

# LEGĂTURA CHIMICĂ

**Prin legătura chimică se înțeleg toate forțele dintre atomi, molecule și ioni, care influențează asupra proprietăților chimice ale substanței.**

# Plan:

**1. Introducere. Date istorice.**

**2. Electrovalența.**

**3. Covalența.**

3.1. Teoria electronică a covalenței.

3.2. Teoria mecanic-cuantică a covalenței.

3.2.1. Teoria (metoda) legăturilor de valență.

3.2.2. Teoria (metoda) orbitalilor moleculari.

3.3. Proprietățile covalenței și a substanțelor cu legătură covalentă.

**4. Legătura metalică.**

4.1. Interpretarea proprietăților metalelor.

**5. Interacțiuni intermoleculare.**

# 1. Date importante în evoluția teoriilor despre legăturile chimice

- În sec. XVIII filozofii au folosit noțiunea de **aviditate** în locul celei de **afinitate**. **Laplace** a admis că afinitatea atomilor este o atracție reciprocă de aceeași natură cu forțele de gravitație.
- În **1819**, **Berzelius** a creat teoria legăturii ionice, în care se admitea că elementele sunt de două feluri, electropozitive și electronegative, și, din această cauză ele se atrag reciproc. El este creatorul **teoriei dualiste** sau **electrochimice** care a explicat formarea combinațiilor heteropolare și, de fapt, nu diferă principial de concepțiile moderne în cea ce privește combinațiile ionice, dar **nu a putut explica legarea în combinații a elementelor de același fel.**
- În **1834**, **Dumas** elaborează **teoria unitară**, care se bazează pe observația că elementele electronegative (de exemplu clorul) pot înlocui (substitui) elementele electropozitive în unele combinații, fără a schimba caracterul chimic general al acestora. S-a dedus de aici că legătura atomilor în combinațiile chimice nu este de natură electrostatică, ci se realizează datorită unor „forțe chimice”, de natură nedefinită. În realitate nici această teorie nu era generală, ci **se mărginea la combinațiile numite mai târziu covalente.**

Deși proprietățile substanțelor sunt infinit de variate, cercetarea acestora a dus la concluzia, că ele pot fi interpretate în mod satisfăcător, prin numai trei tipuri fundamentale de legături: **electrovalența, covalența și legătura metalică.**

Cea mai simplă, prin natura sa fizică, este **electrovalența**. Ea constă în atracția electrostatică, pe care o exercită reciproc particulele cu sarcini electrice cu semn contrar, numite **ioni**.

**Covalența**, spre deosebire de electrovalență, este o legătură în adevăratul sens al cuvântului. Atomii legați prin covalență ocupă, unii față de alții, poziții fixe, ce nu pot fi schimbate fără a modifica chimic substanța.

**Legătura metalică**, deși limitată numai la metale, interesează în mod deosebit datorită multiplelor aplicații practice ale acestora. Natura ei fizică este diferită de a celorlalte două tipuri de legături.

Vom mai menționa, în sfârșit, existența unor forțe de atracție mult mai slabe decât legăturile chimice și care se exercită între molecule. Din cadrul legăturilor intermoleculare fac parte **legătura de hidrogen, legătura dipol-dipol și legătura van der Waals.**

## 2. ELECTROVALENȚA (LEGĂTURA IONICĂ)

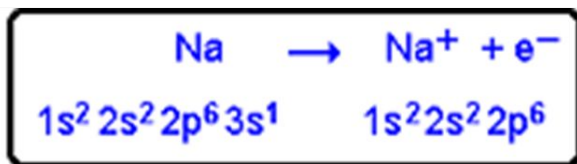
### W.Kossel (1916)

Formarea legăturii ionice presupune două etape:

- formarea ionilor
- atracția electrostatică dintre ioni.

**Formarea ionilor** are loc prin pierdere sau câștig de electroni:

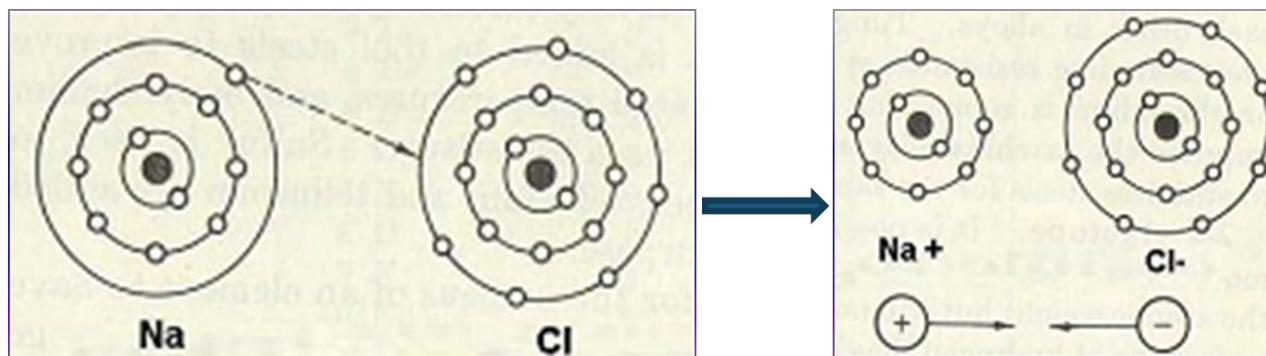
✓ **metalele** puternic electropozitive, cu un număr mic de electroni pe ultimul nivel față de configurația de gaz nobil (mai ales din grupele 1 și 2), cedează acești electroni, trecând în ioni pozitivi numiți cationi. De exemplu:



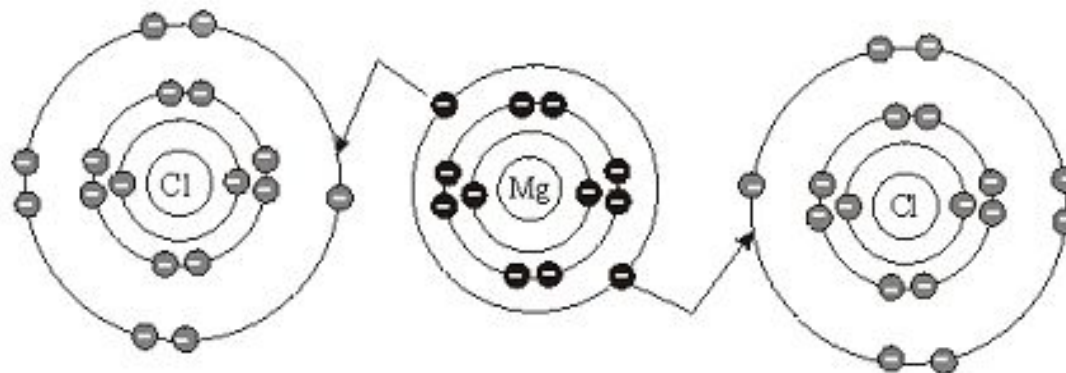
✓ **nemetalele** – puternic electronegative – cu deficit mic de electroni față de configurația de gaz nobil, primesc electroni, trecând în ioni negativi numiți anioni. De exemplu:



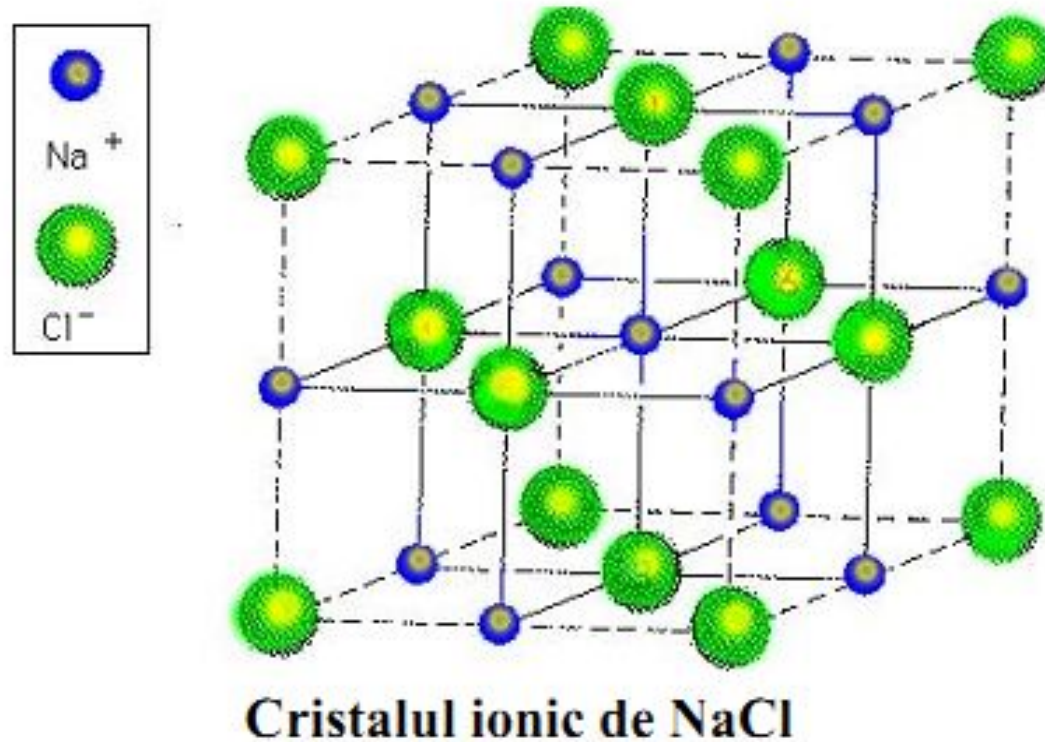
Reacția dintre un metal alcalin și un halogen conduce la o combinație ionică formată prin transfer de electroni de la elementul electropozitiv (metalul alcalin) spre cel electronegativ (halogenul):



Sau în cazul clorurii de magneziu:



Nu se poate vorbi în cazul combinațiilor ionice de molecule ci de **rețele ionice**. De exemplu, rețeaua cristalină a clorurii de sodiu conține în noduri ioni de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ :



Formarea combinațiilor ionice respectă regulile empirice ale lui **Fajans (1924)**, după care, un atom trece cu atât mai ușor în stare ionică, cu cât:

- ✓ configurația electronică realizată este mai stabilă;
- ✓ sarcina ionului este mai mică;
- ✓ raza ionică mai mare pentru cation și mai mică pentru anion.

Pentru ca legătura chimică să fie stabilă, la formarea ei trebuie să se elibereze energie (proces exoterm). Cu cât cantitatea de energie eliberată este mai mare cu atât combinația este mai stabilă. Combinațiile ionice sunt, în general, combinații exoterme.

Pentru ca bilanțul energetic în procesul de formare al ionilor să fie exoterm, trebuie ca afinitatea pentru electron a atomului nemetalic să depășească energia de ionizare a atomului metalic. Urmărindu-se valorile energiei de ionizare (EI) și afinității pentru electron (AE) pentru câteva elemente, se constată că numai în cazul CsF este respectată această condiție (-0,14 eV).

Bilanțul energetic pentru în cazul formării NaCl este pozitiv:

$$EI(\text{Na}^+) - AE(\text{Cl}^-) = 5,1 - 3,74 = 1,35 \text{ eV}$$



Prin studierea substanțelor ionice în stare solidă prin metoda difracției razelor X, a fost dovedită existența ionilor în rețeaua cristalină; valorile negative ale căldurilor de formare ale substanțelor ionice indică stabilitatea lor deosebită. **Acest fapt sugerează că procesului de formare a ionilor izolați din atomi îi urmează alte procese exoterme, care acoperă deficitul de energie:**

- atracția coulombiană după formarea ionilor în stare gazoasă;
- formarea combinațiilor ionice solide, a rețelei cristaline ionice, când se degajă o cantitate de energie care reprezintă energia de rețea (ER);
- solvatarea ionilor formați (în cazul proceselor care au loc în soluție), când se eliberează energia de solvatare (energia de hidratare în cazul apei).

Energia de rețea sau energia eliberată în rezultatul procesului de solvatare în soluții compensează energia consumată la formarea ionilor.

***Energia de formare a combinațiilor ionice din ioni izolați raportată la un mol de substanță, reprezintă tăria legăturii ionice.***

## Configurațiile electronice ale ionilor simpli sunt:

### 1. tipice:

- identice cu **configurația electronică a heliului**,  $1s^2$  la:  $H^-$ ,  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ , etc.;
- identice cu **configurația electronică a neonului**,  $2s^2 2p^6$  la:  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ;
- identice cu **configurația electronică a argonului**,  $3s^2 3p^6$  la:  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ;
- identice cu **configurația electronică a kriptonului**,  $4s^2 4p^6$  la:  $Se^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $Rb^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ;
- identice cu **configurația electronică a xenonului**,  $5s^2 5p^6$  la:  $Te^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ;
- identice cu **configurația electronică a radonului**:  $6s^2 6p^6$  la:  $Po^{2-}$ ,  $Fr^+$ ,  $Ra^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ;

### 2. atipice:

- **de gaz pseudo-inert** (octet +  $10e^-$ ) la:  $Cu^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Au^+$ ,  $Hg^{2+}$ ;
- **de perechi inerte** (octet +  $(10 + 2)e^-$ ) la:  $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ;
- **neregulate** (octet +  $(10 + 5$  sau  $7)e^-$ ) la:  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ , etc.

Există și **ioni poliatomici sau complecși**, care sunt de fapt molecule încărcate electric, formate prin legături covalente, de exemplu:  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , etc.

# Caracteristicile legăturii ionice

- este de natură fizică și constă din atracția preponderent electrostatică între ioni;
- este neorientată în spațiu așa cum ionii pot fi considerați sfere rigide încărcate electric și câmpul este distribuit uniform în toate direcțiile, respectiv, atracția electrostatică este uniformă în orice direcție;
- este nesaturată – un ion se înconjoară cu un număr maxim de ioni de semn contrar, în funcție de dimensiunile lor relative. Această caracteristică a ionului poartă denumirea de **număr de coordinație** (N.C.). Acesta depinde de raportul razelor cationului și anionului ( $r^+/r^-$ ):

$r^+ / r^-$	N.C.	Structură cristalină
1,000 / 0,0732	8	Cubică centrată intern
0,732 / 0,414	6	Octaedrică
0,4141 / 0,225	4	Tetraedrică
0,225 / 0,155	3	triunghiulară
0,155	2	Liniară

- este o legătură relativ puternică; trăinicia legăturii scade pe măsura creșterii distanței dintre ioni după legea lui Coulomb;
- nu există legătură ionică pură, datorită polarizației mutuale a ionilor, apare un caracter parțial covalent. Legura ionică este cazul limită a legăturii covalente polare. După Pauling, există o relație între diferența de electronegativitate,  $\Delta x$  și procentul de caracter ionic al legăturii:

$\Delta x$	0,5	1,0	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2
% caracterului ionic	6	22	43	55	63	79	89	92

# Proprietățile substanțelor ionice

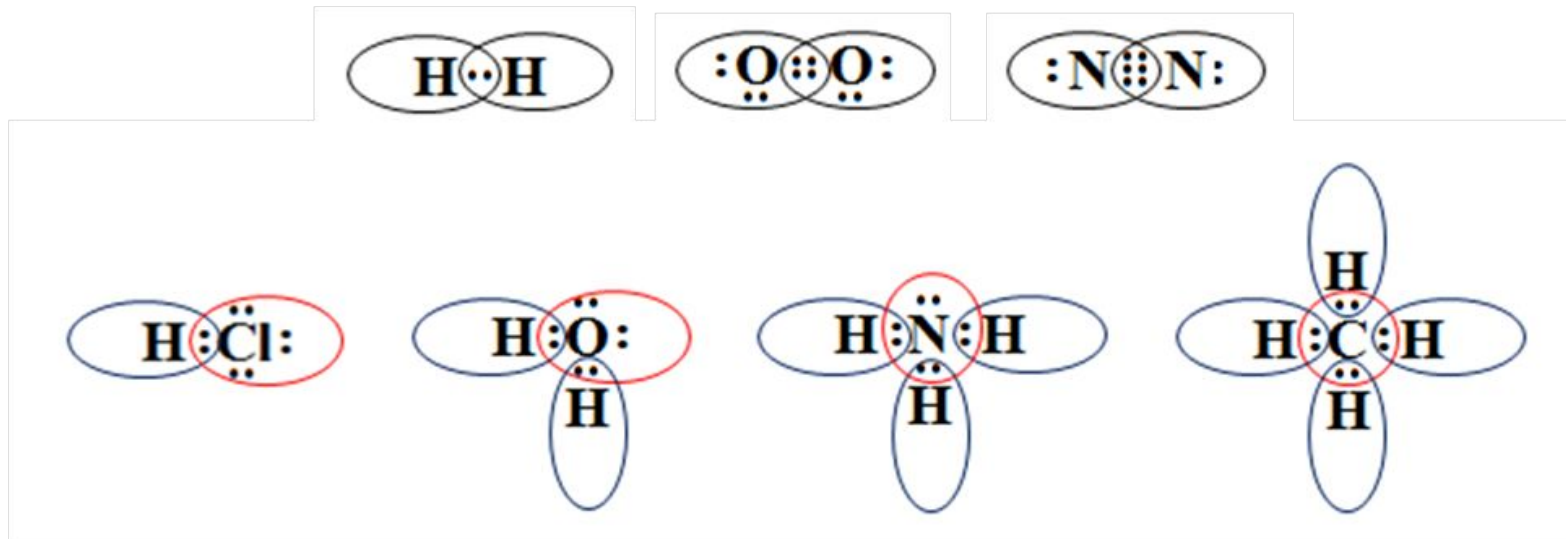
- au caracter salin (majoritatea sunt săruri);
- au puncte de topire ( $T_t$ ) și de fierbere ( $T_f$ ) ridicate;
- se dizolvă în solvenți polari (apă), în soluție apoasă are loc fenomenul de hidratare a ionilor prin care ionii se înconjoară cu moleculele dipolare ale apei;
- în stare solidă sunt izolatori;
- soluțiile substanțelor ionice în apă conduc curentul electric, de aceea se numesc electroliți sau conductori electrici de ordinul II, având conductibilitate ionică. În același mod conduc curentul electric și topiturile ionice.

**Formulele combinațiilor ionice reprezintă raportul de combinare a ionilor.**

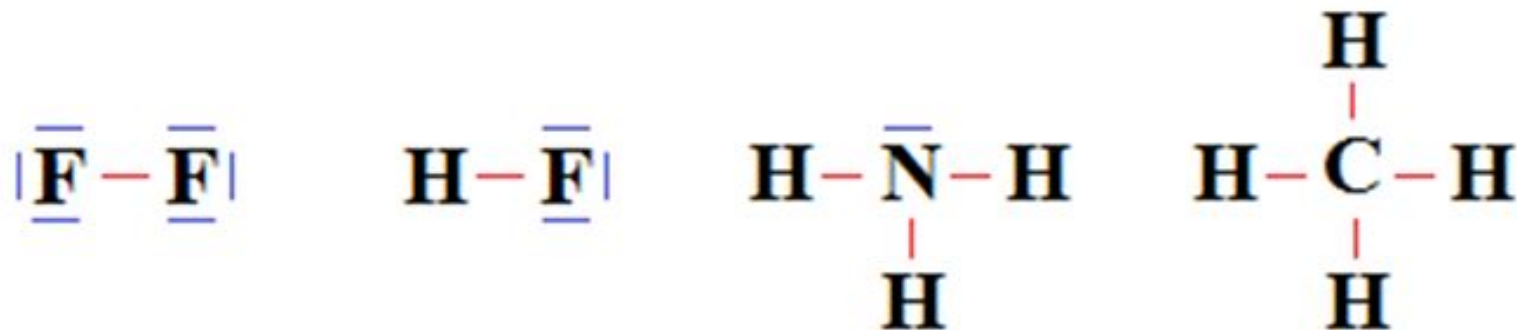
# 3. COVALENȚA (LEGĂTURA COVALENȚĂ)

**3.1. Teoria electronică a covalenței.** G.N. Lewis (1916) este fondatorul teoriei electronice a covalenței. El a arătat că prin punere în comun de electroni, atomii tind să-și dobândească configurații electronice stabile, de gaz rar.

A formulat astfel **regula octetului**: la formarea legăturilor chimice fiecare atom participă cu un număr de electroni astfel încât în învelișul electronic de valență al fiecărui atom să se realizeze, pe cât posibil, configurația stabilă de 8 electroni; în cazul hidrogenului se realizează configurație de dublet ( $2e^-$ ):



Lewis propune simbolizarea unei covalențe, deci a legăturii de 2 electroni, printr-o liniuță. Așa formule se numesc **formule de structură**:



Electronii puși în comun intră în configurația electronică a ambilor atomi.

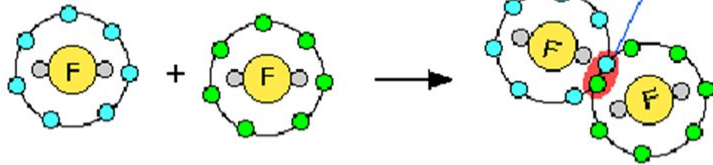
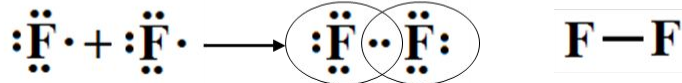
În cazul atomilor elementelor care-și pun în comun doi sau trei electroni, moleculele se leagă prin **covalențe duble sau triple**:



# TIPURI DE COVALENȚE

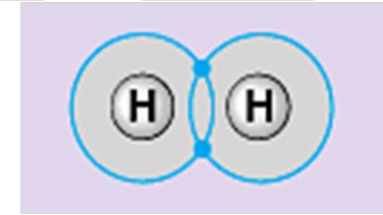
✓ **covalențe nepolare:** se realizează între atomi identici (electronegativități egale), prin participare cu un număr egal de electroni (1, 2 sau 3) pentru a forma legături simple, duble sau triple –  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ .

Molecula de  $F_2$

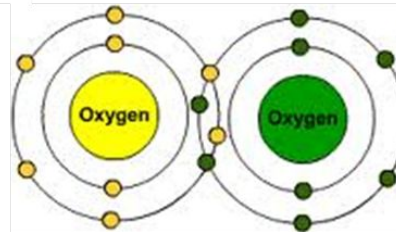


Pereche de electroni puși în comun (legătura covalentă)

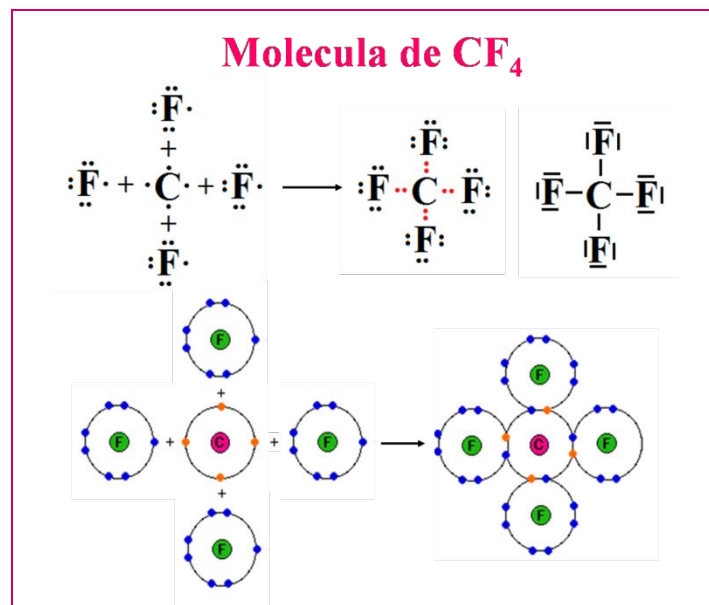
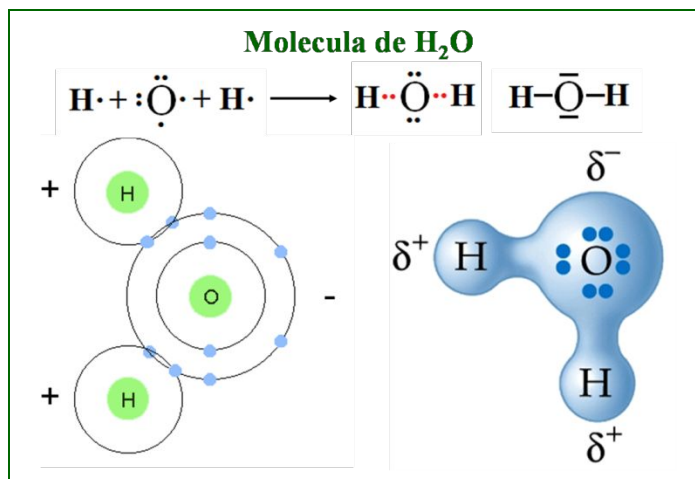
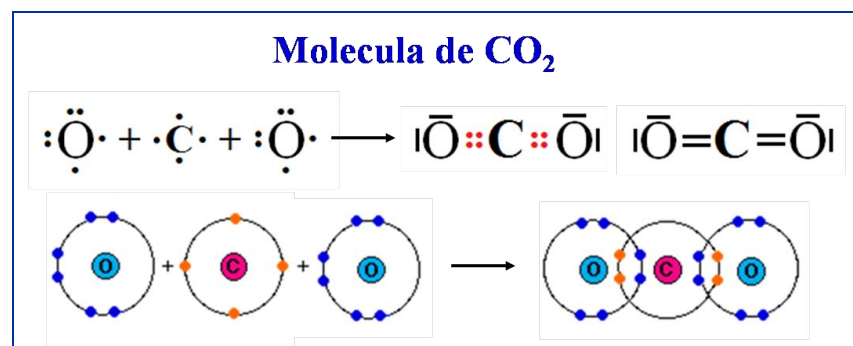
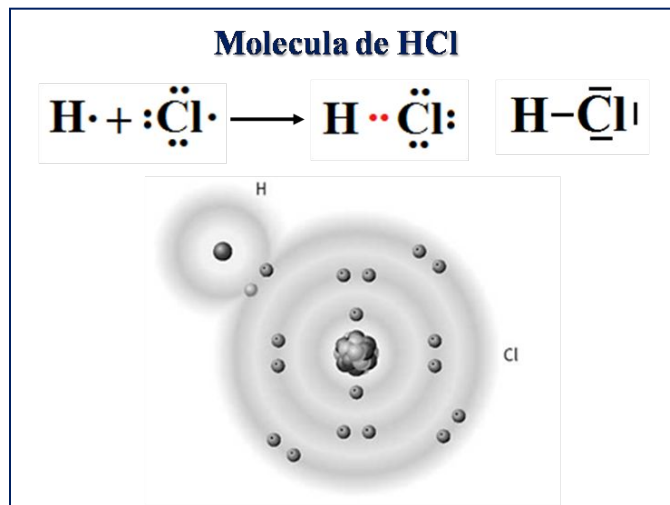
Molecula de  $H_2$



Molecula de  $O_2$



□ **covalențe polare:** se realizează între două specii diferite de atomi (electronegativități diferite), fapt ce permite deplasarea electronilor de legătură către atomul elementului mai electronegativ – HF, HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> etc. La legătură fiecare atom participă cu câte un electron.





□ **covalențe coordinative:** se realizează între doi atomi diferiți, perechea de electroni provenind de la un singur atom, deci prin participare neegală, ceea ce face ca legătura să fie polară ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ).

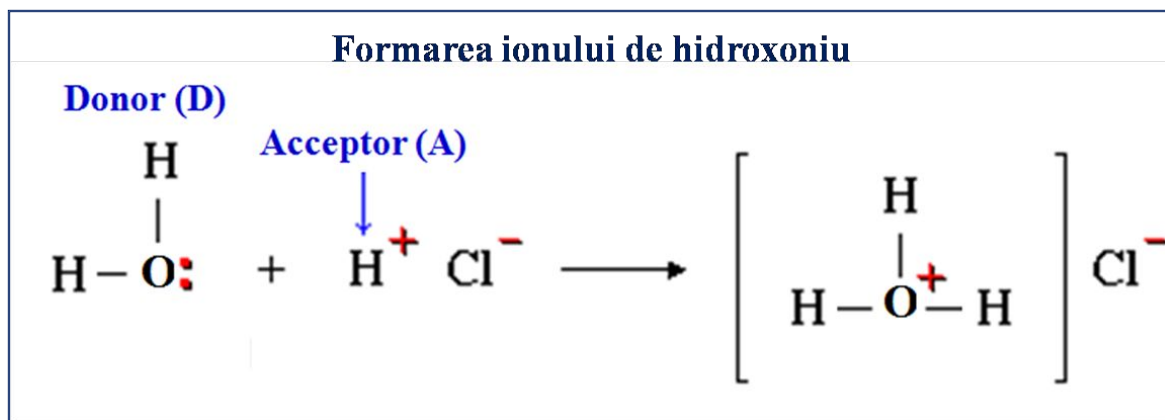
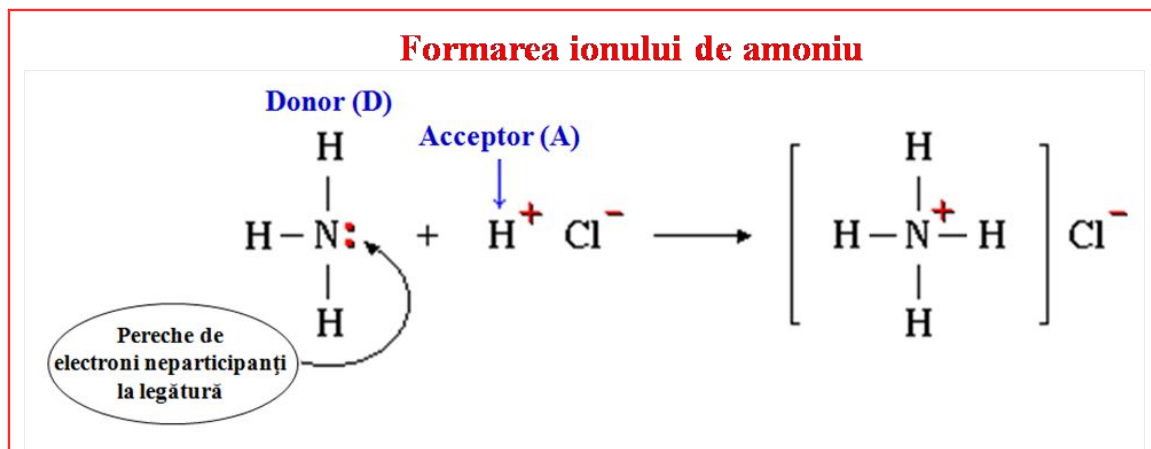
Legătura covalentă coordinativă se formează prin punerea în comun a unei perechi de electroni neparticipanți din partea unui singur atom care participă la legătură (**donor**) cel de-al doilea participant fiind doar beneficiarul acestei perechi de electroni (**acceptor**), rezultând astfel molecule complexe:



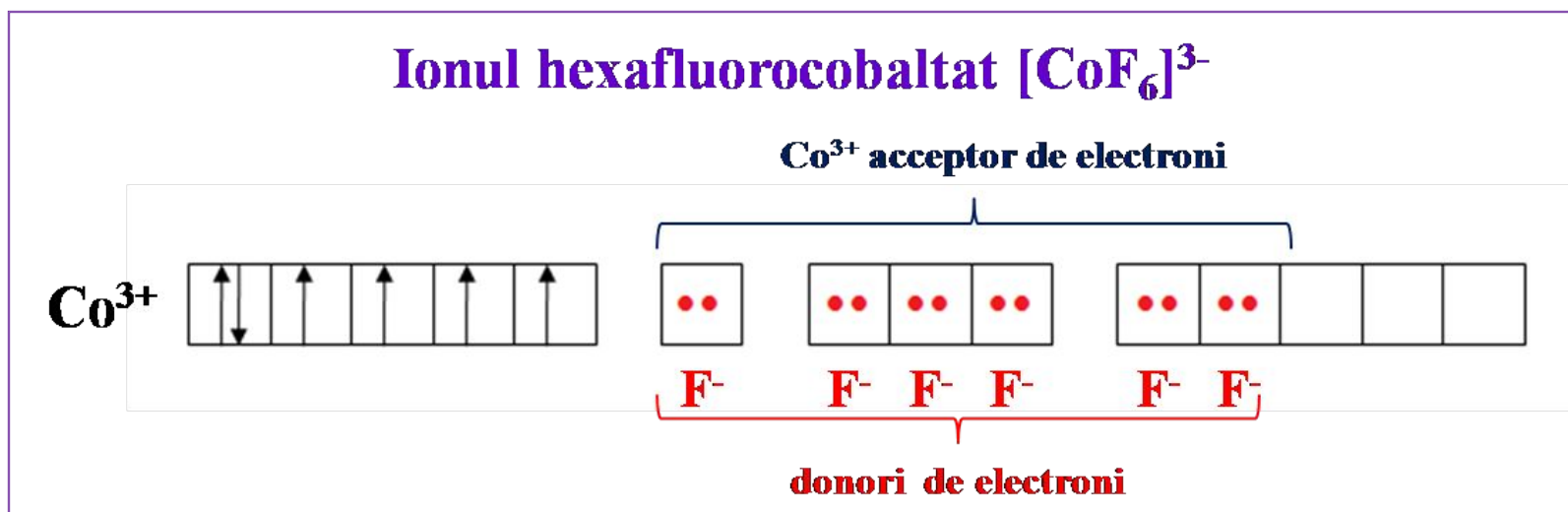
***Legătura coordinativă este deci o legătură covalentă polară, cu deosebirea că electronii de legătură provin de la un singur atom.***

## Legătura coordinativă se poate stabili între:

- ✓ molecule polare care posedă perechi de electroni neparticipanți și anumiți ioni pozitivi ( $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  etc.);
- ✓ ioni negativi bogați în electroni neparticipanți la legătura chimică ( $HO^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ) și unii ioni pozitivi ( $Al^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ );
- ✓ atomi bogați în electroni (N, S, P) și atomi de oxigen, puternic electronegativi.



La formarea legăturii coordinative pot participa și electronii aflați pe un nivel imediat inferior (interior) electronilor de valență. Astfel, în cazul compusului  $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$  **ionul central**, generator de complex, este  $\text{Co}^{3+}$ . Ioni de  $\text{F}^-$ , denumiți **liganzi**, având fiecare câte o pereche de electroni neparticipanți, pun în comun acești electroni cu ionul de cobalt, realizând o structură electronică interioară stabilă. Numărul de liganzi participanți la acest tip de legătură se numește **număr de coordinație**, în cazul acesta este egal cu 6.

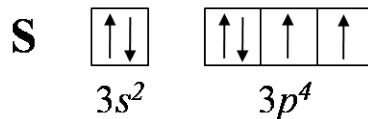


# Caracteristici ale covalenței

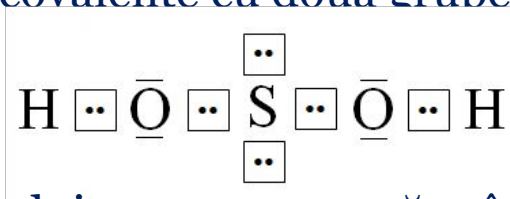
- ✓ numărul covalențelor este egal cu numărul de electroni puși în comun (cuplați).
- ✓ ia naștere între atomi de acelaș fel sau cu caracter chimic foarte apropiat (electronegativități apropiate).
- ✓ covalența în grupele principale este egală cu 8 minus numărul grupei (aceasta reprezintă chiar numărul de electroni necesari pentru completarea octetului).
- ✓ atomii realizează octet prin punerea în comun de electroni. Regula octetului este valabilă cu precădere la elementele perioadei a doua, și chiar și aici se întâlnesc unele excepții -  $\text{BF}_3$ , **moleculă deficitară în electroni**, atomul de bor având doar 6 electroni în stratul de valență. Atomii elementelor din perioade mai mari pot forma covalențe care să asigure atomului central configurații în stratul de valență cu  $10e^-$  -  $\text{PCl}_5$ ,  $12e^-$  -  $\text{SF}_6$ ,  $14e^-$  -  $\text{IF}_7$ . Aceste elemente prezintă **hipervalență**, ca urmare a unor tranziții electronice când, electroni cuplați în orbitalii „s” și/sau „p” se decuplează și trec în orbitali liberi „d” ai aceluiași strat.
- ✓ spre deosebire de legătura ionică, care nu este orientată (forțele de atracție electrostatică se manifestă în egală măsură în toate direcțiile), legăturile covalente sunt dirijate în spațiu, formând între ele anumite unghiuri, în funcție de parteneri.
- ✓ prin legături covalente se formează molecule.

Regula octetului se respectă și în moleculele poliatomice, ca, de exemplu, moleculele acizilor. Fie în calitate de exemplu molecula acidului sulfuric –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pentru alcătuirea formulei electronice și a celei de structură se procedează în următorul mod:

1. Se stabilește atomul central – în acest caz atomul de sulf;
2. Se determină structura învelișului de valență a atomului central:

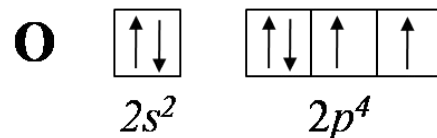


3. În dependență de bazicitatea acidului se stabilește numărul de grupe OH în compoziția moleculei – acidul sulfuric este un acid bibazic, deci atomul central, atomul de sulf, formează două covalente cu două grupe hidroxilice:

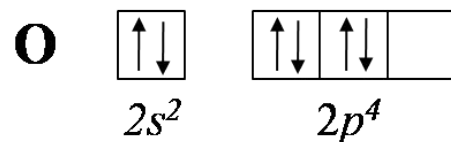


4. Se observă că regula octetului este respectată atât pentru atomul de sulf, cât și pentru cel de oxigen, însă conform formulei moleculare molecula de acid sulfuric conține încă doi atomi de oxigen, care, la fel, sunt legați de atomul central. Deoarece pentru sulf s-a atins configurația stabilă de 8 electroni, acesta poate forma legături suplimentare cu atomii de oxigen numai prin mecanism donor-acceptor. Se observă că, într-adevăr atomul de sulf din compoziția acidului posedă 2 perechi de electroni neparticipante la legătură și este capabil să servească în calitate de donor și să formeze încă două covalențe cu atomii de oxigen, care, la rândul său trebuie să posedă orbitali vacanți.

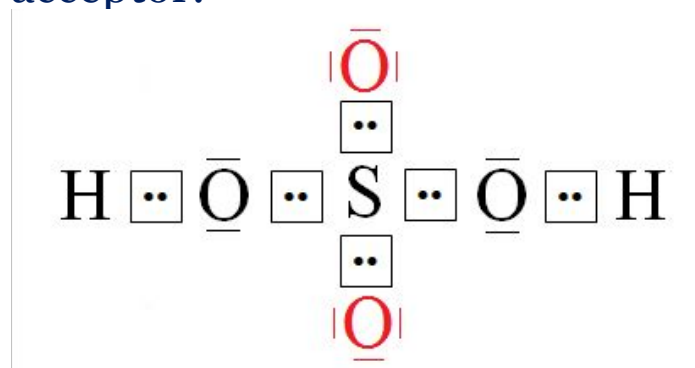
5. Din configurația stratului de valență al atomului de oxigen în stare fundamentală se observă că acesta nu posedă orbitali vacanți:



6. Pentru a elibera un orbital electronii necuplați de pe subnivelul  $2p$  se cuplează:

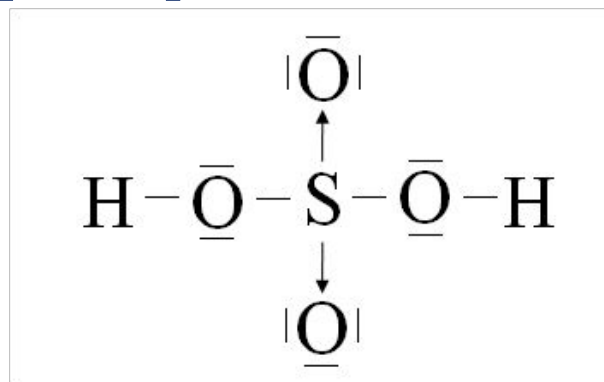


7. În așa stare atomii de oxigen sunt capabili să participe la formarea covalențelor după mecanism donor-acceptor:



**Așa o reprezentare a modului de formare a covalențelor în molecula de acid sulfuric respectă regula octetului.**

Uneori pentru a diferenția legăturile formate după mecanism de schimb de cele formate după mecanism donor-acceptor, acestea din urmă se indică în formula de structură prin intermediul unei săgeți îndreptate de la atomul donor spre atomul acceptor al perechii de electroni:

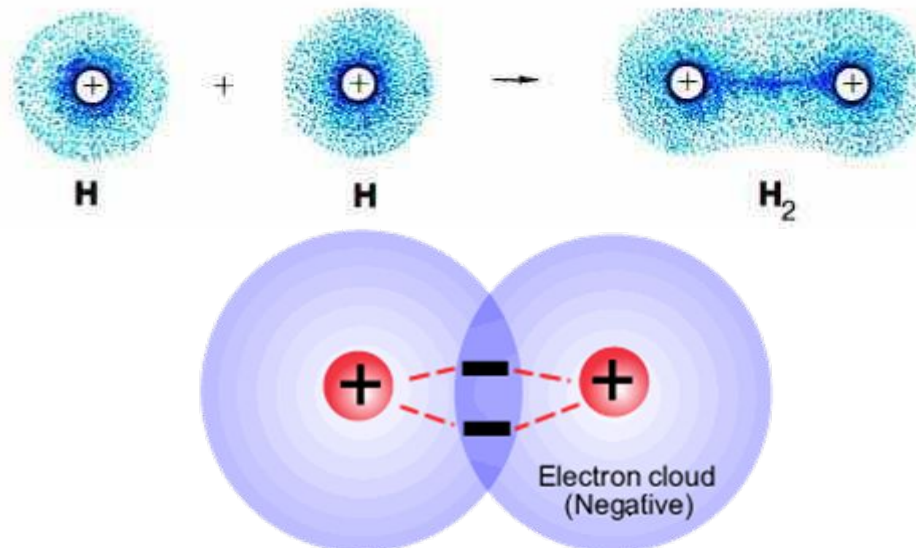


**Teoria electronică clasică, își are limitele ei, neputând să explice satisfăcător formarea tuturor tipurilor de covalențe, ca de exemplu covalențele monoelectronice și covalențele delocalizate. Această teorie nu face distincție între legăturile  $\sigma$  și  $\pi$ , între legăturile localizate și delocalizate; nu permite efectuarea unor calcule cantitative pentru obținerea valorilor distanțelor interatomice și a energiilor de legătură.**

## 3.2. Teoria mecanic-cuantică a covalenței

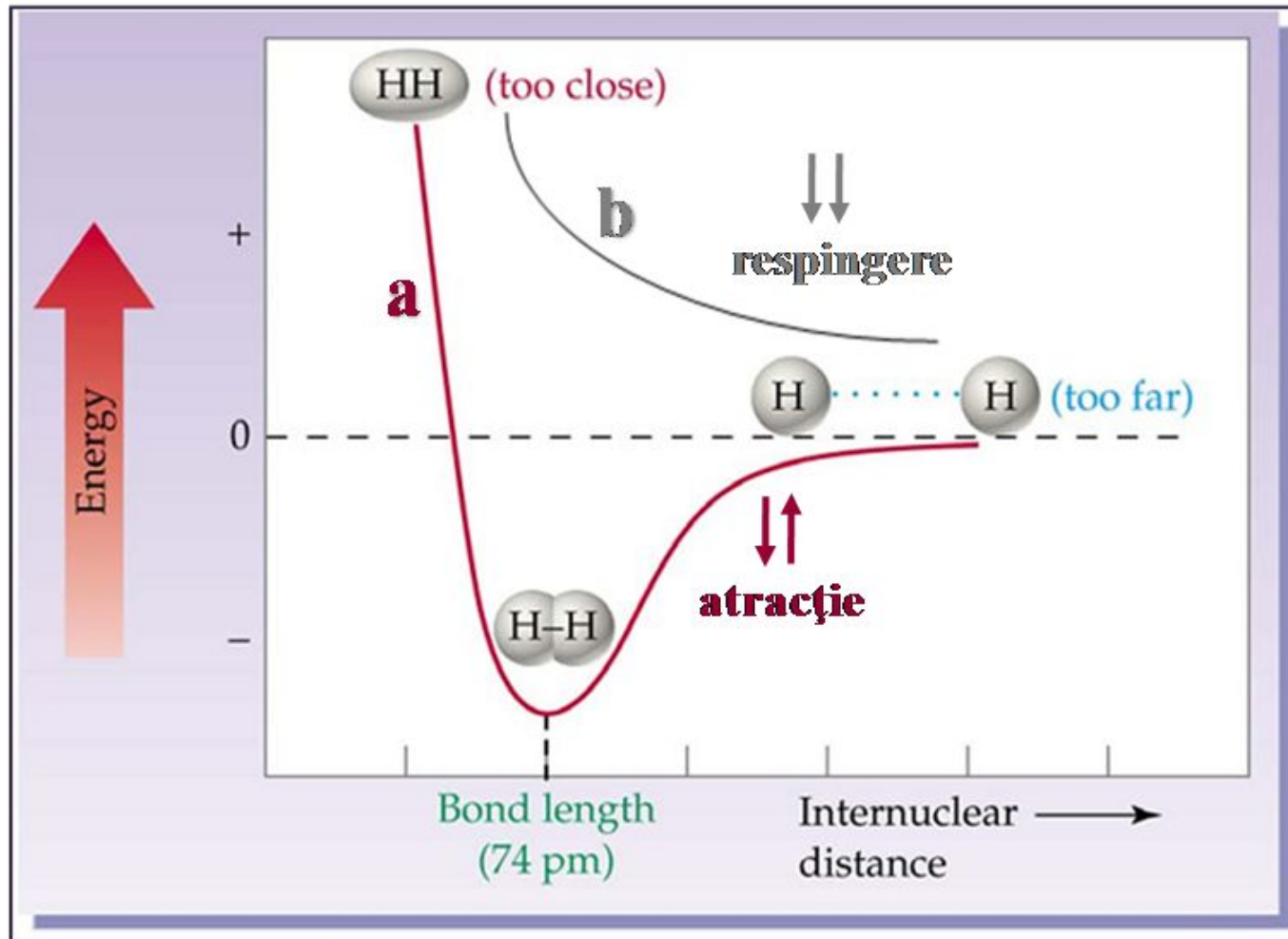
Conform acestei teorii o covalență ia naștere prin contopirea a doi orbitali atomici (OA), câte unul de la fiecare atom, care se leagă spre a forma **orbitali moleculari** (OM) comuni, care aparțin deopotrivă ambilor atomi. Un orbital molecular poate fi ocupat, întocmai ca și orbitalii atomici, de maximum doi electroni cu spin opus.

De exemplu în cazul moleculei de hidrogen legătura se formează la contopirea celor doi orbitali 1s a doi atomi de hidrogen, cu formarea un orbital molecular. În acesta cei doi electroni formează un nor electronic comun, cu simetrie aproximativ cilindrică, ce înconjoară ambele nuclee. O asemenea legătură covalentă este numită o **legătură  $\sigma$** :





# Variația energiei moleculei de hidrogen în funcție de distanța dintre cele două nuclee



Conform mecanicii cuantice formarea legăturii chimice decurge prin câteva etape:

- ✓ redistribuirea orbitalelor atomice;
- ✓ suprapunerea (întrepătrunderea) orbitalilor atomice (OA) cu formarea de orbitali moleculari (OM);
- ✓ ocuparea OM cu perechi de electroni.

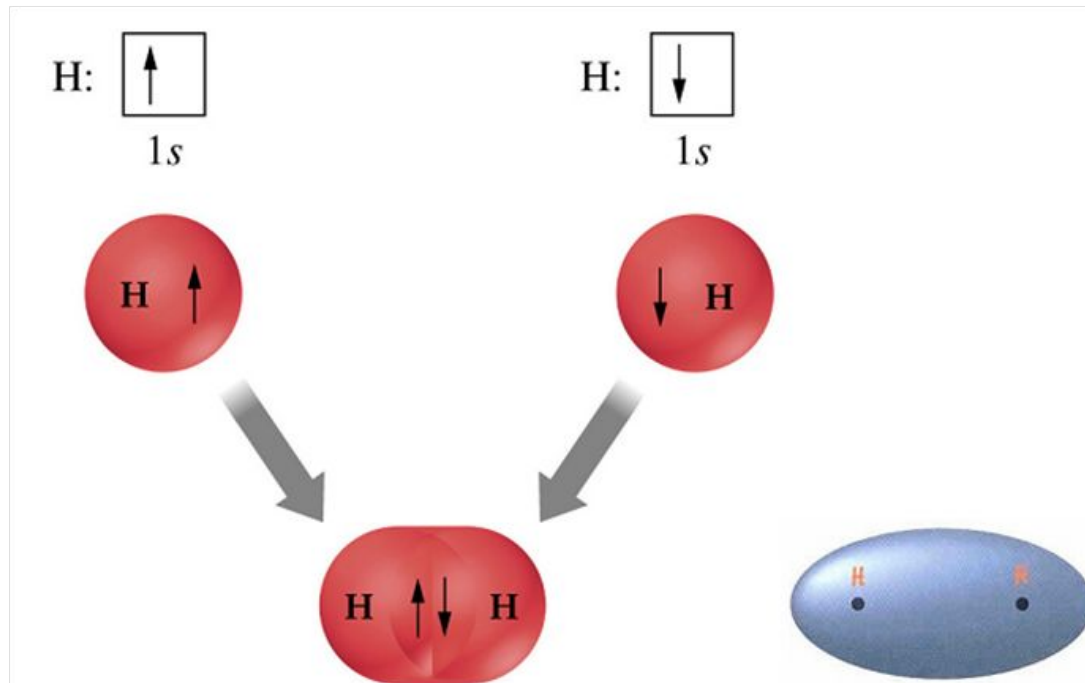
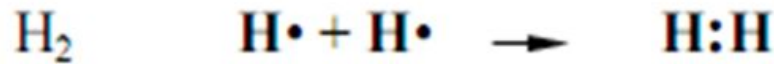
Se pot combina orbitali atomici de simetrie (orientare) potrivită și de energie apropiată. Procesul are loc cu eliberare de energie – proces spontan, starea rezultată (molecula) este mai stabilă decât atomii izolați.

Există două metode matematice de tratare a legăturii chimice:

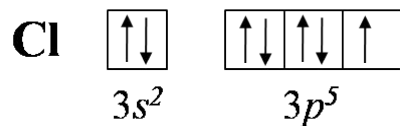
- ✓ **Metoda (teoria) legăturii de valență** (LV) – sau metoda perechilor de electroni de legătură, inițiată de **W.Heitler**, **F.London** și dezvoltată de **J.Slater** și **L.Pauling**;
- ✓ **Metoda (teoria) orbitalilor moleculari**, inițiată de către **F.Hund** și dezvoltată de **E.Hückel** și alții (OM).

### 3.2.1. Teoria (metoda) legăturilor de valență

Conform acestei teorii covalența se realizează prin perechi de electroni. De exemplu, în cazul moleculei de hidrogen, cei doi atomi pun în comun electronii, formînd un cuplu comun de electroni, plasat pe un orbital molecular:



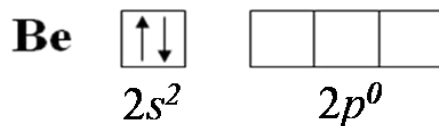
**1. Molecula de  $\text{BeCl}_2$ .** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de clor este  $3s^2 3p^5$ :



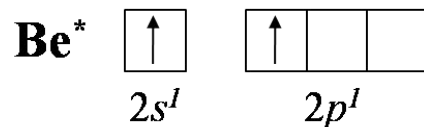
Fiecare atom de clor posedă câte un electron necuplat care se interpătrund cu 2 electroni ai beriliului formînd două covalențe:



Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de beriliu este  $2s^2 2p^0$ . Ambii electroni sunt plasați pe orbitalul 2s sunt sunt împerecheați:



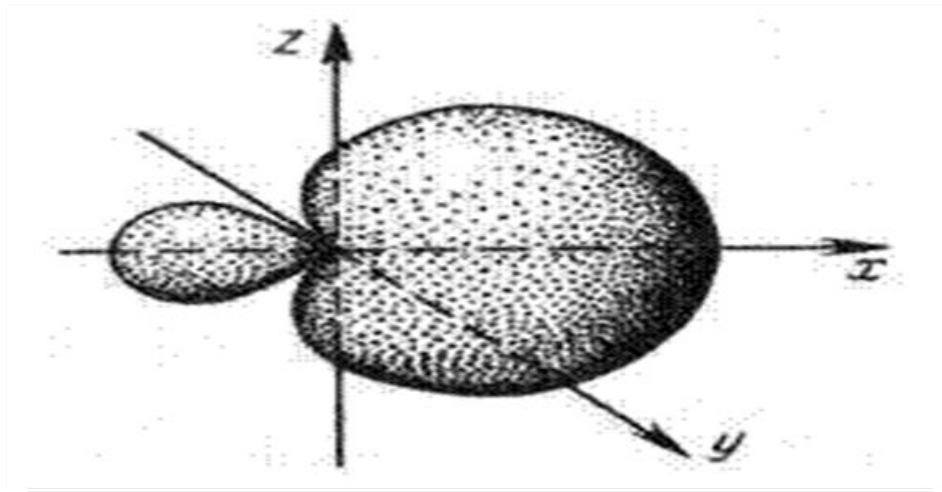
Pentru formarea covalențelor este nevoie, însă, de electroni decuplați. Deaceea, înainte de formarea legăturii, atomul de beriliu trece în stare excitată, în care electronii de pe subnivelul 2s se decuplează și unul din ei trece pe unul din cei trei orbitali vacanți ai subnivelului 2p:



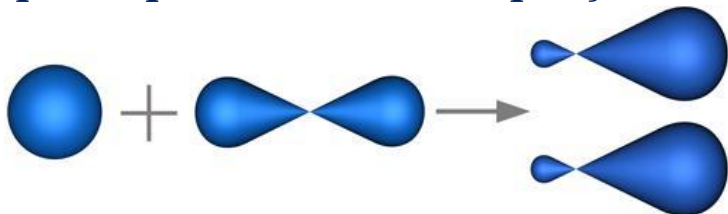
Respectiv, cele două legături ale beriliului cu clorul sunt diferite, așa cum una din ele se realizează prin contopirea orbitalului s ai Be cu orbitalul p al clorului, iar a doua legătură rezultă din contopirea orbitalului p ai Be cu orbitalul p al clorului. În realitate, însă, ambele legături sunt absolut identice (lungimea, trăinicia). Acest lucru se explică prin **hibridizarea orbitalilor atomici**, care constă în nivelarea, echivalarea lor.

**Hibridizarea** este redistribuirea orbitalilor de diferită formă și energie ai unui atom cu formarea orbitalilor echivalenți (după formă și energie) – a ***orbitalilor hibridi***:

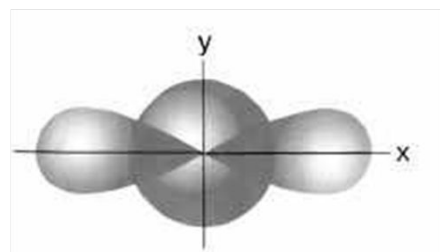
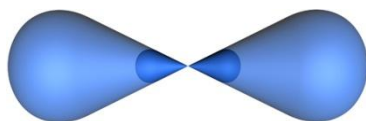
Forma unui orbital hibrid



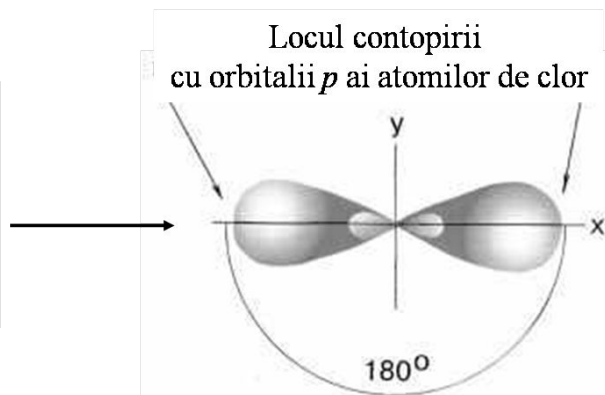
Deci, înainte de formarea legăturii, orbitalii atomici ai beriliului se hibridizează. La hibridizare participă un orbital de tip  $s$  și un orbital de tip  $p$  și rezultă doi orbitali hibridi de tip  $sp$ :



Orbitalii hibridi de aranjează în așa mod încât unghiul dintre legăturile Be – Cl formate este de  $180^\circ$ :

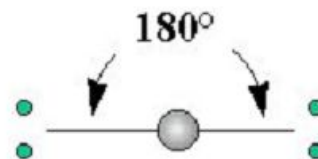


1 orbital  $s$  + 1 orbital  $p$

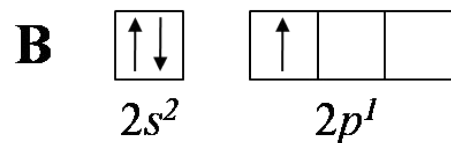


2 orbitali hibridi de tip  $sp$

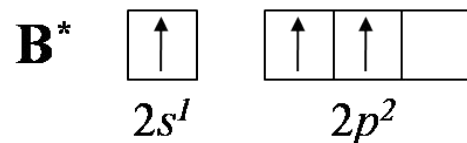
Ca rezultat molecula primește o **configurație geometrică liniară**:



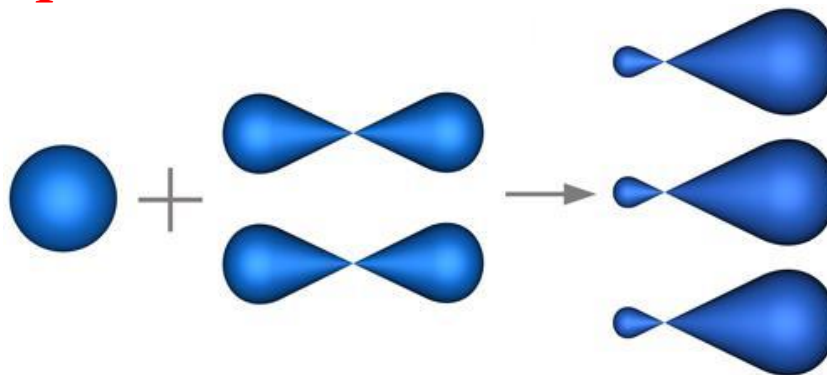
**2. Molecula de  $\text{BCl}_3$ .** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de bor este  $2s^2 2p^1$ . În așa stare atomul de bor posedă un singur electron decuplat, insuficient pentru formarea a trei covalențe cu atomii de clor:



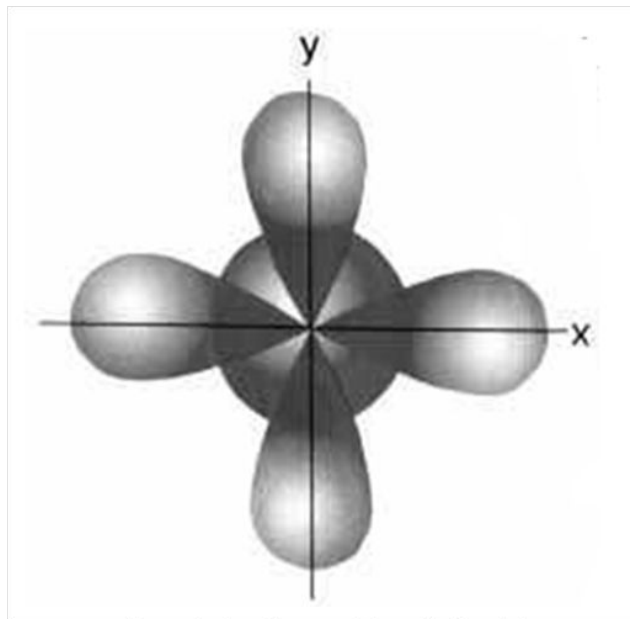
Deci, la fel ca și în cazul precedent, atomul de bor trece în stare excitată, în care electronii de pe subnivelul  $2s$  se decuplează:



Identic cazului precedent, cele trei legături formate trebuie să fie diferite (două de tip  $p - p$  și una de tip  $s - p$ ) dacă nu ar avea loc procesul de hibridizare. La hibridizare în acest caz participă un orbital de tip  $s$  și doi orbitali de tip  $p$ , rezultând trei orbitali hibridi de tip  **$sp^2$** :

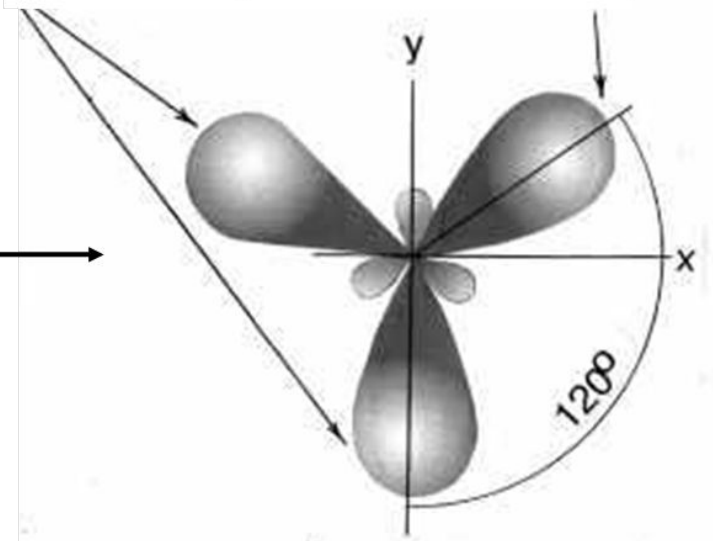






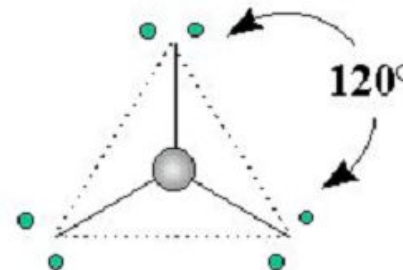
1 orbital  $s$  + 2 orbitali  $p$

Locul contopirii  
cu orbitalii  $p$  ai atomilor de clor

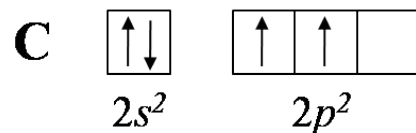


3 orbitali hibridi de tip  $sp^2$

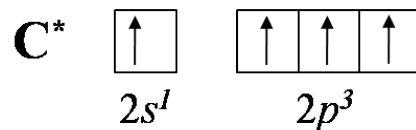
Orbitalii hibridi de aranjează în așa mod încât unghiul dintre legăturile B – Cl formate este de **120°**, iar molecula primește o configurație geometrică planară, în plan reprezentând un triunghi echilateral:



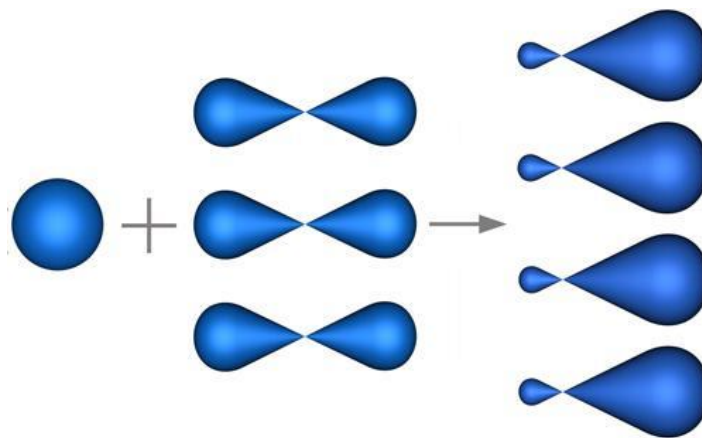
**3. Molecula de  $\text{CCl}_4$ .** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de carbon este  $2s^2 2p^2$ . În așa stare atomul de carbon posedă doi electroni decuplați, insuficienți pentru formarea a patru covalențe cu atomii de clor:

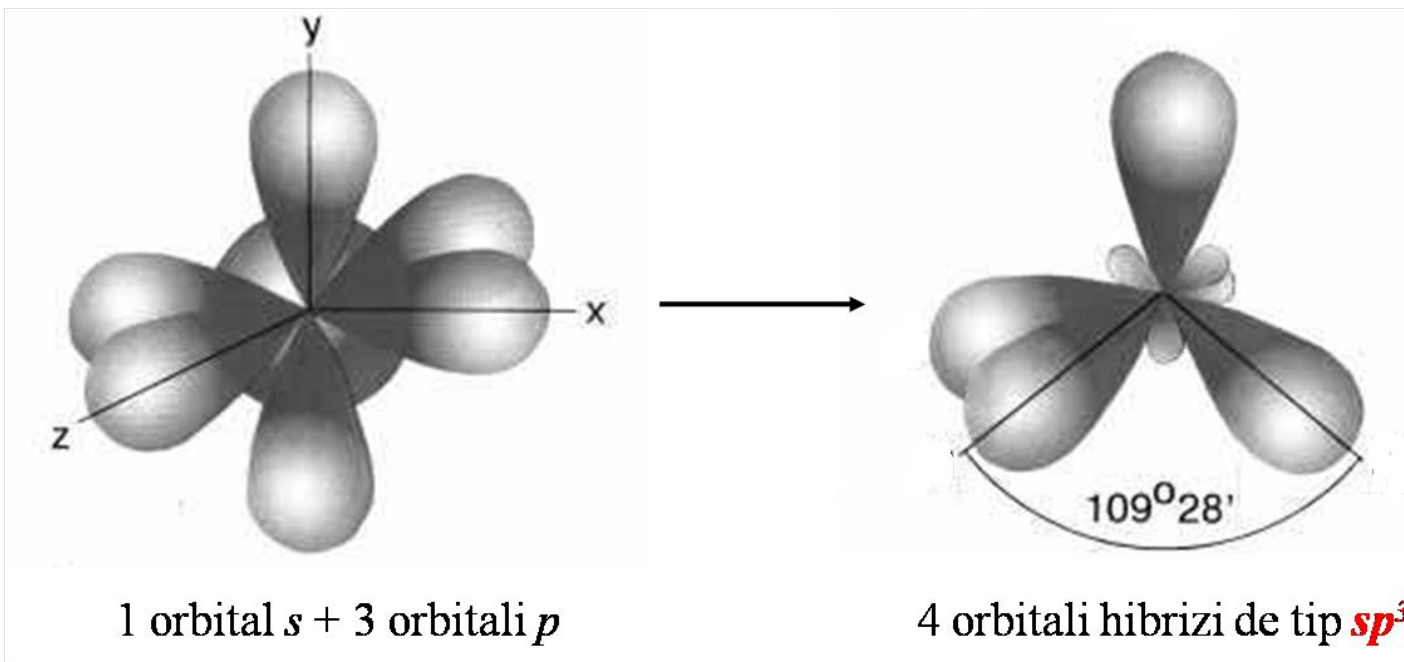


Deci, atomul de carbon trece în stare excitată, în care electronii de pe subnivelul  $2s$  se decuplează:

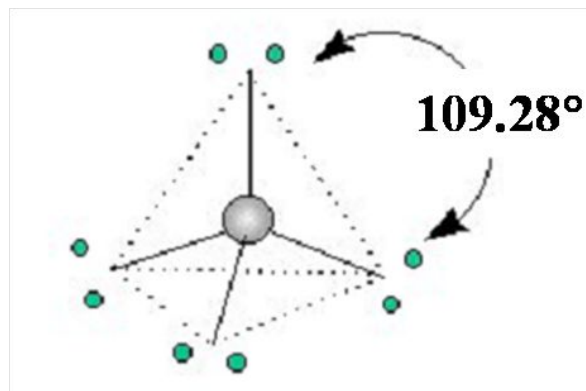


În acest caz la hibridizare în acest caz participă un orbital de tip  $s$  și trei orbitali de tip  $p$ , rezultând patru orbitali hibridi de tip  $sp^3$ :

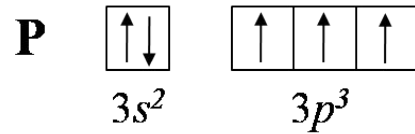




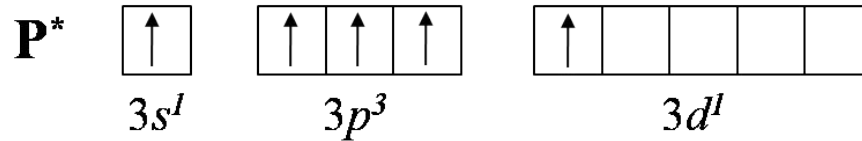
Molecula formată posedă o configurație tetraedrică, unghiul dintre legături alcătuind  **$109^{\circ}28'$** :



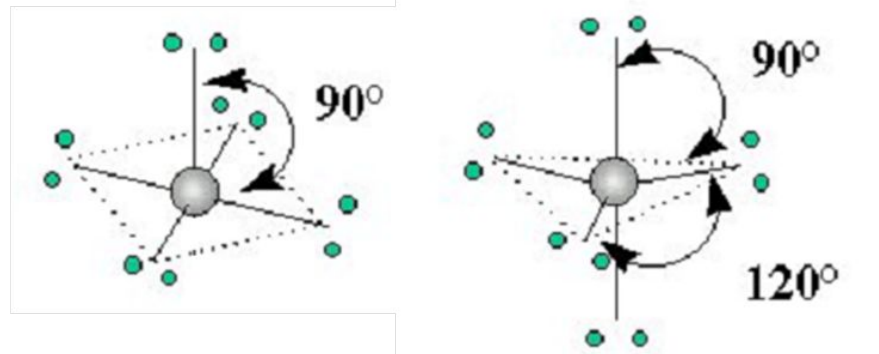
**4. Molecula de  $\text{PCl}_5$ .** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de fosfor este  $3s^2 3p^3$ . În așa stare atomul de fosfor posedă trei electroni decuplați, insuficienți pentru formarea a cinci covalențe cu atomii de clor:



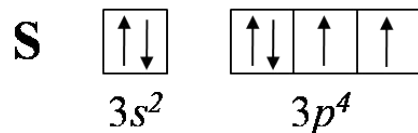
Deci, atomul de fosfor trece în stare excitată, în care electronii de pe subnivelul  $2s$  se decuplează și unul din ei se plasează pe unul din orbitalii  $3d$  vacanți:



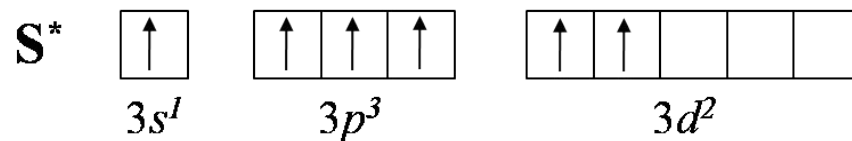
În acest caz la hibridizare participă un orbital de tip  $s$  și trei orbitali de tip  $p$  și un orbital de tip  $d$ , rezultând cinci orbitali hibridi de tip  $sp^3d$ , iar molecula poate primi o configurație de piramidă tetragonală (unghiurile dintre legături atît în plan cît și în spațiu fiind de  $90^\circ$ ) sau de bipiramidă trigonală (unghiurile dintre legături în plan -  $120^\circ$  și în spațiu de  $90^\circ$ ):



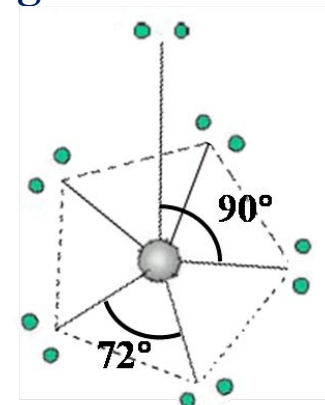
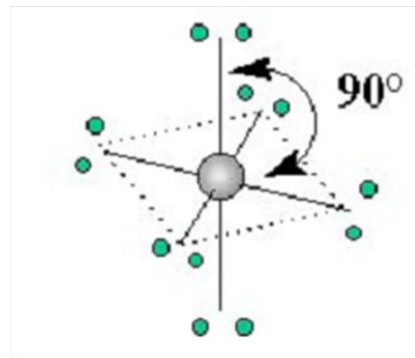
**5. Molecula de SF<sub>6</sub>.** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de sulf este 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>. În așa stare atomul de sulf posedă doi electroni decuplați, insuficienți pentru formarea a șase covalențe cu atomii de fluor:



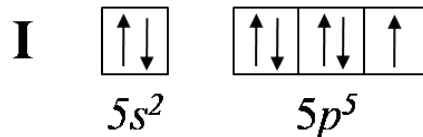
Deci, atomul de sulf trece în stare excitată, în care se decuplează atât electronii subnivelului 3s, cât și o pereche de electroni de pe subnivelul 2p, care se plasează pe orbitalii 3d vacanți:



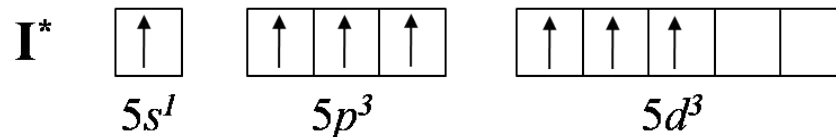
Deci la hibridizare participă un orbital de tip s și trei orbitali de tip p și doi orbitali de tip d, rezultând șase orbitali hibridi de tip **sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>**, iar molecula poate primi o configurație de piramidă pentagonală (unghiurile dintre legături în plan - 72° și în spațiu de 90°) sau de bipiramidă tetragonală, numită octaedru (unghiurile dintre legături atât în plan cât și în spațiu fiind de 90°):



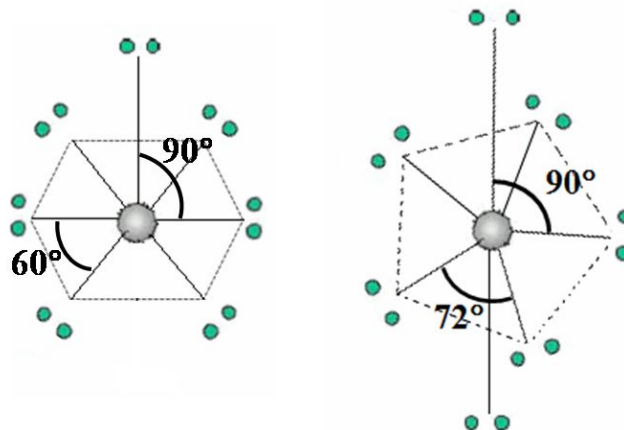
**6. Molecula de  $IF_7$ .** Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de iod este  $5s^2 5p^5$ . În așa stare atomul de iod posedă un singur electron capabil să formeze o covalență:



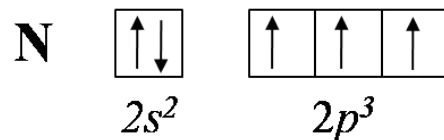
Deoarece valența iodului în acest compus este VII, perechile de electroni de pe subnivelul  $5s$  și  $5p$  se desperechează:



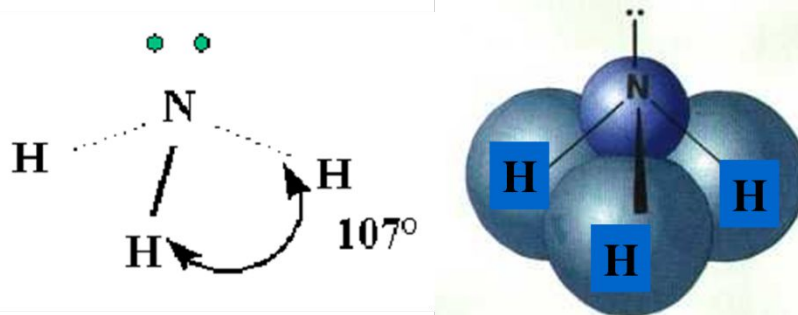
La hibridizare participă un orbital de tip  $s$  și trei orbitali de tip  $p$  și trei orbitali de tip  $d$ , rezultând șapte orbitali hibridi de tip  $sp^3d^3$ , iar molecula poate primi o configurație de piramidă hexagonală (unghiurile dintre legături în plan -  $60^\circ$  și în spațiu de  $90^\circ$ ) sau de bipiramidă pentagonală (unghiurile dintre legături în plan -  $72^\circ$  și în spațiu de  $90^\circ$ ):



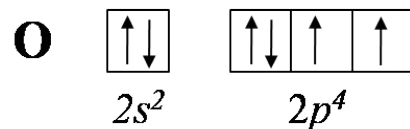
**7. Molecula de  $\text{NH}_3$ .** În molecula de amoniac legătura chimică se realizează prin trei covalențe între atomul de azot și trei atomi de hidrogen. Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de azot este  $2s^2 2p^3$ . În așa stare atomul de azot posedă trei electroni necuplați capabil să formeze trei covalențe:



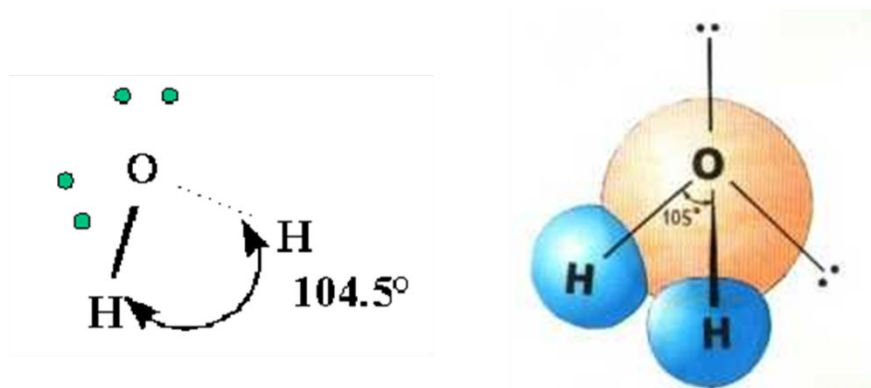
S-a stabilit că molecula de amoniac posedă o configurație tetraedrică, ceea ce corespunde unei hibridizări de tip  **$sp^3$**  a orbitalilor atomici ai azotului. **Deci, la hibridizare participă toți orbitalii atomici ai învelișului de valență, chiar dacă ei sunt ocupați cu electroni neparticipanți la legătură, deoarece și acești orbitali necesită o aranjare spațială.** Așa dar, molecula de amoniac posedă o structură tetraedrică: în trei vîrfuri ai tetraedrului se poziționează atomii de hidrogen, în al patrulea - se poziționează o pereche de electroni neparticipanți la legătură. Ca rezultat tetraedrul va fi deformat și unghiul dintre legături va fi mai mic decât cel tetraedric ( **$107^\circ$** ):



**8. Molecula de H<sub>2</sub>O.** În molecula de apă legătura chimică se realizează prin două covalențe între atomul de oxigen și doi atomi de hidrogen. Configurația electronică a învelișului de valență a atomului de oxigen este 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>. În așa stare atomul de oxigen posedă doi electroni necuplați capabil să formeze două covalențe:



S-a stabilit că molecula de apă la fel posedă o configurație tetraedrică, ceea ce corespunde unei hibridizări de tip **sp<sup>3</sup>** a orbitalilor atomici ai oxigenului. Deci, la hibridizare participă toți orbitalii atomici ai învelișului de valență. Așa dar, molecula de apă posedă o structură tetraedrică: în două vîrfuri ai tetraedrului se poziționează atomii de hidrogen, în celelalte două vîrfuri se poziționează perechile de electroni neparticipante la legătură. Ca rezultat tetraedrul va fi și mai mult deformat și unghiul dintre legături fiind de **104°5'**:





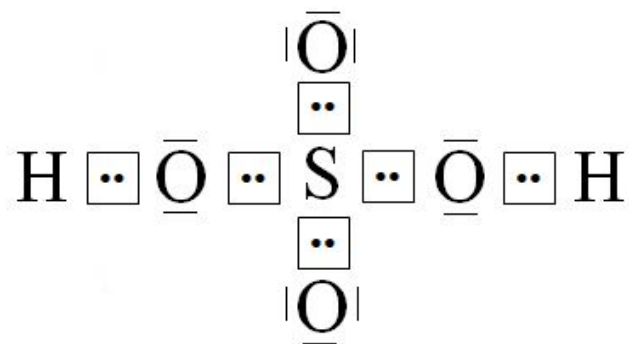
## **Pentru a stabili tipul hibridizării și, respectiv, forma spațială a moleculei, se procedează în următorul mod:**

1. Se găsește atomul central, pentru care se stabilește structura învelișului de valență;
2. Se stabilește valența atomului central, pentru a stabili numărul de electroni necuplați, care vor participa la formarea legăturii chimice;
3. Dacă numărul de electroni necuplați este mai mic decât valența, se scrie repartizarea electronilor în starea excitată;
4. În dependență de tipul orbitalilor participanți la formarea legăturii se stabilește tipul de hibridizare, *ținând cont și de orbitalii neparticipanți la legătură* de pe nivelul de valență;
5. După tipul de hibridizare se stabilește forma pe care o ocupă în spațiu molecula formată.

## Relația tipul de hibridizare – formă spațială

Tipul de hibridizare	Forma geometrică	Unghiul dintre legături	Exemple
$sp$	liniară	$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	planară - triunghiulară	$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	tetraedrică	$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	piramidă patrulateră bipiramidă triunghiulară	$90^\circ$ $90^\circ; 120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	piramidă pentagonală octaedrică	$90^\circ; 72^\circ$ $90^\circ$	$\text{SF}_6$
$sp^3d^3$	piramidă hexagonală bipiramidă pentagonală	$90^\circ; 72^\circ$ $90^\circ; 72^\circ$	$\text{IF}_7$

Pentru a stabili tipul de hibridizare în moleculele poliatomice se folosesc formulele electronice ale acestora. De exemplu, formula electronică a acidului sulfuric este:

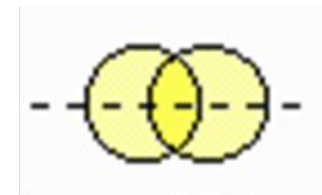


Atomul central este sulful, care formează patru covalențe cu atomii de oxigen vecini (două prin mecanism de schimb și două după mecanism donor-acceptor). **Pentru patru covalențe corespunde tipul de hibridizare  $sp^3$  și o geometrie tetraedrică a moleculei.**

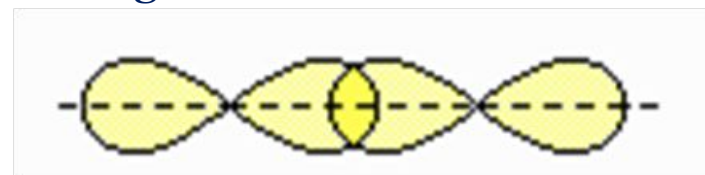
# Tipuri de legături covalente

**Legăturile  $\sigma$**  sunt legături simple la care pot să participe:

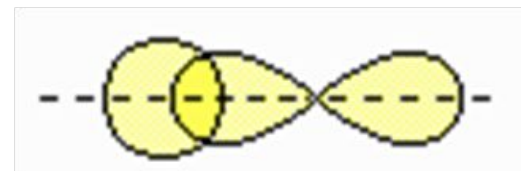
✓ orbitali atomici  $s$  ( $OA\ s - OA\ s$ ), legătura din molecula de  $H - H$ :



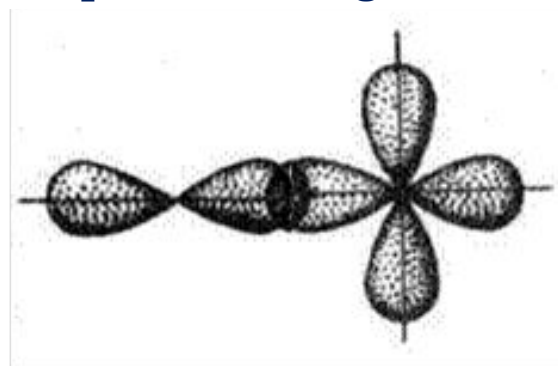
✓ orbitali de tip  $p$  ( $OA\ p - OA\ p$ ), legătura din molecula halogenilor  $X - X$ :



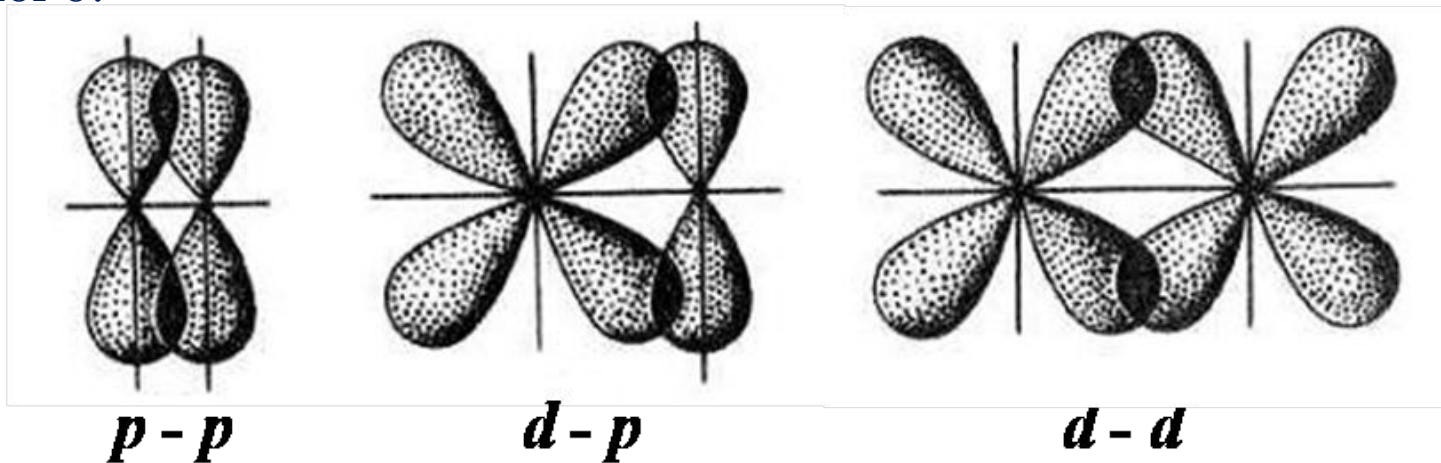
✓ orbitali de tip  $s$  și  $p$  ( $OA\ s - OA\ p$ ) în molecula hidracizilor  $H-X$ :



✓ orbitali de tip  $p$  și  $d$  ( $OA\ p - OA\ d$ , suprapunere printr-un singur lob) în unele halogenuri ale metalelor tranzitionale:



**Legăturile  $\pi$**  se întâlnesc în legături duble sau triple, după cum atomii sunt legați de două sau trei perechi de electroni, se formează din orbitali atomici de tip  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , care se suprapun concomitent prin câte 2 lobi, într-un plan perpendicular pe planul legăturilor  $\sigma$ :

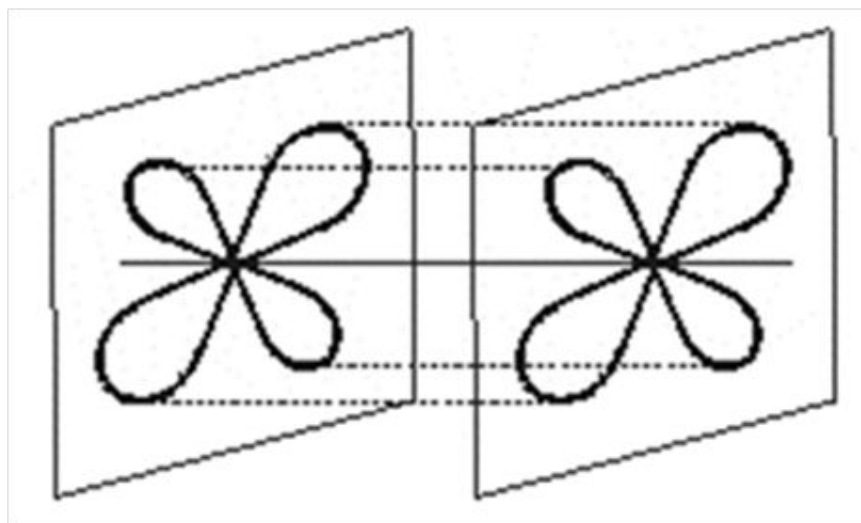


**Aceste legături sunt rigide, împiedică rotirea atomilor în jurul axei nucleare a legăturilor  $\sigma$  și sunt mai slabe decât legăturile  $\sigma$ .**

**Legăturile  $\delta$**  sunt mai rar întâlnite, se formează prin suprapunerea concomitentă a câte 4 lobi ai orbitalilor atomici care pot proveni de la:

- ✓ 2 orbitali  $d$ ;
- ✓ un orbital  $d$  și unul  $f$ ;
- ✓ 2 orbitali  $f$ .

### Suprapunerea orbitalilor $d$ de tip $\delta$



### 3.2.2. Teoria (metoda) orbitalilor moleculari

În acest model se pornește de la existența **orbitalilor electronici atomici**, care odată cu apropierea atomilor și stabilirea interacțiunilor de diferite naturi, își modifică forma și energia pentru a forma **orbitali electronici moleculari**.

Molecula de hidrogen reprezintă cazul cel mai simplu al combinării liniare a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici 1s a doi atomi de hidrogen  $H_1$  și  $H_2$  ( $\Psi_1$  și  $\Psi_2$ ). Prin însumarea funcțiilor de undă a orbitalilor atomici se obține **orbitalul molecular de legătură (OML) sau liant**:

$$\Psi_{1,2} = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$$

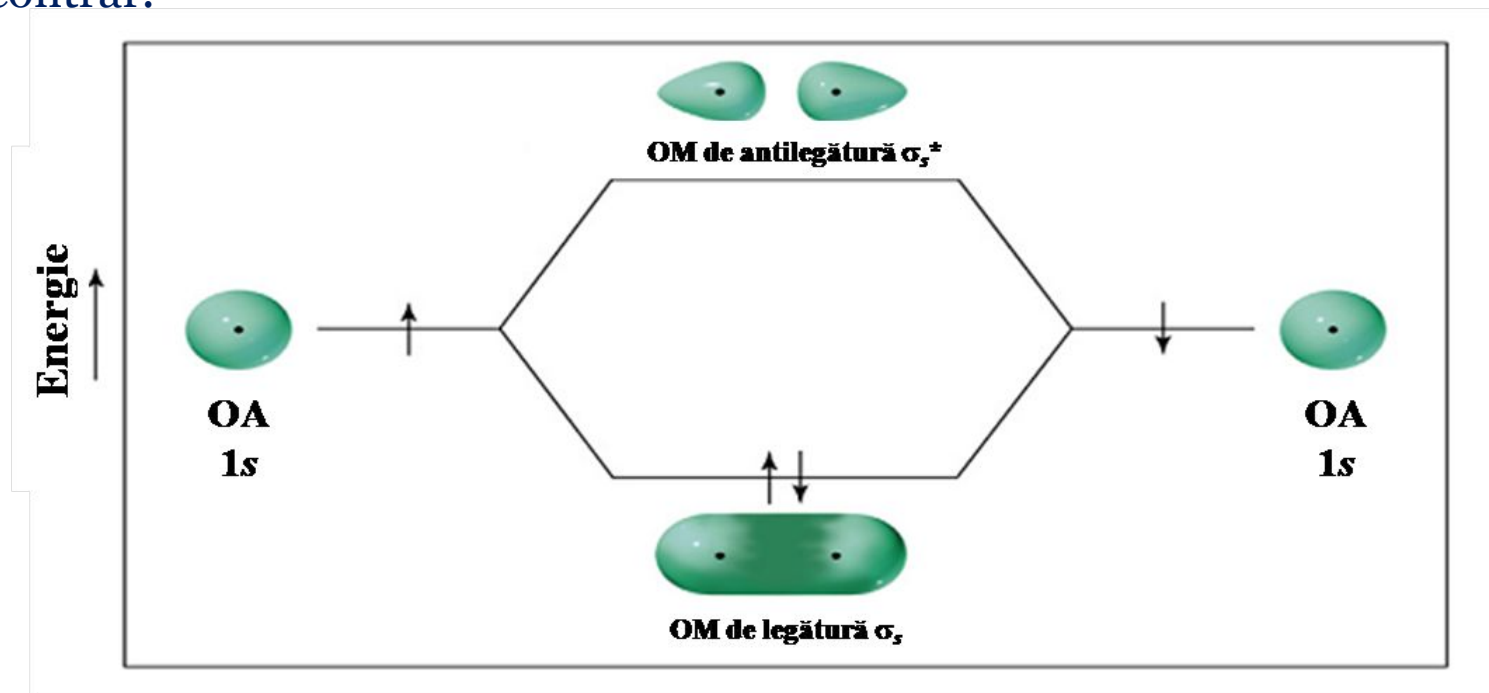
Prin scăderea funcțiilor de undă a orbitalilor atomici se obține **orbitalul molecular de antilegătură (OMAL)**:

$$\Psi_{1,2}^* = C_1 \Psi_1 - C_2 \Psi_2$$

Cei doi coeficienți de contribuție  $C_1$  și  $C_2$  sunt identici în cazul moleculelor homonucleare, cum este cea de hidrogen.

## Prin contopirea a 2 OA de tip s rezultă 2 OM:

- ✓ un OM de legătură  $\sigma_s$  (cu energie mai joasă) – prin suprapunerea OA de același semn;
- ✓ un OM de antilegătură  $\sigma_s^*$  (cu energie mai ridicată) - prin suprapunerea OA de semn contrar.

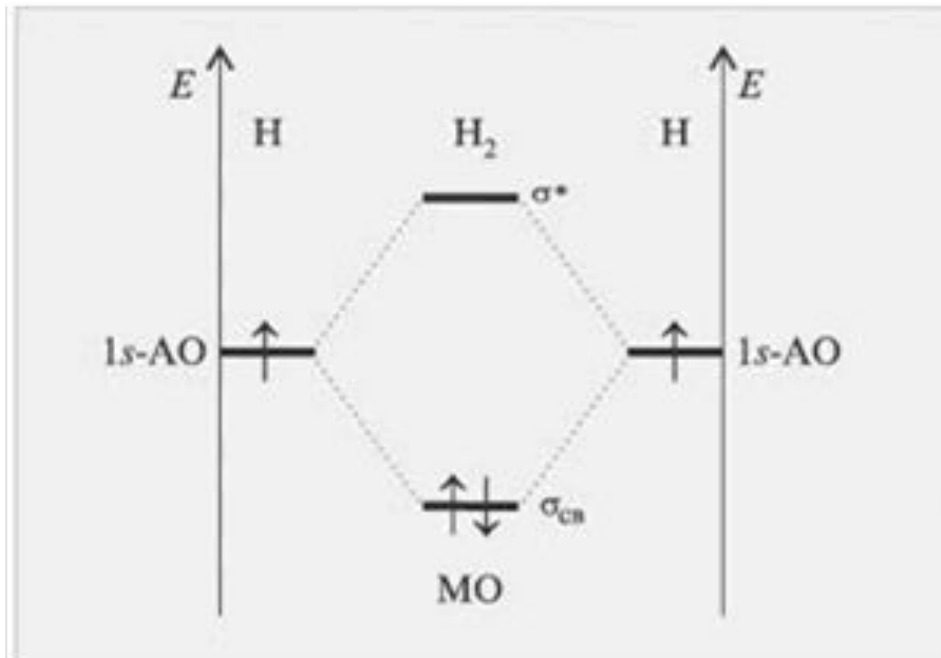


Numărul efectiv de legături realizate de atomi în moleculă reprezintă **ordinul (gradul) de legătură** sau **multiplicitatea legăturii**, care este dată de diferența numărului de electroni din OML și OMA, împărțită la 2:

$$M = \frac{n - n^*}{2}$$

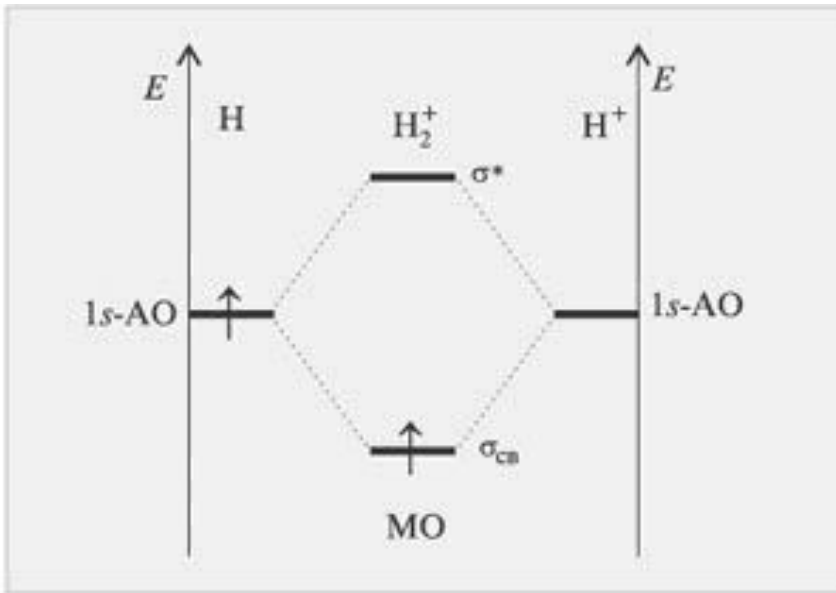


## Molecula de hidrogen H<sub>2</sub>

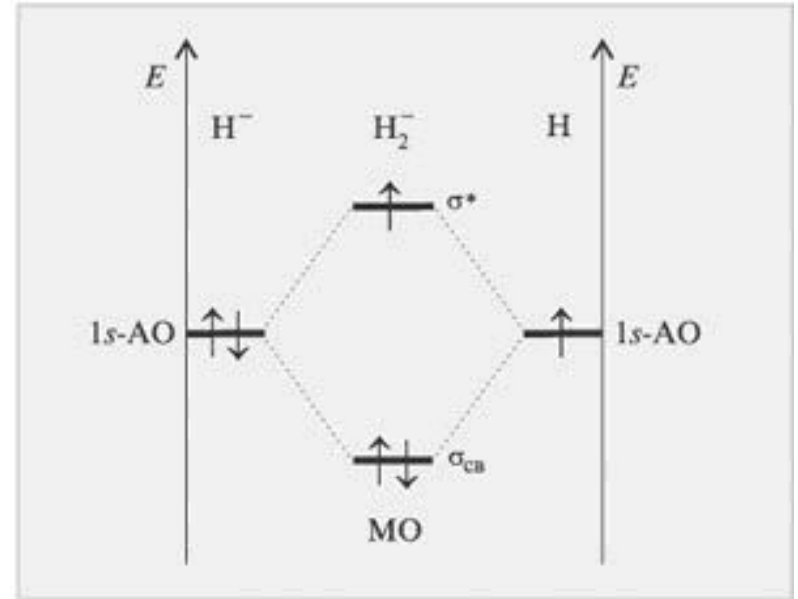


$$M = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

## Ioni moleculari de hidrogen $H_2^+$ și $H_2^-$

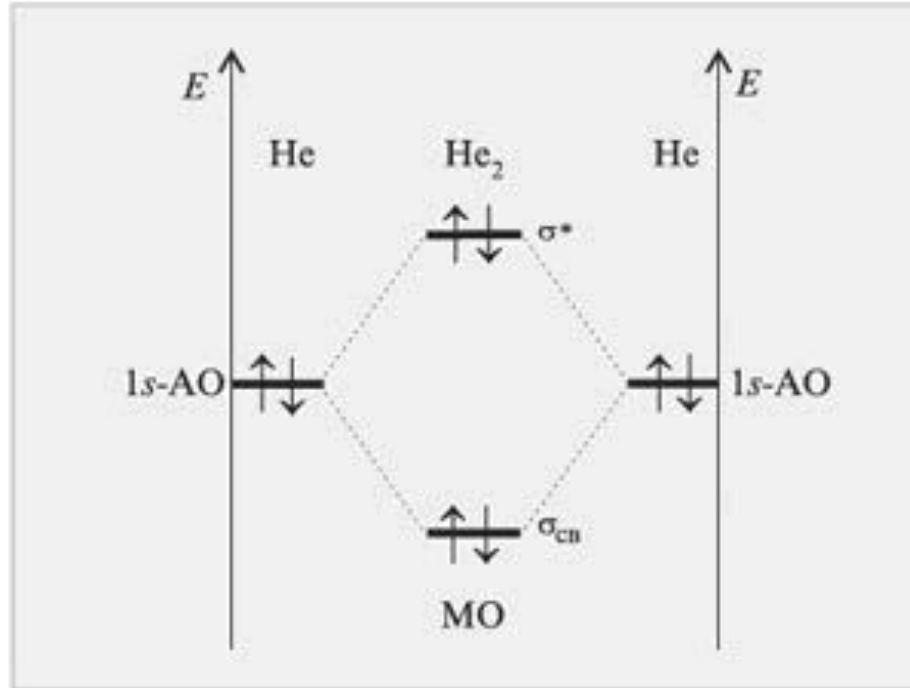


$$M = \frac{1 - 0}{2} = 0,5$$



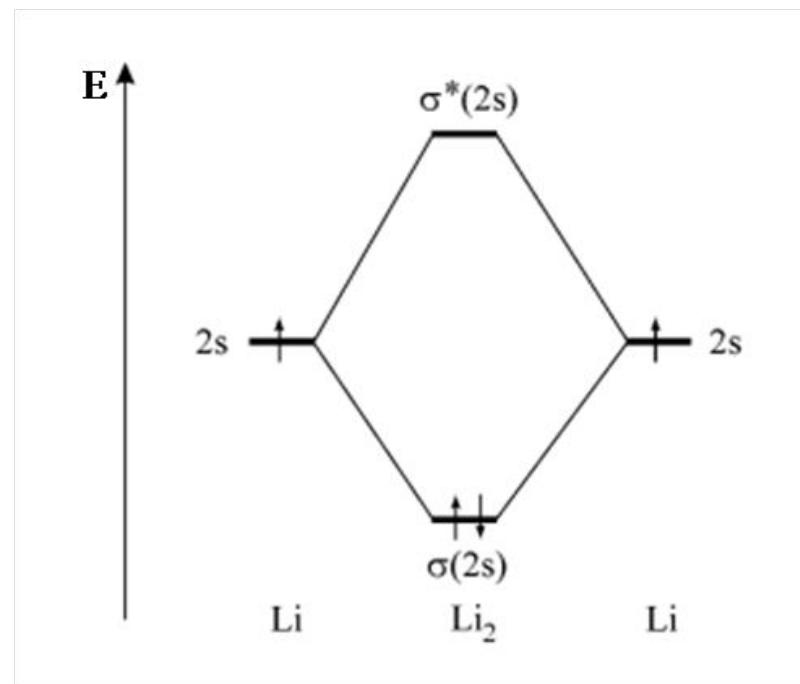
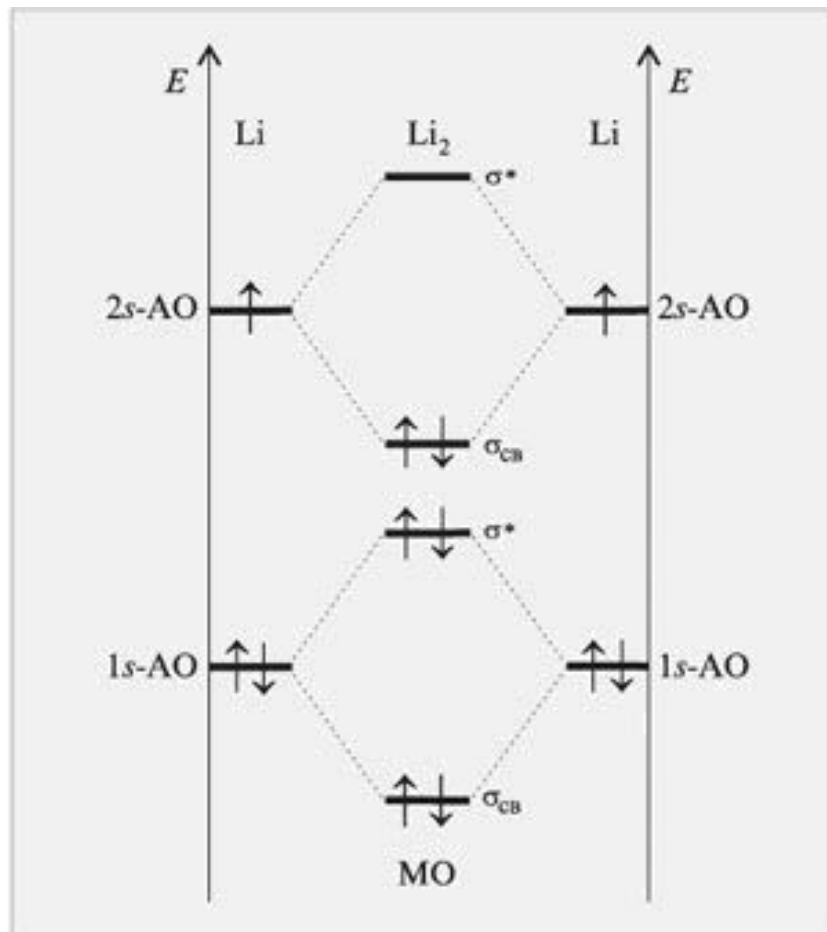
$$M = \frac{2 - 1}{2} = 0,5$$

## Molecula de heliu $\text{He}_2$



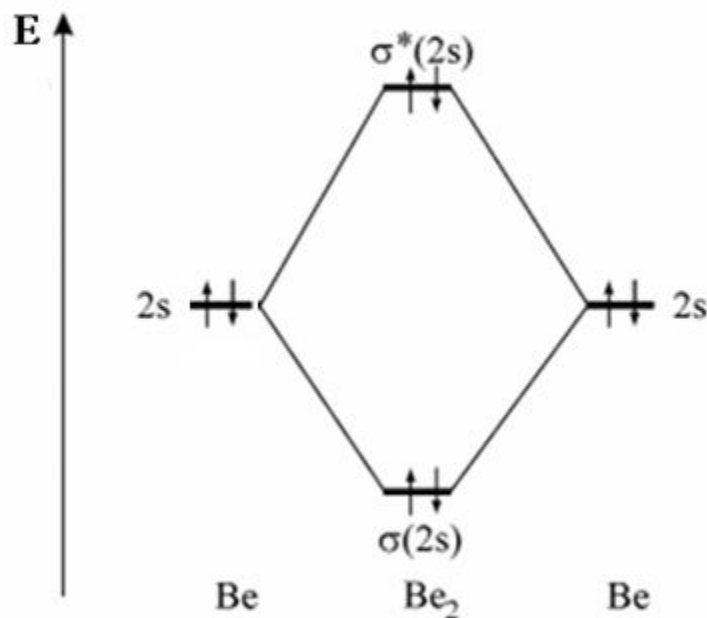
Un asemenea aranjament al electronilor pe OM nu aduce câștig în energie, deci, **așa o moleculă nu există.**

# Diagrama energetică a OM pentru molecula de Li<sub>2</sub> (în stare de vapori!!!)



$$M = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

## Diagrama energetică a OM pentru molecula de Be<sub>2</sub> (în stare de vapori!!!)



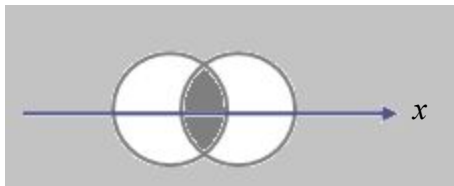
$$M = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

**Calculul gradului de legătură ( $M = 0$ ) arată că așa o moleculă nu există.**

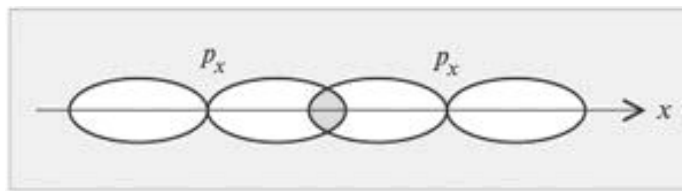
Pentru elementele din perioada a 2-a apar două subnivele pe nivelul 2: un orbital **2s** și trei orbitali **2p** ( $p_x, p_y, p_z$ ).

La contopirea a cîte patru OA de la fiecare atom rezultă opt OM, dintre care cîte 4 de legătură și, respectiv, de antilegătură.

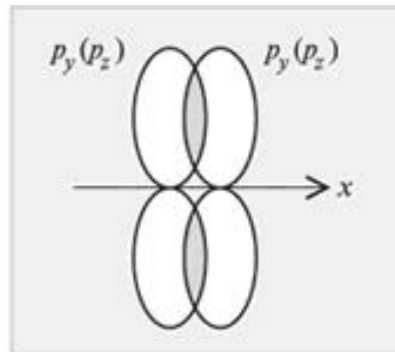
Orbitalii atomici 2s formează orbitali moleculari de tip  $\sigma_s$ :



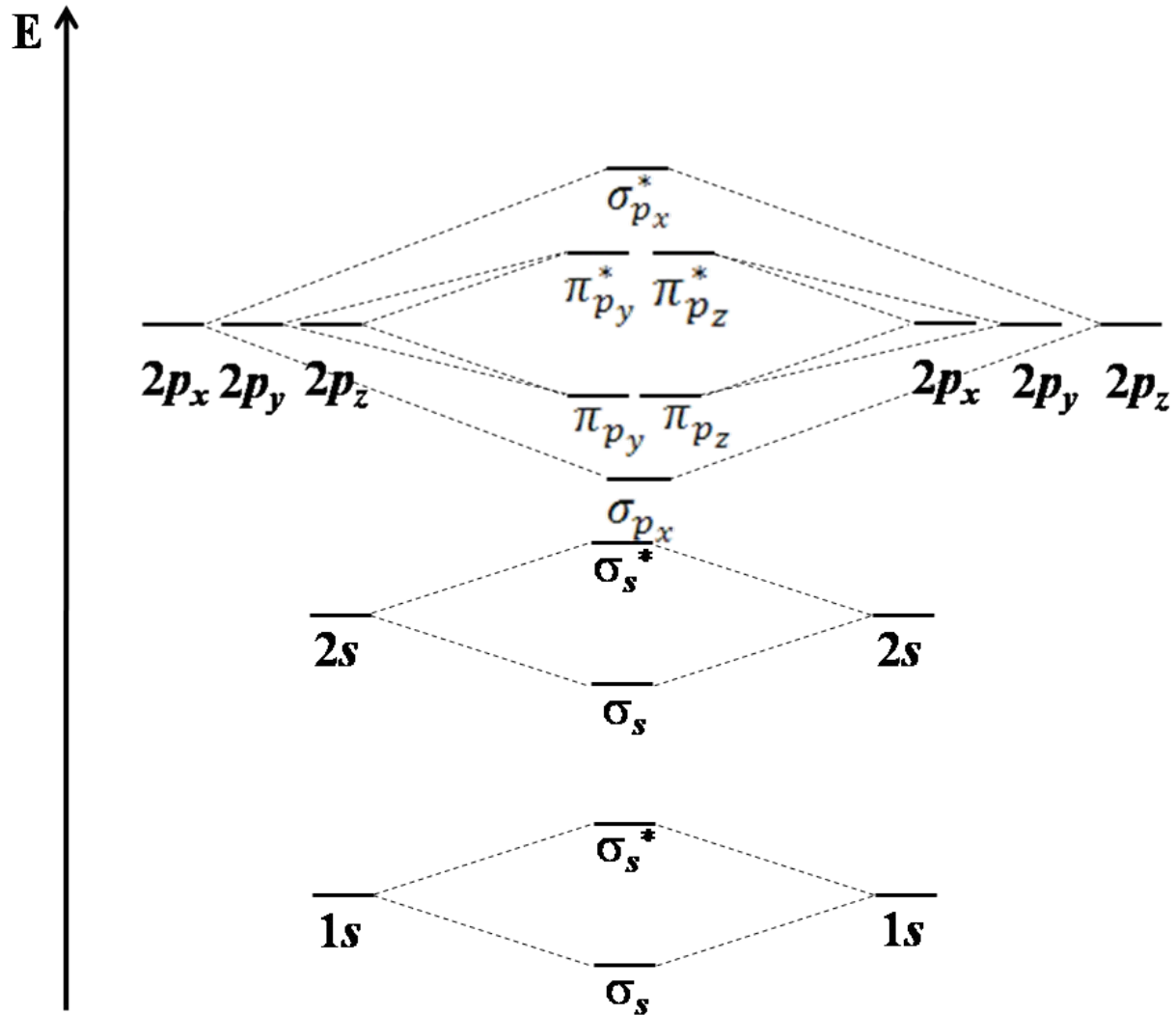
Orbitalii  $p_x$  deoarece se contopesc de-a lungul axei de legătură formează la fel OM de tip  $\sigma_{px}$ :



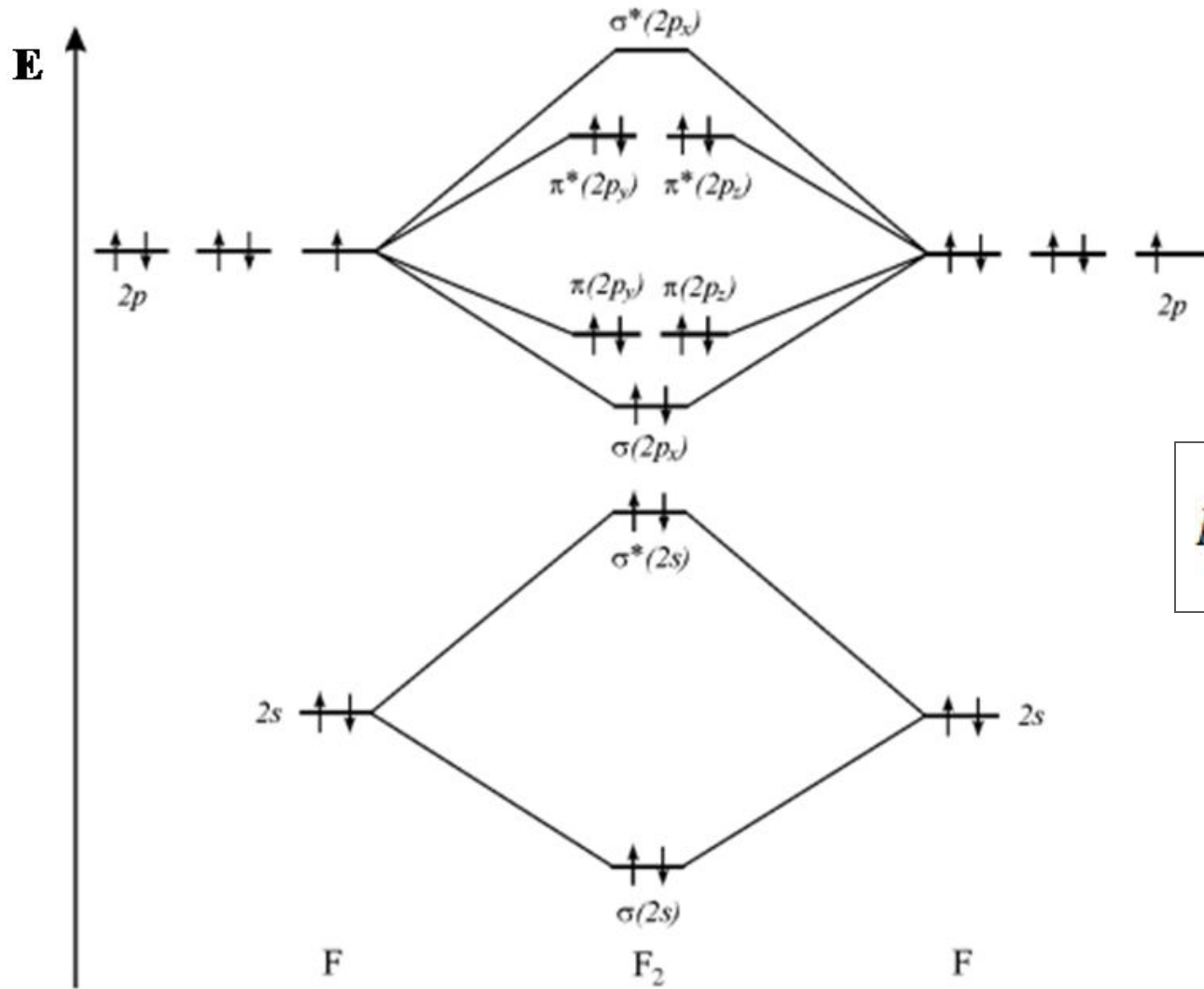
Orbitalii  $p_y$  și  $p_z$  se suprapun de-a lungul axei perpendiculare pe axa de legătură și formează, respectiv, orbitali moleculari de tip  $\pi$  -  $\pi_{py}$  și  $\pi_{pz}$ :



# Schema aranjării orbitalilor moleculari



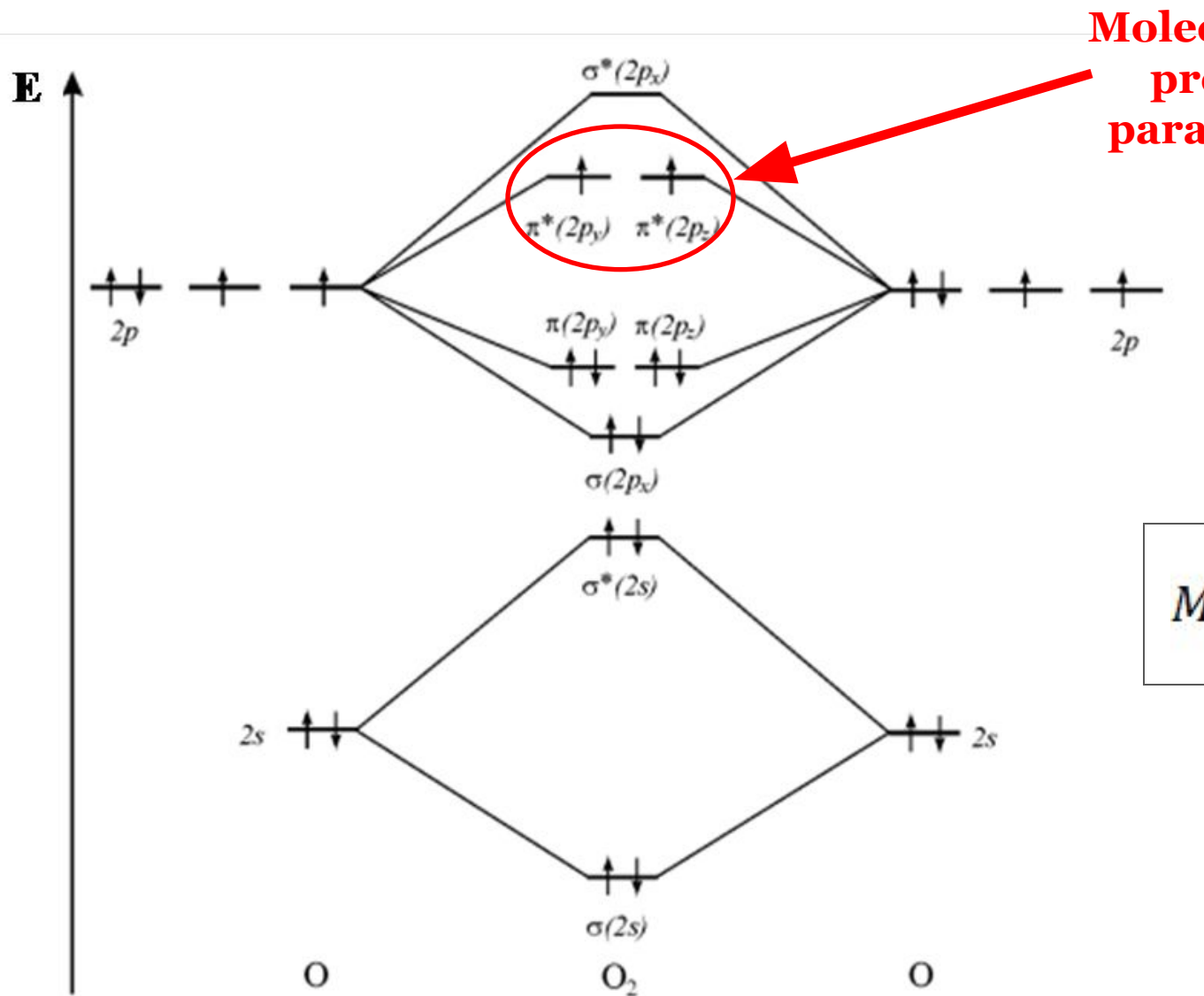
# Diagrama energetică de formare a OM în molecula de F<sub>2</sub>



$$M = \frac{8 - 6}{2} = 1$$



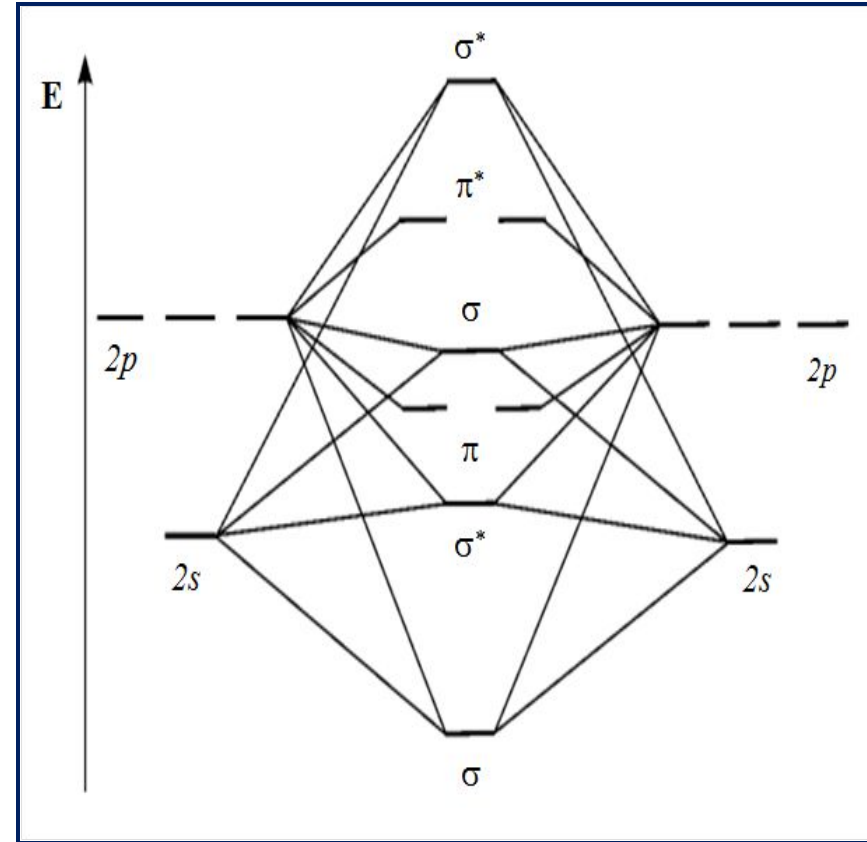
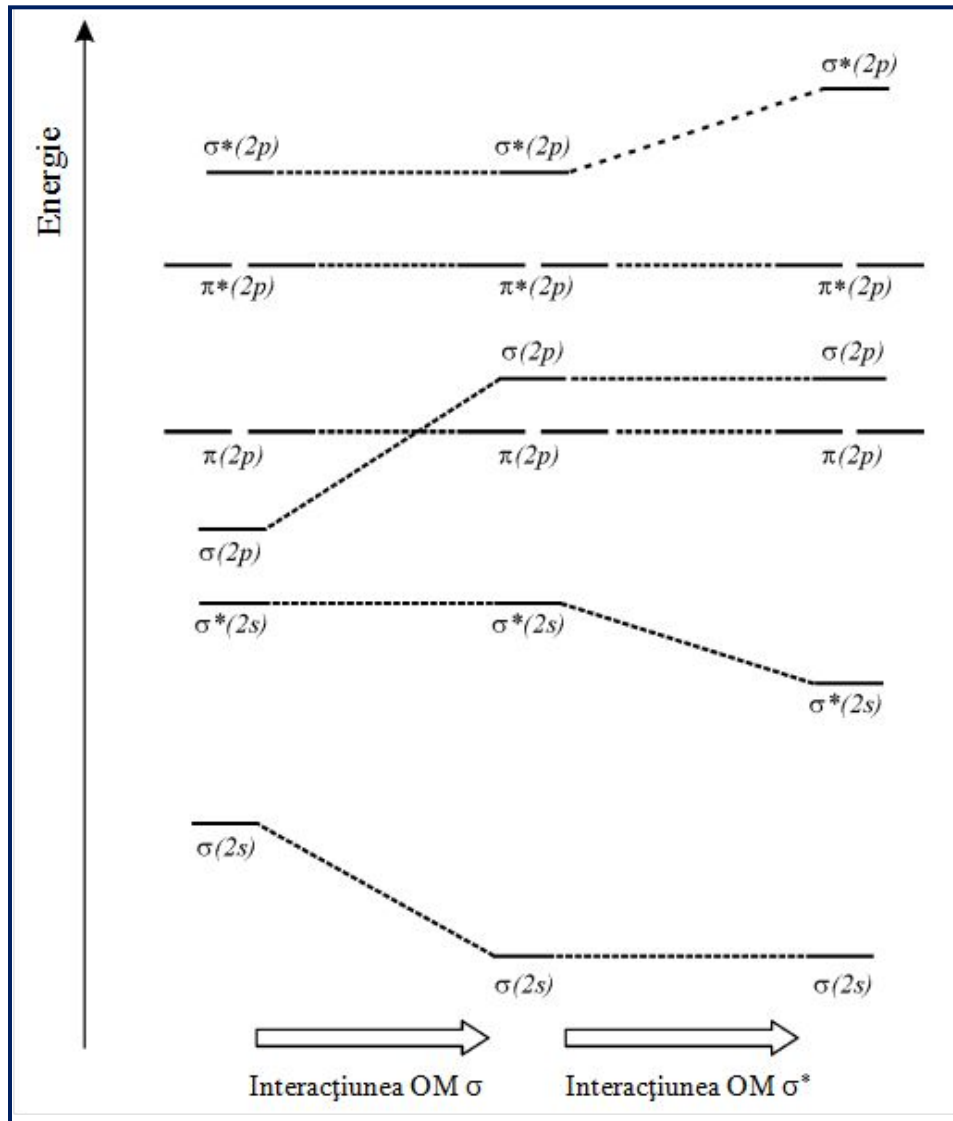
# Diagrama energetică de formare a OM în molecula de O<sub>2</sub>



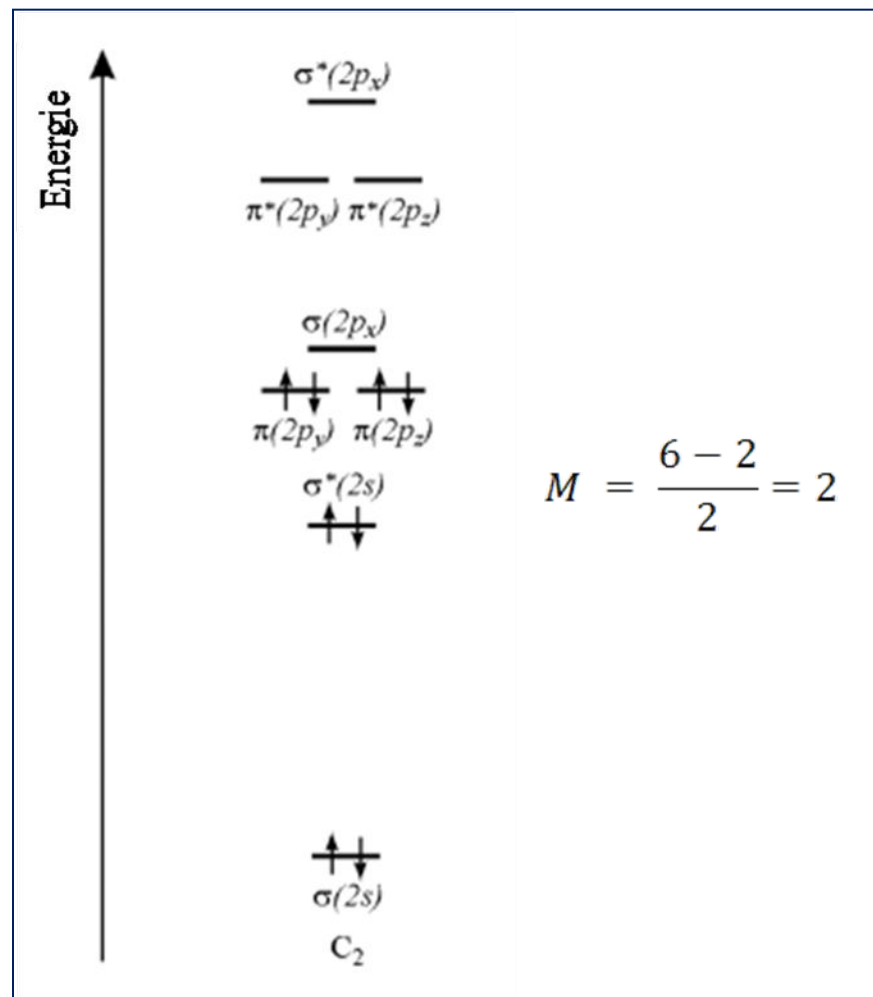
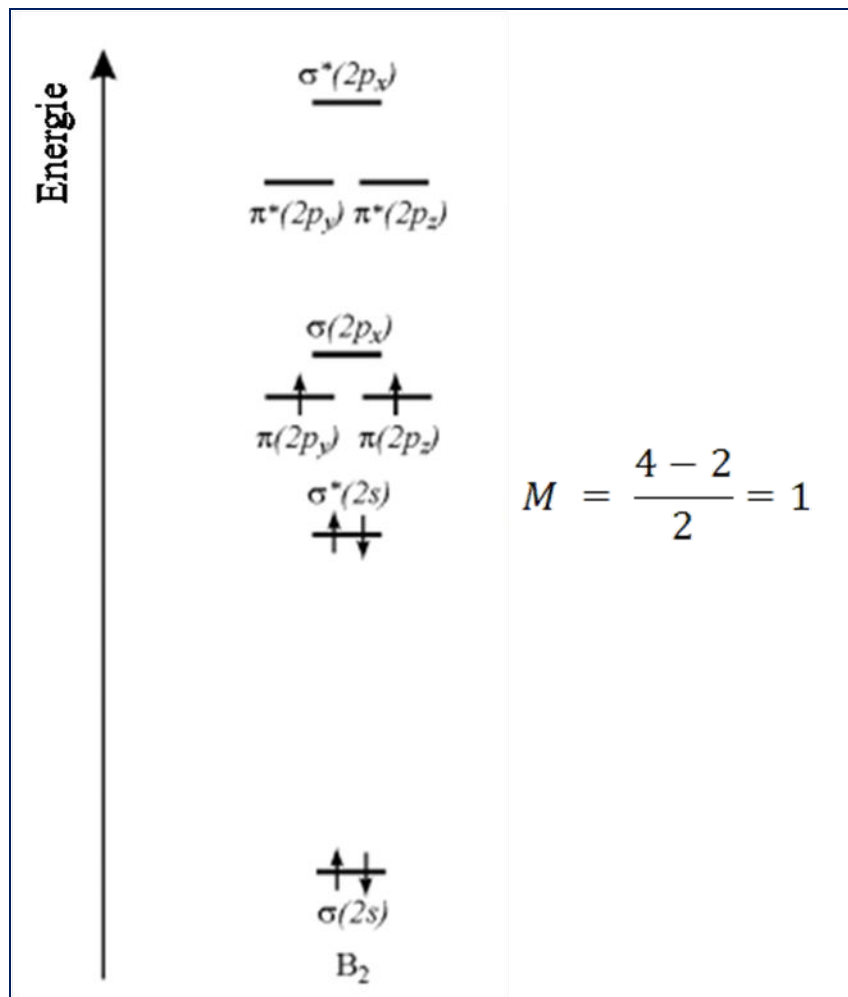
**Molecula posedă  
proprietăți  
paramagnetice**

$$M = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

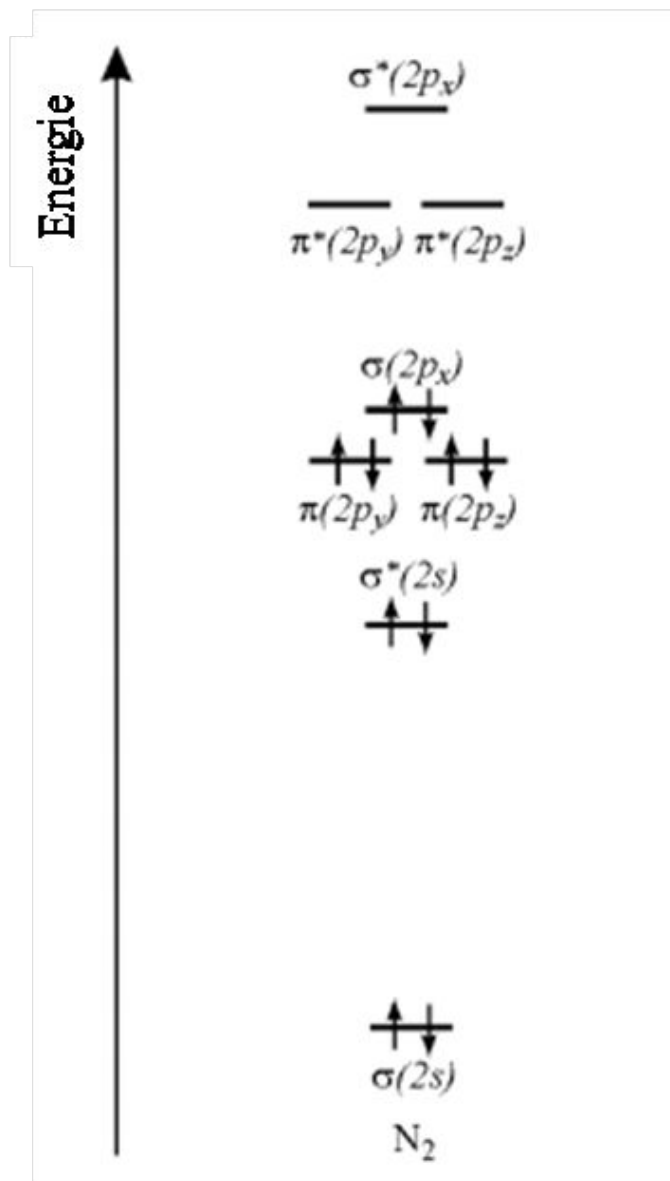
# Diagrama energetică de formare a OM pentru elementele ușoare plasate la începutul perioadei II



# Diagrama energetică a OM pentru molecula de B<sub>2</sub> și C<sub>2</sub> (**fază gazoasă!!!**)

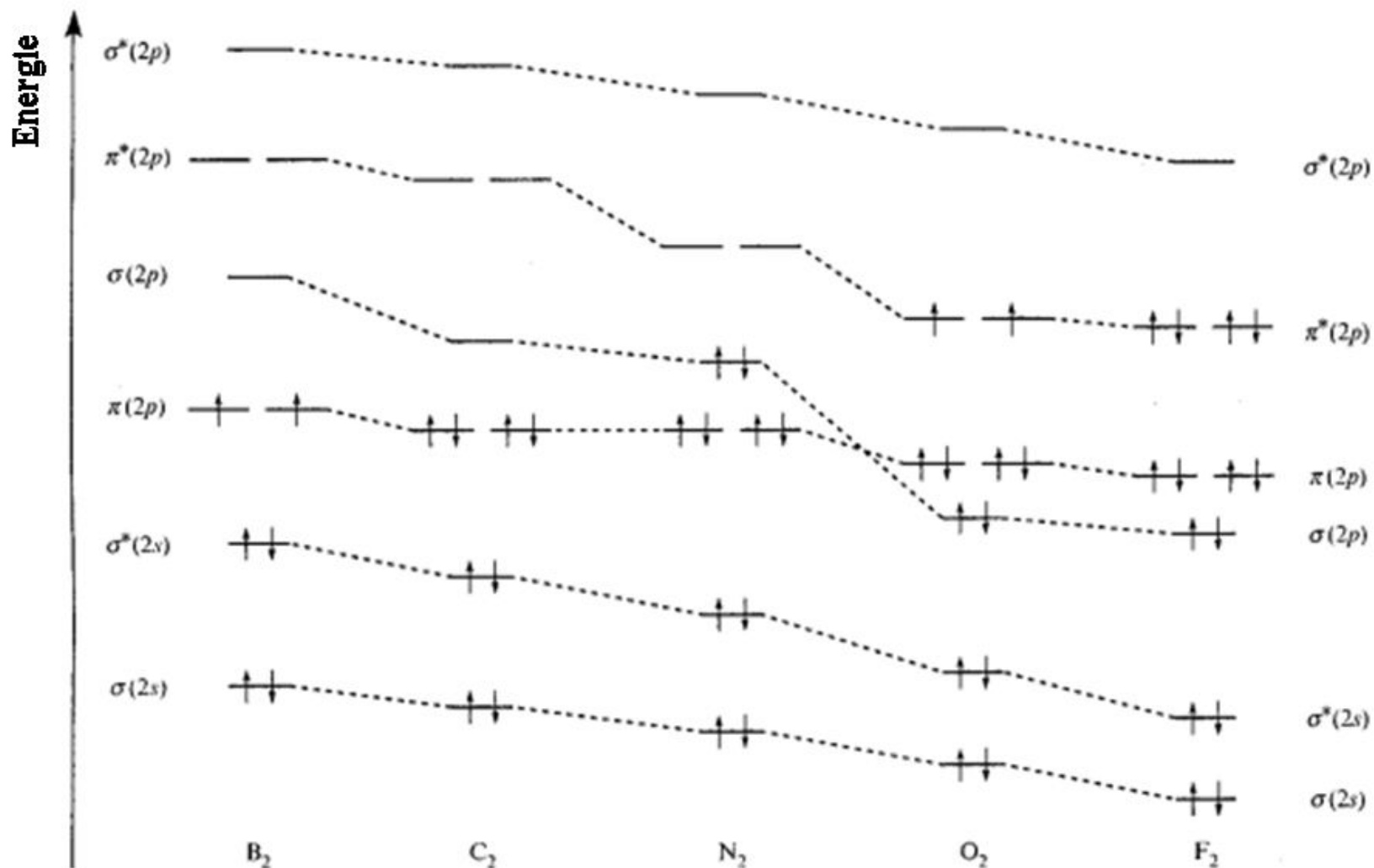


# Diagrama energetică a OM pentru molecula de N<sub>2</sub>

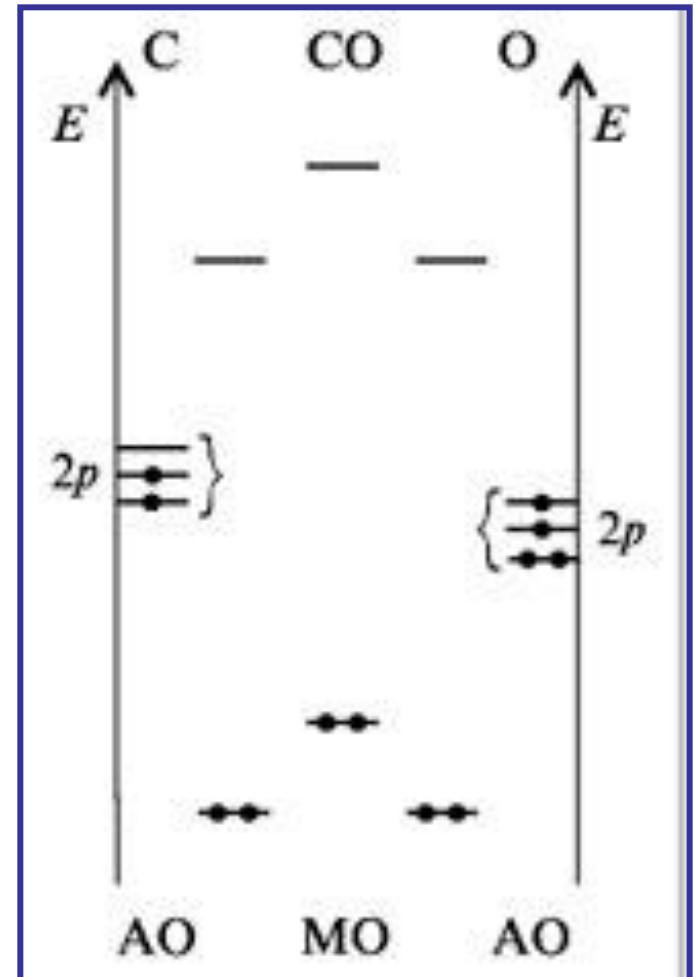
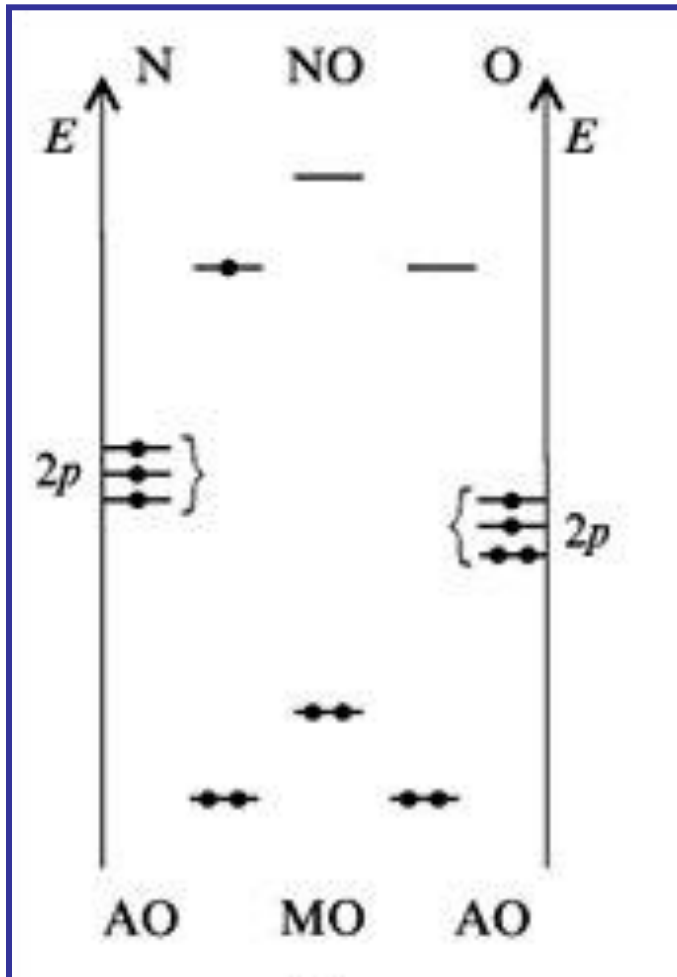


$$M = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

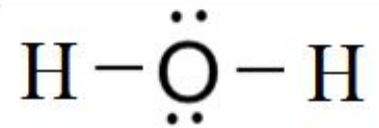
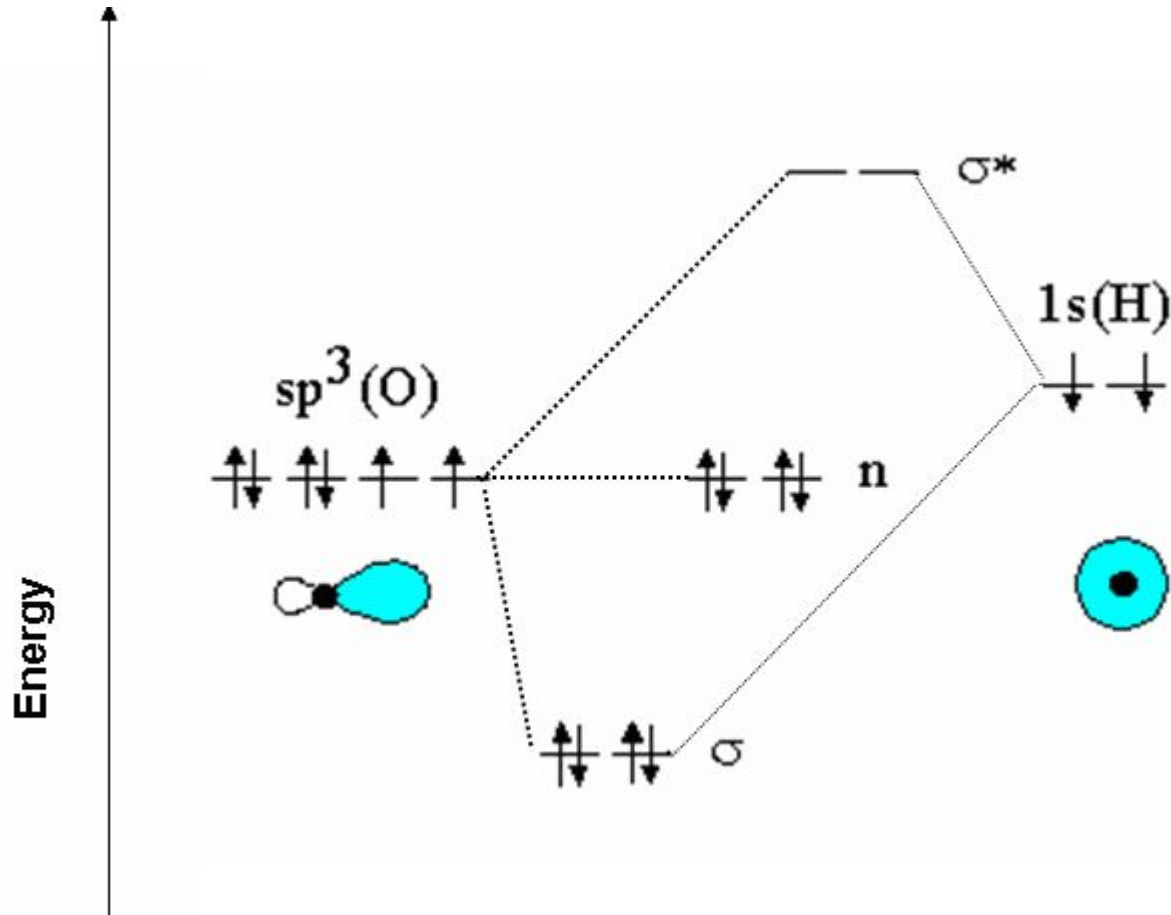
# Schimbarea poziției OM ai elementelor perioadei II la trecerea de la elementele ușoare spre cele mai grele



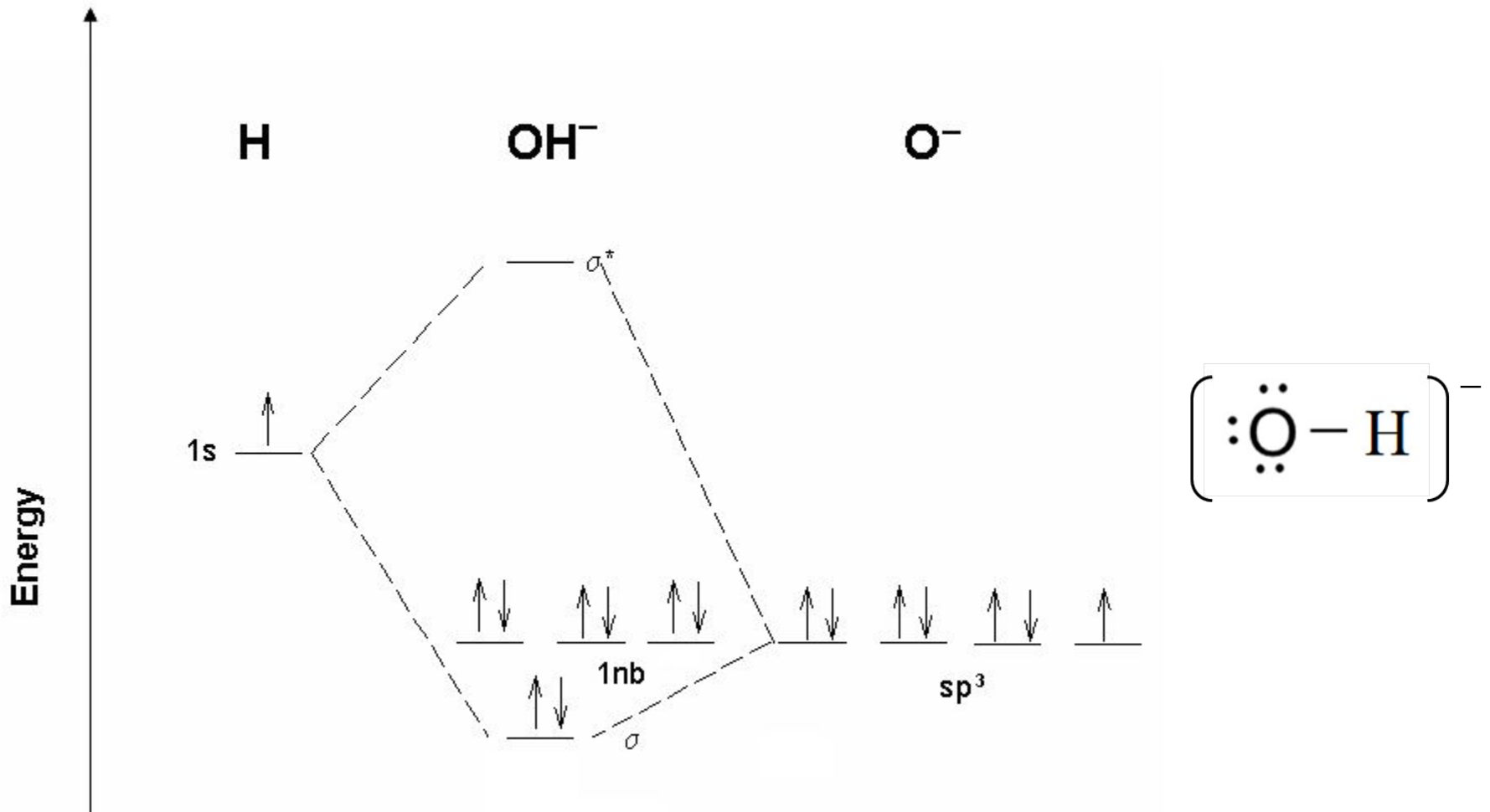
# Formarea orbitalilor moleculari în molecule heteronucleare



# Molecula de apă

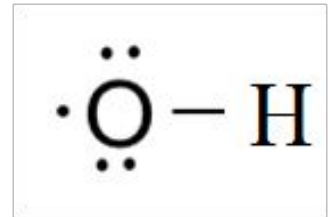
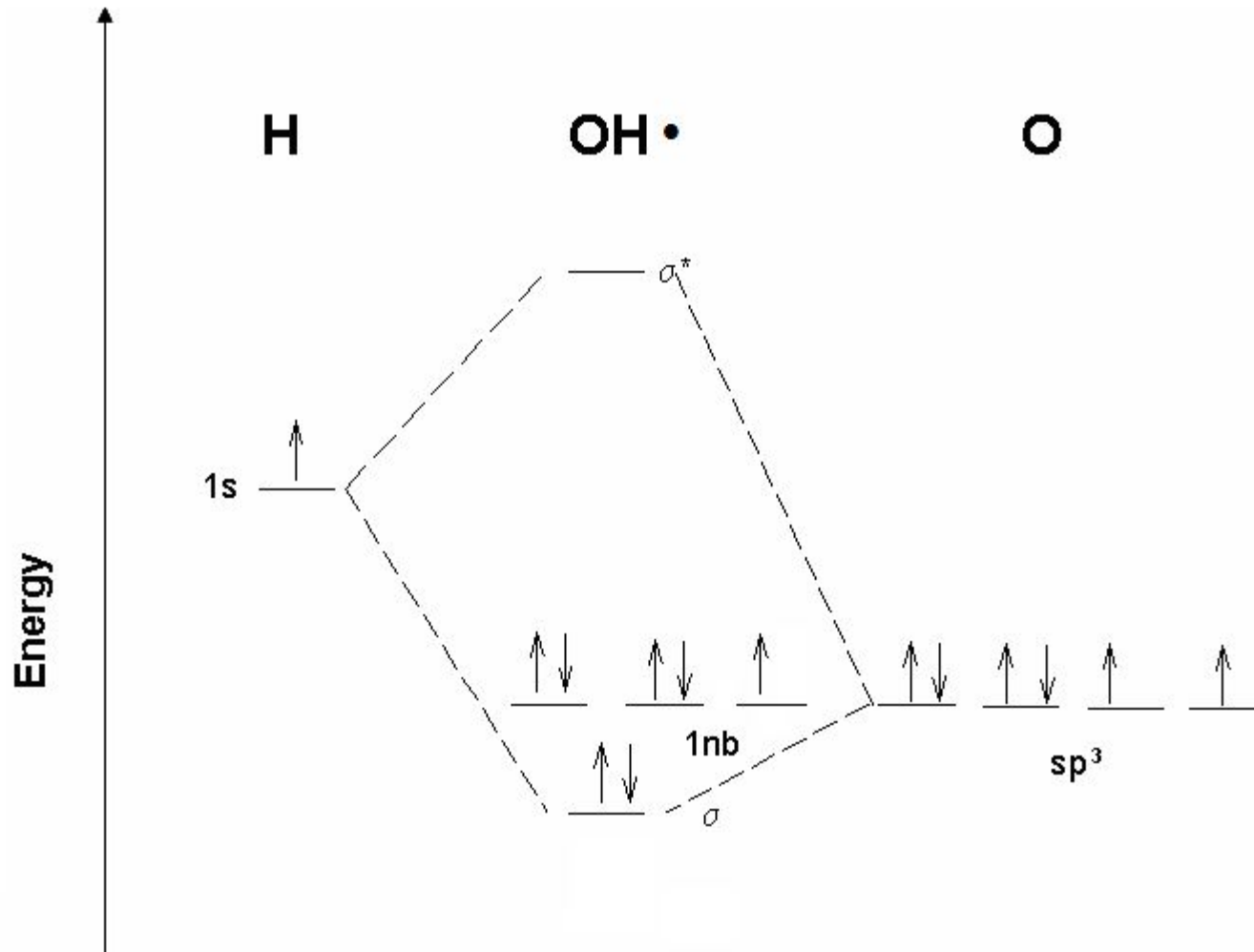


# Ionul OH<sup>-</sup>





# Radicalul $\cdot\text{OH}$



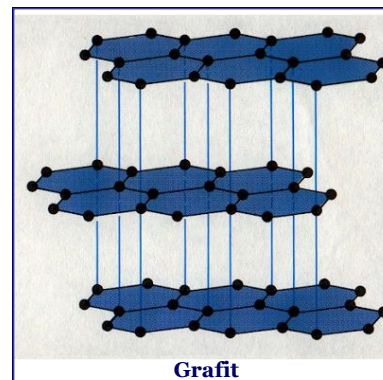
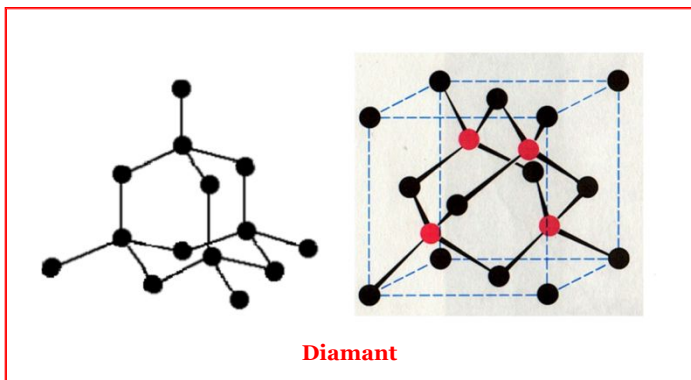
### 3.3. Proprietățile covalenței și a substanțelor cu legătură covalentă

- ✓ **este rigidă**, deoarece atomii legați covalent ocupă poziții fixe;
- ✓ **este orientată în spațiu**;
- ✓ **este saturată**, neputându-se forma în număr nelimitat;
- ✓ **este puternică**;
- ✓ **se polarizează** (datorită diferențelor de dimensiuni și electronegativității). Polaritatea crește odată cu creșterea diferenței dintre electronegativitățile atomilor.

- ✓ Substanțele covalente (moleculare) se prezintă în toate cele trei stări de agregare. Multe din ele sunt gaze sau lichide ușor volatile. În general au puncte de topire și de fierbere mai mici decât ale substanțelor ionice (excepție - diamantul, grafitul).
- ✓ Solubilitatea lor este determinată de natura legăturii. Astfel, substanțele polare se dizolvă în solvenți polari (ex. apă), iar substanțele nepolare se dizolvă în solvenți nepolari (ex. uleiul se dizolvă în benzină și nu în apă).
- ✓ Soluțiile substanțelor polare conduc curentul electric (sunt electroliți), cele ale substanțelor nepolare fiind rău-conducătoare de electricitate (neelectroliți).

Proprietățile substanțelor cu legătură covalentă depind în mare măsură de tipul rețelei cristaline. De exemplu este știut faptul că modificările alotropice ale carbonului – diamantul și grafitul – posedă proprietăți diferite:

DIAMANT	GRAFIT
- punct de fierbere ridicat (p.f. > 3500°C)	- punct de fierbere ridicat; este în stare solidă chiar la 4100°C
- duritate : cea mai mare 10 (scara Mohs) ⇨ utilizat ca abraziv, la decuparea sticlei (legături puternice între toți atomii)	- duritate : 1 (scara Mohs) - planele paralele de atomi legate prrin forșe slabe alunecă, clivează⇨ lasă urme pe hârtie (mina de creion), este onctuos
- densitate : 3,5 g/cm <sup>3</sup>	- densitate : 2,2 g/cm <sup>3</sup>
- izolant electric și termic (nu are electroni mobili)	- conduce curentul electric (electronii mobili din planurile paralele feuilletes) și căldura
- incolor, transparent, strălucitor	- opac, de culoare neagră
- insolubil în toți solvenții	- insolubil în toți solvenții
- reactivitate chimică foarte scăzut (practic inert)	- mai reactiv decât diamantul



**Lungimea legăturii** care este egală cu distanța interatomică (internucleară) și depinde de multiplicitatea legăturii. Cu cât este mai mare multiplicitatea, cu atât interpătrunderea orbitalilor atomici este mai mare și, respectiv, lungimea legăturii este mai mică:

		Legătura	d(Å)	Legătura	d(Å)
Moleculă homonucleară A - A	A-A	C-C	1,54	N-N	1,47
	A=A	C=C	1,42	N=N	1,25
	A≡A	C≡C	1,21	N≡N	1,09
Moleculă heteronucleară A - B	A-B	C-N	1,47	N-O	1,36
	A=B	C=N	1,22	N=O	1,22
	A≡B	C≡N	1,115	N≡O	1,06

Energia  $E_0$ , necesară pentru a rupe legătura dintre atomi și ai îndepărta unul de altul la distanța la care ei nu mai interacționează, se numește **energie de legătură**. Pentru moleculele biatomice, energia de legătură se determină ca energia de disociere a moleculei în atomi și poate fi determinată experimental.

De exemplu, în molecula de hidrogen energia de legătură este egală cu energia degajată în rezultatul formării moleculei  $H_2$  din doi atomi de hidrogen:



Aceeași energie se consumă pentru a rupe legătura dintre atomi în molecula de hidrogen:



**Cu cât este mai mare energia de legătură, cu atât legătura este mai trainică.**

Legătura se socoate trainică sau puternică, dacă energia ei depășește valoarea de 500 kJ/mol (de exemplu, 942 kJ/mol pentru N<sub>2</sub>), iar slabă – dacă energia ei este mai mică de 100 kJ/mol (de exemplu, 69 kJ/mol pentru NO<sub>2</sub>). Dacă în rezultatul interacțiunii atomilor se degajă o energie mai mică de 15 kJ/mol, se spune, că legătură nu se formează, se observă doar o interacțiune intermoleculară (de exemplu, 2 kJ/mol pentru Xe<sub>2</sub>). Trăinicia legăturii de obicei se micșorează odată cu creșterea lungimii ei.

	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>
<b>Lungimea legăturii, pm</b>	<b>92</b>	<b>128</b>	<b>141</b>	<b>160</b>
<b>Energia legăturii, kJ/mol</b>	<b>565</b>	<b>431</b>	<b>364</b>	<b>217</b>

<b>Legătura</b>	<b>Energia, kJ/mol</b>	<b>Legătura</b>	<b>Energia, kJ/mol</b>
<b>C-C</b>	<b>343</b>	<b>C-O</b>	<b>351</b>
<b>C=C</b>	<b>615</b>	<b>C=O</b>	<b>711</b>
<b>C≡C</b>	<b>812</b>	<b>C≡O</b>	<b>1096</b>

## 4. LEGĂTURA METALICĂ

Metalele se deosebesc fundamental de celelalte substanțe, atât sub formă elementară cât și sub formă de combinații, principalele lor proprietăți fiind:

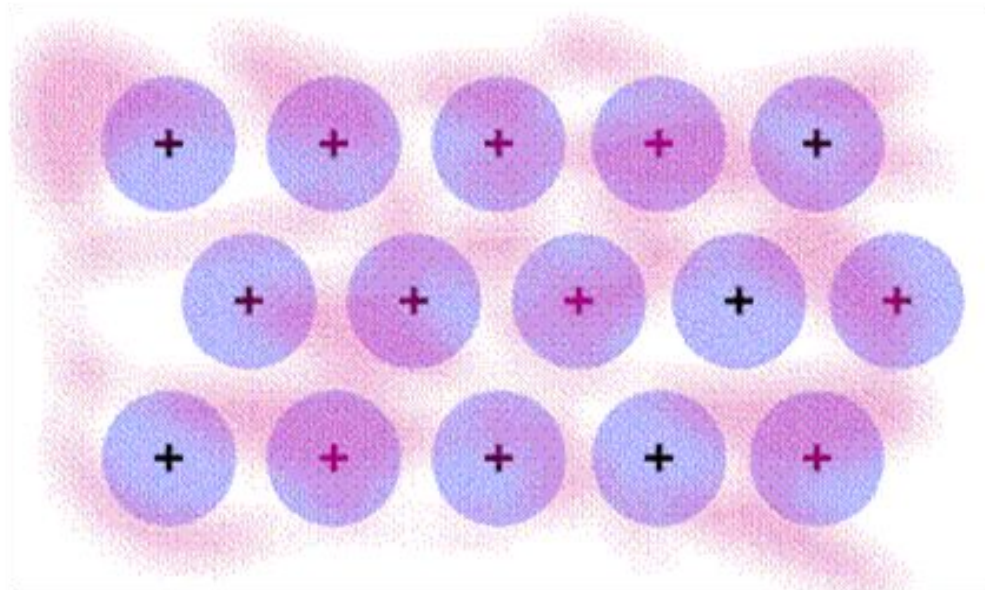
- ✓ **conductibilitate electrică** mult mai mare decât a celorlaltor substanțe și deosebită prin natura ei: trecerea curentului electric prin metale se face fără transfer aparent de masă;
- ✓ **conductibilitatea termică** a metalelor este mult mai mare decât a celorlaltor substanțe;
- ✓ **metalele sunt practic total opace**, nepermițând trecerea luminii nici prin foițe foarte subțiri;
- ✓ **metalele au luciu**, datorită reflectării aproape totale a luminii. Din această cauză majoritatea metalelor au culoarea alb-cenușie, excepție făcând Cu și Au, care absorb în domeniul lungimilor de undă corespunzătoare culorilor albastru, respectiv verde, de unde colorația lor roșcată, respectiv galbenă;
- ✓ **metalele au rezistență mare la solicitările mecanice** dar sunt totuși deformabile. Ele sunt maleabile (pot fi trase în foi) și ductile (pot fi trase în fire subțiri).



# Teoria gazului electronic

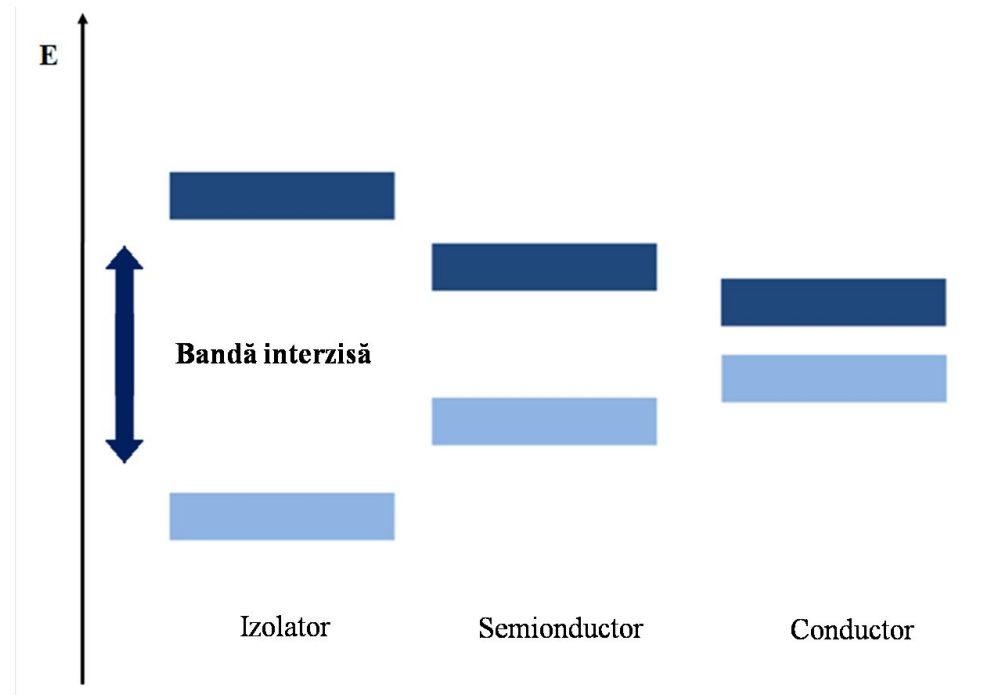
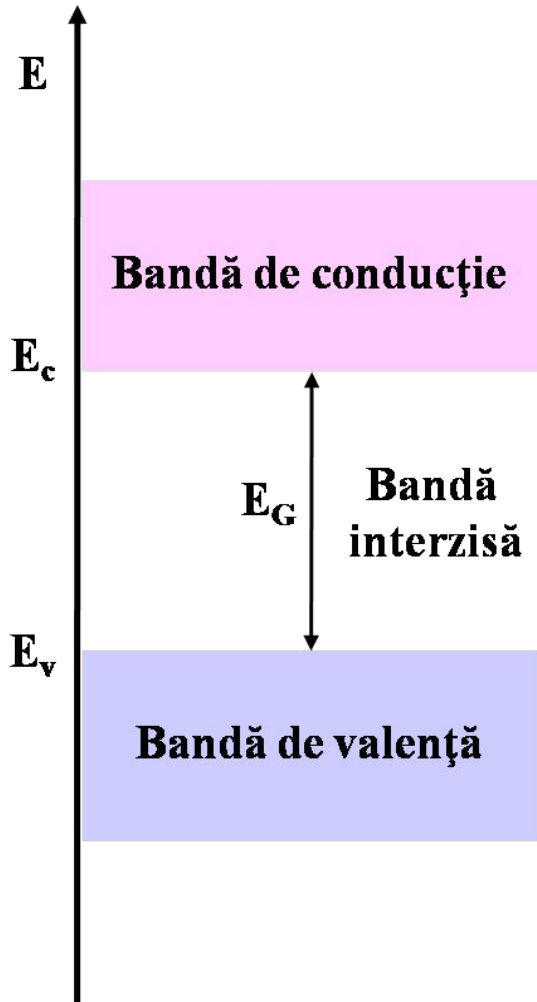
(Drude și Lorenz, 1900)

Toți electronii sau cea mai mare parte din electroni se comportă ca un gaz de electroni comuni, în care este scufundată rețeaua formată din ioni pozitivi:



# Teoria benzilor de energie

(Fermi, Sommerfeld, Bloch, Brillouin)



# 6. INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE

## Forțe van der Waals

Faptul că gazele compuse din atomi (He, Ar, Ne etc.) sau din molecule nepolare ca  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ , etc. se lichefiază și cristalizează la temperaturi joase dovedește că între molecule există forțe de atracție slabe, cunoscute sub denumirea de ***forțe van der Waals***.

Baza forțelor van der Waals o alcătuiesc forțele de atracție electrostatică dintre electronii și nucleele unei molecule cu nucleele și electronii altei molecule. La o anumită distanță dintre molecule forțele de atracție și respingere se echilibrează reciproc, formînd un sistem stabil.

# Legătura de hidrogen

Proprietățile unor lichide nu pot fi explicate decât acceptând că moleculele lor sunt asociate, prin forțe slabe, în forme ca  $(\text{HF})_n$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$  etc. Toate aceste molecule asociate conțin hidrogen, legat de un element puternic electronegativ (F, O, N sau mai rar Cl). Legătura se face prin atomul de hidrogen, de unde provine și denumirea legăturii – **legătură de hidrogen**, iar formula generală a unei asemenea legături (între doi atomi electronegativi, X și Y) este:  $\text{X} - \text{H} \dots \text{Y}$ .

