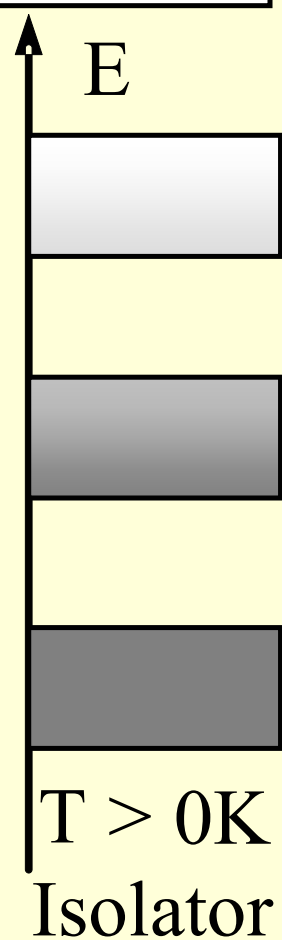
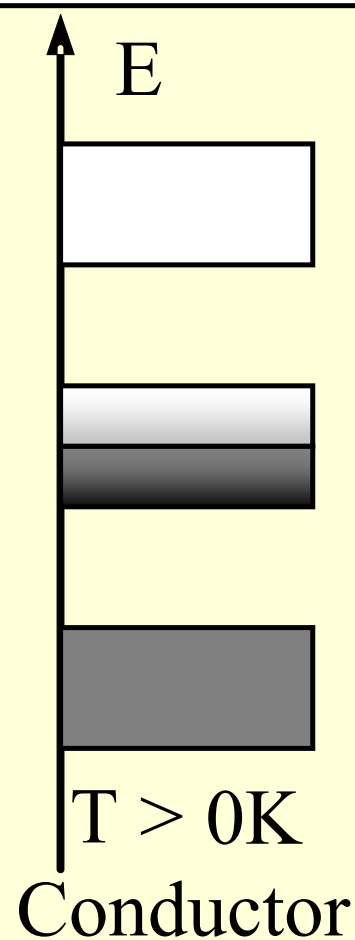
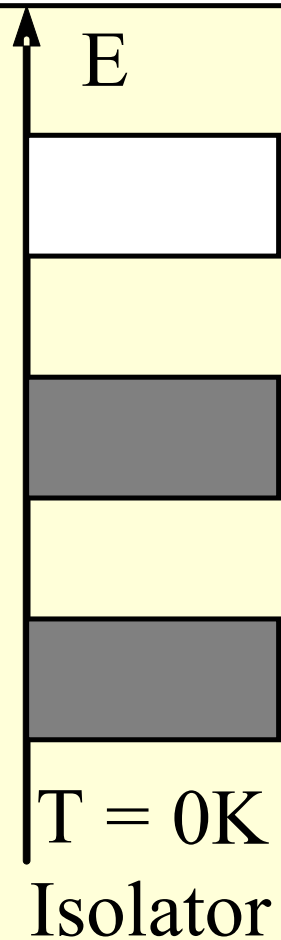
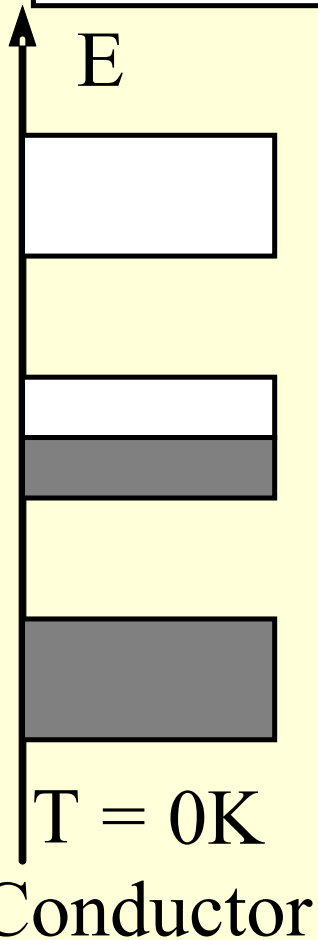
Formarea orbitalelor moleculare și transformarea în benzi în solide

Conductori, semiconduttori & isolatori

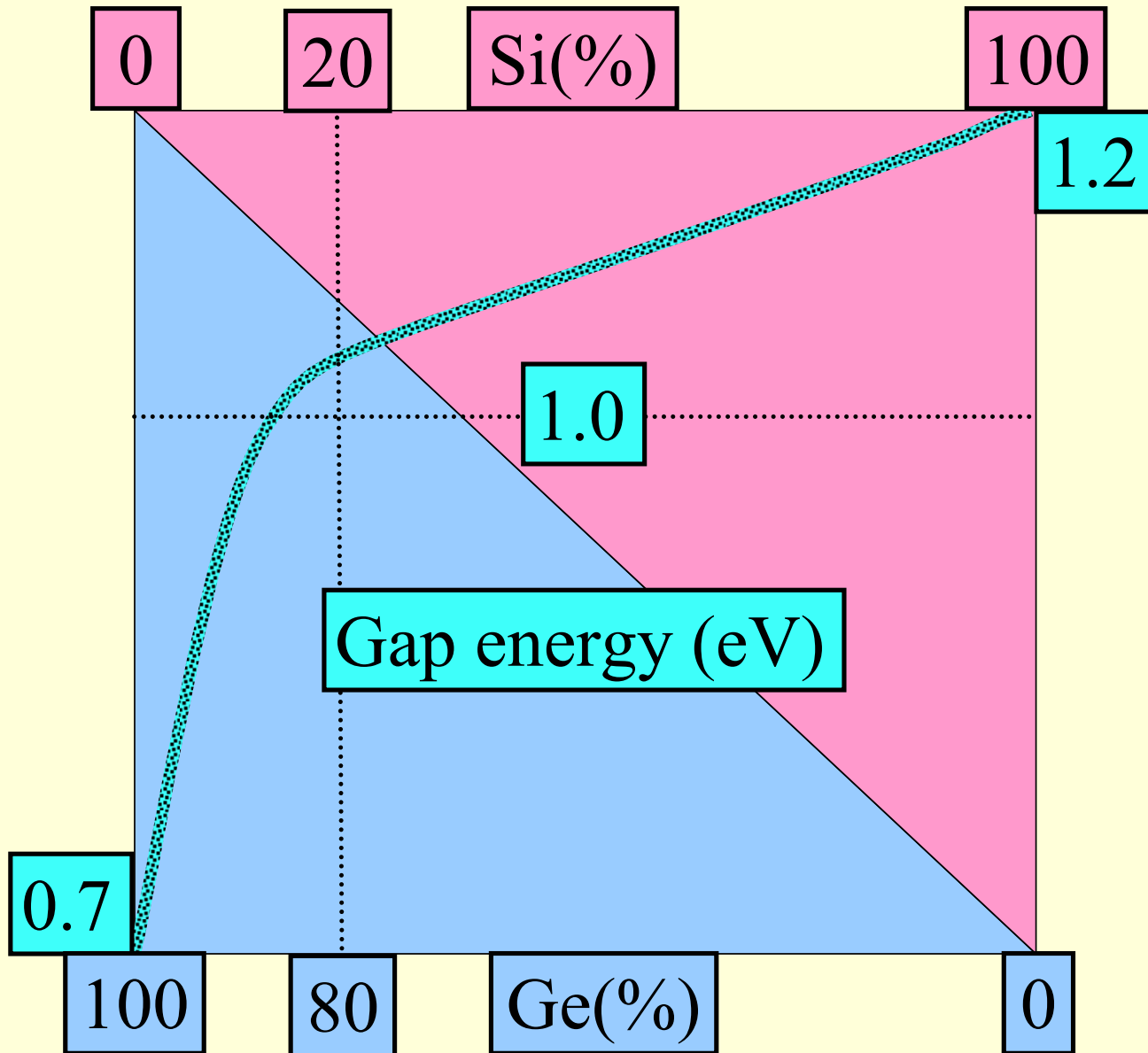


Conductori vs. semiconduttori & isolatori

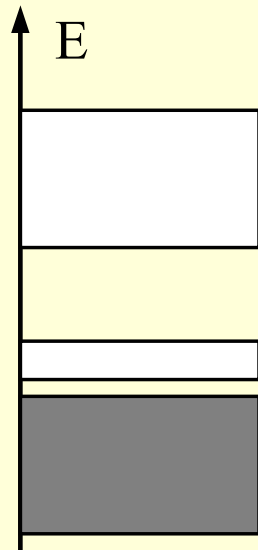
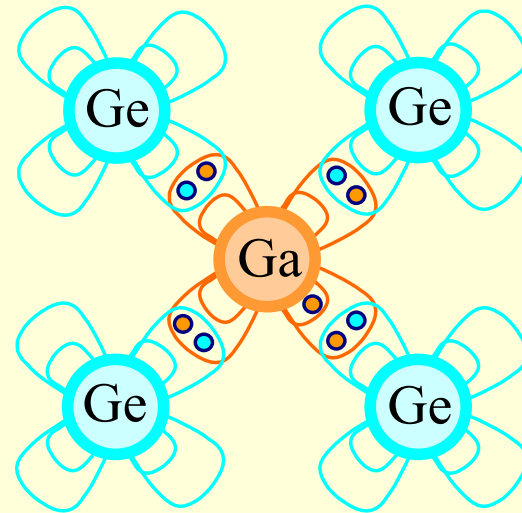
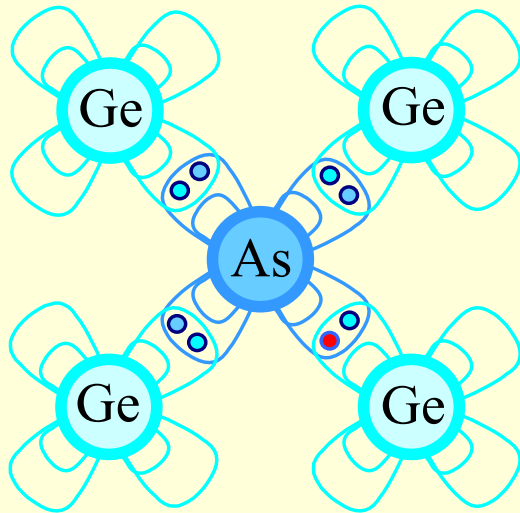
Populating the allowed bands with electrons in solids



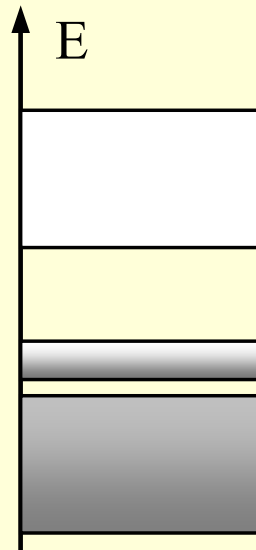
Banda interzisa in aliajul Ge-Si



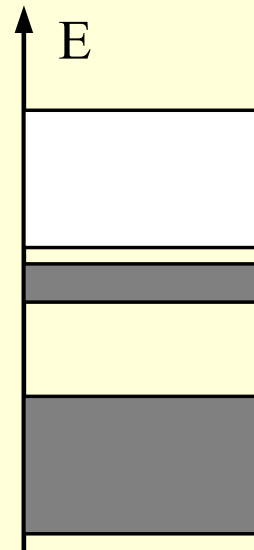
Semiconduttori dopati



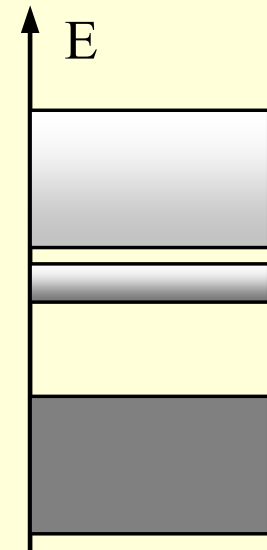
$T = 0 \text{ K}$
As in Ge



$T > 0 \text{ K}$
Scond. 'p'



$T = 0 \text{ K}$
Ga in Ge



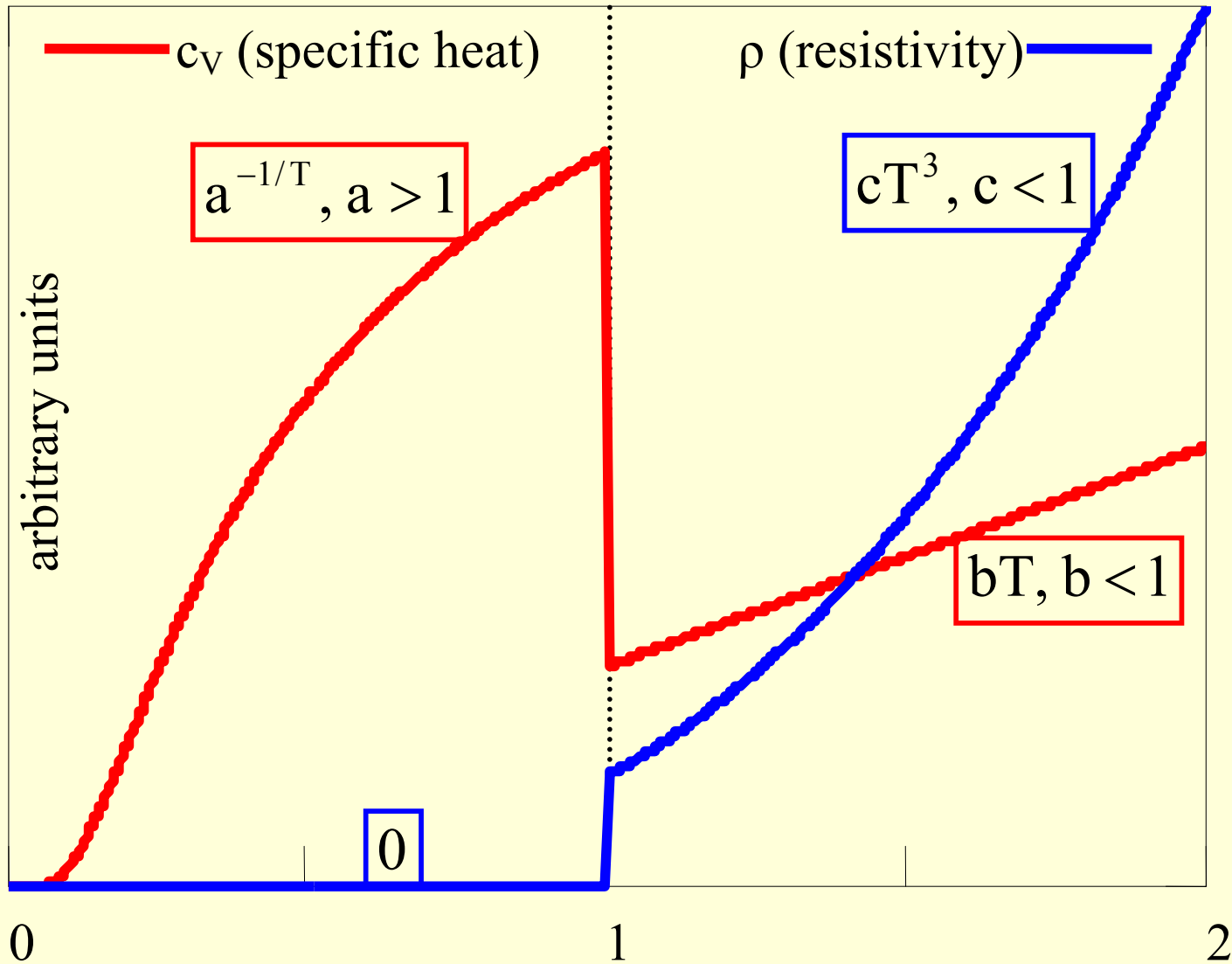
$T > 0 \text{ K}$
Scond. 'n'

Superconductivitate

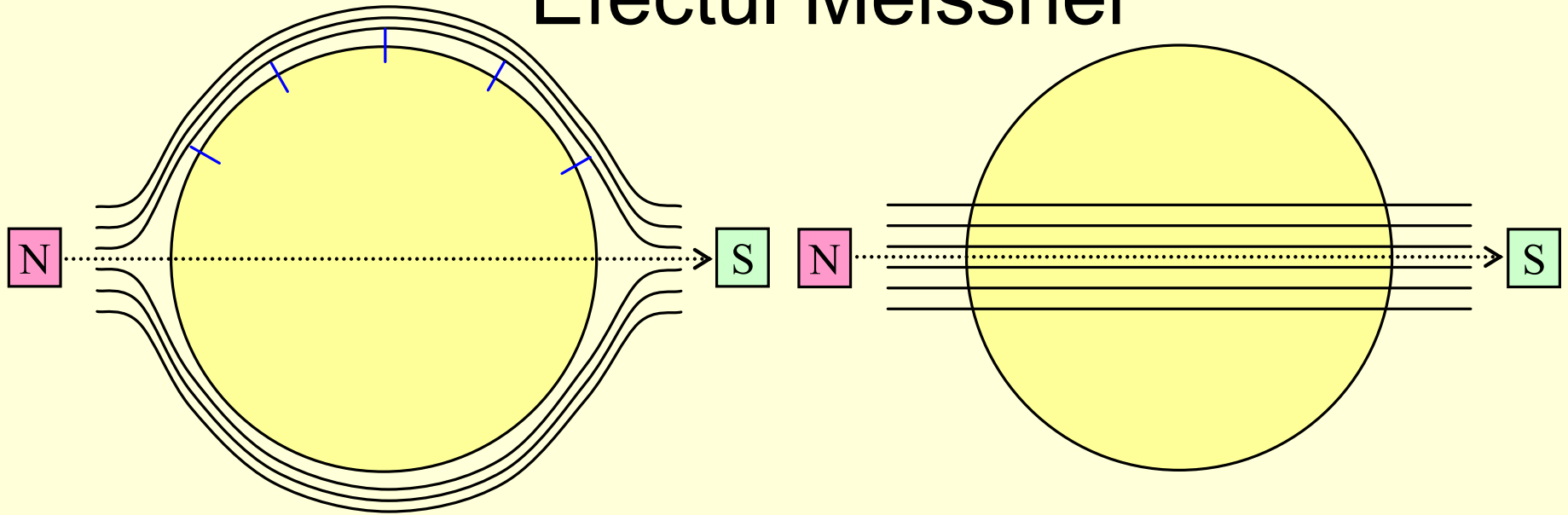
- În 1908 fizicianul olandez Heike Kamerlingh Onnes a putut lichefia heliu (punctul de fierbere în condiții normale 4.6K). El a atins o temperatură de 1.15K prin reducerea presiunii acestuia. În timp ce a studiat proprietățile la aceste temperaturi de la 4.1K a constatat că mercurul suferă o stare de 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

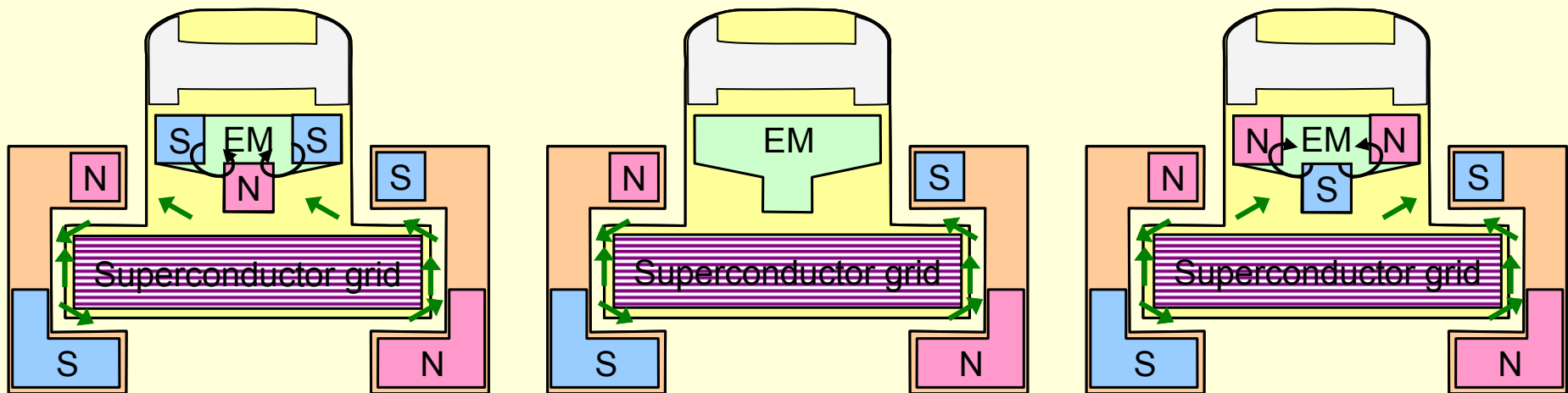


Efectul Meissner este o expulzare a unui câmp magnetic la un supraconductor în perioada de tranziție la starea supraconductoare. Walther Meissner și Robert Ochsenfeld descoperit fenomenul în 1933 prin măsurarea distribuției câmpului magnetic exterior la supraconductoare de staniu și plumb.

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

Superconductorul de temperatura inalta "MAGLEV"

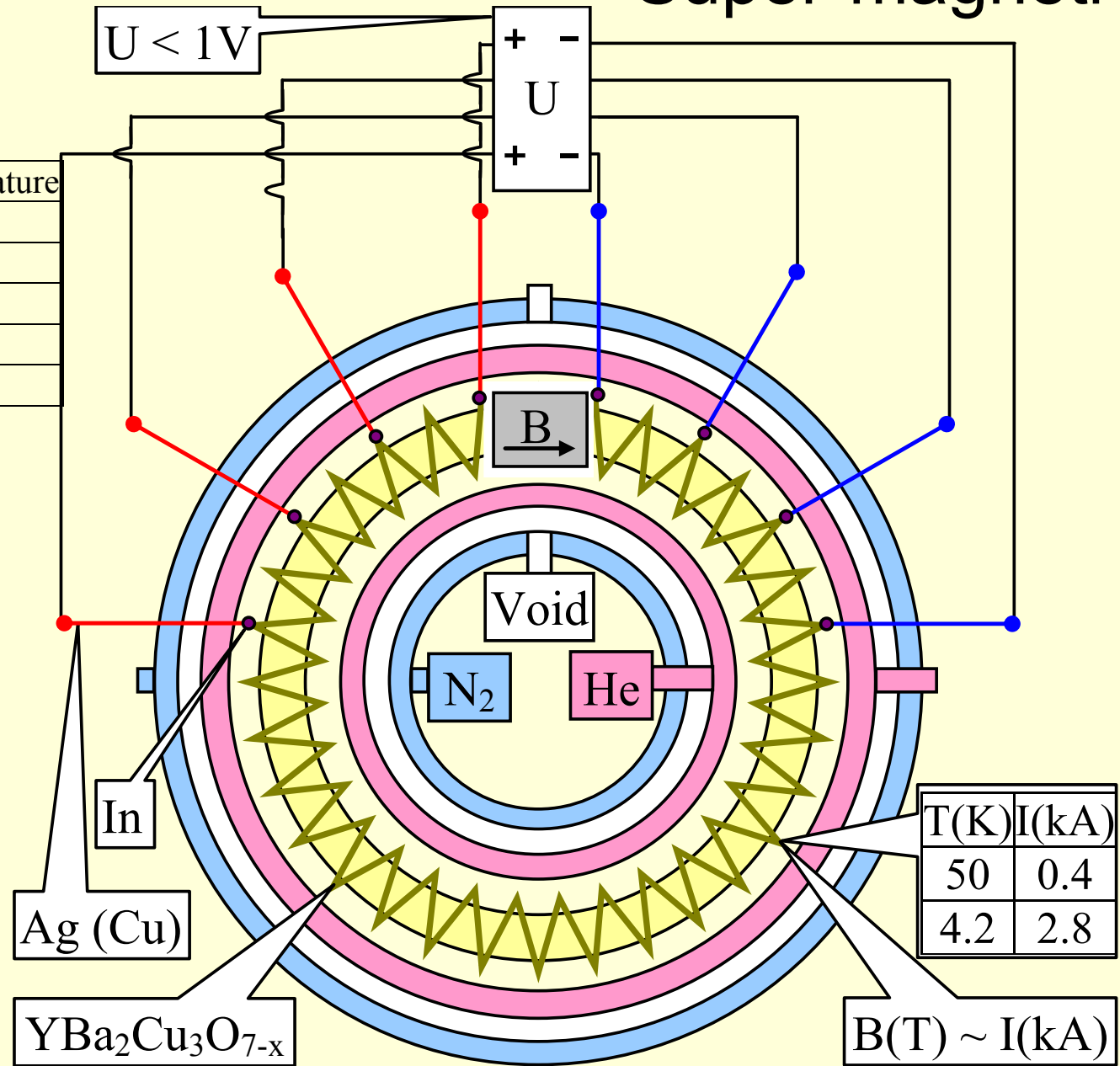
Vehiculul suspendat magnetic cu superconductori



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

Super-magneti

Superconductor	B_{c2}	Temperature
Nb_3Sn	22T	4K
V_3Ga	20T	4K
V_3Si	21T	4.2K
$Nb_{79}(Al_{73}Ge_{27})_{21}$	21T	14K
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	10T	77K

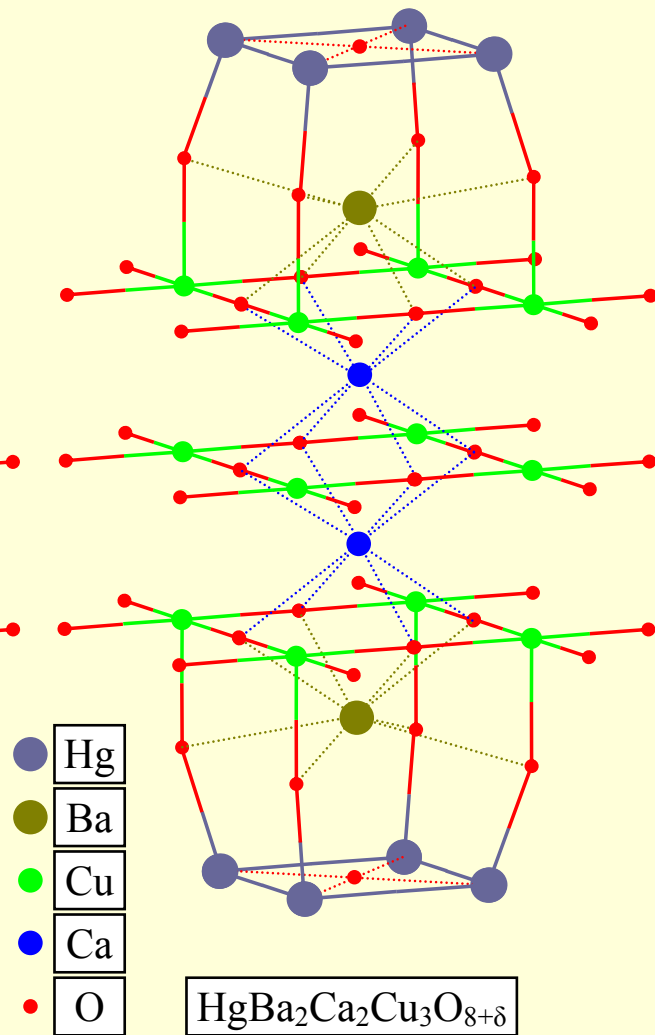
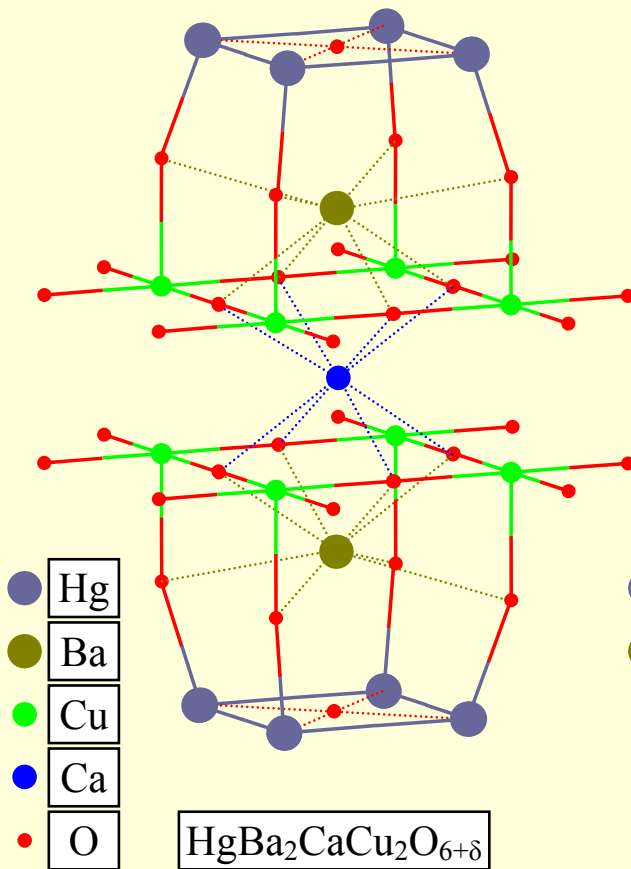
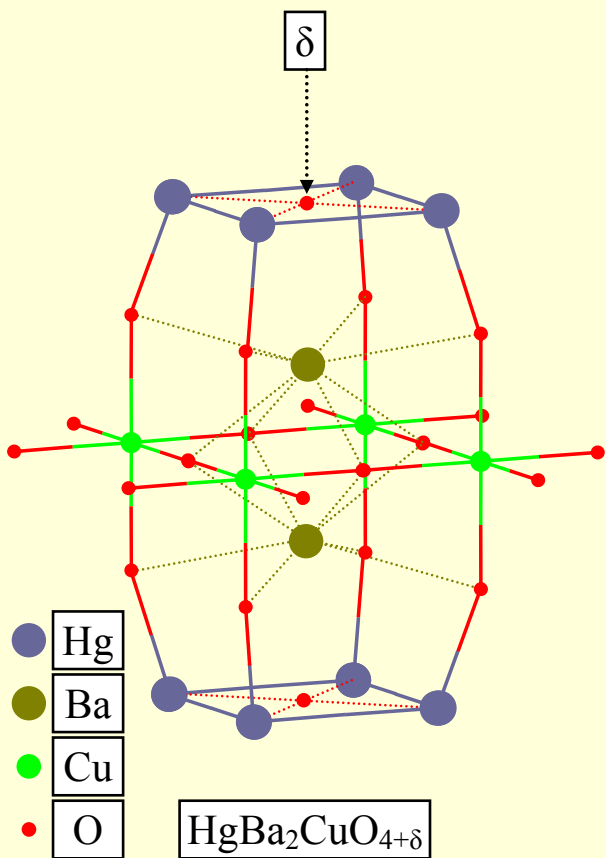


Superconductorii de temperatura inalta

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



Curs 13

Materiale avansate
Polimeri & plastice
Reactii & mecanisme
Biomolecule

Materiale avansate

Materiale:

ZnO

WO₃

Fe₃Al

CuS

BaTiO₃

Protein Particles

Peptide Nanorings

Carbon Nanotubes

Magnesium Diboride

Fullerene Nanoparticles

:Aplicatii

Bionic Superhydrophobic Surfaces

Organic Light-Emitting Diodes

Thin-Film Transistors

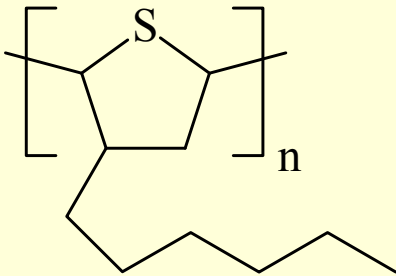
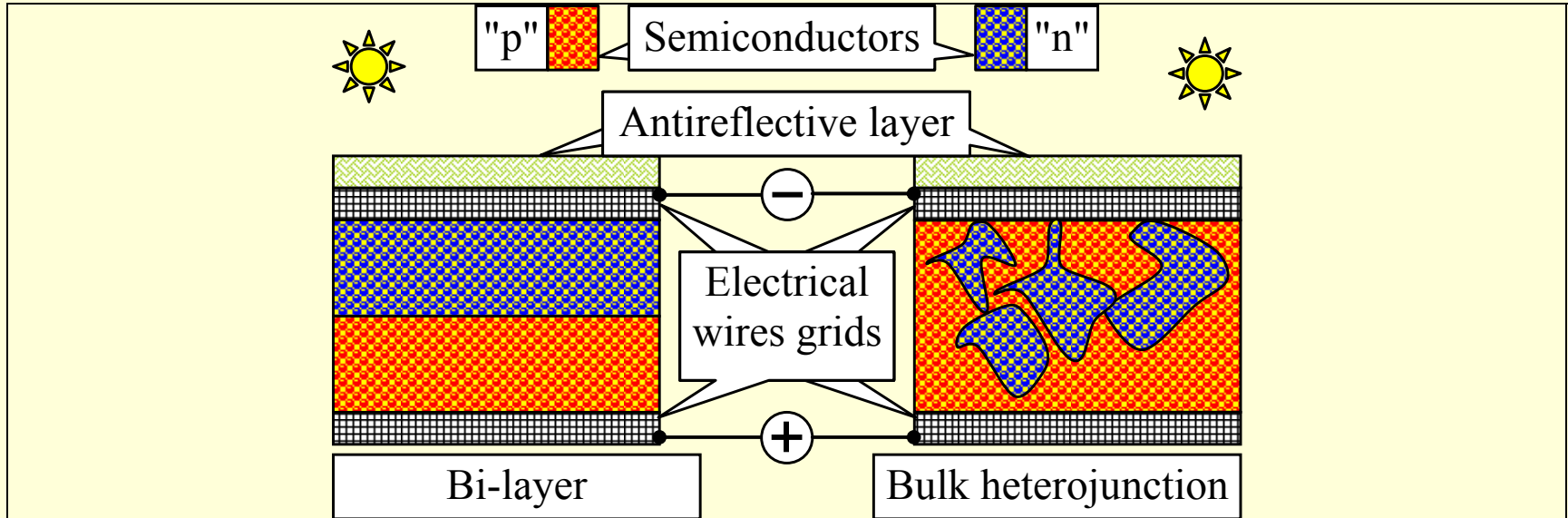
Superconductors

Liquid Crystals

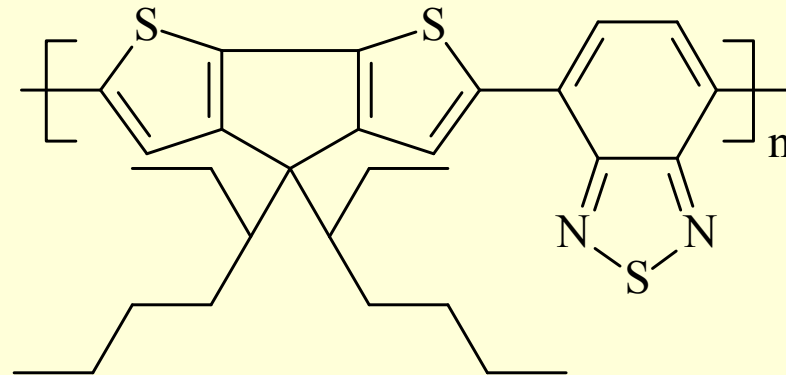
Solar Cells

Exemplu din cuprinsul revistei
Adv Mater 2006;18(6)

Celule solare hibride (organic-anorganic)

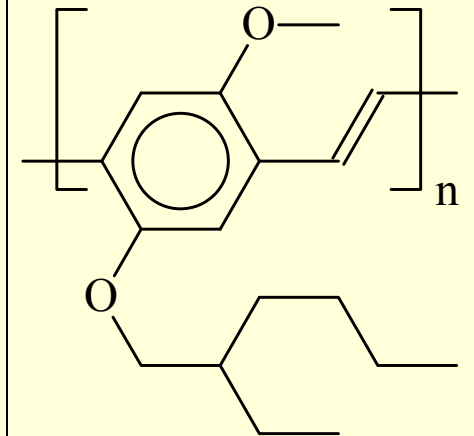


CdS	10.9	1.1
CdSe	5.8	0.62
Si	18.9	0.35
TiO ₂	4.8	0.87
ZnO	5.2	0.75
PbS	1.0	0.42



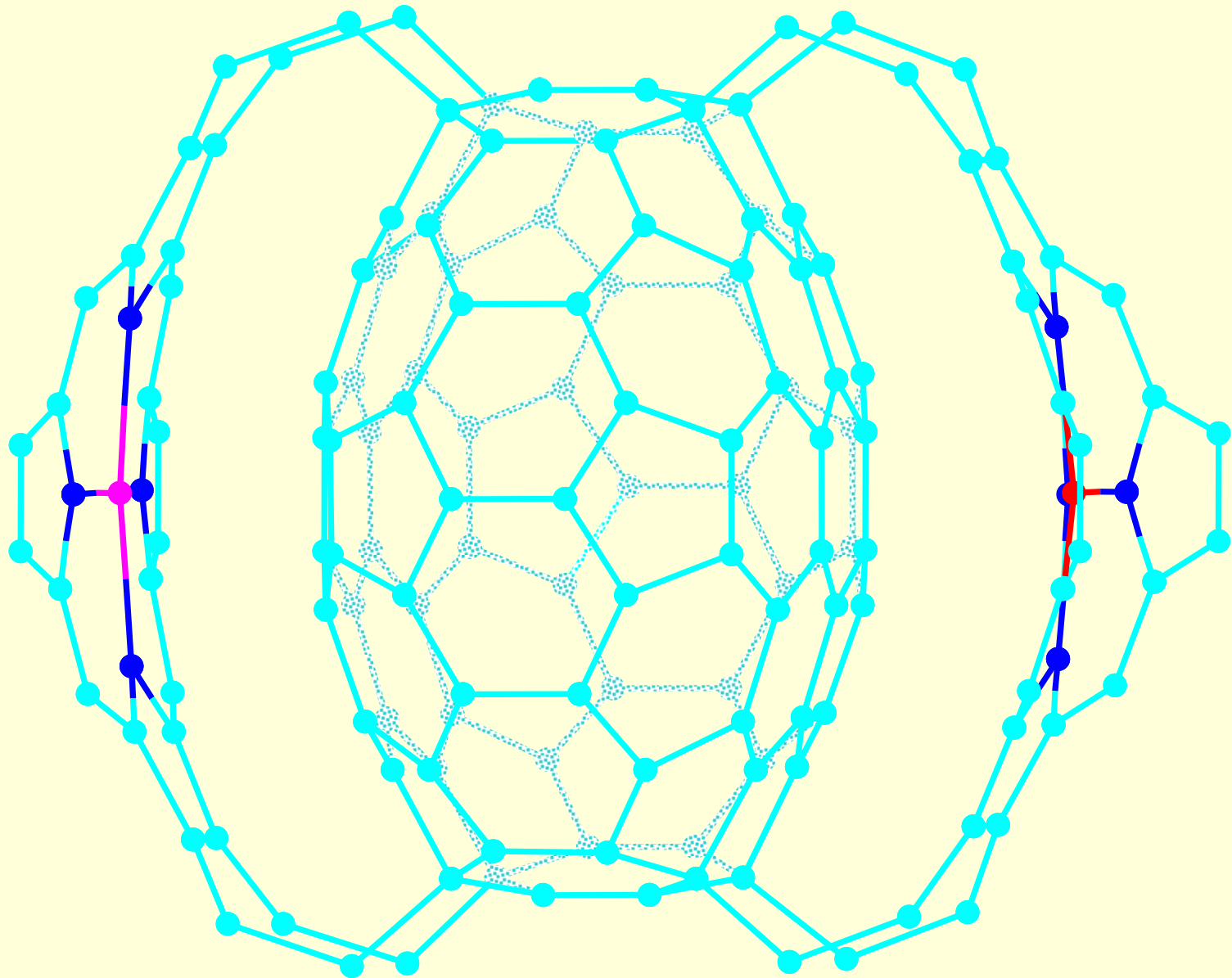
CdSe	13.9	0.48
------	------	------

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

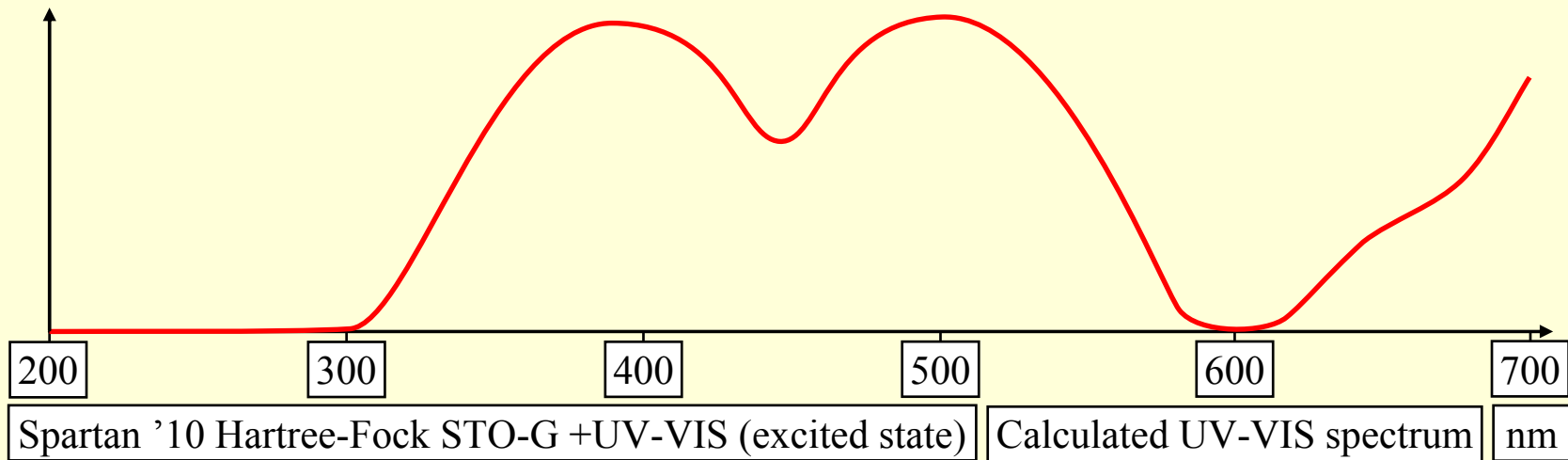
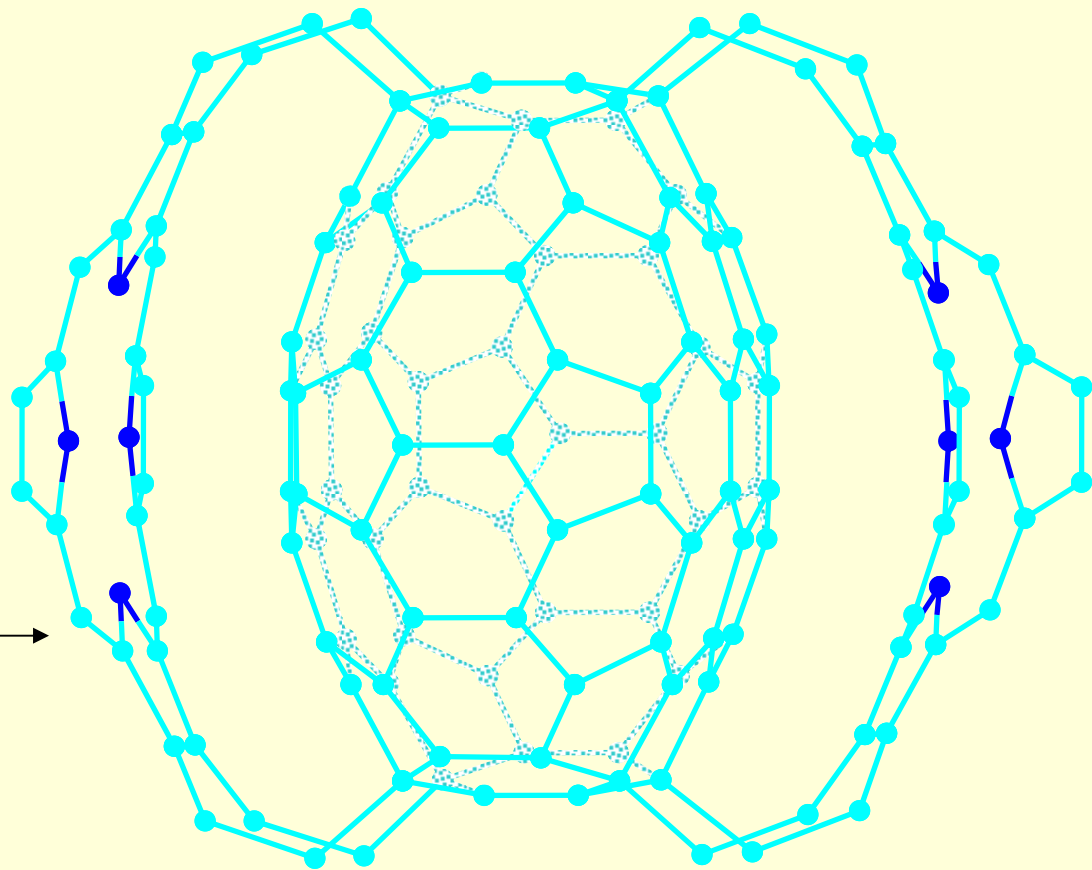


CdS	3.0	0.85
PbS	0.1	1.0

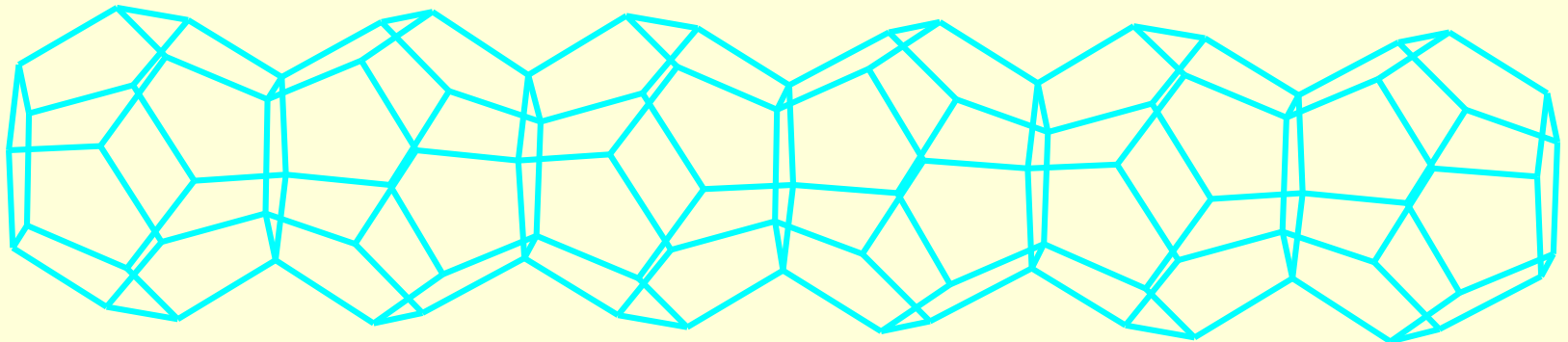
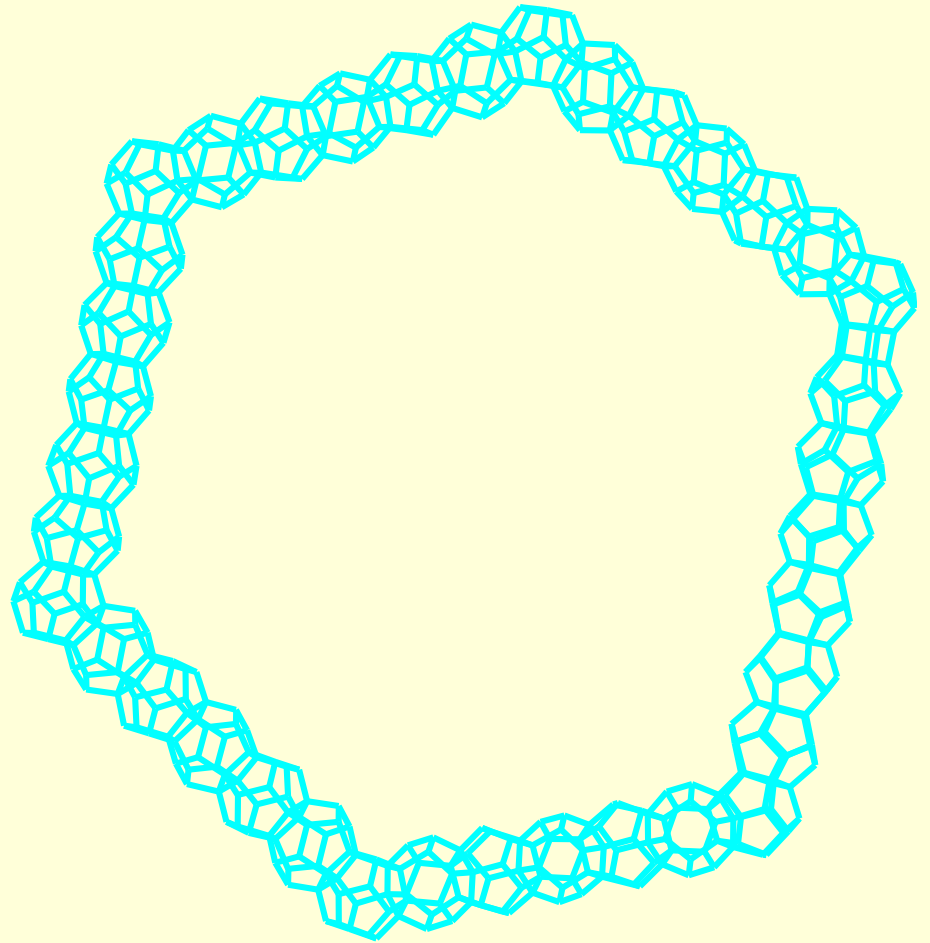
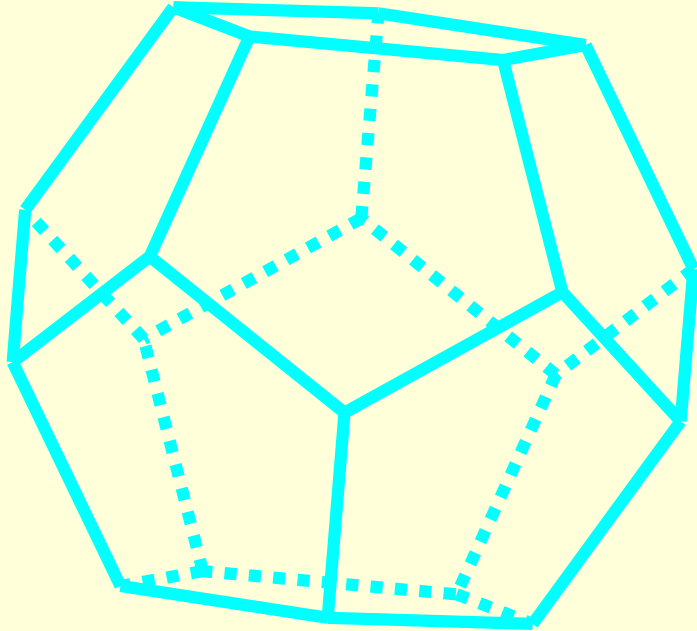
Proiectarea nanostructurilor pt aplicatii



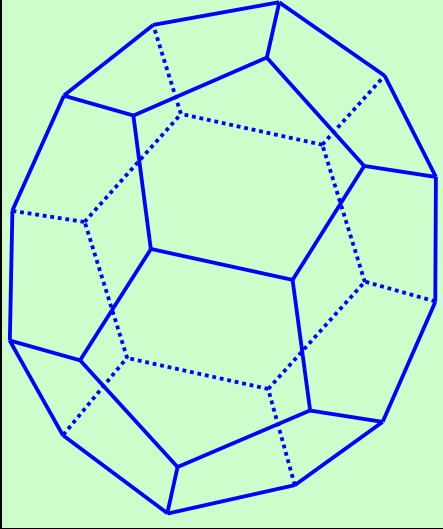
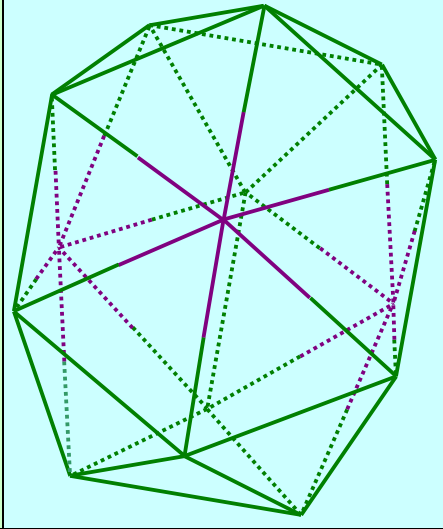
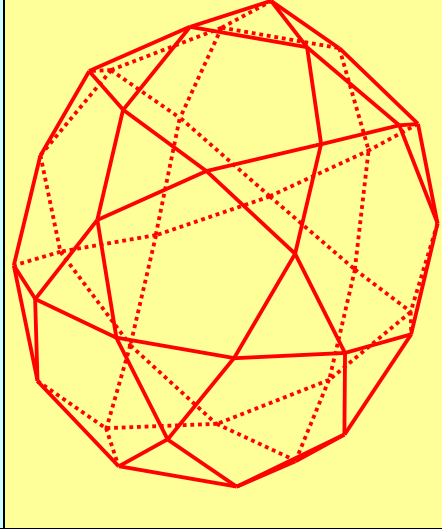
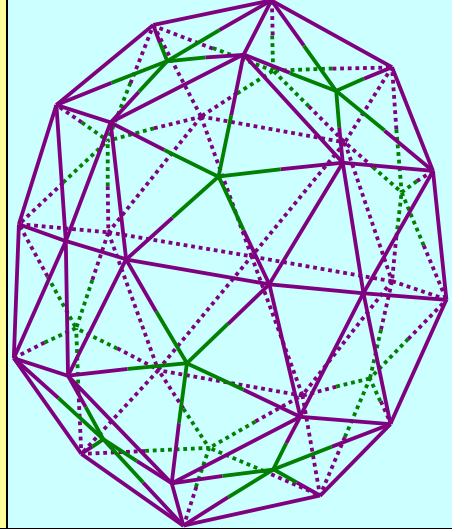
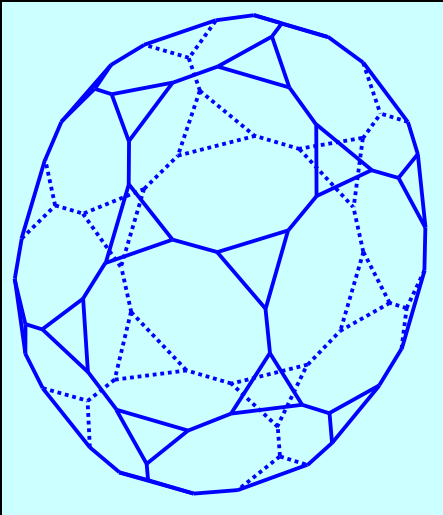
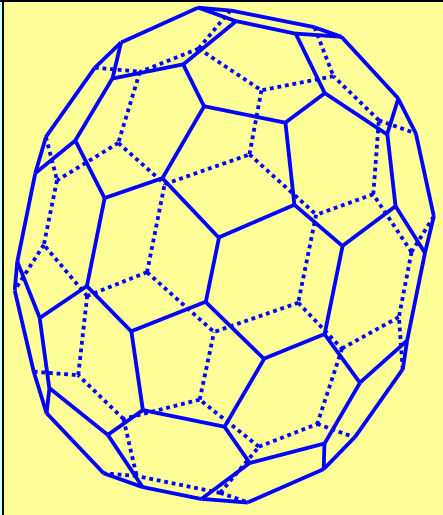
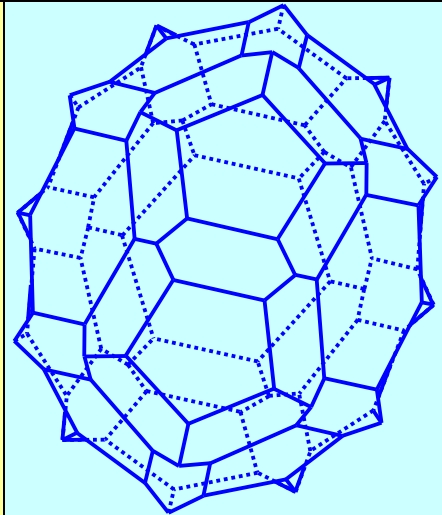
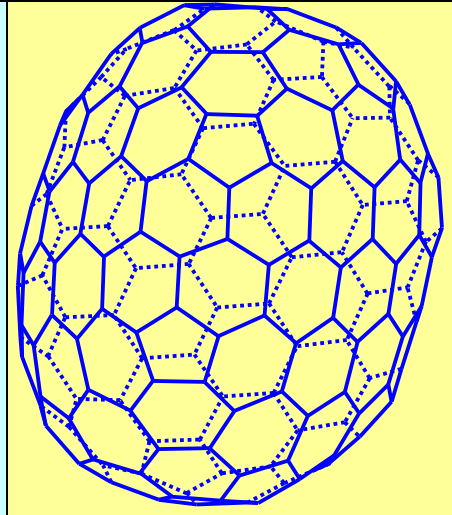
Apl.: conversia
energiei solare



Proiectarea nanostructurilor pt. aplicatii



Operatii pe 'mape' (pe fulerena C_{26})

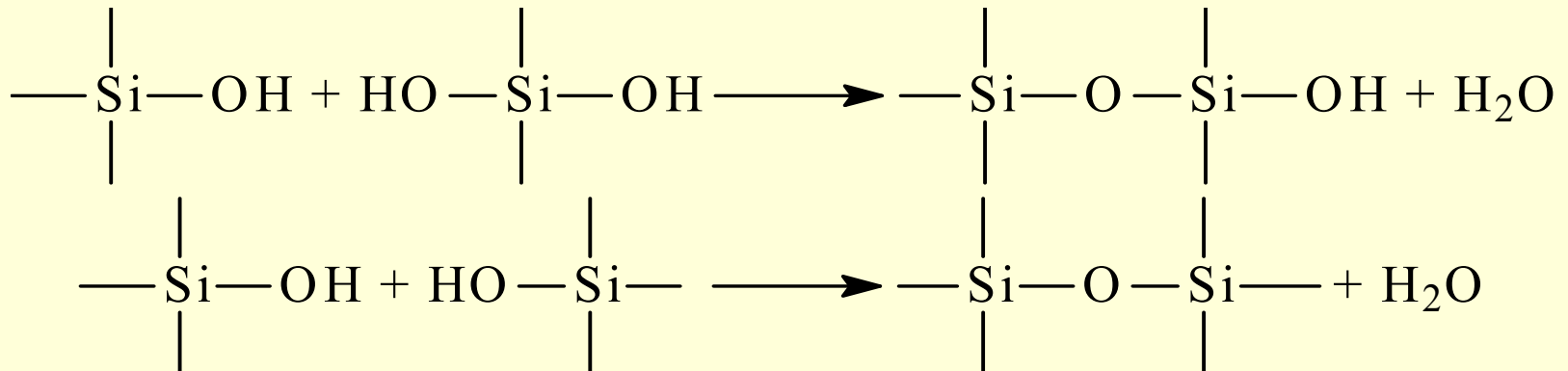
Map(C_{26})	Dual(C_{26})	Medial(C_{26})	Stellation(C_{26})
			
			
Truncation(C_{26})	Leapfrog(C_{26})	Quadrupling(C_{26})	Capra(C_{26})

Polimeri

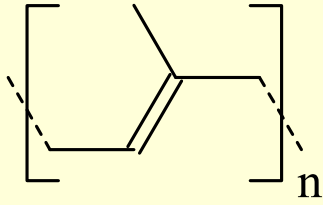
- Polimer=[Monomer]_n; natural & sintetic
- Unitatea repetitiva:
 - Se repeta o unitate structurala → homopolimeri
 - Se repeta doua unitati structurale → copolimeri
 - Se repeta 3 unitati structurale → terpolymers
- Number of repetitions:
 - Polimeri scurti: $n \leq 50$ (ex. “peptide”; $n > 50 \rightarrow$ “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

Proprietatile polimerilor

- Polimerii numai în cazuri rare posedă o alternanță regulată a doi monomeri și mai rar o lungime deterministă. Prin urmare, polimerii în stare solidă sunt, în general, substanțe amorfe.
- Anumite proprietăți au o regulă clară de variație cu numărul de unități; rezistența la impact și vâscozitatea cresc; stabilitatea chimică scade; alte proprietăți sunt puternic dependente de tipul de monomeri; de exemplu punctul de fierbere la alcani, silani și siliconi crește cu lungimea lanțului.



Surse naturale de polimeri



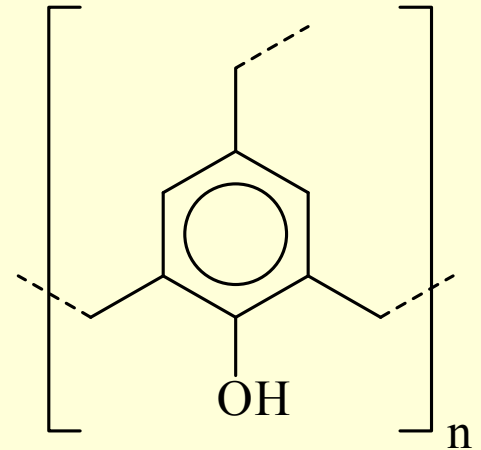
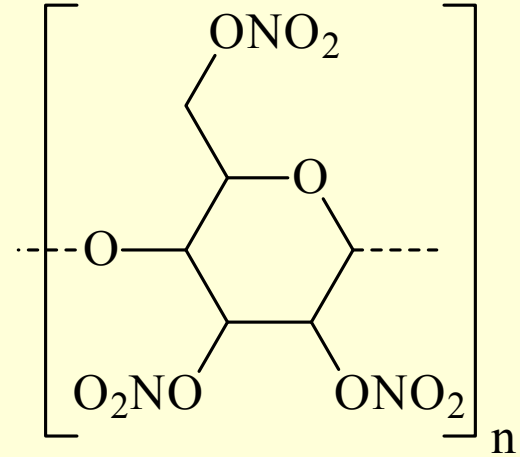
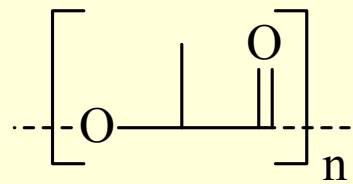
Latex is a natural polymer of isoprene. Typically, a small percentage (up to 5% of dry mass) of other materials, such as proteins, fatty acids, resins and inorganic materials (salts) are found in natural rubber. Discovered in 1736. Rubber - latex vulcanization (thermal treatment with sulfur) discovered in 1839. Guncotton. Obtained nitrating cellulose through exposure to nitric acid. Discovered in 1832. Precursor of celluloid ("plasticized" with camphor, in 1880).



Galalith (Plastic buttons from shirts) is a synthetic plastic material manufactured by the interaction of casein (about 80% of the proteins in cow milk) and formaldehyde. Discovered in 1897.

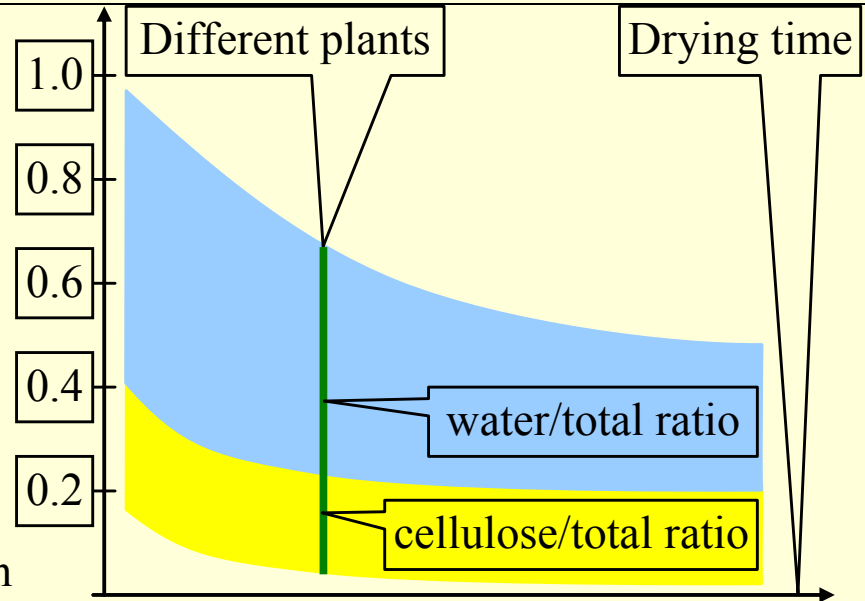
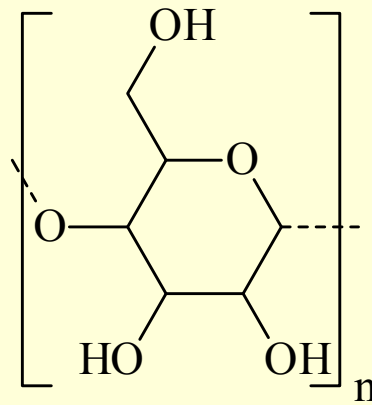
Bakelite. Formed from an elimination reaction of phenol with formaldehyde. Discovered in 1907.

Poly lactide. Derived from cornstarch, tapioca roots, or sugarcane. Discovered in 1932.



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 (1/2)

Monomer, polymer & its uses			
<p>Polyacrylonitrile. Ultra filtration membranes, hollow fibers for reverse osmosis, fibers for textiles, oxidized flame retardant fibers</p>	←	$\begin{array}{c} \text{NC} \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$	→
		<p>Polypropylene. Packaging and labeling, reusable containers, laboratory equipment, textiles, banknotes</p>	
		<p>Poly-1-butene. Pressure piping, flexible packaging, water heaters, hot melt adhesives</p>	
	→		←
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$	
	←	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$	→
<p>Polyvinyl chloride. Pipes for residential sewerage and water supply systems</p>		<p>Polyacrylic acid. Disposable diapers and for to thicken, disperse, suspend and emulsify pharmaceuticals and cosmetics</p>	
		<p>Polyvinyl acetate. Component of widely used glue type (wood glue, white glue, carpenter's glue, school glue)</p>	
	→		←
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$	
		<p>Polyvinyl alcohol. Hard contact lens solution as lubricant</p>	
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COC=O} \\ \\ \text{--- H}_2\text{C---CH---} \end{array}$	

Polimeri sintetici (2/2)

Monomer, polymer & its uses			
<p>Polyoxymethylene. Precision parts that require high stiffness, low friction and excellent dimensional stability</p>	←	---CH ₂ -O----	→
		<p>Polytetrafluoroethylene. Teflon; water and water-containing substances do not wet it; very low friction coefficient against any solid</p>	<p>Polydimethylsiloxane. Silicones; inert, non-toxic and non-flammable; contact lenses, medical devices, elastomers; present in shampoos (makes hair shiny and slippery), lubricating oils, and heat-resistant tiles</p>
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	→		←
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>Poly(methyl methacrylate). Lightweight and shatter-resistant alternative to glass</p>	←	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COOC} \\ \\ \text{---H}_2\text{C---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	→
		$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{---H}_2\text{C} \quad \text{CH---} \end{array}$	<p>Polybutadiene. Synthetic rubber for automobile tires</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C---C}_4\text{H}_8 \\ \quad \\ \text{---HN} \quad \text{OC---} \end{array}$	→	<p>Nylon 6. Bristles for toothbrushes, surgical sutures, strings for acoustic and classical musical instruments (guitars, sitars, violins, violas, and cellos), threads, ropes, filaments, nets, tire cords, and hosiery and knitted garments</p>	

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.

Materialle 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;

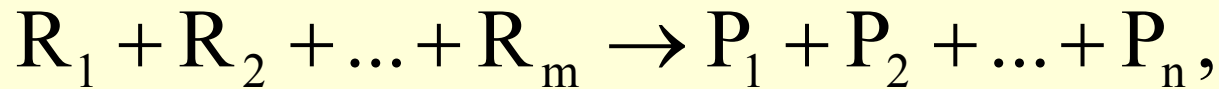
Tipuri de reactii si legi de conservare

Type	Reaction	Example
Rearranging	$A \rightarrow B$	cyclopropane \leftrightarrow propene
Combustion	$C_aH_bN_cO_d + (a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2})O_2 \rightarrow (a)CO_2 + (\frac{b}{2})H_2O + (\frac{c}{2})N_2$	
	$C_aH_bS_f + (a + \frac{b}{4} + \frac{3f}{2})O_2 + (116f - \frac{b}{2})H_2O \rightarrow (a)CO_2 + (f)[H_2SO_4 \cdot 115H_2O]$	
	$C_aH_bP_e + (a + \frac{b}{4} + \frac{5e}{2})O_2 \rightarrow (a)CO_2 + (\frac{b}{2} - \frac{3e}{2})H_2O + (e)H_3PO_4$	
Synthesis	$A + B \rightarrow AB$	$8Fe + S_8 \rightarrow 8FeS$
Decomposition	$AB \rightarrow A + B$	$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$
Displacement	$AB + CD \rightarrow AD + CB$	$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 + 2KNO_3$

Conservation	Law	Exceptions
Mass	Total ("rest") mass before and after reaction are equal	Reaction between "heavy particles" (bradyons) of matter and antimatter
Number of atoms	For each species (element) the number of atoms before and after reaction are equal	Fission and fusion reactions
Electric charge	The total number of electrons before and after reaction are equal	Reactions involving induced electric current (electrolysis, electrochemical cells)

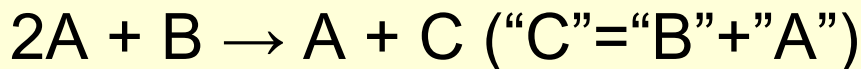
Reactii elementare

- 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): $2A + B \rightarrow A + C$
- $dt \rightarrow \delta t$; $d[A]/dt \rightarrow (A_{n+1}-A_n)\delta t$; $d[B]/dt \rightarrow (B_{n+1}-B_n)\delta t$
- $d[A]/dt = -k[A]^2[B] \rightarrow A_{n+1} = A_n + (-kA_n^2B_n)\delta t$
- $d[B]/dt = -k[A]^2[B] \rightarrow B_{n+1} = B_n + (-kA_n^2B_n)\delta t$
- $[A]_{t=0} = A_0$; $[B]_{t=0} = B_0$;
- $n \geq 1 \rightarrow$ 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		

=A2+1

=B2 - E2*(B2^2)*C2*D2

=C2 - E2*(B2^2)*C2*D2

Elementary Reaction Simulator

In 1864, Peter Waage pioneered the development of chemical kinetics by formulating the law of mass action, which states that the speed of a chemical reaction is proportional to the quantity of the reacting substances.

Reaction Type:	First rate constant:	Second rate constant:
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

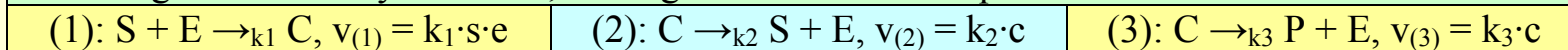
Initial concentration:	Observation Time:	Number of divisions:
<input type="text"/>	200	<input type="text"/>

Extra data
B Concentration: <input type="text"/> (for third order & opposed)
C Concentration: <input type="text"/> (for third order)

type	reaction	rate
null order	$X_2(R) \rightarrow X_1(P)$	$dP = kdt$ (until $[X_2]=0$)
first order	$X_1(R) \rightarrow X_2(P)$	$dR = -kRdt$
second order	$X_1(R) \rightarrow X_2(P)$	$dR = -kR^2dt$
third order	$X_1(R) + X_2(R) + X_3(R) \rightarrow X_4(P)$	$dP = kR_1R_2R_3dt$
opposed	$X_1(R) \rightleftharpoons X_2(P)$	$dX_1/dt = k_2X_2 - k_1X_1$ $dX_2/dt = k_1X_1 - k_2X_2$
consecutive	$X_1(R) \rightarrow X_2(P)$ $X_2(R) \rightarrow X_3(P)$	$dX_2/dt = k_{1,2}X_1 - k_{2,3}X_2$ $dX_1/dt = -k_{1,2}X_1$ $dX_3/dt = k_{2,3}X_2$
parallel	$X_1(R) \rightarrow X_2(P)$ $X_1(R) \rightarrow X_3(P)$	$dX_1/dt = -k_{1,2}X_1 - k_{1,3}X_1$ $dX_2/dt = k_{1,2}X_1$ $dX_3/dt = k_{1,3}X_1$

Mecanismul Michaelis-Menten

1. Writing of elementary reactions; writing of reaction rates equations



2. Applying of atoms conservation principle

(S): $\dot{s} = v_{(2)} - v_{(1)}$	(E): $\dot{e} = v_{(2)} + v_{(3)} - v_{(1)}$	(C): $\dot{c} = v_{(1)} - v_{(2)} - v_{(3)}$	(P): $\dot{p} = v_{(3)}$
------------------------------------	--	--	--------------------------

3. Suppositions and notations

$s(0) = s_0$	$e(0) = e_0$	$c(0) = 0$	$p(0) = 0$	$e = e_0 - c$
--------------	--------------	------------	------------	---------------

4. Equations to solve

$\dot{s} = k_2 c - k_1 s (e_0 - c)$	$\dot{c} = k_1 s (e_0 - c) - (k_2 + k_3) c$
-------------------------------------	---

5. General case

implicit equation → has no analytical solution!	phases space	$\frac{dy}{dx} = b \frac{x - y - xy}{-x + ay + xy}$
--	-----------------	---

explicit equations; substitutions: $t = k_1 e_0 \tau, \tau$ initial time	$0 < a < 1$ $b > 0$	$a = \frac{k_2}{k_2 + k_3}; b = \frac{k_2 + k_3}{k_1 e_0}; x = \frac{k_1 s}{k_2 + k_3}; y = \frac{c}{e_0}$ $\dot{x} = -x + ay + xy; \dot{y} = b(x - y - xy);$
---	------------------------	--

6. Solving numerically (i=1..n)

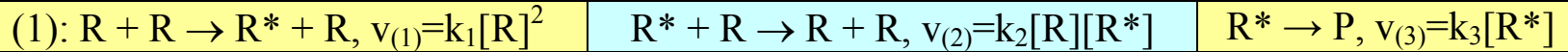
$x_0 = 3$ $y_0 = 0$	$x_{i+1} = x_i + \delta(-x_i + a x_i + x_i y_i)$ $y_{i+1} = y_i + b \delta(x_i - y_i - x_i y_i)$	$\delta = 10^{-2}$ $n = 3000$	$a \in \left\{ \frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5} \right\}$	$b \in \left\{ \frac{250}{25}, \frac{50}{25}, \frac{10}{25}, \frac{4}{25} \right\}$
------------------------	---	----------------------------------	---	---

7. Excel sheet:

	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 Lindemann - Hinshelwood

1. Writing of elementary reactions; writing of reaction rates equations



2. Applying of atoms conservation principle (unknowns $[R] = x; [R^*] = y; [P] = z$):

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

3. Suppositions and notations

$r(0) = r_0$	$r^*(0) = 0$	$p(0) = 0$	$k_1 = a$	$k_2 = b$	$k_3 = c$
--------------	--------------	------------	-----------	-----------	-----------

4. Equations to solve

$\dot{x} = -ax^2 + bxy$	$\dot{y} = ax^2 - bxy - cy$	$\dot{z} = cy$
-------------------------	-----------------------------	----------------

5. Wrong approach

The search for an analytical solution is unsuccessfully.

6. Solving numerically ($i=1..n$)

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

7. Excel sheet:

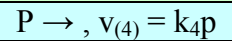
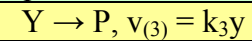
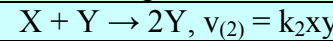
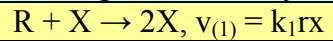
	A	B	C	D	E	F	G
1	x0=1			i	xi	yi	zi
2	y0=0			=0	=B1	=B2	=B3
3	z0=0			=D2+1	=E2+(-B\$1*E2^2+ B\$2*E2*F2)*B\$4	=F2+(B\$1*E2^2- B\$2*E2*F2-B\$3*F2)*B\$4	=G2+B\$3*F2*B\$4
4	$\delta = 1e-2$		
5	$a = 1e-1$		
6	$b = 1e-2$		
7	$c = 1e-3$		

Mecanismul autocatalizei

1. Writing of elementary reactions; writing of reaction rates equations					
(1): $R \rightarrow P, v_{(1)} = k \cdot [R] \cdot [P]$					
2. Applying of atoms conservation principle (unknowns $[R] = x; [R^*] = y; [P] = z$):					
(R): $\dot{r} = -v_{(1)} = -k_1 r p$			(P): $\dot{p} = v_{(1)} = k_1 r p$		
3. Suppositions and notations					
$[R] = r$	$[P] = p$	$k_1 = a$	$r+p=r_0+p_0=b$	$r(0)=r_0$	$p(0)=p_0$
4. Equations to solve					
$\dot{p} = a(b-p)p$			$\dot{r} = -ar(b-r)$		
5. Approach - exists analytical solution					
$\dot{p} = a(b-p)p \Rightarrow \frac{dp}{p(b-p)} = a dt \Rightarrow \frac{1}{b} \ln \frac{p}{b-p} = at + c \Rightarrow \frac{p}{b-p} = e^{b(k_1 t + c)} \Rightarrow$ $p = \frac{b}{1 + e^{-b(k_1 t + c)}} = \frac{b}{1 + e^{-bk_1 t} e^{-bc}}$					
6. Constants "b" and "c" - from initial values of the concentrations (at time = 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. Analytical solution and its interpretation					
$p = p(t) = p_0 \frac{r_0 + p_0}{r_0 e^{-(r_0+p_0)k_1 t} + p_0}; r = r_0 + p_0 - p$			if $p_0 = 0$ then $p = 0$ and thus no evolution if $r_0 = 0$ then $p = p_0$ and thus no evolution		
8. Plot of $p_0 \neq 0$ și $r_0 \neq 0$ case (numerical application, using MathCad)					
if $p_0 = 0.1; r_0 = 0.9; k_1 = 0.2$ then $p(t) = \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$ and $r(t) = 1 - \frac{1}{9e^{-0.2t} + 1}$					

Mecanismul Lotka - Volterra

1. Writing of elementary reactions; writing of reaction rates equations



2. Equations to solve

$$\dot{x} = v_{(1)} - v_{(2)} = k_1rx - k_2xy$$

$$\dot{y} = v_{(2)} - v_{(3)} = k_2xy - k_3y$$

$$\dot{p} = v_{(3)} + v_{(4)} = k_3y + k_4p$$

3. Solving numerically (i=1..n)

$$x_0 = 3$$

$$y_0 = 0$$

$$z_0 = 0$$

$$x_{i+1} = x_i(1+(k_1r-k_2y_i)\delta)$$

$$y_{i+1} = y_i(1+(k_2x_i-k_3)\delta)$$

$$p_{i+1} = p_i+(k_3y_i-k_4p_i)\delta$$

$$\delta = 10^{-2}$$

$$n = 5 \cdot 10^5$$

$$k_1 = 3$$

$$k_2 = 4$$

$$k_3 = 5$$

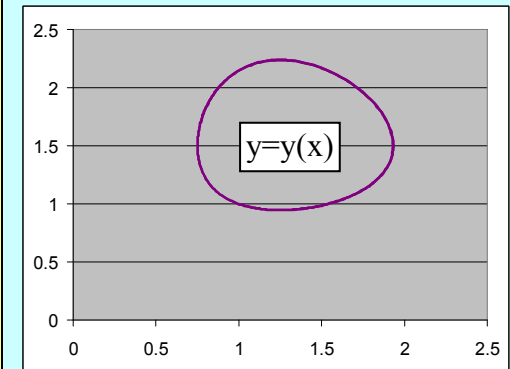
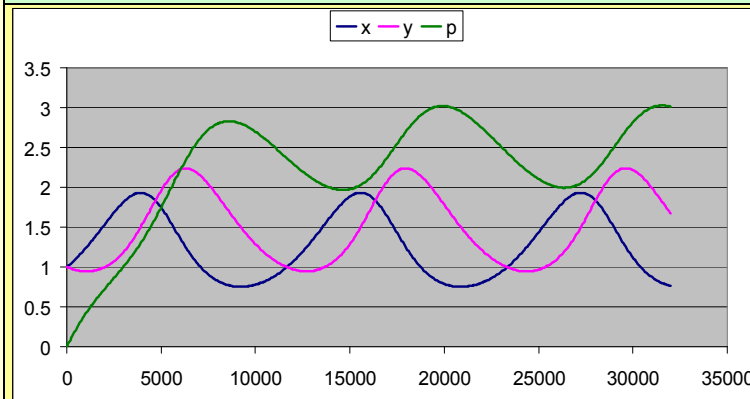
$$k_4 = 3$$

$$r = 1$$

7. Excel sheet:

	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. Plots:



Remarks: the $y=y(x)$ equation is almost impossible to be extracted analytically, but we may extract it approximately (numerically). Thus, for the simulated mechanism above, the $y=y(x)$ equation is:

$$(x-1.32)^2 + 0.824 \cdot (y-1.57)^2 = 0.35 \pm 0.05$$

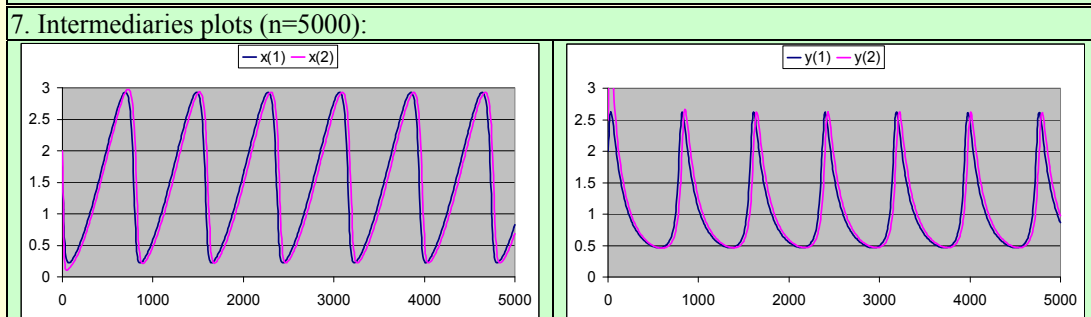
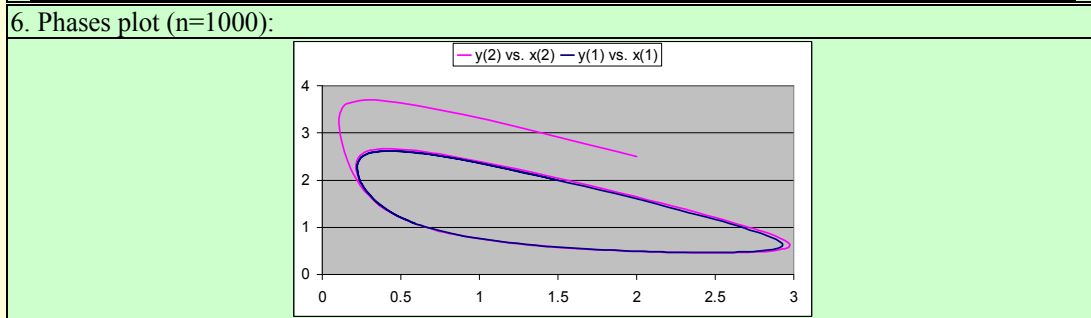
Mecanismul Brusselator

1. Writing of elementary reactions and of reaction rates equations ($[R]=r$, $[X]=x$, $[Y]=y$, $[P]=p$):		
$R \rightarrow X, v_{(1)} = k_1 r$	$X + 2Y \rightarrow 3Y, v_{(2)} = k_2 xy^2$	$Y \rightarrow P, v_{(3)} = k_3 y$
2. Applying of atoms conservation principle (unknowns $[X] = x$; $[Y] = y$):		
(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): $\dot{p} = k_3 y$

3. Approach (simplifying $r = 1$, $k_1 = 1$ and $k_3 = 1$):	
$\dot{x} = 1 - k_2 xy^2$	$\dot{y} = k_2 xy^2 - y$

4. Solving numerically (i=1..n):				
$k_2 = 0.88$	$x_{n+1} = x_n + (1 - k_2 x_n y_n^2) \delta$	$\delta = 10^{-2}$	Case 1	Case 2
	$y_{n+1} = y_n + (k_2 x_n y_n^2 - y_n) \delta$	$n = 10000$	$x_0 = 1.5$ $y_0 = 2$	$x_0 = 2$ $y_0 = 2.5$

5. Excel sheet:								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	k2=0.88				Case 1			Case 2
2	$\delta = 1e-2$	i		xi		yi	xi	yi
3	Case 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	Case 2	
7	x0=2	
8	y0=2.5	



8. Simulation analysis

Not for any values the attractor appears. For a given k_2 (such is 0.88) exists minimum values of x_0 and y_0 ($x_{0-\min}$, $y_{0-\min}$) from which periodical oscillations occurs and the system tends to the attractor.

Mecanismul Oregonator

1. Writing of elementary reactions and of reaction rates equations ($[X]=x$, and idem for the rest of):

$A + Y \rightarrow X$ $v_{(1)} = k_1ay$	$X + Y \rightarrow P$ $v_{(2)} = k_2xy$	$A + X \rightarrow 2X + Z$ $v_{(3)} = k_3ax$	$2X \rightarrow Q$ $v_{(4)} = k_4x^2$	$Z \rightarrow Y$ $v_{(5)} = k_5z$
--	--	---	--	---------------------------------------

2. Applying of atoms conservation principle (unknowns $[X] = x$; $[Y] = y$, $[Z] = z$):

(X): $\dot{x} = k_1ay - k_2xy + k_3ax - 2k_4x^2$	(Y): $\dot{y} = -k_1ay - k_2xy + k_5z$	(Z): $\dot{z} = k_3ax - k_5z$
--	--	-------------------------------

3. Solving numerically (i=1..n, after a long series of substitutions and rescaling):

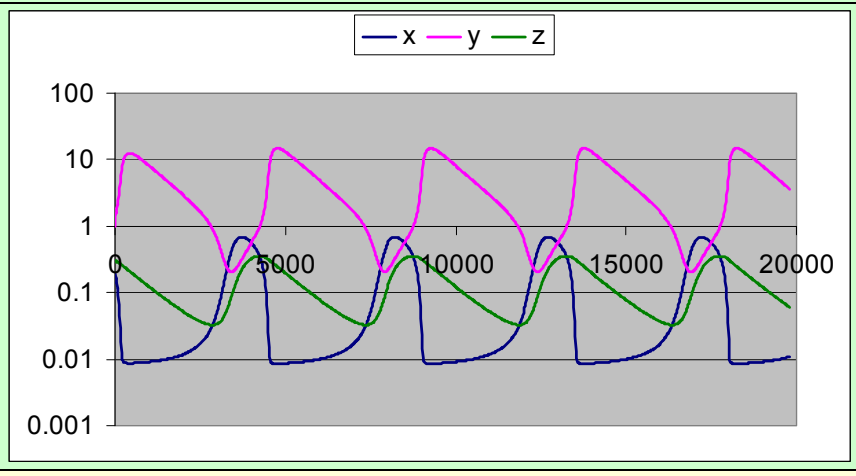
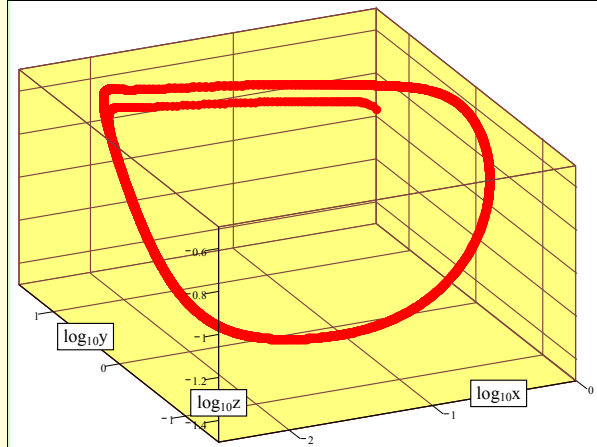
$x_{n+1} = x_n + (qy_n - x_n y_n + x_n(1 - x_n))\delta/\varepsilon$ $y_{n+1} = y_n + (-qy_n - x_n y_n + fz_n)\delta/\eta$ $z_{n+1} = z_n + (x_n - y_n)\delta$	$x_0 = 0.2$ $y_0 = 1$ $z_0 = 0.3$	$\varepsilon = 8e-3$ $\eta = 1e-1$	$q = 2e-3$ $f = 1$	$\delta = 1e-3$ $n = 19800$
---	---	---------------------------------------	-----------------------	--------------------------------

4. Excel sheet:

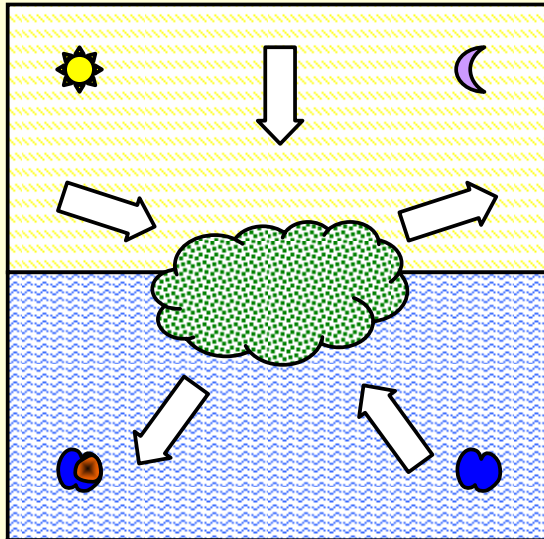
	A	B	C	D	E	F	F
1	q=	8e-3	i	xi		yi	zi
2	ε=	1e-1	=0	=B6		=B7	=B8
3	η=	2e-3	=D2+1	=IF(D2+(B\$1*E2-D2*E2+D2*(1-D2))*B\$5/B\$2>0, D2+(B\$1*E2-D2*E2+D2*(1-D2))*B\$5/B\$2,0)	=IF(E2+(-B\$1*E2-D2*E2+B\$4*F2)*B\$5/B\$3>0, E2+(-B\$1*E2-D2*E2+B\$4*F2)*B\$5/B\$3,0)	=IF(F2+(D2-F2)*B\$5>0, F2+(D2-F2)*B\$5,0)	
4	f=	1
5	δ=	1e-3
6	x0=	0.2
7	y0=	1
8	z0=	0.3

5. Intermediaries plots (n=1000):

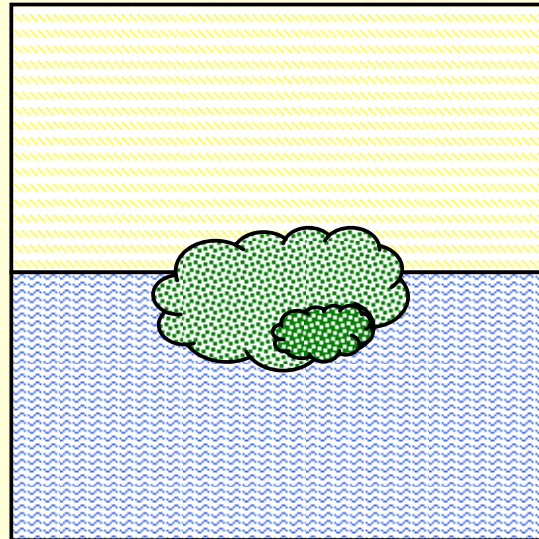
6. Phases plot (z = z(x,y); 3D plot, MathCad7):



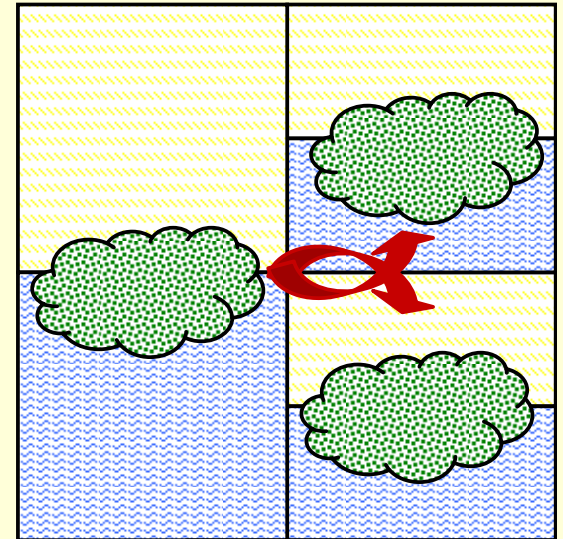
Funcțiile celulare



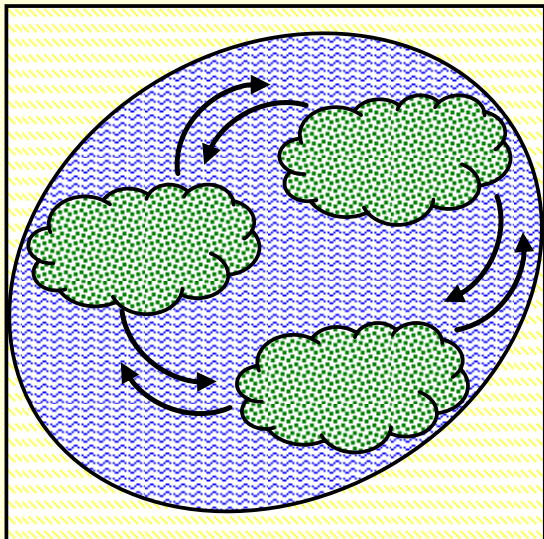
Feeding



Copying

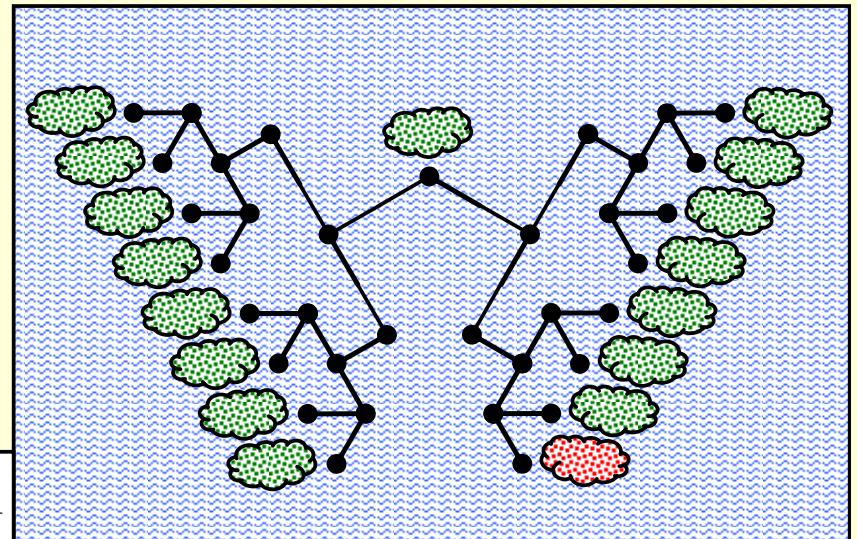


Multiplication



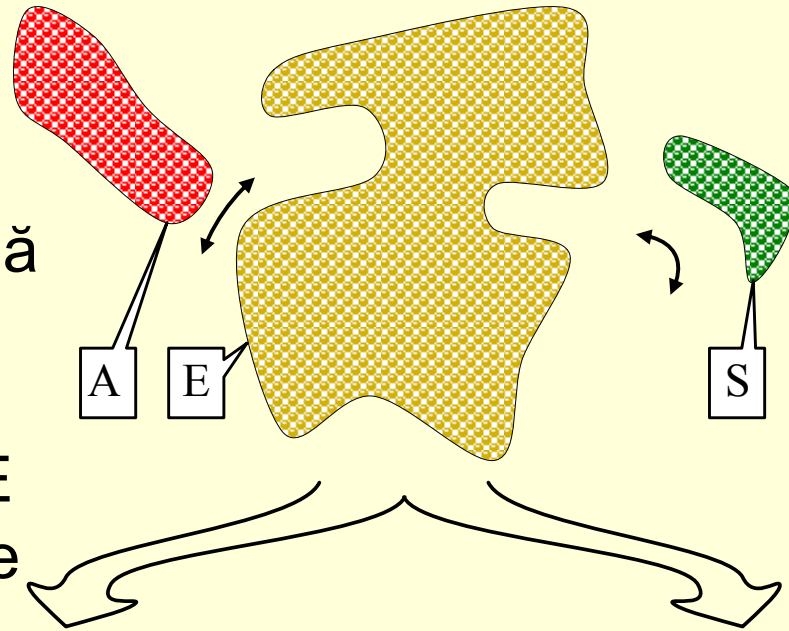
Signaling

Mutation

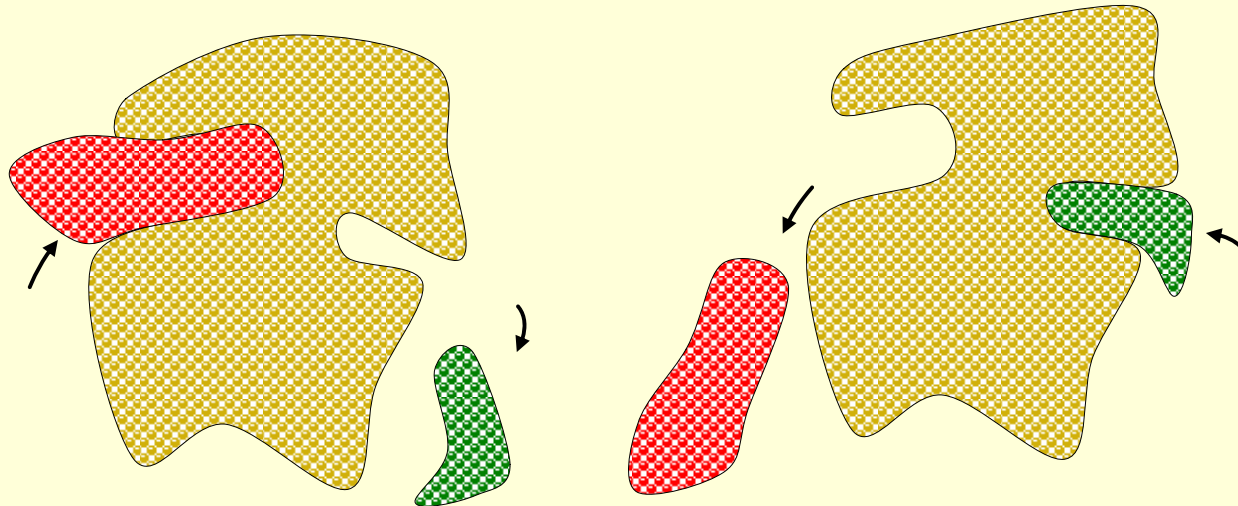


Actiunea enzimatica

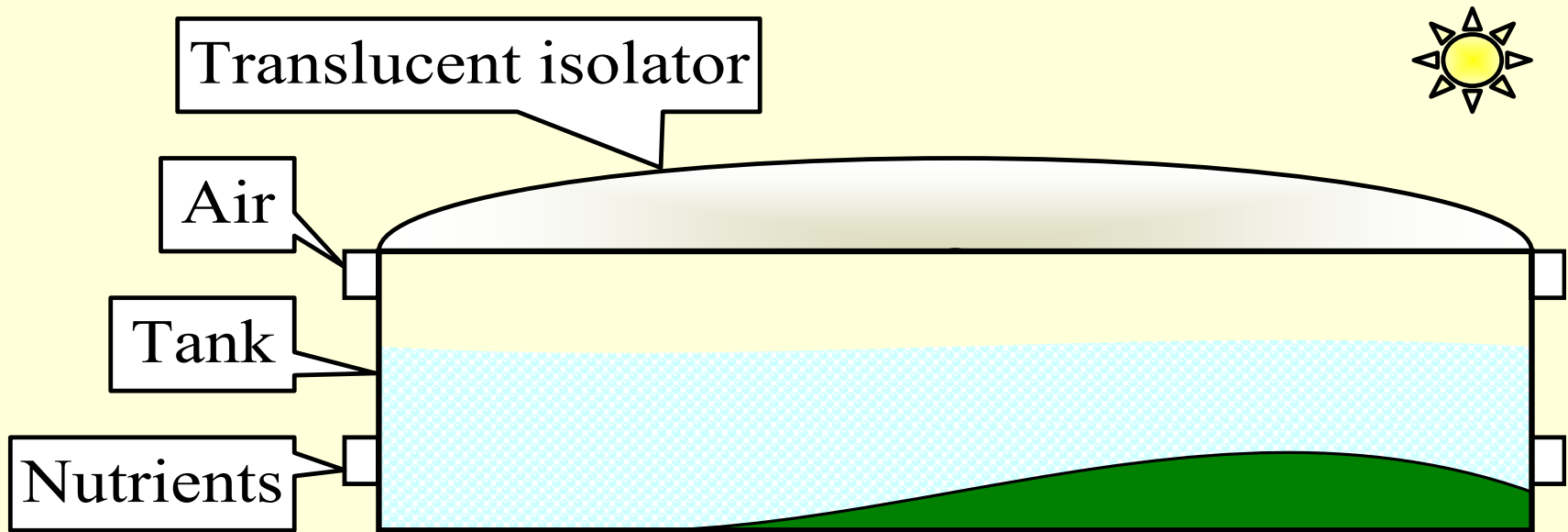
Când A se leagă la E, atunci nu mai este loc de a se lega S la E și S nu mai este prelucrat



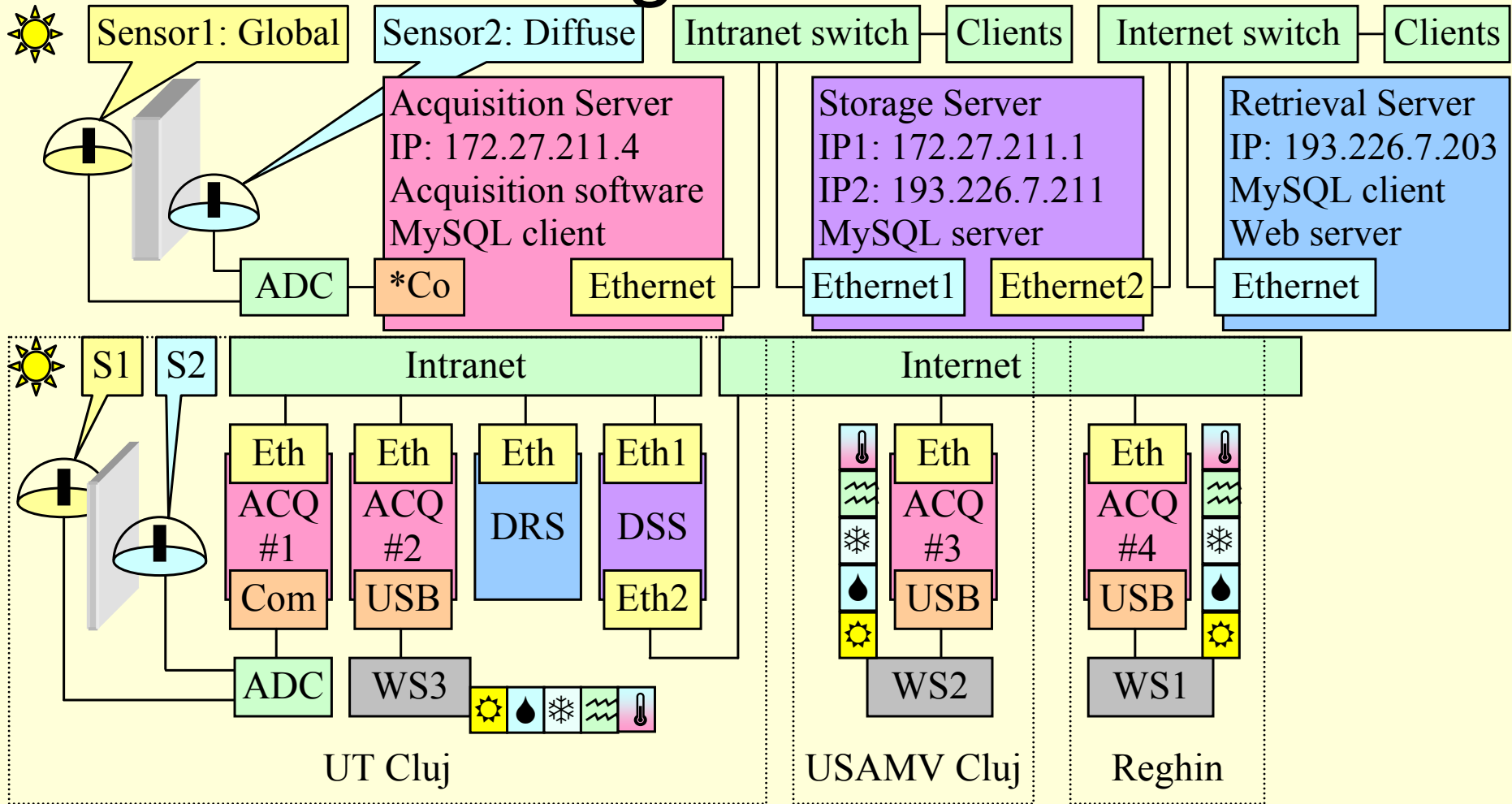
Când A părăsește E atunci este loc pentru a se lega S la E și S este prelucrat



Biotehnologia “albastra”



Achizitia, stocarea, regasirea datelor inregistrate de senzori

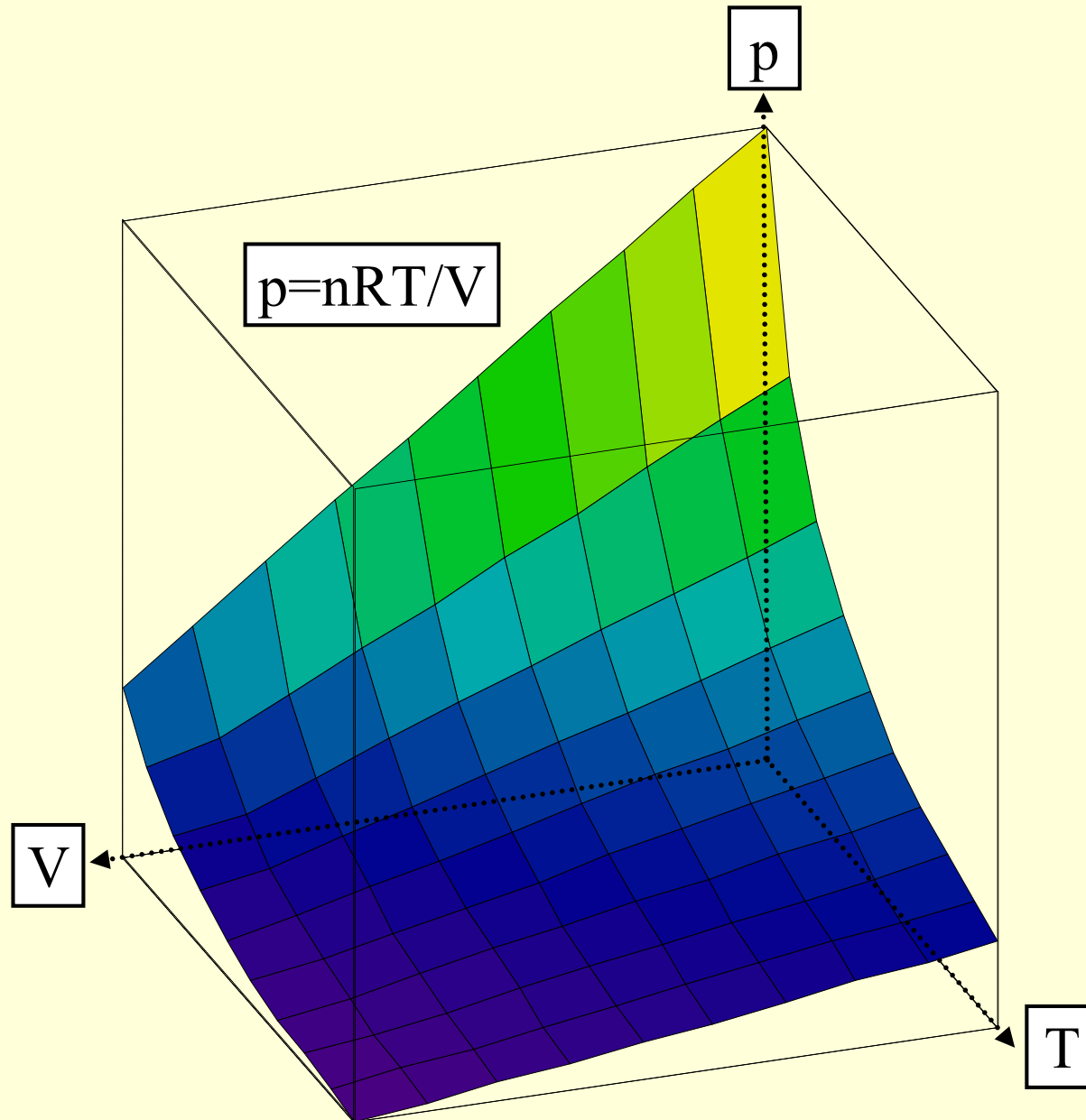


Curs 14

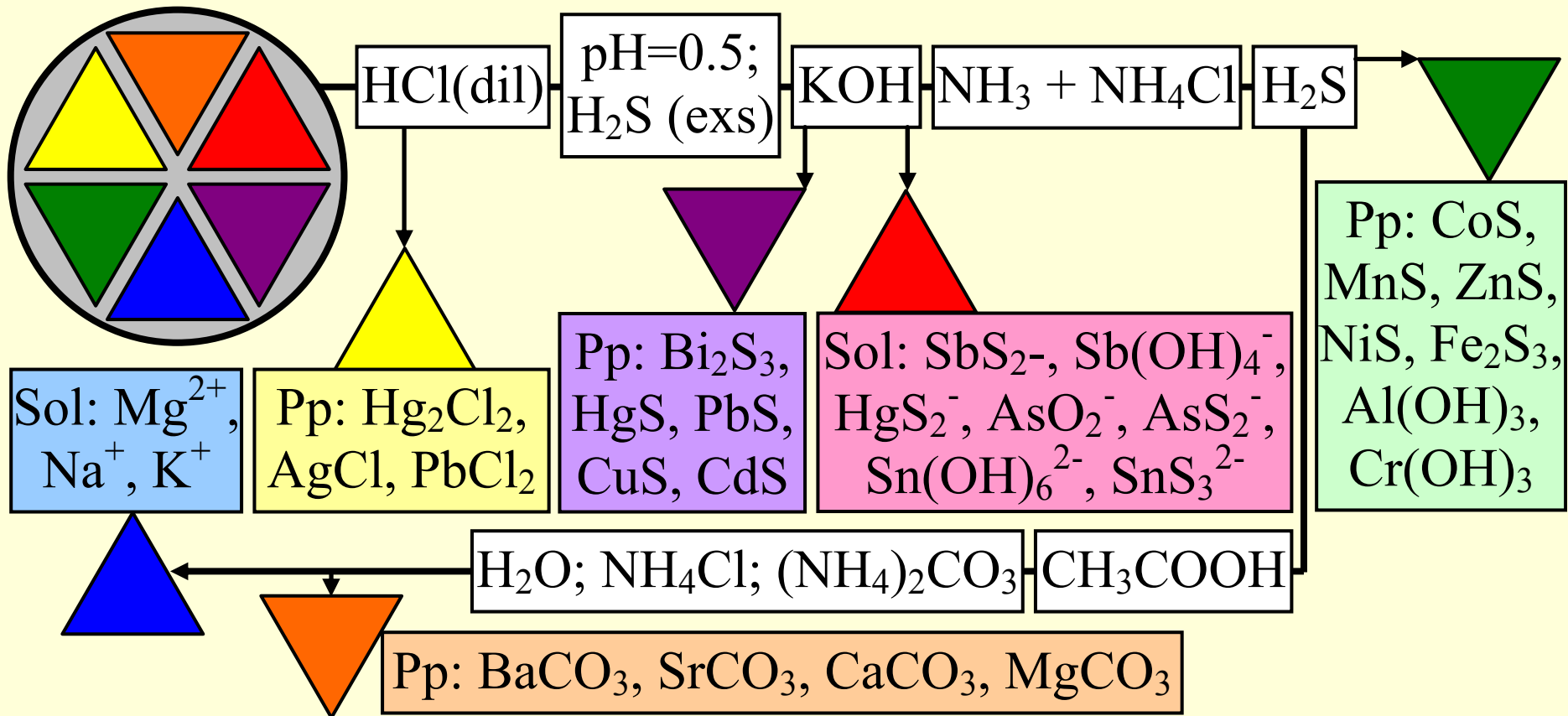
Metode & modele

Relatii structura activitate/proprietate

Gazul ideal: suprafata starilor posibile

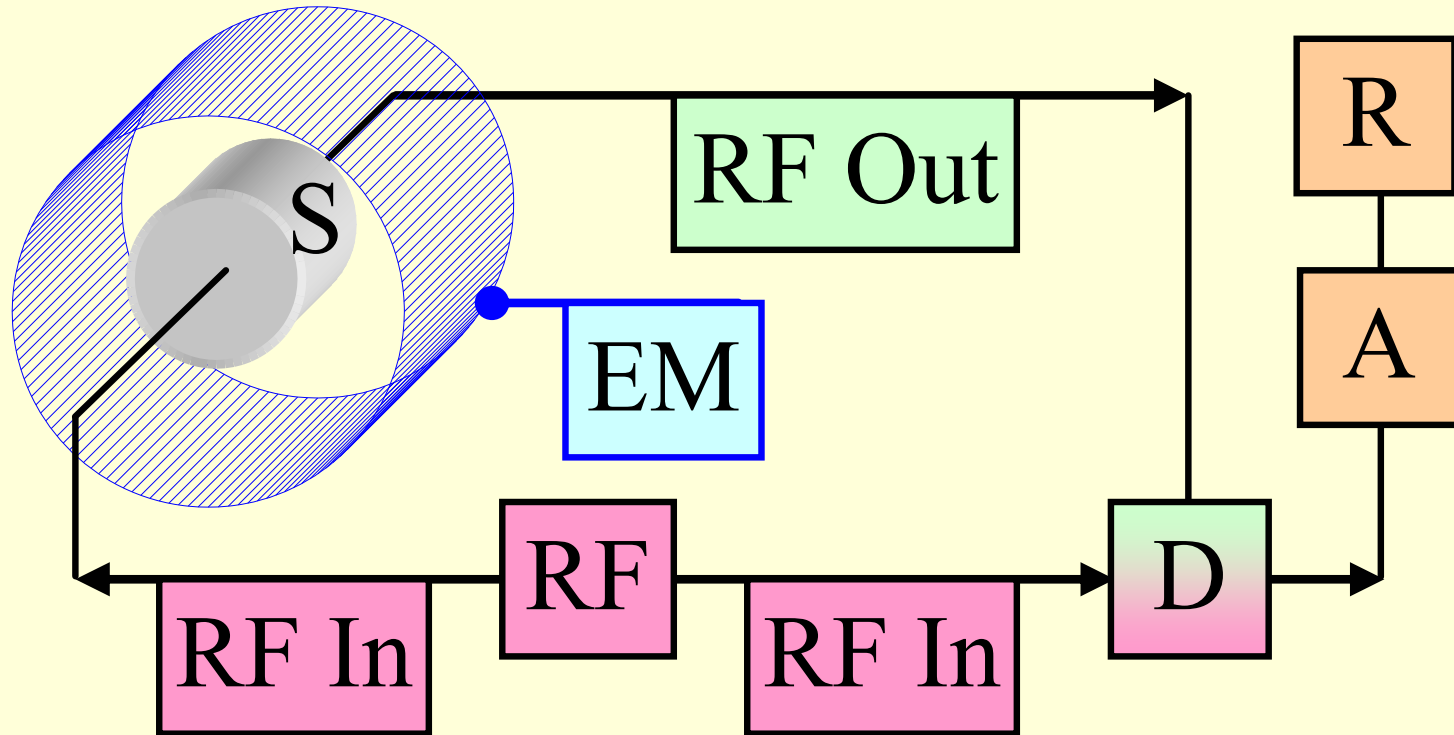


Metode chimice de separare



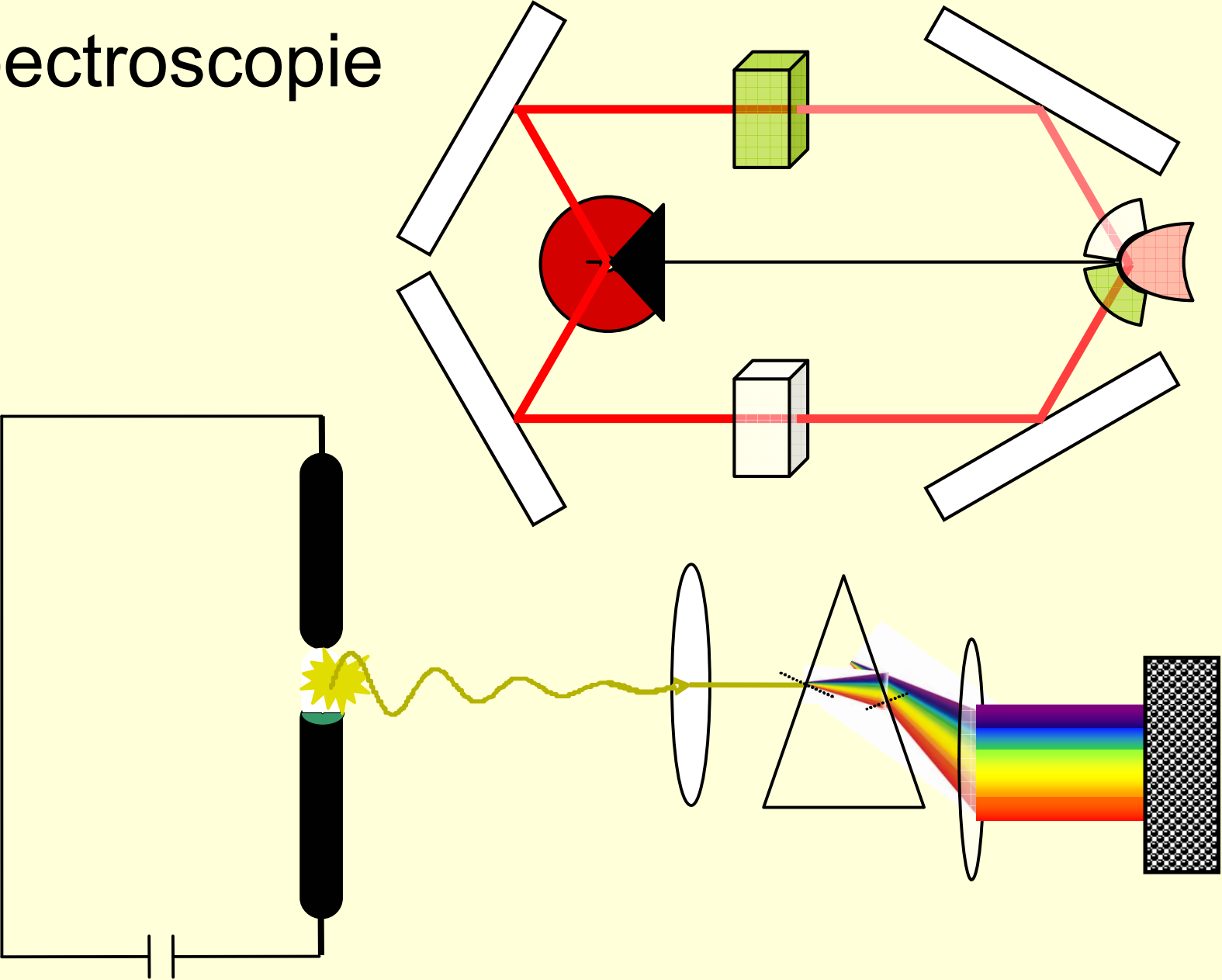
Schema "cu H₂S"

RMN



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

Spectroscopie

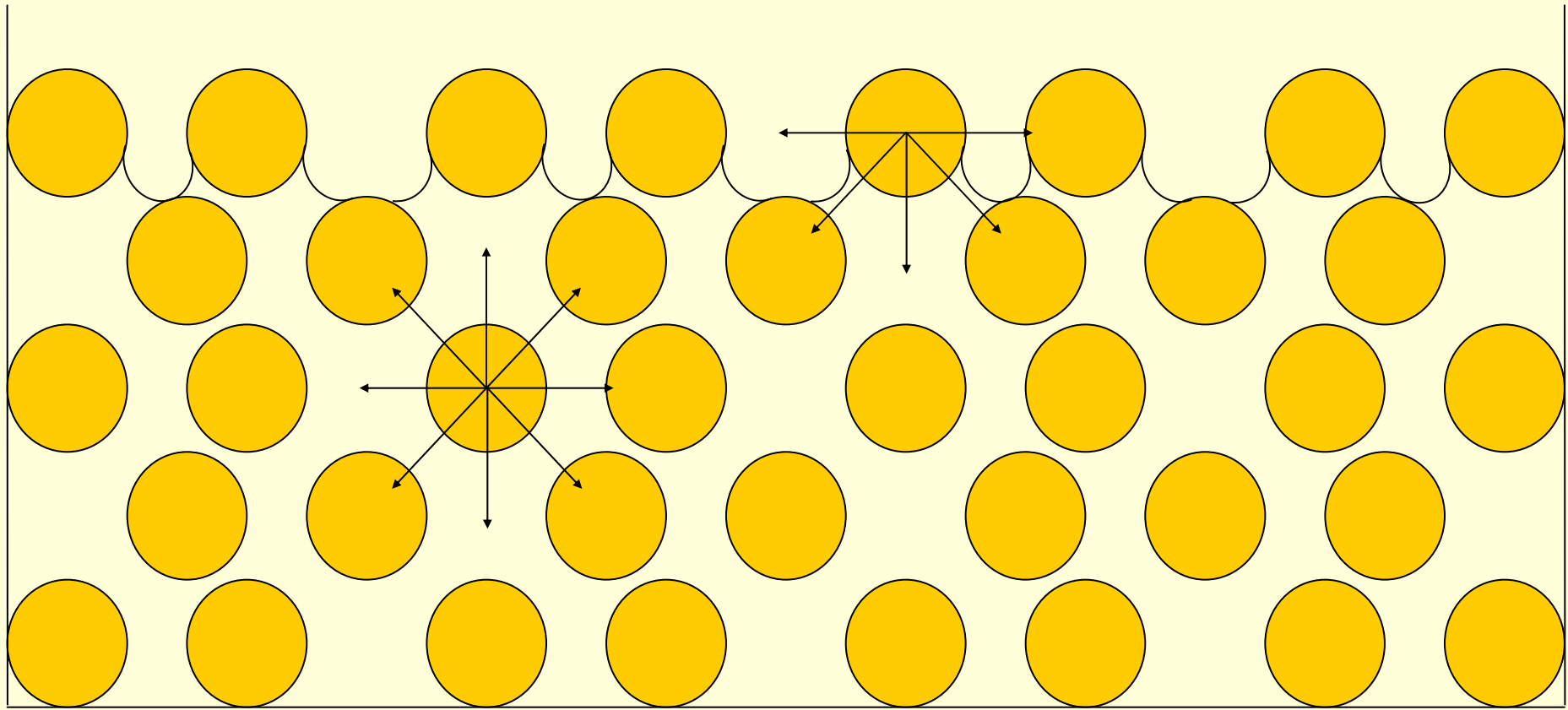


Lichide – tensiunea superficiala (1/3)

- 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 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.

Tensiunea superficiala a lichidelor la 293 K

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



Distributia fortelor de atractie in lichide

Lucrul necesar pentru variatia unei suprafete σ cu o cantitate infinitezimala $d\sigma$ este proportional cu $d\sigma$: $dw = \gamma \cdot d\sigma$

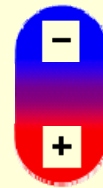
Lichide – tensiunea superficiala (3/3)

- Picăturile lichide tind să devină sferice, deoarece sfera asigură raportul suprafață/volum minim. Acest lucru se poate arăta folosind relația de transformare matematică Gauss - Ostogradsky din integrala pe volumul V al unui corp în integrala pe suprafața S a corpului și utilizând condiția de minim - se ajunge la faptul că vectorul de poziție este coliniar cu normala la suprafața în orice punct al suprafeței S - este evident (geometric) o sferă.

$$\int_V \nabla \vec{r} dV = \oint_S \vec{r} \cdot \vec{n} dS = \min. \Rightarrow \vec{r} \cdot \vec{n} = 0 \Rightarrow \vec{r} \perp \vec{n}$$

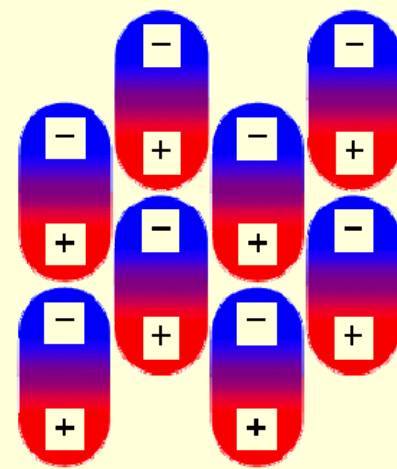
Solventi polari

- 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.

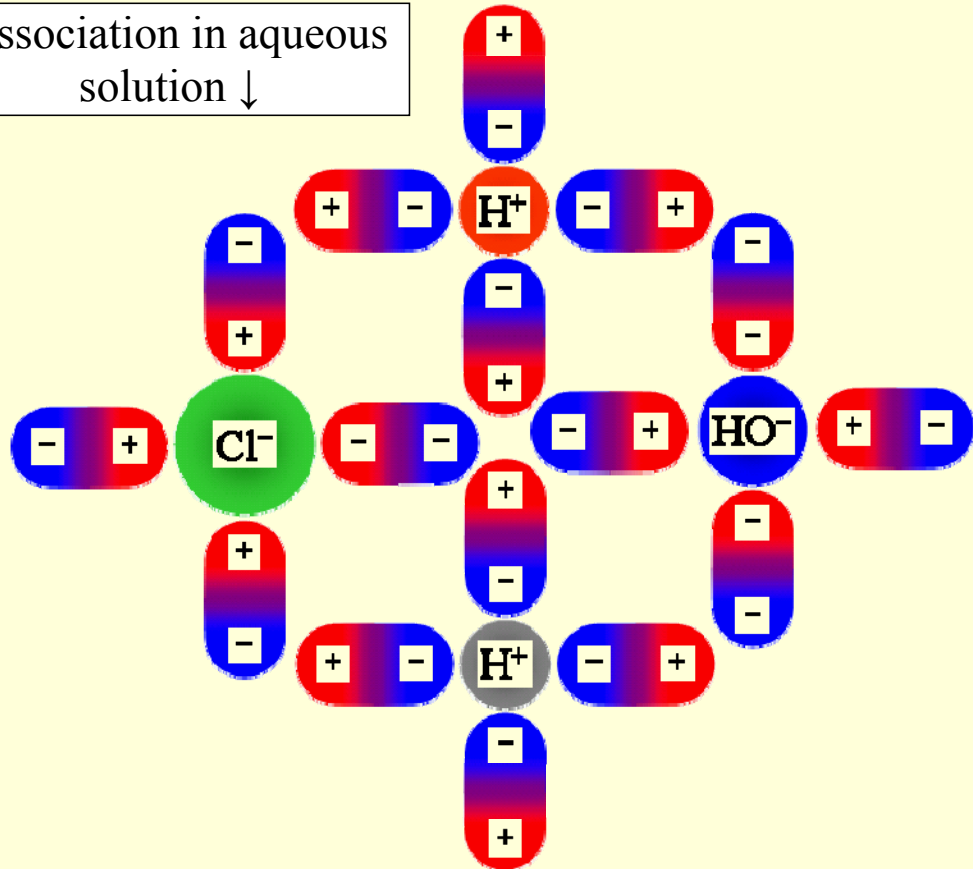


↑ Separation of charges in the water molecule

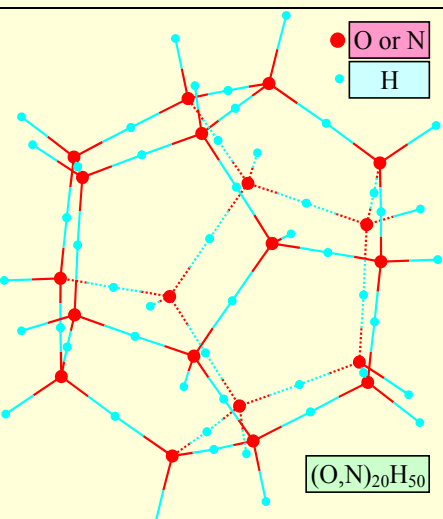
Stratification of the water molecules in the liquid phase →



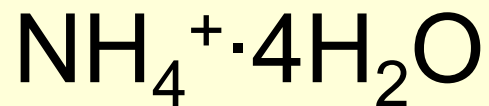
Dissociation in aqueous solution ↓

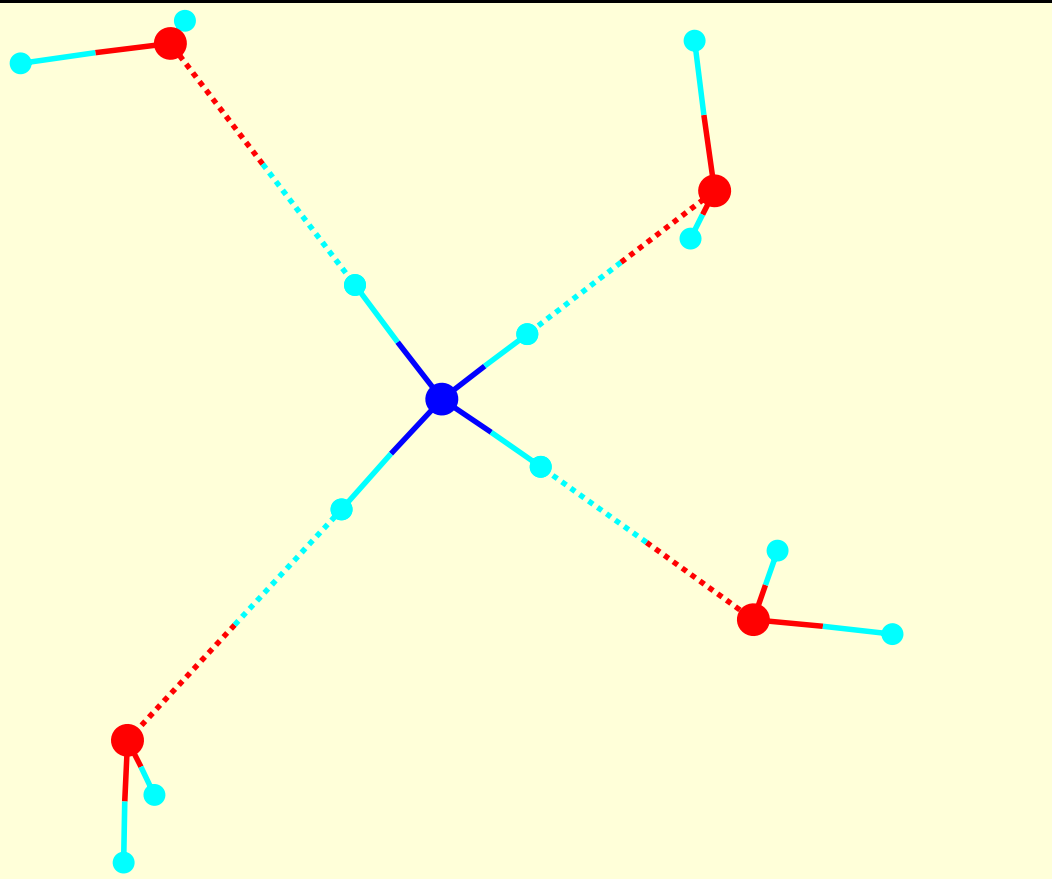


Amoniac in apa

Pattern	Arrangements for O _x N _{20-x} H ₅₀								
	Nr	Cluster	H ₂ O	NH ₃	H ₃ O ⁺	HO ⁻	[⁺ / ⁻]/H ₂ O	Reaction of formation	N/(N+O) %
 <p>● O or N ● H</p> <p>(O,N)₂₀H₅₀</p>	1	O ₂ N ₁₈	2	18	8	0	+(8)/(2+8)	18NH ₃ + 10H ₂ O → O ₂ N ₁₈ H ₅₀ + 8H ₃ O ⁺	18/28=64.3
	2	O ₄ N ₁₆	4	16	6	0	+(6)/(6+4)	16NH ₃ + 10H ₂ O → O ₄ N ₁₆ H ₅₀ + 6H ₃ O ⁺	16/26=61.5
	3	O ₅ N ₁₅	5	15	5	0	+(5)/(5+5)	15NH ₃ + 10H ₂ O → O ₅ N ₁₅ H ₅₀ + 5H ₃ O ⁺	15/25=60.0
	4	O ₆ N ₁₄	6	14	4	0	+(4)/(4+6)	14NH ₃ + 10H ₂ O → O ₆ N ₁₄ H ₅₀ + 4H ₃ O ⁺	14/24=58.3
	5	O ₈ N ₁₂	8	12	2	0	+(2)/(2+8)	12NH ₃ + 10H ₂ O → O ₈ N ₁₂ H ₅₀ + 2H ₃ O ⁺	12/22=54.5
	6	O ₁₀ N ₁₀	10	10	0	0	(0)/(0+10)	10NH ₃ + 10H ₂ O → O ₁₀ N ₁₀ H ₅₀	10/20=50.0
	7	O ₁₂ N ₈	12	8	0	2	-(2)/(2+12)	8NH ₃ + 14H ₂ O → O ₁₂ N ₈ H ₅₀ + 2HO ⁻	8/22=36.4
	8	O ₁₄ N ₆	14	6	0	4	-(4)/(4+14)	6NH ₃ + 18H ₂ O → O ₁₄ N ₆ H ₅₀ + 4HO ⁻	6/24=25.0
	9	O ₁₅ N ₅	15	5	0	5	-(5)/(5+15)	5NH ₃ + 20H ₂ O → O ₁₅ N ₅ H ₅₀ + 5HO ⁻	5/25=20.0
	10	O ₁₆ N ₄	16	4	0	6	-(6)/(6+16)	4NH ₃ + 22H ₂ O → O ₁₆ N ₄ H ₅₀ + 6HO ⁻	4/26=15.4
	11	O ₁₈ N ₂	18	2	0	8	-(8)/(8+18)	2NH ₃ + 26H ₂ O → O ₁₈ N ₂ H ₅₀ + 8HO ⁻	2/28=07.1

t(°C)	(N/(N+O)) _{sat}	K _b	K _w	pH	Calculus based on observed data					
0	0.460	1.37·10 ⁻⁵	1.14·10 ⁻¹⁵	12.5	w := 5.48·10 ⁻¹⁴	n := 1.89·10 ⁻⁵	f := 0.179	x := 10 ⁻³	y := 10 ⁻¹²	Given
10	0.401	1.57·10 ⁻⁵	2.93·10 ⁻¹⁵	12.1	$x(x+y) = n \cdot (1-x) \cdot \left(\frac{1-f}{f} - x - 2y \right) \quad y \cdot (x+y) = w \cdot \left(\frac{1-f}{f} - x - 2y \right)^2$					vec := Find(x,y)
20	0.334	1.71·10 ⁻⁵	6.81·10 ⁻¹⁵	11.6						
30	0.279	1.82·10 ⁻⁵	1.47·10 ⁻¹⁴	11.3	$\text{vec} = \begin{pmatrix} 9.3 \times 10^{-3} \\ 1.2 \times 10^{-10} \end{pmatrix} \quad z := \frac{(\text{vec}^T)^{\langle 0 \rangle} + (\text{vec}^T)^{\langle 1 \rangle}}{\frac{1-f}{f} - (\text{vec}^T)^{\langle 0 \rangle} - 2 \cdot (\text{vec}^T)^{\langle 1 \rangle}}$					pH := -log($\frac{w}{z}$)
40	0.232	1.86·10 ⁻⁵	2.92·10 ⁻¹⁴	10.9						
50	0.179	1.89·10 ⁻⁵	5.48·10 ⁻¹⁴	10.6						



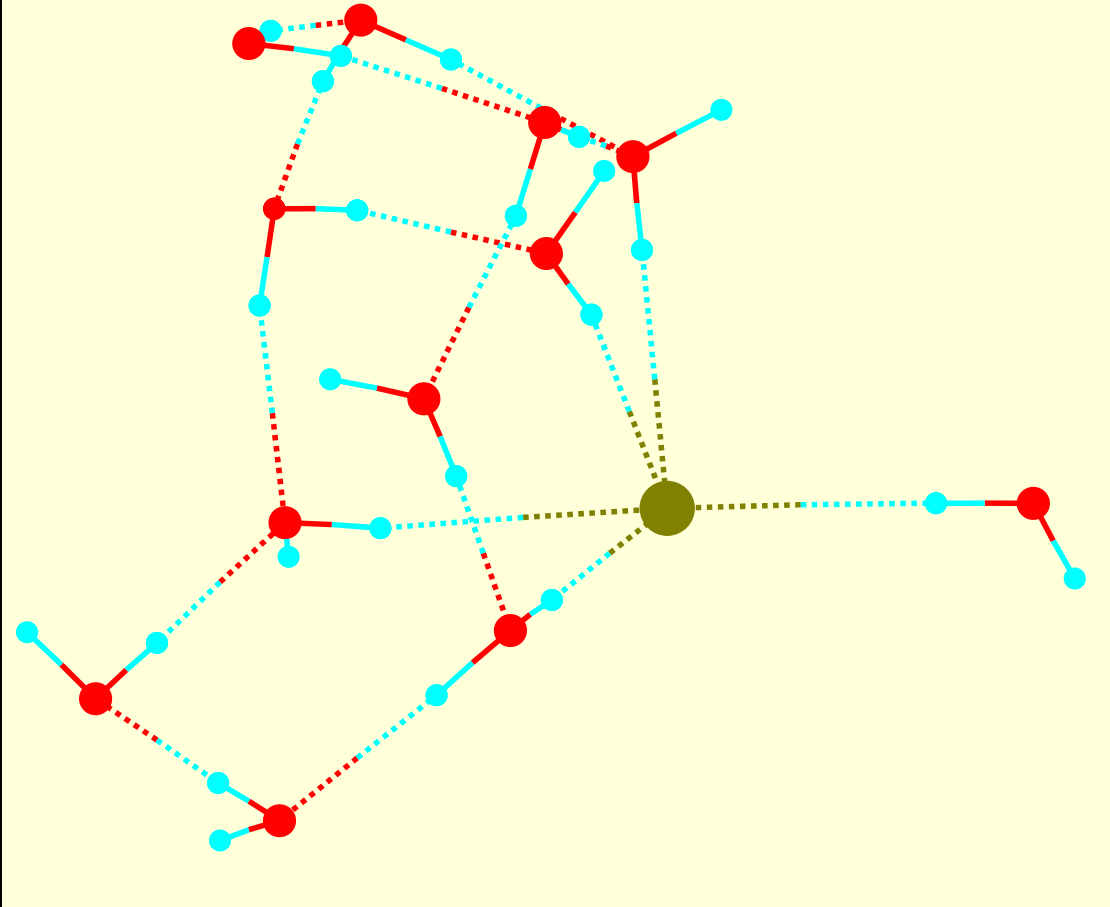
Model, distances (pm) and angles ($^\circ$)	O-H	95
	N-H	101
	O...H	208
	H-O-H	$\angle(95,95) = 105^\circ$
	H-N-H	$\angle(101,101) = 109^\circ$
	H-O...H	$\angle(95,208) = 113^\circ$
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)		

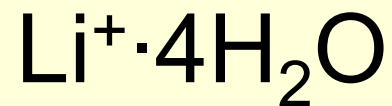
F⁻·6H₂O

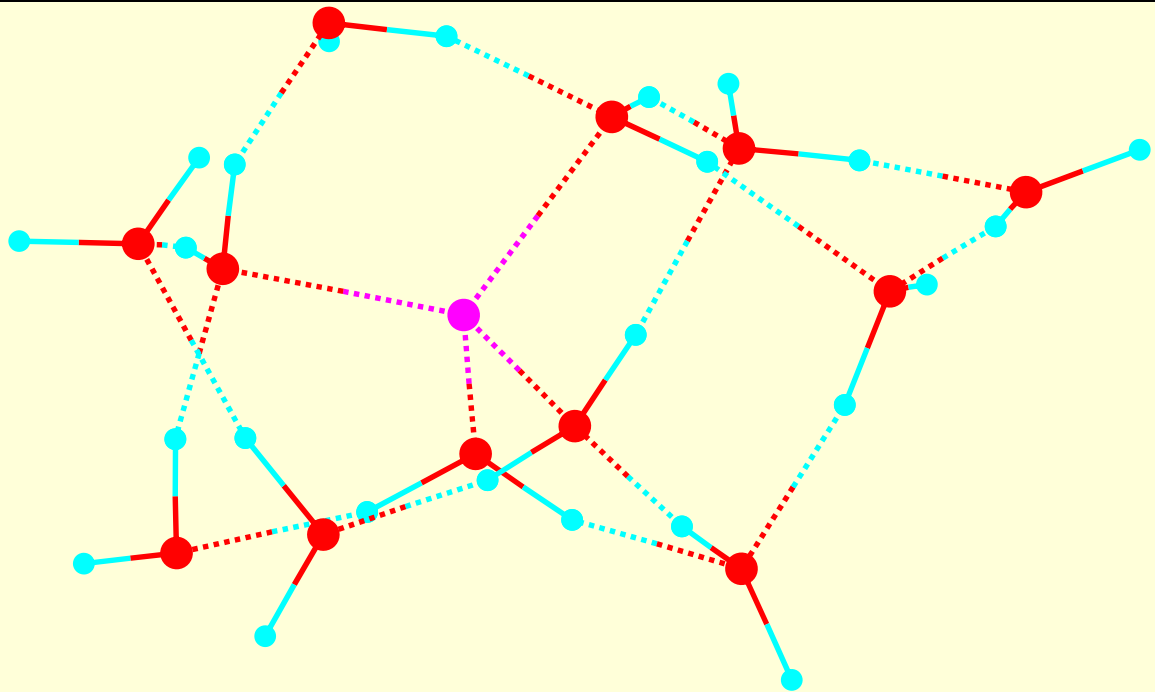
Model, distances (pm) and angles (°)	H...F	H...F...H
	179	$\angle(179,184) = 77^\circ$
	182	$\angle(184,187) = 85^\circ$
	183	$\angle(182,183) = 85^\circ$
	184	$\angle(179,183) = 86^\circ$
	185	$\angle(185,187) = 87^\circ$
	187	$\angle(183,184) = 88^\circ$
		$\angle(179,182) = 89^\circ$
		$\angle(184,185) = 89^\circ$
		$\angle(179,185) = 90^\circ$
		$\angle(183,187) = 93^\circ$
		$\angle(182,185) = 98^\circ$
		$\angle(182,187) = 109^\circ$
		$\angle(179,187) = 162^\circ$
		$\angle(182,184) = 165^\circ$
		$\angle(183,185) = 177^\circ$

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

Cl⁻·5H₂O

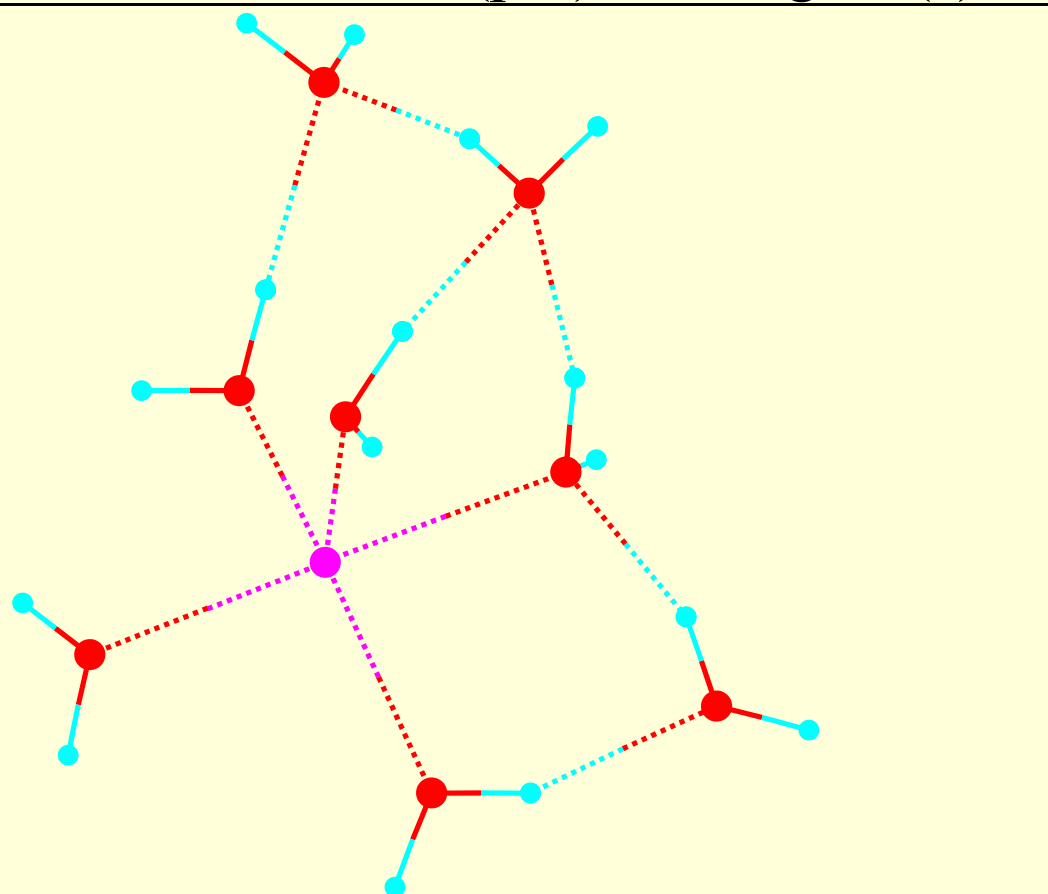
Model, distances (pm) and angles (°)	H...Cl	H...Cl...H
	265	$\angle(281,307) = 67^\circ$
	274	$\angle(274,307) = 76^\circ$
	281	$\angle(281,284) = 82^\circ$
	284	$\angle(274,284) = 82^\circ$
	307	$\angle(265,307) = 89^\circ$
		$\angle(274,281) = 96^\circ$
		$\angle(265,274) = 101^\circ$
		$\angle(265,284)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



Model, distances (pm) and angles (°)	Li...O	O...Li...O
 <p>The diagram illustrates the coordination of a lithium ion (Li⁺, purple sphere) by four water molecules (H₂O, red and cyan spheres). 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°. The water molecules are arranged in a tetrahedral-like geometry around the lithium ion, with dashed lines representing hydrogen bonds between the water molecules.</p>	193	∠(193,196) = 99°
	194	∠(194,200) = 104°
	196	∠(196,200) = 110°
	200	∠(193,200) = 111°
		∠(194,196) = 116°
		∠(193,194) = 117°

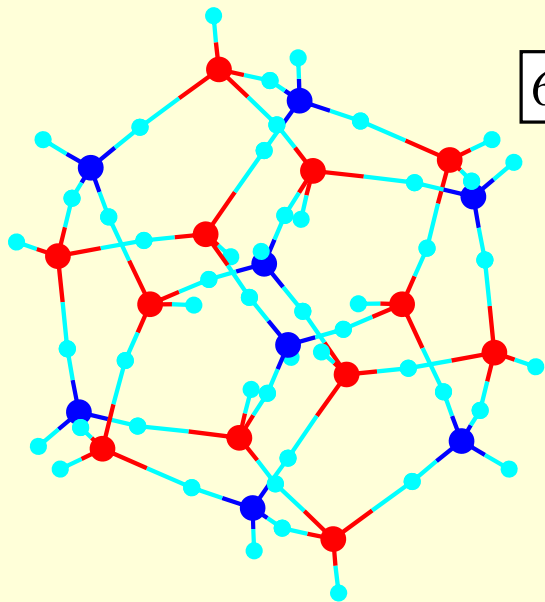
Restricted Hartree-Fock 6-31G* Charge=+1; Solvation=Water (SM8)

Na⁺·5H₂O

Model, distances (pm) and angles (°)	Na...O	O...Na...O
	231	$\angle(234,239) = 84^\circ$
	234	$\angle(236,239) = 85^\circ$
	235	$\angle(231,239) = 88^\circ$
	236	$\angle(231,235) = 93^\circ$
	239	$\angle(235,236) = 94^\circ$
		$\angle(234,235) = 97^\circ$
		$\angle(231,234) = 100^\circ$
		$\angle(234,236) = 123^\circ$
		$\angle(231,236) = 135^\circ$
		$\angle(231,235) = 178^\circ$
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)	



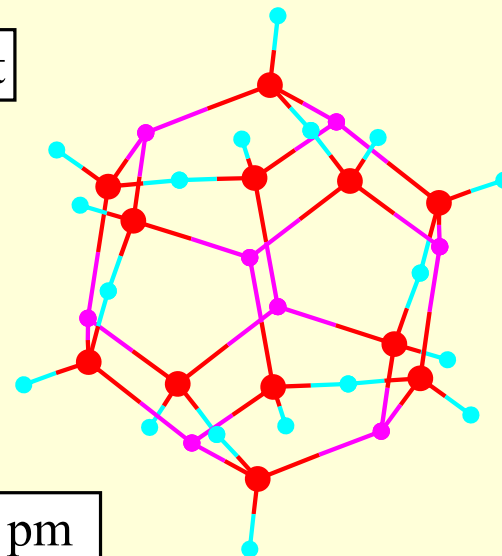
6 O-H in & 6 O-H out

Cei mai
probabili
ciorchini
in apa

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

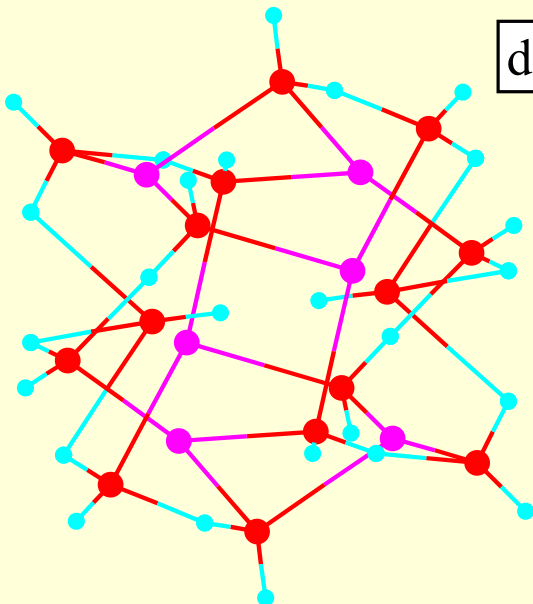
$\text{O}_{12}\text{N}_8\text{H}_{50}$; stable

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



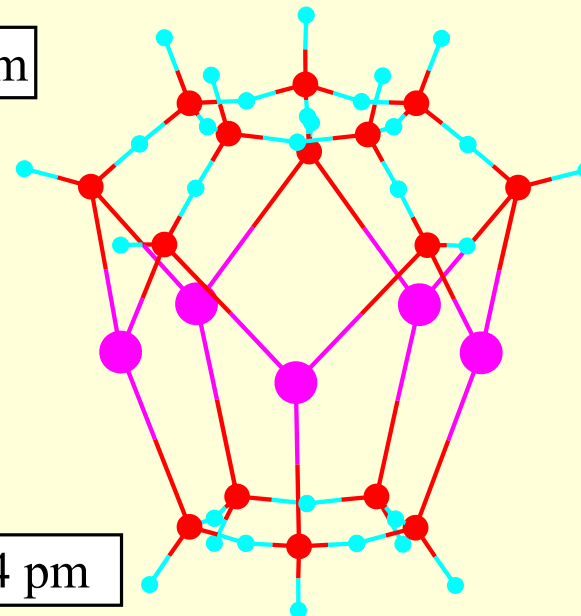
$\text{O}_{12}\text{Li}_8\text{H}_{18}$; stable

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

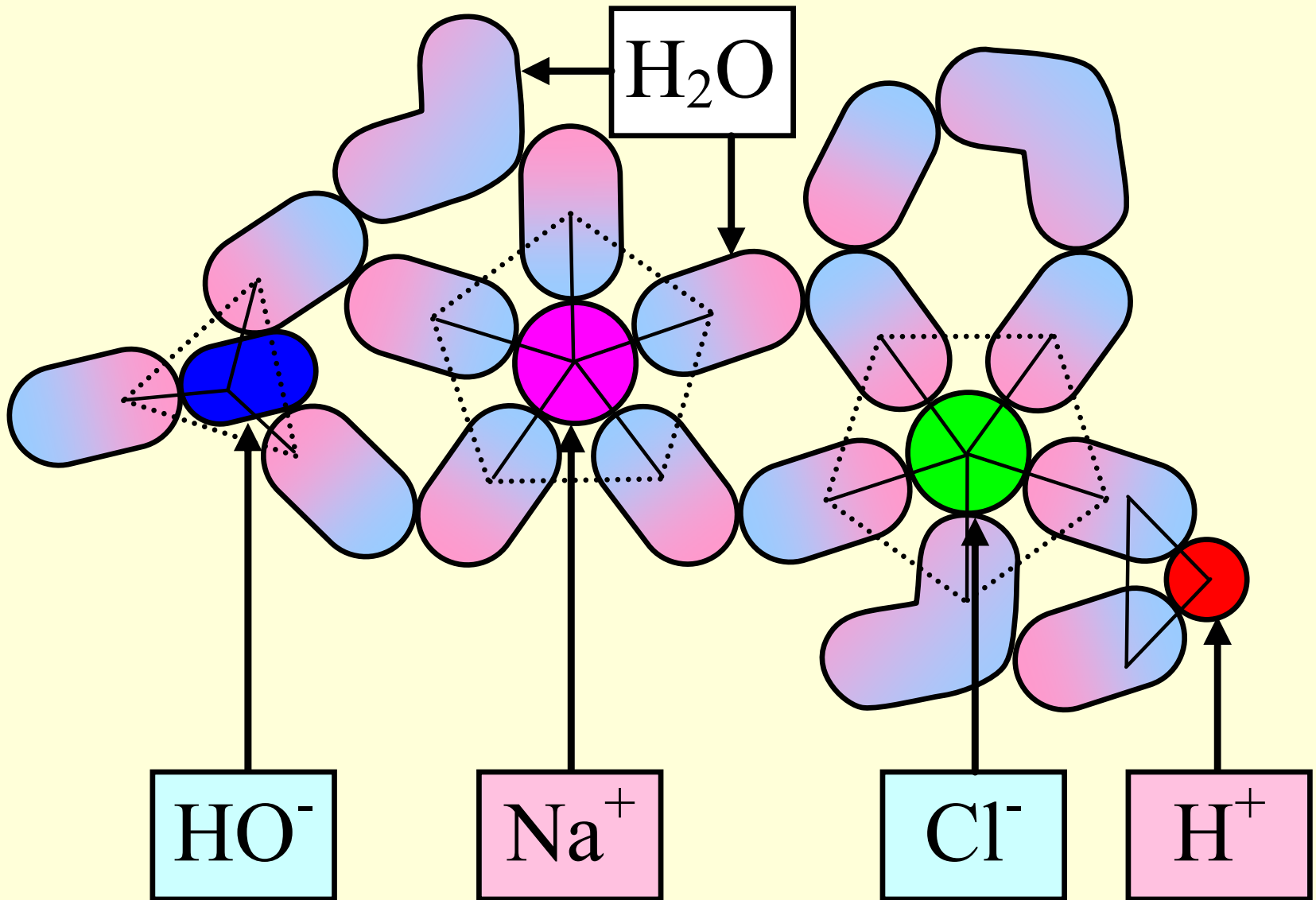


$d(\text{Na}, \text{O}) = 275 \pm 46 \text{ pm}$

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



Solutia apoasa de NaCl

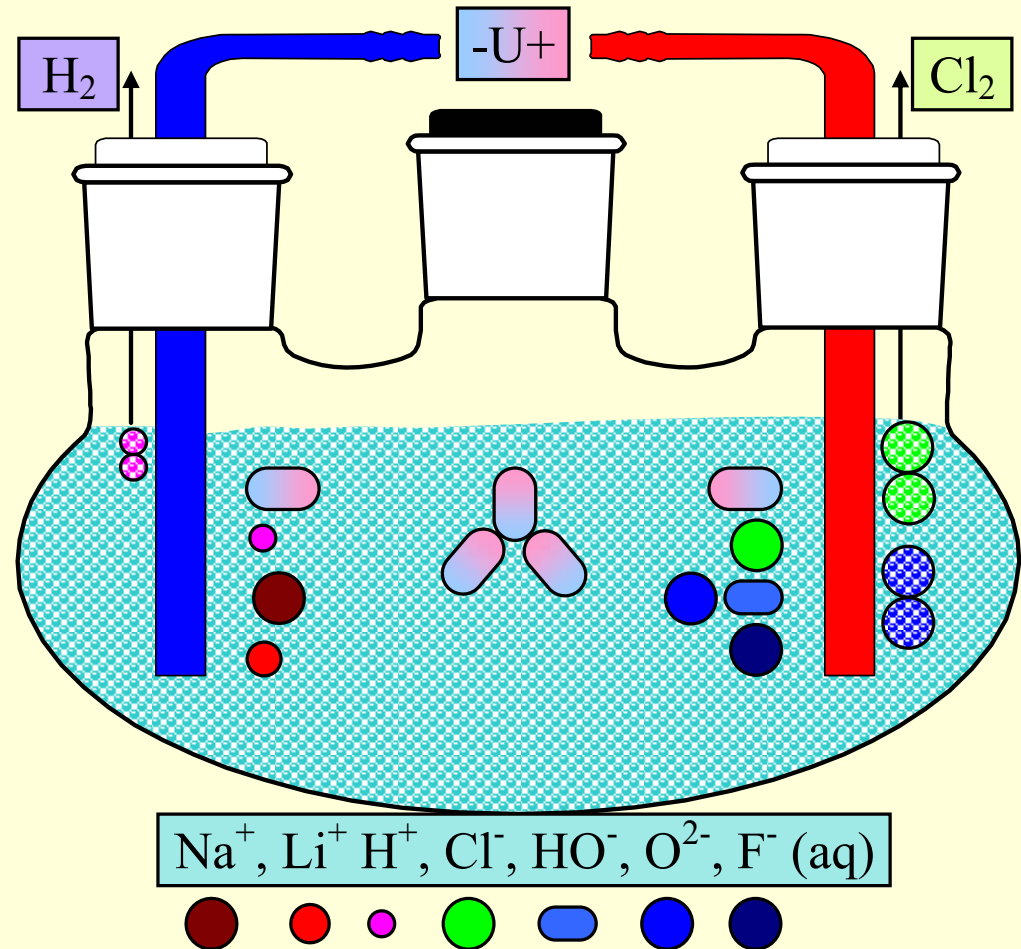


Electroliza in apa

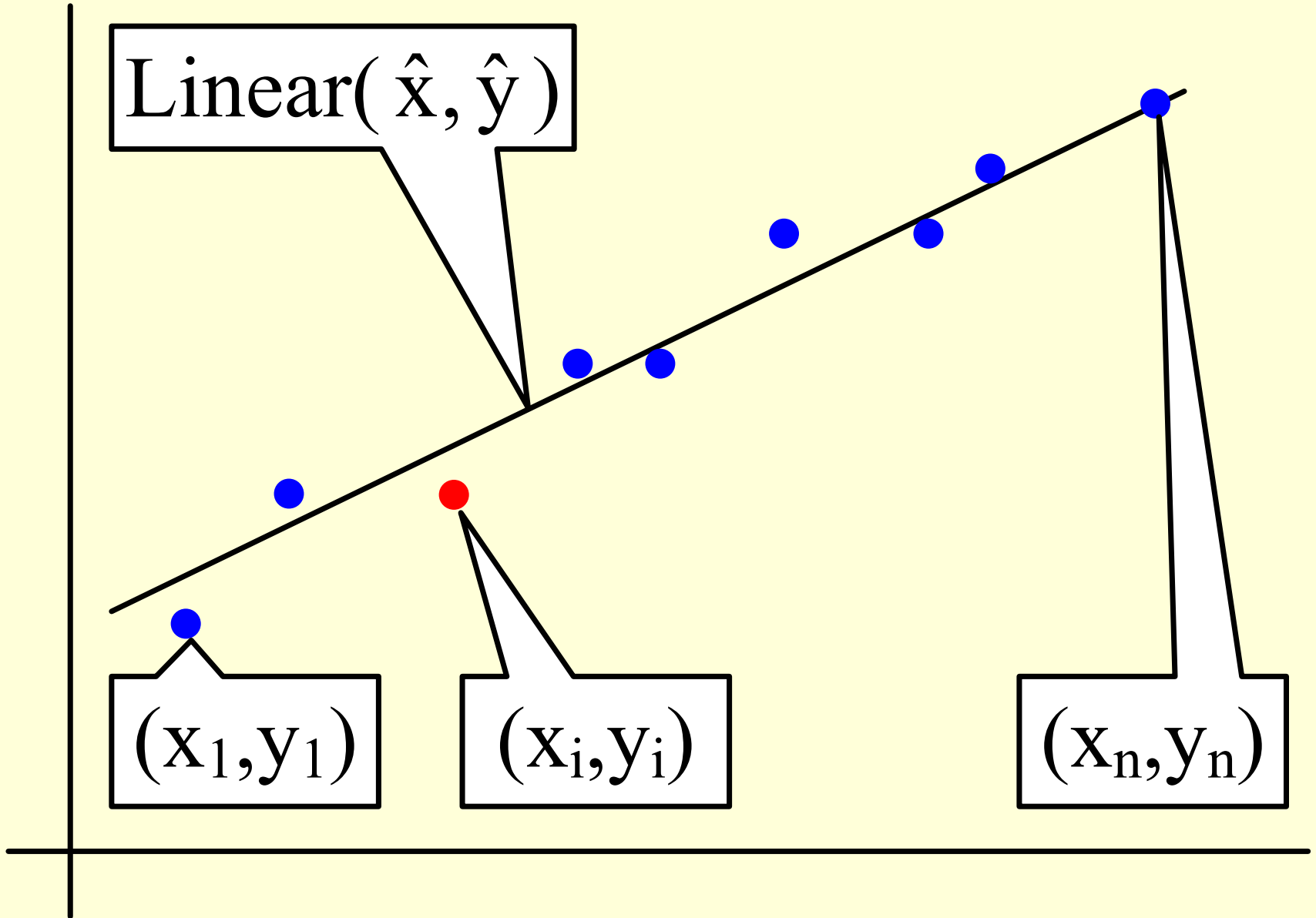
Element	F	O	Cl	H	Li	Na
Electronegativity	3.98	3.44	3.16	2.20	0.98	0.93

Electrode	Reaction
Cathode (-):	$\text{ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{red}$
Anode (+):	$\text{red} - n\text{e}^- \rightarrow \text{ox}$

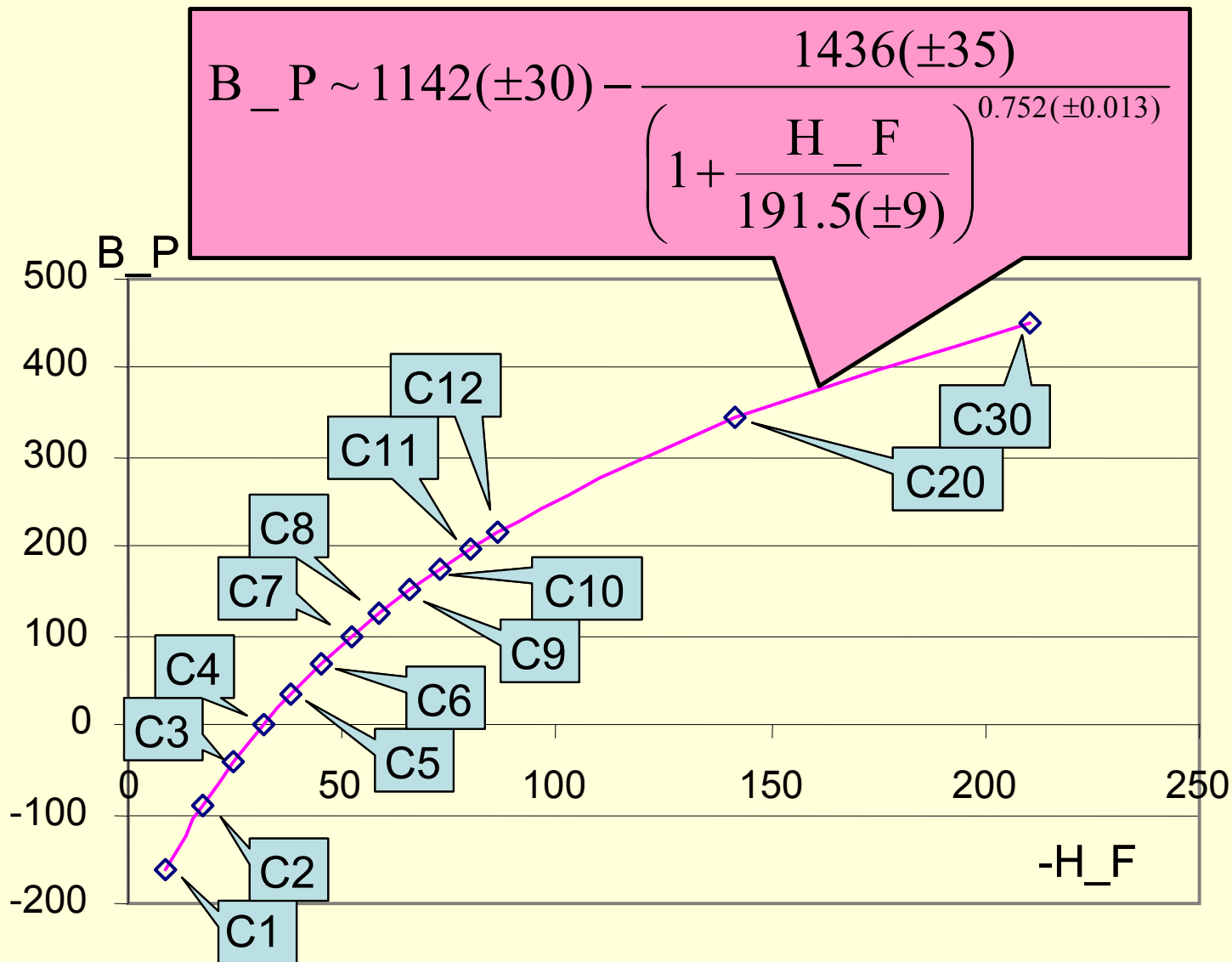
Reactions & potentials	V
$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li(s)}$	-3.04
$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	-2.87
$2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na(s)}$	-2.71
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1.78
$\text{HO}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1.73
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	-1.36
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1.23
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-$	-0.83
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0.70
$2\text{HO}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0.40
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	-0.00



Regresii liniare



B.p. vs. H.f. al normal-alcanilor



Imagine din: Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Series Chemia LV(4):61-68.

URL: <http://studia.ubbcluj.ro/download/pdf/581.pdf>

Clorofile – celule solare naturale

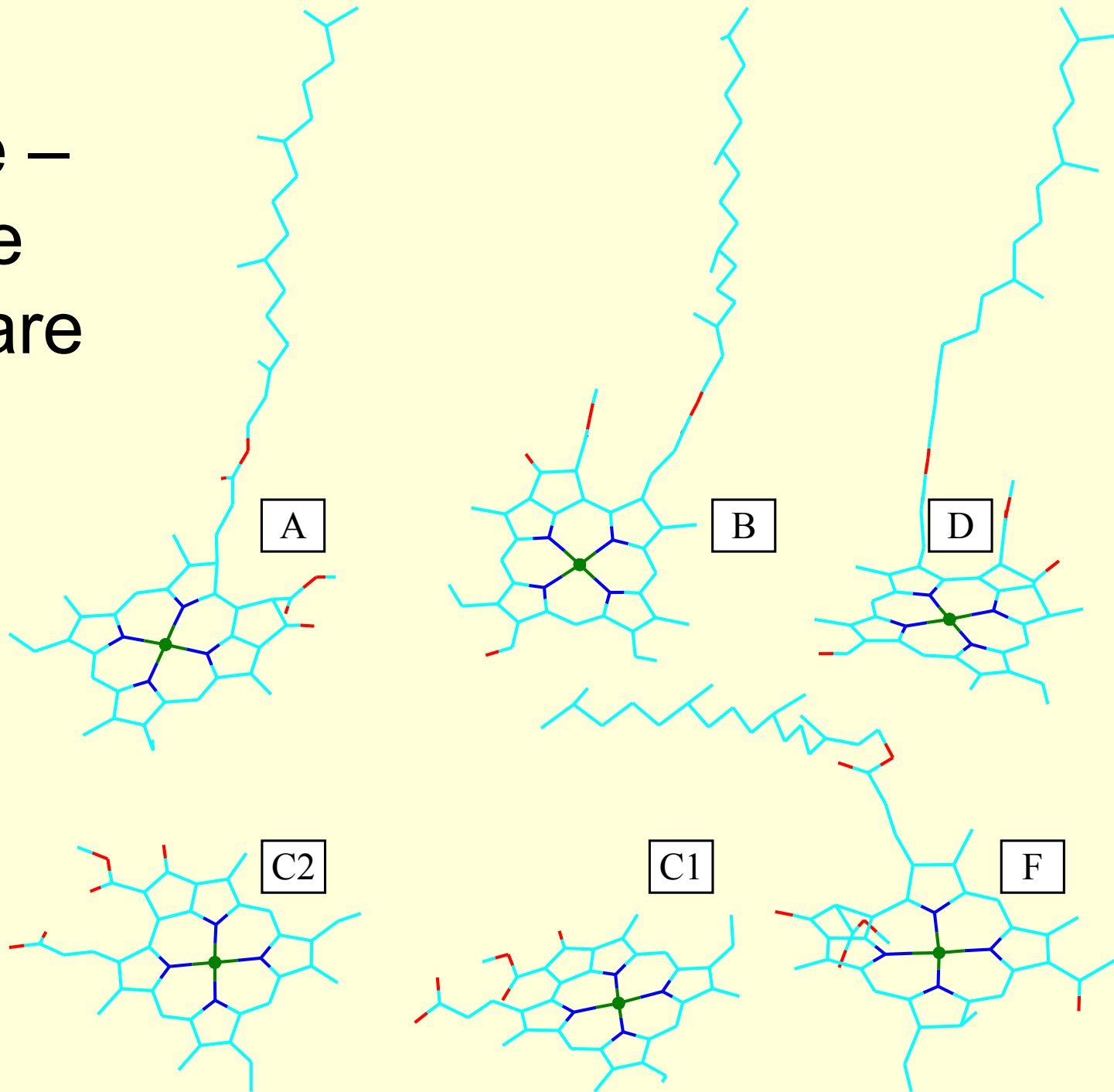
- Clorofilele sunt molecule mici, care conțin un atom de magneziu responsabil de conversia energiei solare în energie chimică și reprezintă motorul oricărui organism viu vegetal. O abordare in vitro de proiectare moleculare a fost realizată pe seria de șase clorofile pentru a corela proprietățile chimice 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	16736115	universal
b	16739843	many plants
d	16736116	cyanobacteria
f	2763140	cyanobacteria
c1	391649	different algae
c2	17229531	different algae

Clorofile – modele moleculare



Clorofile – analiza moleculara

- Metoda: Extragerea orbitalilor moleculari din modele de structura PM3 → calculeaza energiile tranzitiilor electronice (OMO-UMO)
- Analiza: Corelarea raspandirii cu densitatea- $e(\text{HOMO}) \cdot \Sigma \text{Entropia}(\text{UMO})$
- Rezultate: arata ca starile orbitalelor moleculare in-vitro ale clorofilelor sunt in bun acord cu raspandirea naturala observata a acestora

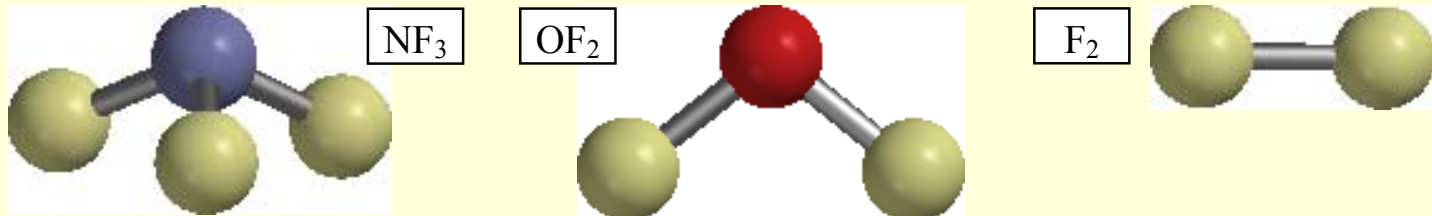
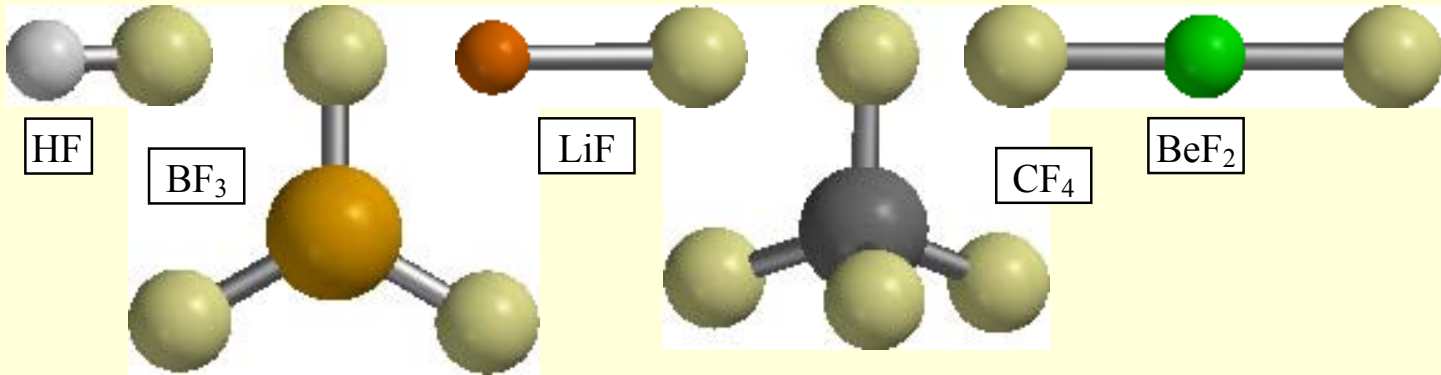
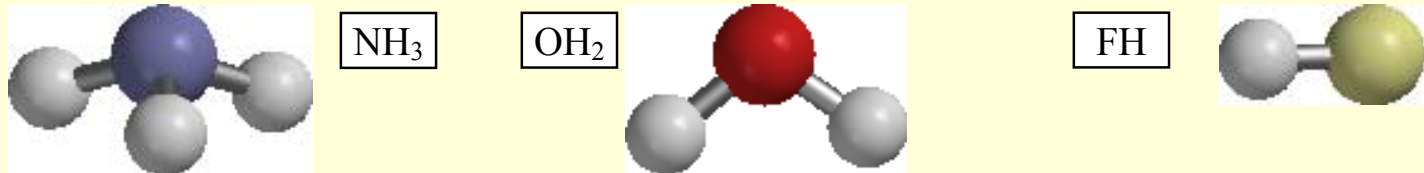
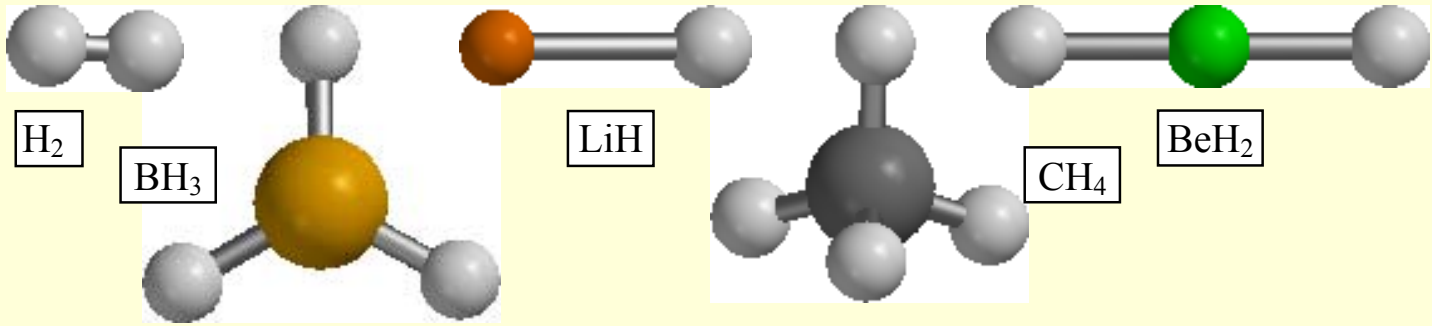


	Raspandire observata	$\rho_{\text{HOMO}} \cdot \Sigma H_{\text{UMO}}$	Raspandire estimata	Observatii
a	universal	1.84	****	Probabilitatea sa fie diferita de media {1.54, 1.38, 1.21, 1.33, 1.38} e peste 99.9%
b	many plants	1.54	***	Probabilitatea sa fie diferita de media {1.38, 1.21, 1.33, 1.38} e peste 99.4%
d	cyanobacteria	1.38	**	Probabilitatea sa fie diferite una de alta este mai mica de 22%
c1	different algae	1.33	**	
c2	different algae	1.38	**	
f	cyanobacteria	1.21	*	Probabilitatea sa fie diferita de media {1.84, 1.54, 1.38, 1.33, 1.38} e peste 96.1%

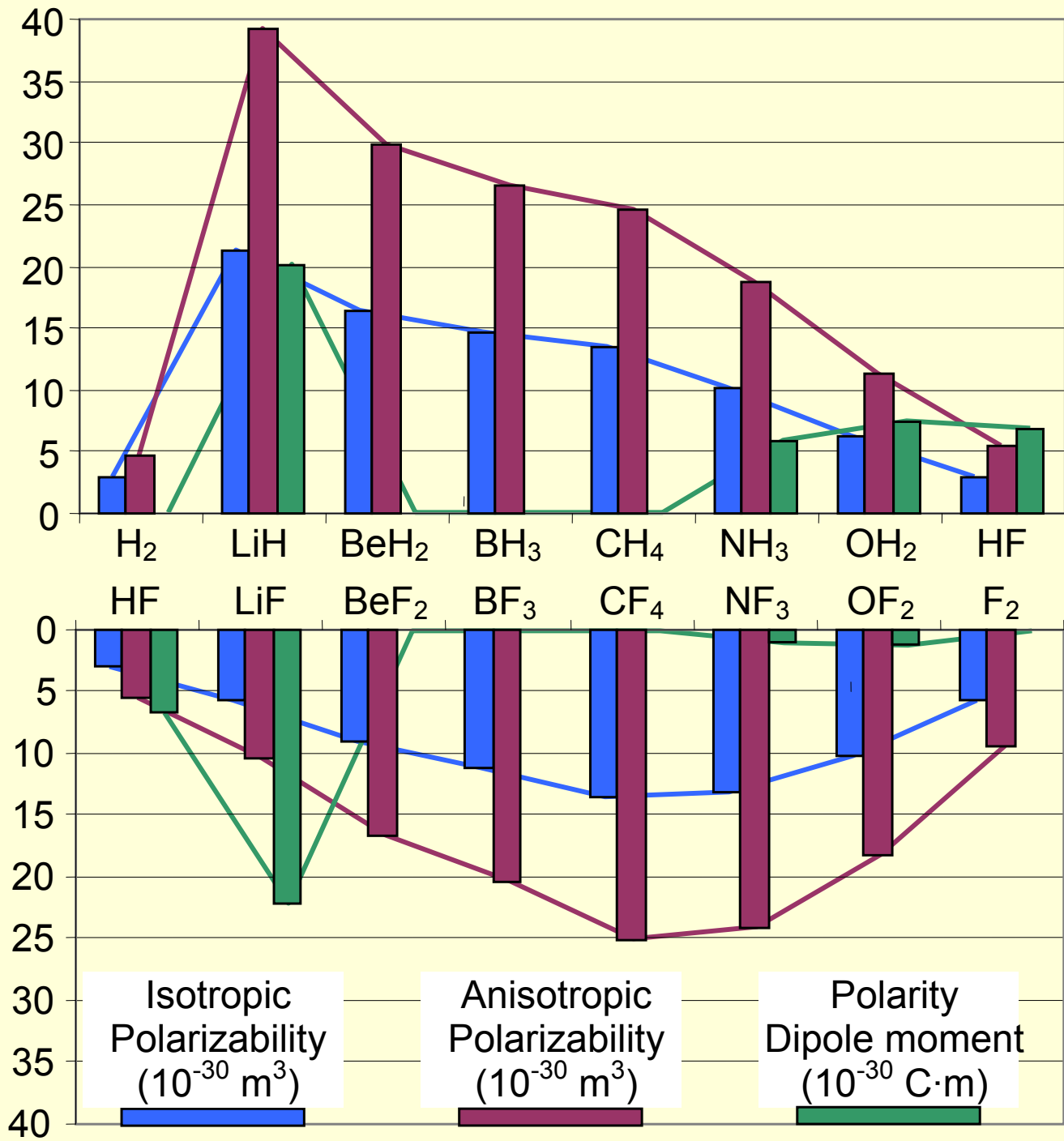
Polarizare vs. polarizabilitate

- **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

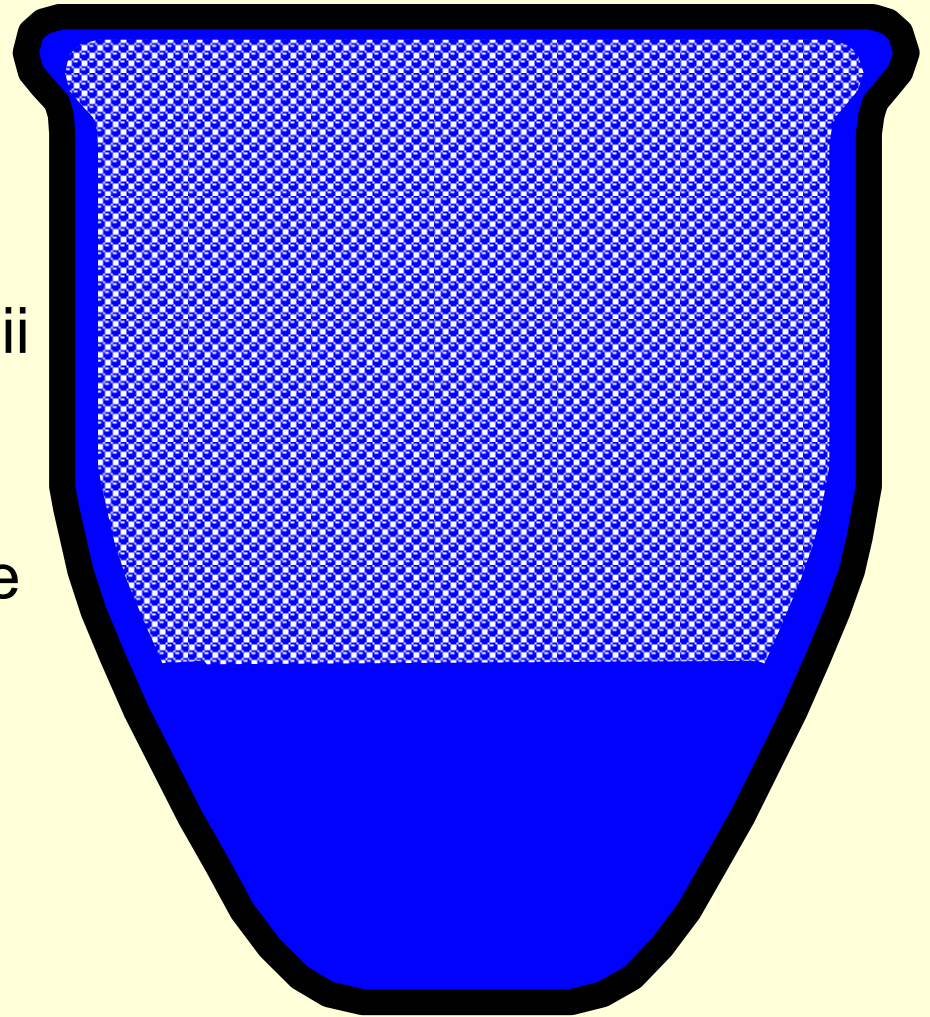


Polaritate & polarizabilitate: valori



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

- Delia M. GLIGOR, Lorentz JÄNTSCHI, 2005. *Periodic System of Elements Database and Its Applications*. Oradea University Annals, Chemistry Fascicle 12: 180-194.
- 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

- 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.

Hidrogen, Oxigen, Apa

- 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

- Liana T. MARTA, 2003. *Inorganic chemistry for engineers (In Romanian)*. Cluj-Napoca: UTPres.

Blocul “ p^3-p^6 ” (grupele 15 - 18); blocul “ d^1-d^5 ”;
blocul “ d^6-d^{10} ”

- 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.
- Lorentz JÄNTSCHI, Mihaela Ligia UNGUREȘAN, 2001. *Physical Chemistry. Molecular Kinetic and Dynamic (in Romanian)*. Cluj-Napoca: Mediamira.

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 Babeș-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.