

1. Sistemul periodic al elementelor	
2. Noțiuni generale privind structura atomului	
3. Legătura chimică	
3.1. Legătura ionică.....	
3.2. Legătura covalentă.....	
3.3. Teorii asupra legăturii metalice.....	
4. Proprietățile caracteristice metalelor	
4.1. Structura cristalină.....	
4.2. Proprietăți optice și mecanice.....	
4.3. Proprietăți fizice.....	
4.4. Aliaje.....	
5. Termodinamica chimică	
5.1. Termochimia.....	
6. Cinetica chimică	
6.1. Viteză de reacție. Ordin de reacție.....	
6.2. Factori care influențează viteza de reacție.....	
7. Electrochimie	
7.1. Potențial de electrod.....	
7.2. Pile electrice.....	
7.3. Electroliza.....	
8. Coroziunea și protecția anticorozivă	
9. Compuși macromoleculari	
10. Semiconductori	
11. Substanțe luminifore	

1. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Odată cu precizarea noțiunii de element chimic (Lavoisier, sec. XVIII) și cu descoperirea de noi elemente, încă de la începutul secolului XIX s-a impus, ca o necesitate obiectivă, problema clasificării elementelor pe baza unor criterii științifice.

Dintre toate încercările de clasificare cu care se confruntă chimia în jurul anilor 1860-1870, cea mai importantă aparține chimistului rus D. I. Mendeleev, descoperitorul *legii periodicității: proprietățile chimice și fizice ale elementele se repetă periodic după anumite intervale în ordinea crescătoare a maselor lor atomice*.

S-au impus două forme ale sistemului periodic: *forma scurtă și forma lungă*.

Tabelul publicat de Mendeleev în 1871 cunoscut ca forma scurtă conține 7 perioade și 8 grupe. Prima perioadă, foarte scurtă, cuprinde numai două elemente: H și He. Perioadele scurte, 2 și 3, conțin câte un element în fiecare

coloană și câte 8 elemente. Perioada a 4-a și următoarele, numite perioade lungi, conțin câte două elemente în coloanele I–VII și câte 3+1 elemente în coloana a VIII. Astfel, începând cu perioada a 4-a, fiecare grupă se divide în: subgrupa A (grupa principală) și subgrupa B (grupa secundară). În grupa a VIII-a, pentru fiecare perioadă, gazele rare formează grupa principală sau grupa zero, iar triadele metalice: Fe, Co, Ni, Ru, Rb, Pd, Os, Ir, Pt, formează grupa secundară.

Forma lungă propusă de Rang și îmbunătățită în 1905 de Werner, reflectă cauza periodicității proprietăților fiind în strânsă concordanță cu structura învelișului electronic al atomilor. În această formă, subgrupele secundare se înscriu între grupa II A și III A în ordinea: III B– VIII B, I B și II B.

În ambele forme ale sistemului periodic lantanidele și actinidele sunt incluse global în grupa III B, iar individual sunt redate în afara tabelului.

Forma lungă ilustrează succesiunea completării învelișului electronic al atomilor, o dată cu creșterea numărului atomic și cuprinde 7 perioade și 18 grupe, iar pentru desemnarea grupelor se folosesc cifre arabe de la stânga la dreapta, de la 1 la 18.

Cu toate avantajele pe care le prezintă forma lungă a sistemului periodic, ea nu evidențiază în mod clar asemănările și deosebirile dintre elementele care aparțin grupelor principale și secundare.

În anul 1913 fizicianul G. Moseley a studiat spectrul de raze X emis de anticatozi confecționați din diferite substanțe simple. El a constatat următoarele: cu cât crește masa atomică a elementului, liniile spectrale se deplasează spre lungimi de undă mai mici (frecvențe mai mari) reușind să stabilească o relație liniară între rădăcina pătrată a frecvenței unei linii spectrale și numărul atomic al elementului respectiv:

$$\sqrt{\nu} = K(Z-1)$$

unde Z este numărul atomic care corespunde numărului de ordine care indică locul elementului în sistemul periodic.

Prin măsurătorile efectuate de Moseley nu numai că au fost eliminate nepotrivirile constatate la așezarea unor elemente în ordinea maselor atomice dar s-a precizat locul lantanidelor și posibilitatea existenței unui număr de șase elemente nedescoperite până atunci, având numerele de ordine 43, 61, 72, 75, 85 și 87.

Referitor la structura atomică, *importanța studiilor lui Moseley constau în concepția sa nouă despre numărul atomic Z al unui element, numeric egal cu numărul sarcinilor pozitive din nucleul atomic al acestuia*. Astfel, locul masei atomice, luat drept criteriu în clasificarea elementelor, l-a luat numărul atomic Z . Deci, *numărul atomic Z este egal cu numărul de ordine al elementului în sistem*.

Prin introducerea numărului atomic în locul masei atomice, clasificarea elementelor nu a mai fost o succesiune logică ci a devenit o clasificare naturală.

Prin urmare, în sistemul periodic, elementele sunt așezate în ordinea crescătoare a sarcinilor nucleelor atomice, iar proprietățile elementelor sunt funcții periodice ale numărului atomic Z . Aceasta constituie forma actuală a legii periodicității.

Comparând așezarea elementelor în sistemul periodic cu structura învelișului electronic al atomilor se pot face următoarele aprecieri de ordin general:

- construcția fiecărei perioade începe cu electroni în ns și se termină cu electroni în np . Completarea orbitalilor s și p conduce la configurații de octet ceea ce indică terminarea fiecărei perioade cu un gaz rar;
- numărul perioadei în care se află un element este egal cu numărul nivelelor electronice ocupate cu electroni din atomul aceluia element;
- numărul atomic Z este egal cu numărul electronilor din atom;
- repetarea periodică a proprietăților elementelor este determinată de repetarea după un număr de elemente a configurației nivelului electronic exterior, al acestora;
- proprietățile chimice sunt influențate în principal de structura electronică a nivelului exterior (n), mai puțin de a penultimului ($n-1$) și cel mai puțin de structura nivelului antepenultim ($n-2$).

Variația proprietăților fizice și chimice ale elementelor în sistemul periodic

Din studiul variației proprietăților fizice și chimice ale elementelor în raport cu poziția acestora în sistemul periodic se remarcă două grupe reprezentative: unele proprietăți prezintă periodicitate, altele sunt aperiodice.

Proprietățile determinate de nucleu variază aperiodic, iar cele determinate de configurația electronică exterioară a atomilor variază periodic.

Proprietățile neperiodice sunt: numărul atomic (Z); masa atomică (A); spectrele de raze X .

Proprietățile periodice sunt:

- proprietățile fizice: raza atomică, volumul atomic, raza ionică, energia de ionizare, afinitatea pentru electron, potențialul redox, spectrele optice;
- proprietățile magnetice (dia- sau para-magnetismul);
- proprietățile sistemelor poliatomice: densitate, duritate, temperaturi de topire, fierbere și entalpiile respective, conductibilitatea electrică și termică;
- proprietățile chimice: capacitatea de combinare, caracterul electrochimic, oxido-reducător și acido-bazic.

Proprietățile neperiodice

Numărul atomic (Z) reprezintă *proprietatea fundamentală a atomilor* și crește monoton cu câte o unitate de la un element la altul.

Masa atomică (A) crește monoton de la primul element al sistemului până la ultimul. Masa atomică a fost considerată inițial proprietate fundamentală, ulterior s-a stabilit că este o *proprietate derivată* care depinde și de alcătuirea izotopică a elementelor.

Spectrele de raze X se caracterizează prin variația monotonă, liniară a frecvenței emise de elementele cu $Z > 11$, în funcție de sarcina nucleară Z .

Proprietățile periodice

Raza atomică. Dimensiunile atomilor se calculează în conformitate cu tratarea mecanic-cuantică a atomului și ținând seama că acestea depind de starea în care se află atomul: dacă este izolat (*raza atomică*) sau legat de alți atomi în molecule (*raza covalentă*) sau rețelele cristaline (*rază metalică, rază ionică*). Prin urmare, raza atomului izolat este diferită de a atomului implicat în legături chimice.

Deși în tratarea mecanic-cuantică noțiunea de rază atomică nu are semnificație deoarece norul electronic este difuz, pentru explicarea unor proprietăți ale atomilor, *se consideră ca rază a atomului liber, distanța de la nucleu la punctul de densitate radială maximă a orbitalului atomic ocupat.*

Raza atomică se calculează cu relația:

$$r = r_H \frac{(n_{ef})^2}{Z_{ef}}$$

unde: r_H = raza atomului de hidrogen, [nm];

n_{ef} = numărul cuantic principal efectiv utilizat în locul numărului cuantic principal conform corespondenței dată de Slater:

n	1	2	3	4	5	6
<hr style="width: 100%;"/>						
n_{ef}	1	2	3	3,7	4	4,2

Z_{ef} = sarcină nucleară efectivă, care acționează asupra unui electron într-un atom multielectronic și este mai mică decât sarcină nucleului.

Mărimea razelor atomice influențează puternic caracterul electrochimic al elementelor, precum și unele proprietăți fizice ca: temperaturi și entalpii de topire sau fierbere (vaporizare), densitate ș.a.

Volumul atomic se poate calcula din relația:

$$V = \frac{A}{\rho} \cdot \frac{1}{N}$$

unde: A este masa atomică (g); ρ -densitatea (g/cm^3); N - numărul lui Avogadro.

Pentru trasarea curbei de variație a numărului atomic cu Z, se poate calcula $V=A/\rho$, valorile sunt mai mari decât cele reale dar proporționale cu acestea. *Volumele atomice* prezintă o variație asemănătoare cu a razelor atomice: *scad în perioadă și cresc în grupă*.

Raza atomică este o proprietate individuală a atomului, în timp ce volumul atomic este o proprietate caracteristică sistemelor poliatomice, și în consecință dependentă nu numai de configurația electronică, dar și de tipul de legătură chimică. Astfel se explică valorile mici ale volumelor atomice semnalate la grupa IVA (C, Si) care formează rețele cristaline compacte, în perioadele scurte și Mo și W, grupa IV B, în perioadele lungi.

Raza ionică diferă de raza atomică și depinde de numărul atomic Z. Razele ionilor proveniți de la elementele grupelor principale scad în perioadă și cresc în grupă, iar ale celor proveniți de la elementele tranziționale variază dezordonat, dar au valori apropiate pentru ultimele două elemente ale grupei

Energia de ionizare este *energia care se consumă pentru îndepărtarea unuia sau a mai multor electroni din atomul izolat*. Prin împărțirea energiei de ionizare (eV/mol sau kcal/mol) la sarcina electronului se obține *potențialul de ionizare*. Energia de ionizare pentru îndepărtarea primului electron se numește *energie (potențial) primară de ionizare*, pentru al doilea electron *energie secundară de ionizare* ș.a.m.d.

Pentru calculul energiei de ionizare se aplică relația lui Pauling:

$$E_{ion} = 13,6 \frac{(Z - \sigma)^2}{n_{ef}^2} = E_{ionH} \frac{Z_{ef}^2}{n_{ef}^2}$$

unde: Z - sarcina nucleară; Z_{ef} - sarcina nucleară efectivă; σ -constanta de ecranare; n_{ef} - număr cuantic principal efectiv.

Spectrele optice (spectrele de emisie atomică) au o structură discontinuă (de linii) determinată de tranziții ale electronilor de valență. Elementele unei grupe (care au aceeași configurație electronică a nivelului exterior) se caracterizează prin spectre de emisie atomică asemănătoare, în care liniile analoge se deplasează spre lungimi de undă mai mici, o dată cu creșterea lui Z. Elementele unei perioade (la care crește numărul de electroni de valență) prezintă spectre de emisie atomică cu mai multe linii. Astfel, la metalele tranziționale, numărul liniilor crește foarte mult, de aceea pentru determinarea mărimilor λ și ν se folosesc etaloane de comparație.

Spectrul optic este o proprietate caracteristică fiecărui element.

Afinitatea pentru electron este *energia care se eliberează sau se absoarbe când un atom acceptă electron în stratul de valență, transformându-se*

în anion. Este o mărime care nu se poate determina direct, valorile exacte obținute până în prezent se referă la halogeni.

Valorile energiilor de ionizare și afinităților pentru electroni ale atomilor permit să se facă aprecieri asupra caracterului electrochimic (electropozitivitatea și electronegativitatea).

Caracterul electrochimic al elementelor este definit de două proprietăți conjugate: *electropozitivitatea* – tendința unui atom izolat de a ceda electroni și *electronegativitatea* - tendința unui atom izolat de a accepta electroni.

Elementele cu valori mici ale energiei de ionizare și mai puțin negative ale afinității pentru electron prezintă caracter electropozitiv (metalic), iar elementele cu valori mari ale energiei de ionizare și mai negative ale afinității pentru electron prezintă caracter electronegativ (nemetalic).

Electronegativitatea crește în perioadă pe măsura creșterii sarcinii nucleare efective (Z_{ef}) și micșorării razei atomice, dar scade în grupe odată cu creșterea razei atomice și a efectului de ecranare. În grupele secundare variația electronegativității este dezordonată, ca și proprietățile care o determină.

Electronegativitatea unui atom este caracterizată, după Mulliken prin diferența (I-A). Pauling introduce noțiunea de *electronegativitate relativă*, X.

Luând ca referință atomul de litiu, *electronegativitate relativă* este dată de relația:

$$X = (I - A) / (I - A)_{Li}$$

unde: I = potențial de ionizare; A = afinitatea pentru electron.

Valența și numărul de oxidare al elementelor. Valența unui element este capacitatea sa de combinare cu alt element (H, O sau F) care are valență cunoscută. Definiția dată pentru noțiunea de valență este imprecisă și nu ține seama de tipul și numărul legăturilor pe care le formează atomul cu alți atomi. De aceea, în locul valenței s-a introdus noțiunea de număr sau *stare de oxidare (n.o)*.

Numărul de oxidare al unui element este sarcina electrică reală sau formală (stabilită, algebric) care se atribuie unui atom dintr-o combinație, dacă electronii fiecărei legături la atom ar aparține atomului cu electronegativitate mai mare și reprezintă numărul de electroni implicați în legătură.

2. NOȚIUNI GENERALE PRIVIND STRUCTURA ATOMULUI

Starea electronului în atom este determinată de patru numere cuantice. În teoria mecanicii ondulatorii, numerele cuantice (care își păstrează aceleași valori ca și în modelul atomic Bohr-Sommerfeld) prezintă următoarele semnificații:

– Numărul cuantic principal n , indică nivelele de energie ale atomului și poate lua valorile numerelor naturale 1, 2, 3...($n \in \mathbb{N}^*$). Pentru electronii atomilor în stare fundamentală, n poate lua valori de la 1 la 7, notate cu K, L, M, N, O, P, Q, corespunzând perioadelor sistemului periodic. Pentru fiecare valoare n , se obțin n^2 soluții matematice ale ecuației lui Schrödinger, respectiv n^2 orbitali degenerați dintr-un nivel energetic.

– Numărul cuantic orbital (azimutal sau secundar), l , determină forma spațială a orbitalilor atomici (simetria lor) (Fig.1.3.). Pentru un n dat, l poate lua n valori: 0, 1, 2,($n-1$), deci $l \in \mathbb{N}$, $0 \leq l \leq n-1$. Un nivel este scindat în l subnivelele separate, notate cu s, p, d, f, g, corespunzător valorilor lui $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Prin urmare, în fiecare nivel n sunt n subnivele(substraturi).

– Numărului cuantic magnetic, m , determină orientarea spațială a orbitalilor într-un câmp magnetic exterior, perturbator. Acesta poate lua un număr de $2l + 1$ valori, variind între $+l$0..... $-l$. Numărului cuantic magnetic reprezintă numărul de orbitali de egală energie (degenerați) corespunzători unui subnivel l .

– Numărul cuantic de spin s caracterizează mișcarea de rotație a electronului în jurul axei proprii, deosebind cei 2 electroni care ocupă un orbital. Poate lua maximum două valori $\pm 1/2$, iar reprezentarea grafică a lor se face prin două săgeți cu vârful opuse.

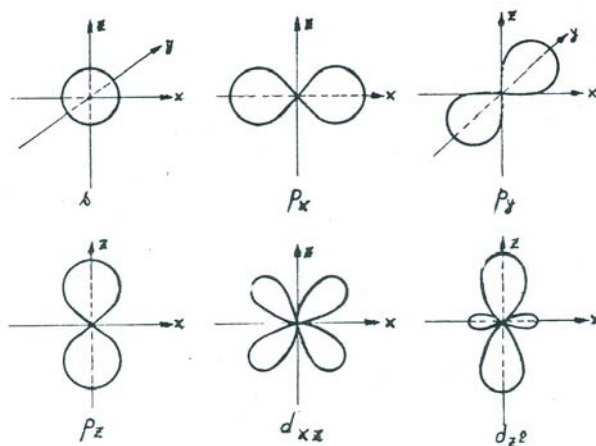


Fig. 1.3. Tipuri de orbitali atomici

În tabelul 1.1 sunt prezentate numerele cuantice care caracterizează orbitalele atomice ale primelor patru nivele energetice.

Tabelul 1.1. Distribuția electronilor în nivelele energetice cuantificate

Stratul electronic	Nivele energetice principale (orbitale) n	Subnivele energetice (orbitale) l	Tipul de orbitale	Orbitale energetice de același tip m	Nr. total de orbitale	Nr. maxim de e^- în subnivelele energetice	Nr. maxim de e^- în nivelele energetice principale
K	1	0	1s	0	1	2	2
L	2	0	2s	0	1	2	8
		1	2p	-1,0,+1	3	6	
M	3	0	3s	0	1	2	18
		1	3p	-1,0,+1	3	6	
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	5	10	
N	4	0	4s	0	1	2	32
		1	4p	-1,0,+1	3	6	
		2	4d	-2,-1,0,+1,+2	5	10	
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7	14	

Construcția învelișului electronic al atomului.

La completarea cu electroni a orbitalelor atomice trebuie să se respecte:

1. **Principiul excluziunii al lui Pauli**, stabilește că: *într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleași valori pentru numerele cuantice n , l , m , s , electronii diferă cel puțin prin numărul cuantic de spin.*

Pe baza acestui principiu rezultă că numărul maxim de electroni pe un nivel energetic este: $2n^2$.

Ținând seama de regula $(n+1)$ minim și de principiul excluziunii al lui Pauli se poate reprezenta ordinea în care se completează cu electroni subnivelele energetice și numărul maxim de electroni de pe fiecare subnivel:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 (5d^1) 4f^{14} 5d^{2-10} 6p^6 7s^2 (6d^1) 5f^{14} 6d^{2-10} 7p^6 \dots$

2. **Regula lui Hund (principiul multiplicității maxime)** se aplică la subnivelele pentru care $l > 0$, adică, care conțin mai mulți orbitali de egală energie (degenerați): *orbitalii degenerați dintr-un subnivel se ocupă succesiv cu câte un electron de spin paralel și numai după semicompletarea lor, urmează completarea cu al doilea electron de spin opus.*

Reprezentând orbitalii prin căsuțe, ordinea de completare a subnivelelor p și d este cea din figura 1.5.

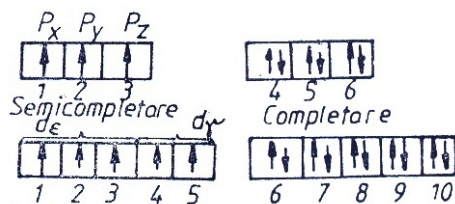


Fig. 1.5. Ocuparea succesivă a orbitalilor p și d.

3. Principiul minimei energii: pentru un atom este caracteristică starea energetică minimă care corespunde stabilității lui maxime.

Astfel, atomul de hidrogen se află în starea fundamentală când electronul său este amplasat pe orbitalul de energie minimă 1s. În stări excitate, acest electron poate ocupa orice alt orbital cu energie mai mare în următoarea ordine: 1s, 2s, p, 3s, p, d, 4s, p, d, f....

Principiul minimei energii se respectă și în cazul atomilor multielectronici, completarea orbitalilor făcându-se în ordinea crescătoare a energiei acestora, începând cu orbitalul de energie minimă. Astfel, configurația electronică a unui atom se reproduce integral la atomii care îl urmează în sistemul periodic.

Structura electronică a unui atom diferă de cea a atomului precedent numai prin amplasarea *electronului distinctiv*.

La atomii mai grei, existând mai mulți electroni, asupra acestora se exercită nu numai forța de atracție electrostatică a nucleului, ci și acțiunile de respingere dintre electroni, precum și interacțiunile de natură magnetică între aceștia.

Ordinea crescătoare a energiei subnivelurilor energetice se face conform *regulii sumei (n+1) minim* iar repartitia electronilor pe aceste subnivele, se face respectând *principiul excluziunii al lui Pauli* și *regula lui Hund*. Aceste reguli, deși nu au o fundamentare teoretică, sunt verificate experimental.

Reprezentând grafic nivelele și subnivelele energetice (fig.1.4.) și figurând fiecare orbital printr-un cerc, sensul săgeții indică ordinea populării cu electroni a subnivelurilor.

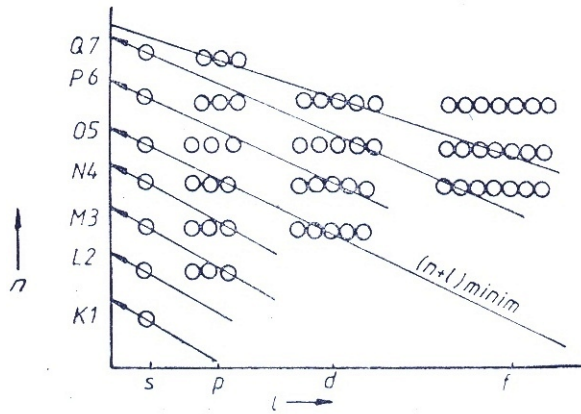


Fig. 1.4. Succesiunea ocupării orbitalilor conform regulii (n+1) minim

De la regula sumei (n+l) minim se cunosc două abateri și anume: electronul distinctiv la La (Z=57) și respectiv Ac (Z=89) se amplasează într-un orbital 5d și respectiv 6d în loc de 4 f și respectiv 5f.

Rezultă că popularea cu electroni a orbitalelor subnivelelor energetice nu respectă numai ordinea crescătoare a lui n. Totuși, trebuie menționat că la elementele grele, după popularea cu electroni, orbitalii se rearanjează din nou urmând această ordine.

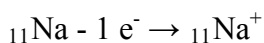
3. LEGĂTURA CHIMICĂ

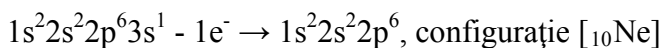
3.1. Legătura ionică

Teoria electronică a legăturii ionice elaborată de W. Kossel (1916) consideră că, prin combinare chimică, atomii tind să-și modifice nivelul electronic exterior (de valență) astfel încât să realizeze o configurație electronică cât mai stabilă, corespunzătoare cu a unui gaz rar (ns^2np^6).

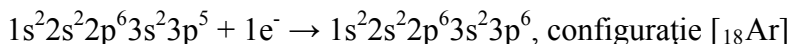
Tendența de a dobândi astfel de configurații se datorește configurației electronice periferice nestabile a atomilor izolați și explică tocmai reactivitatea acestora. Nestabilitatea configurației electronice a atomilor este cu atât mai mare, cu cât locul elementului în sistemul periodic este mai apropiat de al unui gaz rar.

Atomii elementelor din grupele I și II A, ce urmează în sistemul periodic după un gaz rar pierd ușor electronii excedențari față de configurația gazului precedent, devenind ioni pozitivi sau cationi. De exemplu:

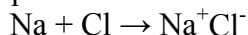




Atomii elementelor din grupele VII, VI A care preced un gaz rar pot accepta unul, respectiv doi electroni în, stratul exterior, completându-și octetul și devenind ioni negativi, denumiți anioni cu configurația gazului rar următor din sistemul periodic. De exemplu:



Ionii formați în acest mod nu rămân izolați, ci se atrag prin forțe electrostatice până la o anumită distanță minimă la care încep să se exercite forțele repulsive dintre învelișurile electronice. Deci, reacția chimică dintre un metal alcalin și un halogen conduce la o combinație ionică formată prin transfer de electroni de la elementul electropozitiv la cel electronegativ. De exemplu:



Numărul de electroni cu care se modifică configurația atomului reprezintă *electrovalența* și corespunde numărului de sarcini elementare ale fiecărui ion.

Pentru ca o legătură chimică să fie stabilă, la formarea ei trebuie să se elibereze energie (proces exoterm). Cu cât această energie este mai mare, cu atât combinația este mai stabilă.

Energia de formare a unei legături ionice, pentru o pereche de ioni monoatomici este rezultanta între două energii potențiale: o componentă atractivă și una repulsivă. Se exprimă în $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ și reflectă tăria legăturii ionice.

Pentru o pereche de ioni monoatomici (un mol) M^+X^- (sau Na^+Cl^-) se admite că atât în fază gazoasă cât și în rețele cristaline, ionii M^+ (Na^+) și $X^{\square-}$ ($\text{Cl}^{\square-}$) de formă sferică, se apropie până la o distanță minimă, de echilibru, r , egală cu suma razelor ionice ($r_+ + r_-$) când energia potențială (E_p) a sistemului, este minimă (curba 1, Fig. 3.1.). Energia potențială se calculează pe baza legii lui Coulomb:

$$E_p = -K \frac{e^2}{r_+ + r_-} = -K \frac{e^2}{r}$$

unde: $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$; e = sarcina electrică elementară; $r = r_+ + r_-$ = distanța

interionică; ϵ_0 = permitivitatea vidului = $8,85417 \cdot 10^{-12}$

O apropiere în continuare a ionilor determină apariția unor forțe de respingere electrostatică ale învelișurilor electronice și nucleelor, care fac ca energia potențială să crească (curba 2, Fig.3.1.).

Componenta repulsivă a energiei potențiale se reprezintă prin termenul $\frac{B}{r^n}$, introdus de M.Born(1919), astfel că relația energiei potențiale totale devine:

$$E_p = -K \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

unde: n - exponent de repulsie care depinde de configurațiile electronice ale ionilor și de compresibilitatea rețelei; B - constantă de proporționalitate.

Variația energiei potențiale totale a sistemului M^+X^- prezintă un minim la distanța de echilibru între ioni ce corespunde stabilității maxime (curba 3, Fig. 3.1.). În cazul NaCl, distanța de echilibru este 0,276 nm.

Pentru comparație, în curba 4 (Fig. 3.1.) se prezintă variația energiei potențiale totale a speciei chimice MX formată din atomii neutrii în stare gazoasă prin interacțiune clasică. Este evidentă stabilitatea mai mare a sistemului M^+X^- format din perechi de ioni și confirmă astfel existența ionilor.

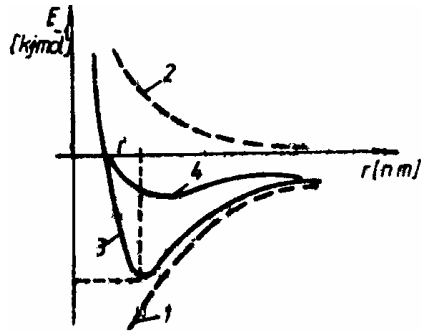


Fig. 3.1. Variația energiei potențiale într-o combinație ionică

Dar compușii ionici nu sunt formați din perechi de ioni, ci din ansambluri de ioni pozitivi și negativi distribuiți ordonat în nodurile unor rețele cristaline reticulare de simetrie determinate (Fig. 3.2.). Deci, noțiunea de moleculă nu are sens. Fiecare ion poate atinge ioni de semn opus din orice direcție, având în vedere forma lor sferică. Totuși, există un număr maxim de ioni de semn contrar ce înconjoară la distanță minimă un anumit ion într-o rețea cristalină ionică. Acest număr limită se numește număr (cifră) de coordinare (N.C.).

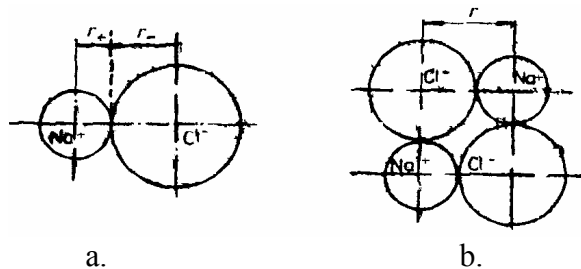


Fig. 3.2. Perechi de ioni cu sarcini opuse: a- o pereche de ioni;

b-două perechi de ioni.

Deci, la formarea rețelelor cristaline (agregate de ioni) pentru calculul energiei de formare trebuie să se ia în considerare suma interacțiilor de atracție și respingere a tuturor ionilor implicați, expresia energiei potențiale devine:

$$E_p = -KNA \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

unde A este *constanta lui Madelung* caracteristică fiecărui tip de rețea. În cazul NaCl, $A = 1,7476$.

În cazul rețelelor ionice care conțin ioni monoatomici polivalenți cu Z_c și Z_a sarcini ale ionilor, energia potențială este:

$$E_p = -K \frac{N \cdot A \cdot Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Energia potențială minimă (energia de legătură) corespunde distanței de echilibru între ioni și se obține punând condiția ca la echilibru:

$$\left(\frac{dE_p}{dr} \right)_{r \rightarrow r_{ech}} = 0$$

După efectuarea calculelor se obține expresia energiei rețelelor de ioni monovalenți:

$$E_r = -K \frac{N \cdot A \cdot e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Pentru rețelele cristaline formate din doi ioni polivalenți energia de rețea este:

$$E_r = -K \frac{N \cdot A \cdot Z_c \cdot Z_a \cdot e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Caracteristicile legăturii ionice:

- este de natură fizică și constă în atracția preponderent electrostatică dintre ioni;
- nu este orientată în spațiu, ionii, încărcăți uniform cu electricitate, pot atrage uniform, din orice direcție, ioni de semn contrar, pentru a forma un edificiu cristalin (astfel se explică dizolvarea combinațiilor ionice în solvenți polari și izomorfismul);
- este nesaturată, un ion se înconjoară cu un număr maxim de ioni de semn contrar, care se dispun la distanța de echilibru $r = r_+ + r_-$ permisă de egalarea forțelor attractive cu cele repulsive;
- este puternică în cadrul distanțelor interionice din rețelele cristaline și slăbește cu creșterea acestor distanțe;

- nu există legătură ionică pură, datorită polarizației mutuale a ionilor din rețelele cristaline, care conferă acestora un caracter parțial covalent. Deci, legătura ionică poate fi considerată caz limită a legăturii covalente polare.

Proprietățile combinațiilor ionice sunt:

- aspect salin, specific sărurilor cristalizate,
- temperaturi de topire și fierbere ridicate, consecință a tăriei legăturii;
- solubile în solvenți polari (apă) și insolubile în solvenți nepolari (datorită slăbirii forțelor electrostatice ce rețin ionii în rețeaua cristalină, ca urmare a hidratării ionilor);
- conduc curentul electric în soluție apoasă și în topitură (sînt electroliți tari);
- au moment de dipol (μ) permanent și cu valori mari ($\mu \square > 50$), care determină o polarizare puternică.

Formulele combinațiilor ionice (ex. NaCl, MgCl₂) nu reprezintă compoziția exactă ci numai raportul de combinare.

3.2. Legătura covalentă

Teoria electronică clasică a lui G. N. Lewis (1916) consideră că, legătura covalentă se realizează prin punerea în comun a electronilor necuplați din stratul de valență al atomilor implicați, care dobîndesc astfel configurații de 2 sau de 8 electroni.

Legătura covalentă conduce la formarea *moleculelor și rețelelor cristaline atomice*. În cadrul acestei teorii perechea de electroni comuni se reprezintă prin linie scurtă de valență, iar electronii se reprezintă prin puncte sau prin cruciulițe x (Fig. 3.4.). În formă simplificată electronii neparticipanți nu se reprezintă. Când doi atomi prezintă în ștratul exterior de valență mai mulți electroni necuplați, ei pot forma două-trei perechi de electroni comuni, deci pot realiza legături duble și triple.

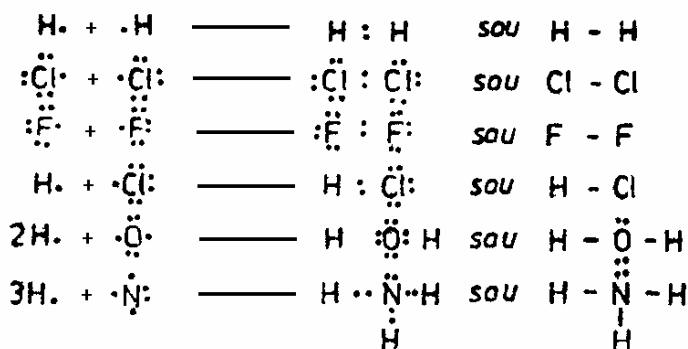
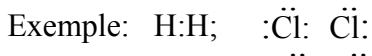


Fig. 3.4. Exemple de legături covalente

Configurație electronică stabilă de dublet sau octet impusă de teorie este respectată numai de elementele primelor două perioade, care pot stabili maximum 4 covalențe. Elementele din perioadele următoare pot forma un număr mai mare de covalențe (maximum 8), ceea ce conduce la abateri față de *regula octetului*, (exemplu configurații ale stratului exterior de 10, 12 electroni în PCl_5 și SF_6). *Numărul maxim de covalențe pe care le poate forma un atom este limitat, fiind în funcție de numărul lui atomic, de configurația electronică a stratului exterior și de raportul razelor atomilor implicați.* Atomii cu număr atomic mare, în puține din combinațiile lor realizează numărul maxim de covalențe, datorită unor factori spațiali (sterici). Astfel, într-o moleculă (agregat de atomi uniți prin covalențe) atomii sunt menținuți în poziții fixe care se păstrează chiar la schimbarea stării de agregare și față de care nu sunt posibile decât oscilații ale acestora.

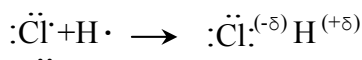
După natura chimică a atomilor implicați, teoria electronică introduce următoarele tipuri de covalențe:

– **legătura covalentă nepolară**, care se stabilește între atomi de aceeași natură chimică, cu același Z , cu o repartizare uniformă a perechii de electroni de legătură între cei doi atomi.



– **legătura covalentă polară** care se stabilește între atomi de natură chimică diferită, cu numere atomice Z diferite, în care perechea de electroni de legătură este mai apropiată de nucleul atomului mai electronegativ, apărând astfel sarcini parțiale negative ($-\delta$) și pozitive ($+\delta$) la cei doi atomi.

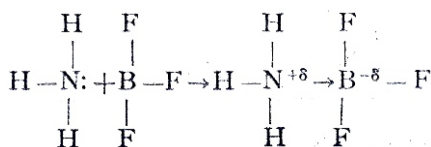
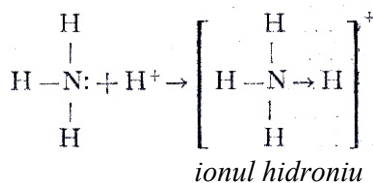
Exemplu:



Teoria electronică introduce de asemenea noțiunea de *electroni neparticipanți* (perechi de electroni neimplicate în covalențe) și un nou tip de covalență: *coordinativă sau dativă*.

Legătura chimică ce se realizează prin punere în comun de electroni între un atom care posedă o pereche de electroni neparticipanți (atom donor) și un atom deficitar în electroni (atom acceptor) se numește **covalent-coordinativă** sau **de tip donor-acceptor**. Astfel, stabilirea legăturii determină sarcini formal pozitive ($+\delta$) la donor și negative ($-\delta$) la acceptor (se reprezintă prin \rightarrow). După ce s-a format legătura covalent-coordinativă nu se mai deosebește de legătura covalentă propriu-zisă.

Exemple:



*Aduct stabil pînă la 398 K în care
atomul de bor (deficitar în
electroni) își satisface octetul.*

Legătura covalent-coordinativă prin mecanismul donor-acceptor explică formarea, într-o primă aproximare, a combinațiilor complexe și altor substanțe sau ioni anorganici.

Legătura covalentă se caracterizează prin: *rigiditate* (atomii ocupă poziții fixe), *orientare în spațiu*, *saturație* (număr limitat de covalențe), *tărie*. Desfacerea legăturii implică consumarea unei energii de ~100 kcal și conduce la transformarea chimică a substanței (spre deosebire de desfacerea legăturii ionice, de exemplu prin dizolvarea lor).

Moleculele – ca rezultat al legării covalente a atomilor – au individualitate determinată de numărul și natura atomilor, cât și de natura legăturii. Substanțele formate din molecule mici se caracterizează prin stare gazoasă (volatilitate mare), solubilitate în solvenți nepolari, constante fizice (T_t , T_f) joase, determinate de forțele de atracție foarte slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni.

Teoria mecanic-cuantică a legăturii covalente folosește două metode de aproximare:

–*metoda legăturii de valență* – MLV (W. Heitler, F. London, 1927);

–*metoda orbitalilor moleculari* — MOM (E.Hückel,1937; C.A.Coulson,1939; R.S.Mulliken,1949).

În MLV, *legătura covalentă se formează prin suprapunerea orbitalilor atomici* (OA) periferici monoelectronici, nedeformați, pe o porțiune în spațiul dintre cele două nuclee, în scopul cuplării spinului electronilor. Electronii cuplați din OA periferici nu participă la formarea legăturilor, fiind perechi de electroni neparticipanți (fig. 3.5.).

În metoda MOM *legătura covalentă se formează prin deformarea orbitalilor atomici* (OA) periferici și contopirea în orbitali moleculari (OM). Astfel, electronii implicați în covalență se mișcă simultan în câmpul mai multor nuclee și nu este obligatorie cuplarea de spin. Orbitalii interiori ocupați complet

cu electroni nu participă la legături, rămân fie orbitali atomici, fie ca *orbitali moleculari de nelegătură* (OMN).

Ambele metode, deși au unele deosebiri, conduc în cele mai multe cazuri la rezultate asemănătoare. Calculele în MLV sunt mai complicate, metoda a introdus unele noțiuni folosite frecvent ca: *hibridizare*, *rezonanță* ș.a. Calculele MOM au însă aplicabilitate mai generală.

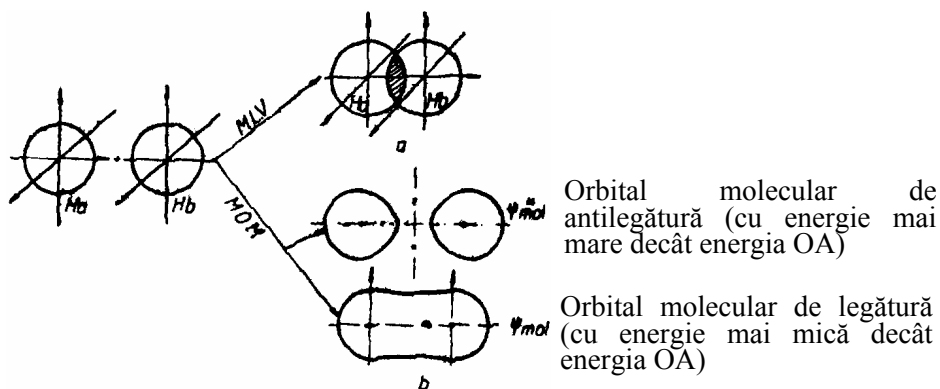


Fig. 3.5. Formarea moleculei de hidrogen: a - suprapunerea OA (MLV), b - contopirea OA (MOM).

3.3. Teorii asupra legăturii metalice

3.3.1. Teoria gazului electronic

Această primă teorie, elaborată de P. Drüde (1900) și de H. Lorentz (1916), consideră metalul ca un ansamblu regulat de sarcini pozitive (ioni), printre care se deplasează dezordonat electronii de valență liberi, foarte mobili, a căror mișcare este supusă legilor statisticii clasice Maxwell-Boltzmann. Norul electronic se comportă ca un gaz perfect monoatomic denumit *gaz electronic*.

Coeziunea rețelei metalice rezultă în urma interacțiunilor electrostatice dintre norul electronic și ionii pozitivi din nodurile rețelei metalice. Rezultă că legătura metalică este nedirijată în spațiu, exercitându-se pe toate direcțiile, la fel cum și electronii mobili se mișcă dezordonat în toate direcțiile. Sub acțiunea unui câmp electric exterior, electronii se deplasează pe anumite direcții, în sens invers câmpului.

Această teorie a explicat sub aspect calitativ conductibilitatea electrică și termică a metalelor, efectul fotoelectric și efectul termoionic (Richardson), adică emisia de electroni de către metale atunci când sunt iradiate cu radiații luminoase sau prin încălzire puternică până la incandescență; sub aspect

cantitativ a permis deducerea proporționalității observate de Widemann și Frantz între conductivitatea electrică și termică a metalelor.

Insuficiențe ale teoriei electronilor liberi: nu a putut explica scăderea conductibilității electrice cu creșterea temperaturii; nu a putut calcula căldura specifică a metalelor; nu a explicat proprietățile magnetice ale metalelor; nu a oferit un instrument matematic pentru studiul cantitativ al interacțiunii din metale;

3.3.2. Teoria benzilor de energie

Elaborată începând cu anul 1928 de către A. Sommerfeld, E. Fermi, F. Block, L.Brillouin și alții, *teoria benzilor de energie* este bazată pe criteriile cuantice, electronii de valență ai atomilor de metal fiind asimilați cu un flux mobil de particule care se supun statisticii Fermi-Dirac.

Într-un atom liber de metal electronii sunt distribuiți pe un anumit număr de subnivele energetice (orbitale) conform principiului de excluziune al lui Pauli.

Într-un metal, caracterizat printr-o rețea cu atomii foarte apropiați (rețea compactă), numai electronii interiori ocupă orbitali distincți, electronii exteriori (electronii de valență) ocupă orbitali delocalizați. În consecință, electronii de valență nu mai aparțin atomilor individuali, ei devin comuni tuturor atomilor din cristalul metalic.

MOM interpretează legătura metalică ca pe o legătură covalentă extinsă (delocalizată), policentrică și formată în câmpul tuturor nucleelor din cristalul metalic. Prin urmare, MOM admite formarea orbitalilor moleculari prin contopirea orbitalilor atomici din stratul de valență, cu formarea benzii de energie care se extinde la toate nucleele.

Se știe că numărul orbitalilor moleculari este identic cu numărul orbitalilor atomici din care au provenit (Fig. 3.6.a.). Astfel, în cazul metalelor din grupele principale care posedă 4 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip s și 3 de tip p), n atomi de metal formează 4nOM din care: 2 OML (orbitali moleculari de legătură) și 2 OMA (orbitali moleculari de antilegătură), care se contopesc în benzi de energie. În cazul metalelor tranziționale care posedă 6 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip s și 5 orbitali de tip (n-1)d), n atomi de metal formează 6nOM din care: 3OML și 3OMA (Fig. 3.6.b.).

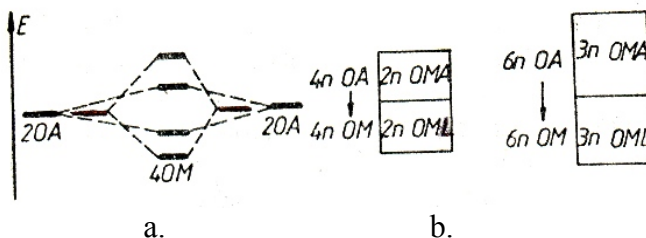


Fig. 3.6. Nivele energetice rezultate din interacțiunea 4OA, care în cazul a 4nOA sau 6nOA formează benzi de energie.

Procesul de creștere a numărului de orbitali moleculari determinat de complicarea structurilor chimice, este însoțit de descreșterea diferenței de energie dintre orbitalii moleculari vecini (adiacenți). Rezultă deci că, are loc și descreșterea diferenței de energie dintre orbitalii moleculari de legătură și cei de antilegătură până când se ajunge la o situație în care nivelele de energie ale sistemului formează practic *benzi de energie continue*. Pentru o structură cristalină tridimensională, benzile de energie devin corpuri geometrice determinate de trei numere întregi și au primit denumirea de *zone de tip Brillouin*. Modelarea procesului de formare a benzilor de energie continue este prezentată schematic în figura 3.7. Într-un cm^3 de metal există 10^{22} - 10^{23} atomi, foarte apropiați între ei, ceea ce determină o apropiere și a nivelelor energetice, astfel încât diferențele din cadrul unei benzi de energie sunt de ordinul 10^{-22} eV (valori ne semnificative).

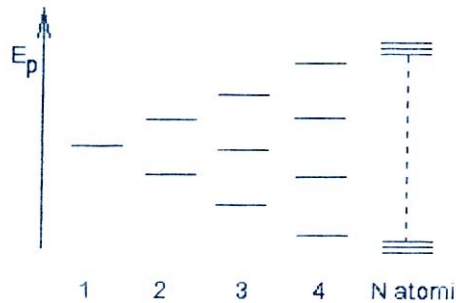


Fig. 3.7. Modelarea procesului de formare a benzilor de energie

Notarea benzilor de energie este identică cu cea folosită pentru *nivelele energetice ale atomilor izolați*: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ etc..

O bandă de energie conține un număr de nivele energetice de același tip, egal cu numărul atomilor din întregul cristal metalic considerat. Dacă cristalul este format din N atomi, atunci banda de energie de tip $1s$ va rezulta din însumarea a N orbitali atomici de tip $1s$; banda de energie de tip $2s$, va conține N orbitali atomici de tip $2s$, banda de energie de tip $2p$ va conține $3N$ orbitali atomici de tip $2p$ ș.a.m.d. Rezultă că fiecărui nivel energetic din atomul izolat îi va corespunde o bandă de energie din cristalul metalic.

Benzile de energie permise sunt separate între ele prin *benzi de energie interzise*. Acestea din urmă nu conțin nivele energetice și prin urmare nu pot accepta electroni.

Din cauza interacțiilor electrostatice multiple dintre învelișurile electronice (respingeri) și dintre acestea și nucleele pozitive ale atomilor (atracții), electronii aflați în benzile inferioare de energie (mai aproape de nuclee) se pot considera că se găsesc plasați în gropi de potențial. Trecerea unui electron prin câmpul de forță al unui nucleu în cel al nucleului vecin este împiedicată de o barieră de potențial. Aceasta este cauza pentru care benzile de energie inferioare rămân individualizate, deși îngustimea barierelor de potențial dintre nuclee, ne obligă să admitem că există posibilitatea ca ele să fie străpuse de către electroni prin *efect tunel*. Cu creșterea distanței dintre nucleele atomilor din cristal și benzile de energie, gropile de potențial se îngustează, iar la nivelul benzii de energie care conține electronii de valență ele dispar, dispărând astfel și barierele de potențial care împiedică circulația liberă a electronilor. O consecință importantă a fenomenului este extinderea (delocalizarea) asupra tuturor atomilor din cristal a benzilor de energie exterioare, electronii conținuți în aceste benzi constituind fluxul de electroni mobili din cristal (Fig. 3.9.).

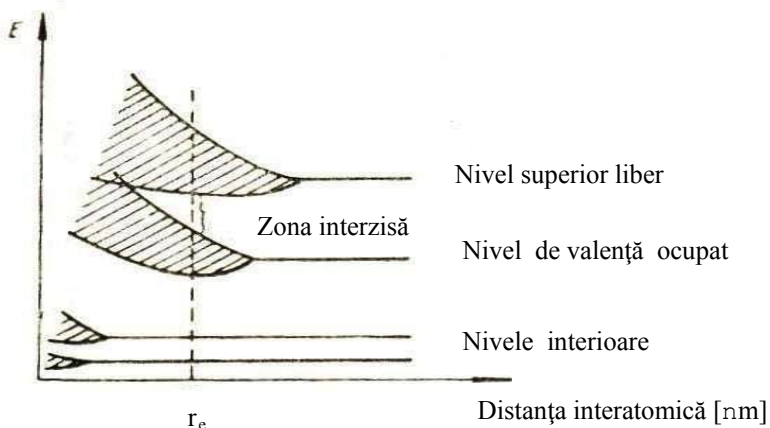


Fig. 3.9. Benzi de energie într-un metal

Ultima bandă de energie din cristal, parțial sau total ocupată cu electroni poartă denumirea de *bandă de valență (BV)*, iar prima bandă energetică, liberă de electroni, se numește *bandă de conducție (BC)*, (Fig. 3.8.).

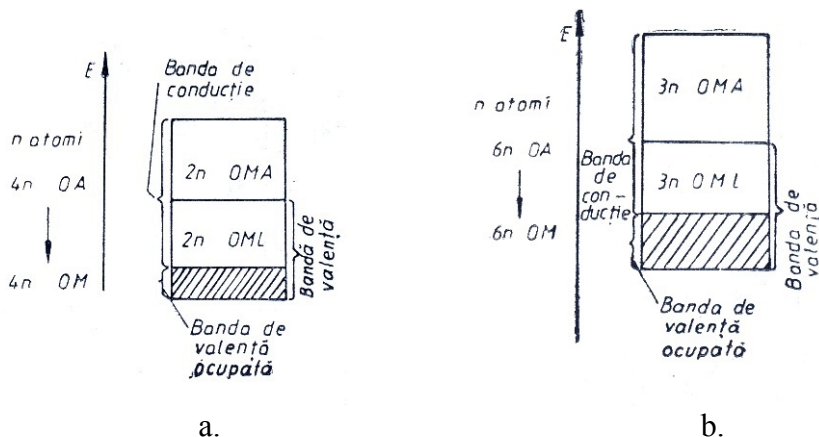


Fig. 3.8. Formarea OM și popularea benzii de energie și valență pentru:
a. unele metale reprezentative; b. unele metale tranziționale.

Se numește *nivel energetic Fermi*, cel mai înalt nivel energetic al benzii de valență, iar *energia Fermi* (E_F) este energia corespunzătoare nivelului cel mai înalt ocupat cu electroni la 0 K (zero absolut).

Diferența dintre energia potențială maximă E_M a electronului (energia corespunzătoare celui mai ridicat nivel energetic din BC), și energia nivelului Fermi, reprezintă *energia de ionizare* a metalului.

$$E_M - E_F = E_{ion}$$

Pentru metalele puternic electropozitive ea reprezintă și *energia pragului fotoelectric* sau *energia de extracție* a electronului, care definește emisia termică a electronilor din metal.

Formarea benzilor de energie în cristalele metalice are ca efect important imediat *scăderea valorilor potențialelor de extracție* în comparație cu energiile de ionizare corespunzătoare ale atomilor liberi.

Calculul energetic de statistică cuantică demonstrează că *la procesul de conducere a curentului electric participă numai electronii care reușesc să populeze nivelele energetice ale benzii de conducție*.

În funcție de valoarea energetică a nivelelor care alcătuiesc benzile de energie exterioare, de valență sau de conducție, precum și a gradului de populare cu electroni al acestora, metalele se pot încadra în două mari grupe:

1) *metale la care BV este alcătuită din nivele energetice de tip s, p, d, parțial ocupate cu electroni* (metalele din grupele a I-a și a III-a principale, precum și majoritatea metalelor tranziționale). În cazul acestor metale BV este adiacentă cu BC, conferind o foarte bună conductibilitate electrică acestora. Trebuie precizat faptul că, în cazul metalelor tranziționale, conductibilitatea electrică crescută este determinată de numărul crescut al nivelelor energetice din benzile lor de conducție (nivelele energetice de tip d sau f), cuplată cu

omogenizarea energiei acestora din cauza depărtării tot mai accentuate de nucleele atomice ale rețelei cristaline.

2) *metale la care BV este alcătuită din nivele electronice de tip s, total ocupate cu electroni.* Întrucât în cazul acestor metale BC va fi formată în mod obligatoriu din nivele cu energie mai ridicată decât cele care alcătuiesc BV, între cele două benzi energetice se va interpune o bandă *de energie interzisă*. Această situație energetică va determina o micșorare a valorilor conductibilităților electrice pentru aceste metale în comparație cu cele din prima grupă. Acesta este cazul metalelor din grupa a II-a principală a sistemului periodic.

Pe baza teoriei benzilor de energie se pot explica proprietățile electrice ale solidelor. În funcție de natura atomilor și de structura cristalului, cele două benzi de valență și de conducție pot să se acopere sau nu, în ultimul caz fiind separate printr-o bandă interzisă. Separarea energetică, ΔE , dintre banda de valență și banda de conducție, precum și modul de ocupare cu electroni a benzii de valență, sunt criteriile de clasificare a corpurilor solide din punctul de vedere al conductibilității electrice (Fig. 3.10.) în:

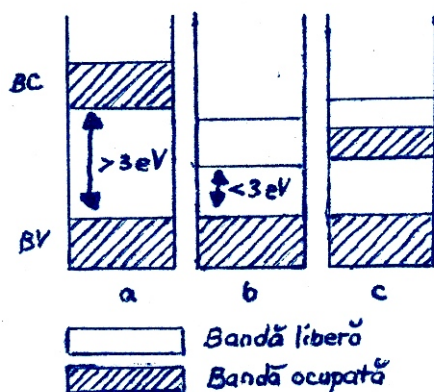
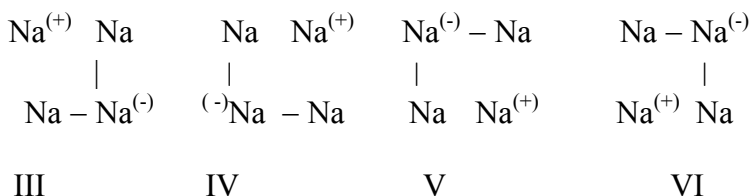


Fig. 3.10. Modul de ocupare cu electroni a benzilor de valență (BV) și a benzilor de conducție (BC) în cazul:

(a) izolatoarelor; (b) semiconductorilor intrinseci; (c) conductorilor.

- *izolatori*, când atât banda de valență cât și cea de conducție sunt complet ocupate cu electroni, iar lățimea benzii interzise este mai mare de 3 eV. În aceste condiții, aplicarea unui câmp electric nu produce nici un flux de electroni în nici o direcție. În acest fel se prezintă structura diamantului sau a sulfurii, care sunt foarte buni izolatori. Dacă se aplică o tensiune foarte mare, electronii ar putea să sară într-o bandă goală de energie superioară, străbătând o zonă de energie interzisă. Are loc, astfel, o descărcare de străpungere.



Rezonanță nesincronizată (un electron trece de la un atom la altul)

Rezonanța între cele șase structuri conduce la o mai mare stabilitate decât între primele două. Pentru ca un atom metallic să realizeze structuri de rezonanță nesincronizată, adică să primească un electron suplimentar, Pauling admite că metalul trebuie să posede un orbital disponibil (neocupat cu electroni) numit *orbital metallic*.

Numărul de electroni cu care un atom participă efectiv la realizarea legăturilor din rețea este denumit de Pauling *valență metalică*.

Se constată că *valența metalică nu coincide cu valența metalului în combinațiile sale*. Exemplu: calculul valenței metalice a cuprului este prezentat în tabelul 3.2.

Sub influența nucleelor vecine, electronii 3d se decuplează, își modifică spinul și se distribuie pe orbitalii 4p liberi, dar în așa fel încât unul din orbitali să rămână liber pentru a se putea forma structurile: Cu^+ și Cu^- . Fiecare atom de cupru din rețeaua metalică pune la dispoziția rețelei 5 electroni necuplați, prin urmare are valența metalică cinci.

Din determinări magnetice s-a stabilit că în rețeaua cristalină a unui metal există: 28% structuri M^+ , 44% M și 28% M^- . Ținând cont de contribuția fiecărei specii și de numărul de electroni necuplați în Cu^+ , Cu și Cu^- , valența metalică a cuprului este: $6 \cdot 0,28 + 5 \cdot 0,44 + 6 \cdot 0,28 = 5,56$

Tabelul 3.2. Calculul valenței metalice a cuprului

		3d	4s	4p	
Atom izolat de cupru	[Ar]	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—
Atom de cupru în rețea metalică (Cu^*)	[Ar]	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	\uparrow	\uparrow	$\underline{\text{X}}^*$
Cu^+ în rețea metalică	[Ar]	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow	\uparrow	$\underline{\text{X}}$
Cu^- în rețea metalică	[Ar]	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Legătura metalică nu este saturată deoarece numărul atomilor aflați în imediata vecinătate este întotdeauna mai mare decât valența metalică. De exemplu: potasiu formează legături cu 8 atomi vecini din rețeaua cubică centrată intern printr-un singur electron de valență, ceea ce înseamnă că fiecăruia din atomii vecini îi revine $1/8$ din legătură, printr-o pereche de electroni. Cromul care are valența metalică 6, se învecinează cu 12 atomi, ceea ce înseamnă că fiecăruia din atomii vecini îi revine $6/12 = 1/2$, adică o jumătate de legătură. Comparând cele două situații putem spune că legătura metalică la Cr este de patru ori mai puternică decât legătura în rețeaua potasiului.

Un factor de care depinde tăria legăturii metalice este raza atomică. Astfel, s-a constatat că elementele unei perioade, cu cât au raza atomică mai mică, cu atât valența metalică este mai mare și legăturile interatomice mai puternice. Proprietățile fizice ale metalelor care depind de tăria legăturii interatomice, depind de valoarea valenței metalice. Astfel, cu cât valența metalică este mai mare și legăturile interatomice din rețea sunt mai puternice, cu atât proprietăți fizice ca duritate, tenacitate, temperatură de topire și fierbere sunt mai ridicate.

4. PROPRIETĂȚILE CARACTERISTICE METALELOR

Metalele se caracterizează prin proprietăți specifice. Aceste proprietăți se manifestă numai la metale în stare de agregare solidă și lichidă. În stare de vapori, metalele se comportă ca și nemetalele.

Proprietățile specifice metalelor dovedesc existența unei legături proprii metalelor precum și unui anumit mod de aranjare al atomilor în rețelele metalice.

4.1. Structura cristalină

Una din proprietățile caracteristice metalelor pure este tendința lor de a forma cristale cu structuri compacte. Majoritatea metalelor formează trei tipuri de rețele de cristalizare (Fig.4.1.):

- *rețea cubică cu fețe centrate*, în care atomii ocupă vârfurile și centrele fețelor unui cub; fiecare atom este înconjurat la distanțe egale de 12 atomi, având număr de coordinație 12. Acest tip de rețea se întâlnește la: Au, Ag, Al, Ni, Pt, Co, etc;
- *rețea hexagonală compactă*, în care atomii sunt aranjați în vârfurile unor prisme hexagonale și având fiecare numărul de coordinație 12. Cristalizează în acest tip de rețea hexagonală : Mg, Zn, Cd, Co etc;
- *rețea cubică centrată intern*, în care atomii sunt aranjați în vârfurile și în centrul spațial al unui cub așa încât fiecare atom este înconjurat de alți 8 atomi,

deci este o formă de cristalizare mai afânată. Metalele care cristalizează în acest tip de rețea sunt: Na, K, Cs, Pb, Ba, etc.

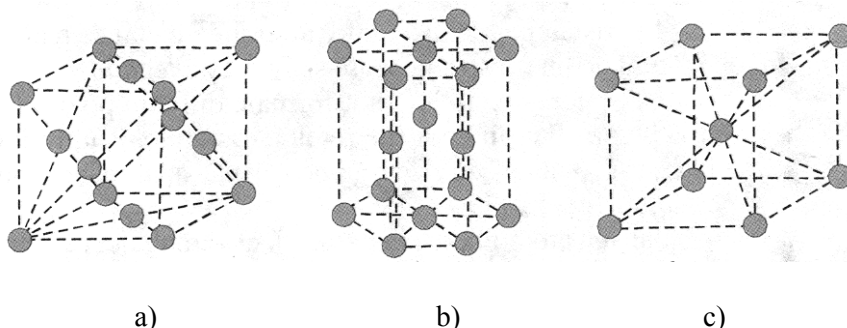
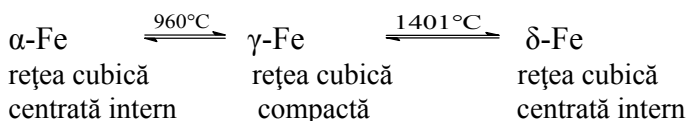


Fig. 4.1. Rețele metalice

a) rețea cubică cu fețe centrate; b) rețea hexagonală compactă; c) rețea cubică centrată intern

Unele metale prezintă fenomenul de *alotropie* determinat de energii de rețea asemănătoare pentru diferite modifiții. Această proprietate este frecvent întâlnită la metale tranziționale d și f. De exemplu: pentru fier se cunosc 3 modifiții, pentru mangan 4 iar pentru plutoniu 6. Pentru unele metale modificarea temperaturii determină o tranziție de la un aranjament compact la altul. În cazul fierului:



Măsurarea intensității razelor X reflectate de diferitele planuri ale unui cristal, a demonstrat că majoritatea cristalelor nu au o structură ideală. Metalele formează o structură de *agregate policristaline* (de tip mozaic) deoarece la solidificarea topiturii unui metal, cristalizarea începe simultan în mai multe puncte numite *centre de cristalizare*. Cristalele cresc liber în toate direcțiile, până când suprafețele lor vin în contact, iar aderența suprafețelor de contact este perfectă. Se formează astfel un conglomerat de microcristale, cu forme neregulate, numite *cristalite*. Această structură de tip mozaic poate fi văzută cu un microscop metalografic după ce metalul a fost tratat cu un acid. Macrostructura unui metal se deosebește de structura cristalină propriu-zisă a metalului. Aceasta din urmă se determină cu ajutorul razelor X.

În condiții speciale se pot obține metale cristalizate în *monocristal*, cu planurile rețelei echivalente riguros paralele. Pentru obținerea monocristalelor

sunt posibile mai multe procedee. Pentru fabricarea diodelor, tranzistorilor, etc., sunt necesare monocristale din metale semiconductoare de înaltă puritate. Monocristalele metalelor au alte proprietăți decât metalele policristaline obținute. De exemplu, monocristalele au o duritate mult mai mică, sunt mai ductile, dar mult mai puțin rezistente la rupere. Monocristalul este *anizotrop*, adică nu se deformează în aceeași proporție în toate direcțiile.

4.2. Proprietăți optice și mecanice

Culoarea. În stare compactă (plăci, bare) majoritatea metalelor reflectă aproape în întregime toate radiațiile din domeniul vizibil, de aceea ele sunt alb-argintii sau alb-cenușii. Singurele metale colorate sunt: cuprul (roșu-arămiu) și aurul (galben-auriu) deoarece ele prezintă o absorbție selectivă. Astfel, cuprul absoarbe lumina verde, iar aurul lumina albastră, apărând colorate în culoarea complementară a radiației absorbite.

În stare de pulbere majoritatea metalelor au culoare cenușiu-închisă sau neagră. Excepție fac magneziul, aluminiul, aurul și argintul care își păstrează culorile din starea compactă.

În starea gazoasă, vaporii metalelor alcaline, apar colorați în purpuriu (sodiu), verde-albăstrui (potasiu) și albastru verzui (rubidiu și cesiu).

Opacitatea. Metalele sunt complet opace deoarece nu permit trecerea luminii nici prin foițe subțiri. Această proprietate se datorează structurii metalice caracteristice care permite electronilor de valență să absoarbă toată energia luminoasă și să o transforme în energie calorică.

Luciul metalic. Metalele în stare compactă când au suprafața netedă și neoxidată reflectă lumina, deci prezintă luciul metalic. Excepție fac metalele alcaline și alcalino-pământoase care prezintă luciul metalic numai în tăietură proaspătă.

Duritatea este rezistența la zgâriere sau la pătrunderea unui vârf ascuțit în masa metalului și se măsoară prin deformarea permanentă a metalului rămasă după efectuarea probei. În practică, pentru determinarea durității se folosește metoda mineralogică pentru care s-a adoptat scara Mohs sau metode mecanice când duritatea se exprimă în unități Brinell, Rockwell sau Vickers, după autorii aparatelor folosite. Metoda mineralogică constă din zgărierea comparativă a materialului de analiză cu ajutorul a zece minerale etalon care alcătuiesc scara Mohs (1-10). Metalele cele mai dure sunt: V, Nb, Ta, W, Re, Os, Ir. Din acestea se confecționează aparate și scule pentru prelucrarea metalelor cu durități mai mici.

Tenacitatea este proprietatea metalelor de a rezista mult timp la diferite eforturi (întindere, compresiune, torsiune, încovoiere) deformându-se mult înainte de rupere. Cel mai tenace fir metalic este cel de wolfram, după care

urmează Mo, Ta, Zr, Nb, Ti etc. Metalele cu tenacitate mică Sb, Tl, Pb, In, Ga, Sn nu se pot trage în fire.

Rezistența mecanică constă în împotrivirea metalelor la acțiunea forțelor exterioare care tind să le rupă. Solicitățile mecanice la care pot fi supuse metalele sunt: tracțiune (întindere), compresiune, încovoiere, răsucire (torsioane).

Elasticitatea este proprietatea metalelor de a reveni la forma și dimensiunile inițiale după încetarea acțiunii sarcinilor exterioare, care au produs deformarea. Majoritatea metalelor sunt plastice, putând fi ușor prelucrate la cald sau la rece prin operații de forjare, laminare, ambutisare.

Plasticitatea este proprietatea metalelor de a se deforma sub acțiunea unei forțe exterioare, fără a se fisura sau sfârâma, atunci când ele își păstrează deformația și după îndepărtarea forței. Plasticitatea metalelor crește la încălzire, de aceea se prelucrează mai ales la cald. Dintre metale, cel mai plastic este aurul după urmează argintul, platina, magneziul, aluminiul, plumbul, staniul, etc. Unele metale au plasticitate redusă, sunt *casante* și nu pot fi prelucrate sub presiune: Ti, Cr, Zr, Sb, etc. Plasticitatea influențează maleabilitatea și ductilitatea.

Maleabilitatea este proprietatea metalelor de a fi prelucrate în foi subțiri (laminare) la o temperatură mai joasă decât punctul lor de topire. Aurul este metalul cel mai laminabil. Din el se pot obține foițe groase de 0,08 μ . Urmează argintul (0,1 μ), aluminiul (0,6 μ), platina (2,5 μ), cuprul (2,6 μ), etc.

Maleabilitatea depinde de structura cristalină a metalelor, cele mai maleabile sunt metalele care cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate sau hexagonal compact.

Ductilitatea se referă la proprietatea unor metale de a fi trase în fire prin procesul de trefilare. Această operație se execută la rece, după care firul este supus unui tratament termic. Un metal este ductil atunci când este maleabil și tenace. Cel mai ductil metal este aurul.

Compresibilitatea este micșorarea volumului la creșterea presiunii exterioare. Metalele alcaline sunt cele mai compresibile, iar metalele din grupa VIII B, cele mai puțin compresibile.

4.3. Proprietăți fizice

Proprietățile fizice structurale (masa atomică, numărul atomic Z , spectrele de raze X) determinate de nucleeele atomilor în sistemul periodic al elementelor variază continuu.

Proprietățile fizice determinate de învelișurile atomice variază periodic. Aceste proprietăți sunt: volumele și razele atomice, densitatea, punctele de topire și de fierbere, conductibilitățile electrice și termice, etc.

Volumele și razele atomice ale elementelor metalice din grupele principale și secundare ale sistemului periodic cresc cu numărul atomic Z , respectiv cu masele atomice de sus în jos; în perioadă scad de la stânga și de la dreapta spre grupa VIII B. Cele mai mari valori ale volumelor și razelor atomice le au metalele alcaline, apoi metalele alcalino-pământoase și cele mai mici valori le au metalele p, d și f.

Razele ionice au valori diferite față de razele atomice datorită faptului că prin pierderea sau adaosul de electroni la nivelele exterioare se produce o creștere sau scădere a volumului ionic. Astfel, razele cationilor au valori inferioare celor atomice, pe când razele anionilor au valori superioare. Razele ionilor metalici, aflați în stare de oxidare corespunzătoare numărului grupei din care fac parte, în funcție de Z este analog cu sensul în care variază razele atomice.

În cazul lantanidelor, razele ionice și atomice scad odată cu creșterea lui Z , fenomen cunoscut sub denumirea de *contractia lantanidelor*. Asemenea comportare apare și la actinide și se datorează atragerii mai intense a electronilor distinctivi situați într-un orbital profund ($(n-2)f$), precum și ecranării electronilor f de către învelișul electronic exterior.

Densitatea metalelor variază în limite relativ mari: de la $0,53 \text{ g/cm}^3$ la Li, cel mai ușor metal, la $22,6 \text{ g/cm}^3$ pentru Os cel mai greu metal.

Din analiza variației densității elementelor metalice în funcție de numărul atomic Z se desprind câteva trăsături generale:

- metalele tranziționale au densități mult mai mari decât toate celelalte metale;
- densitatea metalelor crește în grupă cu n , creșterea fiind considerabil mai mare pentru metalele tranziționale decât pentru metalele s și p;
- densitatea metalelor crește în perioadă cu Z până la metalele din grupa VIII B și apoi scad până la capătul perioadelor.

Variația densității metalelor se datorează în principal *împachetării atomilor în rețeaua cristalină*, în sensul că o împachetare compactă conduce la densități mari. Rețelele cubice cu fețe centrate și rețelele hexagonale au o împachetare mai compactă decât cele cubice centrate intern. Astfel, metalele alcaline au cele mai mici densități, care se datorează nu numai volumului relativ mare al atomilor lor dar și faptului că aceste metale cristalizează în rețea cubică centrată intern care este mai puțin compactă.

După densitățile lor metalele se împart în: metale ușoare, care au densitatea mai mică decât 5 și metale grele care au densitatea mai mare decât 5.

Temperatura de topire. *Temperatura la care o substanță solidă cristalizată trece în stare lichidă se numește temperatură de topire sau punct de topire.* Metalele cu volum atomic mic se topesc la temperatură ridicată și invers metalele cu volum atomic mare se topesc la temperatură joasă deoarece

distrugerea rețelei lor cristaline se produce ușor. Din analiza punctelor de topire ale metalelor se constată următoarele aspecte generale:

- metalele din blocurile s și p sunt mult mai ușor fuzibile decât metalele tranziționale, cu excepția Hg ($-38,40^{\circ}\text{C}$) care este lichid la temperatura obișnuită;
- de-a lungul perioadelor, punctele de topire cresc cu Z până la elementele din grupa VIB, după care scad mai mult sau mai puțin regulat;
- la metalele tranziționale punctele de topire cresc în grupă cu n iar la metalele de tip s și p se observă o variație inversă.

Aceste observații se pot atribui *numărului diferit de electroni cu care elementul participă la formarea legăturilor metalice în rețeaua cristalină.*

Metale ușor fuzibile sunt: Hg ($-38,40^{\circ}\text{C}$), Cs ($28,5^{\circ}\text{C}$), Ga ($29,8^{\circ}\text{C}$), Rb ($38,7^{\circ}\text{C}$), etc. Cele mai refractare metale sunt: W (3410°C), Re (3150°C), Os (3000°C), etc.

Temperatura la care un metal trece din stare lichidă (topită) în stare solidă se numește *temperatură de solidificare*. Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit că temperatura de solidificare a metalelor diferă de temperatura de topire. Metalele pure se solidifică totdeauna în întregime la temperatură constantă. Cunoscând valorile temperaturilor și timpul în care se produce solidificarea unui metal, se poate trasa curba de răcire a metalului.

Temperatura de fierbere. *Temperatura la care presiunea de vapori a unei substanțe în stare lichidă este egală cu presiunea atmosferică se numește temperatură sau punct de fierbere.* Din analiza punctelor de fierbere ale metalelor se constată câteva concluzii:

- pentru toate metalele punctele de fierbere sunt mult mai ridicate decât cele de topire, ceea ce înseamnă că între starea lichidă și starea de vapori a metalelor există o diferență mult mai mare din punct de vedere energetic decât între starea lichidă și solidă. Explicație: trecerea unui metal din stare solidă în stare lichidă necesită o energie relativ mică, deoarece în această transformare sunt distruse un număr relativ mic de legături metalice. Energia mult mai mare necesară trecerii din stare lichidă în stare de vapori se justifică prin distrugerea mării majorități a legăturilor metalice pentru a permite trecerea metalului în stare atomică sau cel puțin sub formă de agregate mici în stare de vapori.
- cele mai mari valori ale punctelor de fierbere se înregistrează la metalele tranziționale din grupele IVB–VIB comparativ cu valorile mici ale punctelor de fierbere ale metalelor s și p; acest fapt indică forțe de coeziune mai puternice în rețelele cristaline ale metalelor tranziționale față de acelea ale metalelor din grupele principale.

Metalele cu cele mai înalte temperaturi de fierbere sunt: W (5930°C), Re (5500°C), Os (5500°C), etc. Metalele cu cele mai joase temperaturi de fierbere: Hg (357°C), Cs (690°C), Rb (713°C), Cd (768°C), K (776°C), etc.

Conductibilitatea electrică este una dintre cele mai importante proprietăți ale metalelor. Comparând conductibilitatea electrică la metale și la electroliți se pot spune următoarele:

- valoarea conductibilității electrice la metale este de 10^6 ori mai mare decât la electroliți;
- mecanismul conductibilității electrice este diferit: la electroliți, curentul este un transport de ioni care sub influența câmpului electric migrează spre electrozi; la metale, transportul curentului electric se face fără migrare de materie, prin intermediul electronilor;
- variația conductibilității electrice cu temperatura: la electroliți conductibilitatea crește cu temperatura deoarece în același sens crește mobilitatea ionilor; la metale, conductibilitatea electrică scade cu creșterea temperaturii deoarece se intensifică oscilațiile atomilor care împiedică saltul electronilor în banda de conducție. S-a constatat că la temperaturi foarte joase apropiate de 0K (-273°C), unele metale Nb, Tc prezintă *fenomenul de supraconductibilitate*, adică nu mai opun rezistență la trecerea curentului electric.

Proprietatea metalelor de a conduce curentul electric se datorează existenței benzilor de conducție în care electronii transmit electricitatea fără transfer de substanță și schimbări chimice. Conductibilitatea electrică are valori diferite de la metal la metal deoarece depinde de numărul de electroni din banda de conducție.

S-au determinat conductibilitățile metalelor luându-se ca etalon mercurul (Hg = 1). Cea mai mare conductibilitate electrică o are Ag (63,9) urmează Cu (55,6), Au (38,5), Al (37,7), etc.

Wiedemann și Frantz (1853) au stabilit experimental că, *la o temperatură dată, raportul între conductibilitatea termică (K) și conductibilitatea electrică (γ) are aproximativ aceleași valoare pentru toate metalele la temperatură constantă – legea Wiedemann-Frantz:*

$$K/\gamma = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Această comportare indică faptul că cele două proprietăți au aceeași origine.

Conductibilitatea termică. Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor se explică astfel: dacă se încălzește o bară de metal la un capăt, electronii din banda de energie a rețelei metalice care se ciocnesc cu un atom „cald” își măresc energia cinetică. În mișcarea lor ei transmit imediat excesul de energie dobândit unor atomi „reci”. Deci, electronii joacă un rol important în transferul energiei cinetice de la un atom la altul. Dacă electronii transformă imediat energia cinetică dobândită, atomii o păstrează un timp indefinit de mare. Conductibilitatea termică se exprimă în $\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$.

Luând ca etalon $Ag = 1$, cea mai bună conductibilitate termică o au: Ag (1,0), Cu (0,94), Au (0,759), Al (0,55), etc., iar cele mai mici valori apar la Mn (0,011), Bi (0,017), Sb (0,045).

Emisia fotoelectrică. Electronii din metale deși au o energie destul de mare, la temperatura obișnuită nu pot părăsi metalul decât dacă primesc o energie suplimentară din exterior pe diferite căi:

- prin încălzire puternică la circa 2000°C (emisiune termoionică);
- prin iluminare puternică a unei suprafețe metalice cu lumină vizibilă sau invizibilă (emisiune fotoelectrică);
- prin bombardament cu electroni primari (emisiune electronică secundară);
- prin bombardarea metalului cu diferite particule: atomi, ioni pozitivi (emisiune electronică).

Energia suplimentară necesară electronilor să poată părăsi suprafața unui metal se numește *lucrul de ieșire* ($e\phi$), unde e este sarcina electronului, iar ϕ este o barieră de potențial pe care trebuie să o treacă electronul și se exprimă în eV.

Dispozitivele care funcționează pe baza fenomenului fotoelectric sunt *celulele fotoelectrice* care au în structura lor un fotocatod, care, la interacțiunea cu un fascicul de lumină transformă energia luminoasă în energie electrică.

Proprietățile magnetice sunt diferite. Unele metale Be, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg sunt diamagnetice. Aceste metale neavând moment magnetic în absența câmpului magnetic, în prezența acestuia capătă un *moment magnetic indus* orientându-se în sens opus direcției câmpului.

Alte metale sunt paramagnetice posedând un *moment magnetic permanent*, iar în câmp magnetic exterior, neomogen, sunt împinse în direcția creșterii intensității câmpului și momentele magnetice sunt orientate în direcțiile câmpului. Paramagnetismul metalelor tranziționale este mai puternic decât al metalelor din grupele principale. Paramagnetismul crește foarte mult cu numărul atomic, de exemplu, de la scandiu la mangan, dar metalele care urmează după mangan, Fe, Co, Ni sunt feromagnetice. Paramagnetismul substanțelor se poate determina pe baza unei metode moderne a cărei sensibilitate ajunge la 10^{-12} mol/L numită rezonanță electronică de spin (RES) sau rezonanță paramagnetică electronică (RPE), utilizând un spectrometru RES. Multe metale paramagnetice posedă o temperatură critică (punctul Curie sau punctul Néel), sub care prezintă forme de magnetizare ordonată cum sunt: feromagnetismul, antiferomagnetismul, ferimagnetismul și metamagnetismul. Deasupra acestei temperaturi, ordinea magnetică dispare și apar forme de magnetism dezordonat, paramagnetismul.

Feromagnetismul este proprietatea unor substanțe de a se magnetiza foarte puternic chiar într-un câmp magnetic exterior slab, rămânând magnetizate și după îndepărtarea acestuia. Această magnetizare remanentă deosebește substanțele feromagnetice de cele paramagnetice. Odată cu creșterea intensității

câmpului magnetic, magnetizarea se apropie de o valoare constantă (valoare de saturație) când substanța feromagnetică devine ea înseși magnet. Feromagnetismul se manifestă la: Fe, Co, Ni, unele lantanide, unele aliaje și unii oxizi: $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Feromagnetismul metalelor dispare brusc când metalul este încălzit peste o anumită temperatură, numită *punct Curie*: 769°C la Fe; 1075°C la Co; 356°C la Ni, etc.

Toate formele ordonate de magnetism: fero-, feri-, antiferomagnetismul dispar la punctul Curie, datorită agitației termice care distruge orientarea ordonată a magneților elementari și reapare forma de magnetism dezordonat, paramagnetismul.

Antiferomagnetismul apare în absența unui câmp magnetic exterior și constă în orientarea spontană, în sensuri opuse a spinilor electronici din atomii sau ionii învecinați într-o rețea cristalină. Substanțele antiferomagnetice sunt substanțe paramagnetice a căror susceptibilitate magnetică are o valoare maximă la o temperatură caracteristică numită *temperatură de tranziție antiferomagnetică* sau *punct Néel*, la care orientările antiparalele dispar și substanța devine paramagnetică, susceptibilitatea magnetică tinzând spre zero. Antiferomagnetismul se manifestă la: Cr, unele aliaje de Fe, Co, Ni, Cr, Mn, unele halogenuri, sulfuri, oxizi, etc.

Ferimagnetismul se caracterizează printr-un mod deosebit de aranjare antiparalelă a spinilor electronici în atomi și anume: o parte sunt orientați paralel într-un sens, iar cealaltă parte sunt orientați paralel în sens opus, în așa fel încât momentul resultant să fie diferit de zero. Ferimagnetismul este propriu feritelor care sunt oxizi micști de fier cu metale divalente (Fe, Ni, Mn, Zn, etc.) având formula generală: $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Feritele prezintă o temperatură critică (punct Curie) deasupra căreia sunt paramagnetice și sub care sunt feromagnetice. Datorită rezistenței electrice mari, a conductibilității electrice reduse și a calităților magnetice, feritele își găsesc numeroase aplicații în automatică, electronică și telecomunicații.

Metamagnetismul este o formă specifică de magnetism determinată de aranjarea elicoidală a magneților elementari (respectiv a spinilor electronici) în jurul unui ax de simetrie a rețelei cristaline. În planuri paralele pe acest ax, momentele magnetice elementare pot fi considerate paralele, dar direcția lor se modifică de la un plan atomic la altul. Metamagnetismul se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, la temperaturi joase. De exemplu: pentru dysprosiu, metamagnetismul se manifestă între 85 și 179°K . Cu creșterea temperaturii se atinge un punct critic, când substanța devine paramagnetică, iar la temperaturi mai scăzute, feromagnetică. Metamagnetismul se întâlnește la unele săruri de fier și mangan, la unele aliaje cu mangan (MnAs , MnAu_2) și la unele lantanide (Dy, Er, Ho, etc.)

4.4. Aliaje

Metalele sunt insolubile în dizolvanți obișnuiți. În stare topită, metalele se dizolvă unele în altele formând amestecuri omogene cu câteva excepții (Al-Fe; Al-Sb; Fe-Pb). Prin solidificarea acestor amestecuri formate din două sau mai multe metale, se obțin *aliaje* cu o structură mai mult sau mai puțin complexă. Din studiul diagramelor de solidificare se constată că există trei tipuri de faze solide care pot fi cuprinse în categoria aliajelor și anume: *soluții solide*, *combinații intermetalice* și *faze intermediare*.

Factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale sunt:

- electronegativitatea elementelor;
- structura cristalină;
- dimensiunile atomice;
- concentrația electronilor de valență (raportul dintre numărul total al electronilor exteriori și numărul total de atomi din cristal).

Aliajele se pot forma din două metale (*aliaje binare*), din trei metale (*aliaje ternare*), din patru metale (*aliaje cuaternare*) sau chiar din mai multe metale (*aliaje polinare*). Solidificarea unui aliaj ca și a unui metal curat, este un proces de cristalizare.

Metalografia este știința care se ocupă cu studierea structurii aliajelor care se face prin *analiza microscopică* și *analiza termică*. Pentru analiza structurală fină se întrebuintează *analiza röntgenografică*, iar pentru analiza macrostructurii se utilizează *microscopul metalografic*.

Aliajele de tip soluții solide se realizează în sisteme care conțin metale cu proprietăți chimice asemănătoare, aceeași rețea cristalină, iar diferența dintre dimensiunile lor atomice este mai mică de 15 %. Dacă una din aceste condiții nu se respectă, soluțiile solide se pot forma numai în anumite limite de concentrație ale componentelor sau nu se formează deloc. De aceea, tendința de a forma serii continue de soluții solide se întâlnește la:

- metalele care aparțin aceleiași grupe sau subgrupe (K-Rb; Ni-Pd; Au-Ag; Mo-W; Cu-Au; etc.);
- metalele din subgrupe nu prea îndepărtate (Au-Mn; Au-Ni; Au-Pt; Ag-Pd; Cu-Ni; Cu-Pd; Rh-Pd; Fe-Mn; Fe-Ni; Fe-V; Pt-Ir; etc.).

Soluțiile solide (cristale mixte) reprezintă o fază solidă de compoziție variabilă care rămâne mereu omogenă. Cu ajutorul razelor X s-a constatat că sunt două tipuri de soluții solide:

1) *soluții solide* realizate prin substituție atunci când metalele componente ale aliajului au atomii cu dimensiuni foarte apropiate, așa încât atomii unui metal pot înlocui atomii celuilalt în orice punct al rețelei cristaline. Exemplu:

aliajul Ni-Cu (Fig. 4.7.). Raza atomului Cu este de 1,28 Å, iar cea a Ni este de 1,24 Å.

2) *soluții solide de interstiție* atunci când atomii metalului care se dizolvă au dimensiuni mai mici așa încât ei pot pătrunde în spațiile rețelei cristaline printre atomii celuiilalt metal. Aceste soluții solide se caracterizează prin duritate mare. Exemplu: fonta și oțelul care formează sisteme Fe-C în care atomul de Fe are raza de 1,27 Å, iar cel de C are raza de 0,77 Å (Fig. 4.7.).

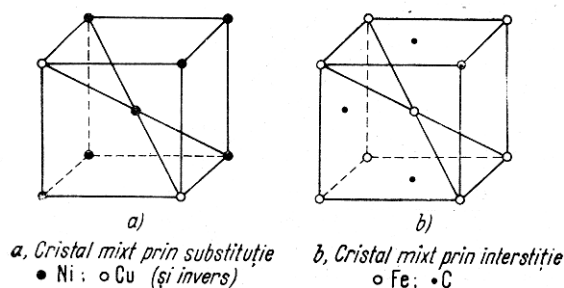


Fig. 4.7. Soluții solide (cristale mixte):

a) soluții solide formate prin substituție; b) soluții solide de inserție

Proprietatea metalelor de a se dizolva în alte metale este o consecință a particularităților structurii lor cristaline. Existența unui deficit de electroni în banda de valență a unui cristal metalic determină proprietatea acestuia de a accepta un anumit număr de electroni suplimentari fără modificarea structurii și a proprietăților metalice ale cristalului. Ca urmare, solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentrația electronilor exteriori, înțelegând prin aceasta raportul dintre numărul total al electronilor exteriori și numărul total de atomi din cristal.

Aliajele de tip combinații intermetalice sunt formate de metalele din blocul s cu elementele din blocul p și din subgrupa zincului. Compușii intermetalici se formează în proporții stoechiometrice definite și au uneori formule care corespund stărilor de oxidare normale ale elementelor respective.

Proprietatea de a forma compuși intermetalici este caracteristică metalelor care se deosebesc din punct de vedere al electronegativității lor. Când diferența de electronegativitate între două metale este accentuată (unul, de exemplu, are caracter semimetalic) sau când unul dintre metale cedează ușor electroni, iar celălalt acceptă ușor electroni, atunci se formează combinații intermetalice cu formule corespunzând valențelor obișnuite. De exemplu: Mg_2Ge , Mg_3As_2 , $MgSe$ etc.

Combinațiile intermetalice au conductibilitate electrică mică, de unde rezultă că rețelele lor sunt intermediare între cele metalice și ionice. Aliajele dintre metalele tranziționale și semimetalele din grupele V și VI (As, Sb, Bi; Se,

Te, Po) au formule aparent stoechiometrice simple (CuSn, CrTe, MnSb, NiAs, etc.) iar rețelele lor sunt de tip intermediar între rețelele atomice și cele ionice.

Rețelele compușilor intermetalici sunt stabile numai între anumite limite de compoziție. Cristalele acestor compuși sunt mai puțin plastice, mai dure și mai fragile. Au rezistență mecanică mai mare decât a metalelor componente, dar conductibilitatea lor termică și cea electrică mai reduse, apropiindu-se de cea a nemetalelor.

Aliajele de tip faze intermediare se întâlnesc la metalele tranziționale aliate cu metalele din subgrupele II și III principale sau cu Pb. Acestea pot fi considerate ca ocupând o poziție intermediară între soluțiile solide (care se formează prin substituție izomorfă nelimitată dar fără modificarea structurii cristaline) și combinațiile intermetalice (cu compoziție stoechiometrică definită) atât din punct de vedere a diferenței între caracterul chimic al metalelor cât și al raportului de combinare. Acest lucru se explică prin faptul că la formarea fazelor intermediare se constată o oarecare interacțiune chimică între metale, ilustrată prin schimbarea sistemului de cristalizare în trecere de la o fază la alta; pe de altă parte raportul de combinare nu este nelimitat ca în cazul soluțiilor solide și nici determinat de valențele elementelor, ca în cazul compușilor intermetalici. Rețelele fazelor intermediare sunt stabile numai între anumite limite de compoziție care variază cu temperatura. Exemple de aliaje de tip faze intermediare: Cu_5Sn , CoZn_3 , Cu_5Zn_8 , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, Ag_5Al_3 , $\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$, Cd_2Li , Cd_6Na , Cd_{11}K .

5. TERMODINAMICA CHIMICĂ

Termochimia

Termochimia este partea de termodinamică chimică care se ocupă cu schimburile de căldură care însoțesc reacțiile chimice.

Noțiunile cu care operează termochimia cât și legile acesteia au la bază **principiul întâi al termodinamicii** care arată că: *variația energiei interne este egală cu suma energiilor primite sau cedate de sistem sub formă de lucru mecanic sau căldură.*

Din punct de vedere termodinamic sunt două feluri de reacții chimice: **reacții exoterme**, care sunt însoțite de o degajare de energie (când produșii de reacție au o energie internă mai mică decât reactanții) și **reacții endoterme**, care absorb căldura (produșii de reacție au o energie internă mai mare decât reactanții).

În sistemele chimice, dintre variațiile de energie, schimbul de căldură are cea mai mare importanță. Dacă într-un sistem în care au loc reacții chimice nu se produce și un schimb de lucru mecanic ($W = 0$), atunci căldura schimbată în sistem este egală cu variația energiei interne: $\Delta U = Q$ respectiv $dU = dQ$.

În cadrul sistemelor în care are loc un schimb de căldură la o presiune constantă, concomitent se produce și o variație de volum, dV . Lucrul produs de sistem pentru menținerea presiunii constante p , este:

$$dW = -pdV$$

Rezultă că variația energiei interne a sistemului, dU , este egală cu suma celor două energii modificate:

$$dU = dQ - pdV$$

Entalpie H sau conținut caloric este suma dintre variația energiei interne a unui mol, la presiune constantă și lucrul mecanic efectuat datorită variației de volum : $dH = dU + pdV$

Variația entalpiei unui sistem este egală cu cantitatea de căldură schimbată (acceptată sau cedată), la presiune constantă:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

Entalpia este un parametru extensiv și nu se poate măsura direct, dar se poate determina variația acestuia, ΔH , între starea finală și cea inițială:

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inițial}}$$

Cantitatea de căldură eliberată sau consumată în timpul unei reacții chimice se numește **căldură de reacție**. Se deosebesc:

- căldura de reacție la presiune constantă sau **entalpia de reacție**, ΔH ;
- căldura de reacție la volum constant sau **energia de reacție**, ΔU .

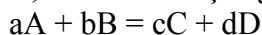
Dintre acestea, cea mai utilizată este **căldura de reacție izobară**. De aceea, când nu se fac precizări, prin căldură de reacție se înțelege entalpia de reacție. Aceasta se exprimă în $J \cdot mol^{-1}$ sau $kJ \cdot mol^{-1}$ ($1 cal = 4,184 J$ și $1 J = 0,23 cal$).

La scrierea ecuațiilor termochimice, adică a ecuațiilor chimice în care sunt înscrise și căldurile de reacție, trebuie indicată și starea de agregare: gazoasă (g), lichidă (l), solidă (s) și pentru soluțiile apoase diluate (aq). Exemple:



În general : $\Delta H > \Delta U$, deoarece: $\Delta H = \Delta U + pdV$

Entalpia unei reacții este egală cu diferența dintre suma entalpiilor produșilor de reacție și suma entalpiilor reacțiilor în aceleași condiții de temperatură și presiune. Variația entalpiei depinde de numărul de moli ai fiecărui participant la reacție. Astfel, în cazul reacției generale:



rezultă:

$$\Delta H = (c\Delta H_C + d\Delta H_D) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B).$$

respectiv:

$$\Delta H = \sum v_p H_p - \sum v_r H_r$$

unde: v_p, v_r = număr moli produși de reacție, număr moli reactanți;

H_p, H_r = entalpiile produșilor de reacție, entalpiile reactanților.

Entalpia de formare reprezintă entalpia de reacție la formarea unui mol de substanță din elemente și se notează cu ΔH_f .

Entalpiile de formare variază cu temperatura de aceea se impune precizarea stării standard: temperatura de 298K (25°C) și 1 atm.

Entalpia de formare standard se notează cu ΔH_{298}^0 . De exemplu:



S-a adoptat convenția că entalpiile de formare ale tuturor elementelor, în starea lor standard, să fie zero.

Valorile ΔH_{298}^0 se găsesc tabelate pentru multe substanțe.

Cunoașterea entalpiilor de formare este utilă pentru calcularea entalpiei unei reacții sau pentru calcularea entalpiei unei substanțe participante la reacție, când se cunosc entalpia de reacție și entalpiile de formare pentru celelalte substanțe participante.

$$\Delta H = \sum v_p \Delta H_{f,p} - \sum v_r \Delta H_{f,r}$$

unde: v_p, v_r = număr moli produși de reacție, număr moli reactanți;

$\Delta H_{f,p}, \Delta H_{f,r}$ = entalpiile de formare ale produșilor de reacție și reactanților.

Entalpia de ardere sau de combustie (ΔH_c sau ΔH_a), reprezintă entalpia de reacție la arderea unui mol de substanță. Această caracteristică, pentru cele mai multe substanțe, se poate determina experimental, folosindu-se calorimetrul. În principiu, metoda constă în arderea unei cantități cunoscute de substanță și transferul integral al căldurii rezultate asupra unei cantități cunoscute de apă, căreia i se urmărește variația de temperatură.

Entalpiile de ardere permit calcularea entalpiilor de formare ale substanțelor, deoarece entalpia de formare a unui compus este egală cu diferența dintre suma algebrică a entalpiilor de ardere ale elementelor componente ale compusului și entalpia de ardere a compusului.

$$\Delta H_f = \sum v_r \Delta H_{a,r} - \sum v_p \Delta H_{a,p}$$

unde: v_r, v_p = număr moli reactanți, număr moli produși de reacție;

$\Delta H_{a,r}, \Delta H_{a,p}$ = entalpiile de ardere ale reactanților și produșilor de reacție.

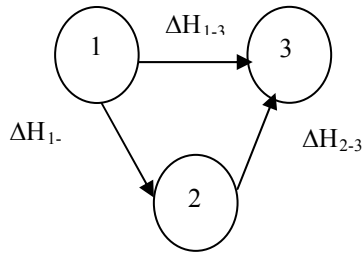
Legile termochimiei

1. Legea Lavoisier – Laplace (legea identității numerice a entalpiei de formare cu entalpia de descompunere): Căldura de descompunere a unui compus este numeric egală cu căldura lui de formare, dar cu semn opus.

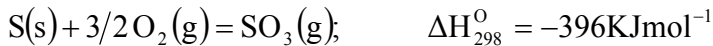
$$\Delta H_{298}^0 \text{ formare} = - \Delta H_{298}^0 \text{ disociere}$$

2. Legea lui Hess (legea aditivității căldurilor de reacție): Căldura acceptată sau cedată de un sistem chimic este independentă de calea reacției.

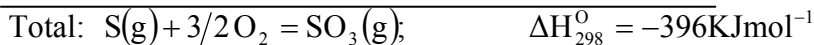
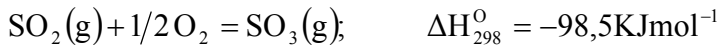
$$\Delta H_{1-3} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3}$$



Exemplu: căldura de formare a trioxidului de sulf, SO_3 este $\Delta H_{298}^0 = -396 \text{ KJmol}^{-1}$, indiferent dacă oxidarea sulfurii se face direct la trioxid de sulf



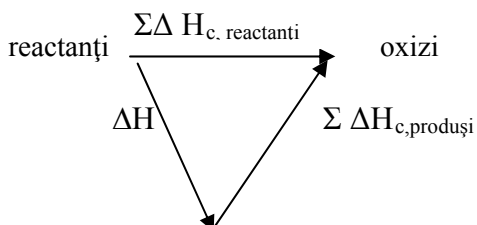
sau dacă mai întâi se formează dioxidul de sulf, care se oxidează apoi la trioxid:



Ca o consecință a legii lui Hess, ecuațiile termochimice pot fi adunate sau scăzute, întocmai ca ecuațiile algebrice.

Cu ajutorul legii lui Hess se pot calcula efectele termice în diferite procese chimice cunoscând căldurile de ardere, ΔH_c sau căldurile standard de formare din elemente, ΔH_f^0 .

Calculul căldurilor de reacție din căldurile de ardere ΔH_c se face folosind schema:

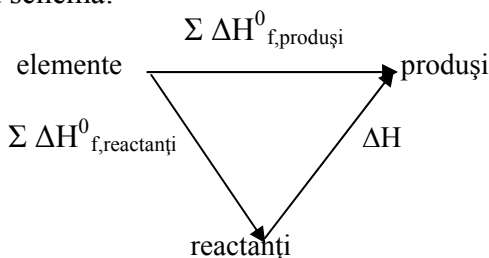


produși de reacție

Din legea lui Hess se poate afla căldura de reacție ΔH :

$$\Delta H = \sum \Delta H_{c,\text{reactanți}} - \sum \Delta H_{c,\text{produși}}$$

Calculul căldurii de reacție din căldurile de formare ΔH_f^0 , se face folosind schema:



Conform legii lui Hess rezultă:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f,\text{produși}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{reactanți}}^0$$

Legea lui Kirchhoff. Pornind de la căldura de reacție, în condiții izobare: $\Delta H = H_f - H_i$ și în condiții izocore: $\Delta U = U_f - U_i$.

Prin derivare în raport cu temperatura, rezultă:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_f}{dT} - \frac{dH_i}{dT} = C_{p,f} - C_{p,i}$$

sau

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \frac{dU_f}{dT} - \frac{dU_i}{dT} = C_{v,f} - C_{v,i}$$

unde $C_{p,f}$ și $C_{v,f}$ sunt capacități calorice a substanțelor finale (produși de reacție) la presiune constantă și, respectiv, volum constant, iar $C_{p,i}$ și $C_{v,i}$ sunt capacități calorice a substanțelor inițiale (reactanți) la presiune constantă și respectiv, volum constant.

Aceste reacții exprimă legea lui Kirchhoff care spune: *coeficientul de temperatură al căldurii de reacție este egal cu diferența capacităților calorice ale sistemului, după și înainte de reacție.*

Din cele spuse, rezultă că $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ (căldura de reacție crește cu creșterea temperaturii) când capacitatea calorică a substanței finale (produșilor) este mai mare decât a celor inițiale ($C_{p,f} > C_{p,i}$ sau $C_{v,f} > C_{v,i}$) și invers.

Când au aceeași capacitate calorică și produșii și reactanții ($C_{p,f} = C_{p,i}$ sau $C_{v,f} = C_{v,i}$) căldura de reacție nu se schimbă cu temperatura adică $d\Delta H/dT=0$. Prin integrare:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

sau între limitele ΔH_{298} și ΔH_T , respectiv 298 și T:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

putem calcula căldura de reacție la orice temperatură T în intervalul în care se cunosc căldurile specifice ale participanților la reacție, dacă se cunoaște ΔH la o singură temperatură.

Deci legea lui Kirchhoff permite calculul căldurii de reacție și la alte temperaturi.

Dacă ΔC_p este constant în acest interval de temperatură $T_1 = 298$ și $T_2 = T$, rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298)$$

Dacă ΔC_p depinde de T, și exprimând C_p pentru fiecare substanță sub forma unui polinom în T, de exemplu:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

atunci diferența, ΔC_p poate lua forma:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

care după integrare rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \dots$$

În concluzie, pe baza măsurilor de călduri specifice și cu ajutorul legii lui Kirchhoff se pot calcula căldurile de reacție la orice temperatură cu condiția ca ea să fie determinată experimental la o singură temperatură.

6. CINETICA CHIMICĂ

Termodinamica chimică studiază reacțiile chimice numai din punct de vedere al stării inițiale și finale, indicând posibilitatea și sensul de desfășurare al acestora. Este la fel de important să se cunoască *timpul* în care se desfășoară o reacție chimică, deoarece un timp scurt înseamnă viteza mare de reacție, deci randament mare.

Multe reacții posibile din punct de vedere termodinamic, decurg cu viteze atât de mici, încât nu sunt sesizate. Alte reacții, cum sunt cele de precipitare, sau reacțiile ionice, în general, sunt instantanee.

Cinetica chimică studiază viteza, mecanismul reacției, etapele intermediare, factorii ce le influențează.

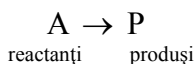
Producerea unei reacții chimice implică ruperea unor legături între particulele reactanților și stabilirea unor noi legături în cadrul produșilor. De aceea, trebuie luate în considerare: reactivitatea substanțelor, structura moleculelor, energia legăturilor chimice și alți factori ce determină mecanismul și viteza de reacție.

6.1. Viteză de reacție. Ordin de reacție.

Viteza de reacție, v , este o mărime caracteristică a cineticii chimice și este egală cu variația concentrației reactanților sau produșilor în unitatea de timp.

Concentrațiile variază în fiecare moment, de aceea se ia în considerare un interval de timp infinitesimal, dt .

Pentru reacția generală :



viteza momentană este:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt}$$

unde: c_A - concentrația reactantului A; c_P - concentrația produsului P; dc - variația infinitesimală a concentrației, având semnul minus în cazul reactantului A și semnul plus în cazul produsului P.

Viteza de reacție nu este constantă, ea este mare la începutul reacției apoi scade, deoarece scade și concentrația reactanților.

Concentrația c este $c = n/V$ unde n este număr de moli iar V este volumul.

Viteza de reacție se poate exprima și prin variația finită a concentrației ($c_2 - c_1$) în intervalul de timp ($t_2 - t_1$), în acest caz obținându-se **viteza medie** (Fig. 6.1.) :

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Atât v cât și \bar{v} se exprimă în $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

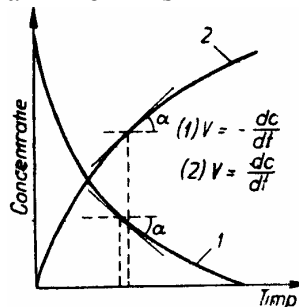


Fig. 6.1. Scăderea concentrației unui reactant (1) și creșterea concentrației unui produs (2) în funcție de timp.

Viteza momentană și viteza medie se pot determina și prin metoda grafică, trasând într-un sistem de axe de coordonate concentrația molară a unuia din participanți în diferite momente ale reacției, de exemplu : nr. moli: v_1, v_2, v_3, \dots la timpul t_1, t_2, t_3, \dots , se reprezintă grafic (Fig.6.2.).

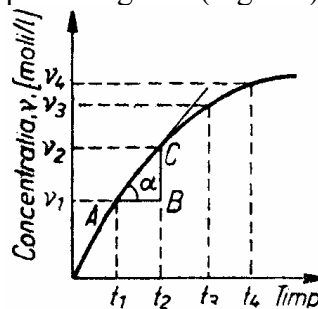


Fig. 6.2. Variația concentrației unui produs [moli/l] la diferite intervale de timp.

Dar, $v_2 - v_1 = \Delta c$ reprezintă variația concentrației uneia din substanțele participante; $t_2 - t_1 = \Delta t$ reprezintă intervalul de timp.

În $\triangle ABC$, $\text{tg} \alpha = BC/AB = v_2 - v_1 / t_2 - t_1$; $\text{tg} \alpha = \bar{v}$ (viteza medie).

Când $t \rightarrow 0$, $\bar{v} \rightarrow v$, deci $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Coarda AC devine tangentă la curbă în punctul considerat, deci viteza de reacție v este derivata concentrației în raport cu timpul.

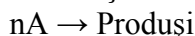
Viteza reacțiilor chimice depinde de: concentrația reactanților, temperatura și presiune.

Pentru ca două substanțe să reacționeze trebuie ca particulele reactante să se ciocnească. În general, numărul de ciocniri dintre două molecule este 10^{28} ciocniri/s. Probabilitatea ciocnirilor este direct proporțională cu concentrația reactanților, de aici și explicația că viteza de reacție va depinde de numărul mediu de ciocniri, deci de produsul concentrațiilor substanțelor reactante.

Expresia vitezei depinde de ordinul reacției date.

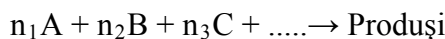
O reacție chimică este de ordinul n dacă are o viteză direct proporțională cu produsul a n concentrații sau cu c^n . Între *ordinul unei reacții și molaritate* există o concordanță doar în cazul reacțiilor simple, care decurg într-o singură treaptă. În general, cele două noțiuni sunt diferite, deoarece majoritatea reacțiilor decurg prin mai multe etape, fiecare din acestea cu viteza caracteristică și ordin de reacție parțial a căror însumare va reprezenta *ordinul global al reacției*, ceea ce nu mai corespunde molarității. În cinetica chimică, ordinul de reacție reprezintă un criteriu de clasificare a reacțiilor chimice.

Pentru cazul general al unei *reacții de ordinul n* :



viteza de reacție este:
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_n \cdot c_A^n.$$

În cazul mai multor reactanți: A, B, C,...



viteza de reacție este:
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_n \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_C^{n_3} \dots$$

unde n_1, n_2, n_3, \dots sunt exponenții concentrațiilor reactanților A, B, C... numiți *ordine de reacție parțiale*. Suma acestora constituie *ordinul global al reacției*:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Dacă: $n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0$, reacția este de ordinul I;
 $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0$, reacția este de ordinul II;
 $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$, reacția este de ordinul III ;
 $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 0$, reacția este de ordinul III ; ș. a. m. d.

Ordinul de reacție poate fi un număr fracționar sau întreg și se determină pe baza relației de dependență dintre viteza de reacție și concentrație.

Cu cât ordinul unei reacții este mai mare, cu atât viteza de reacție scade mai repede în timp.

Există și *reacții de ordinul 0*, a căror viteză este independentă de concentrație și a cărei ecuația cinetică este de forma:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_0.$$

Astfel de reacții sunt cele electrolitice, la care viteza de reacție este proporțională cu intensitatea curentului electric.

Clasificarea reacțiilor chimice în funcție de ordinul de reacție:

Reacții de ordinul I sunt acele reacții în care un singur reactant A își modifică concentrația, trecând după un anumit interval de timp într-o altă specie B, sau alte specii B+C.

Reacția generală : $A \rightarrow$ Produși

are ecuația cinetică

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A$$

unde: c_A = concentrația reactantului A la timpul t ;

k_1 = constantă de proporționalitate, denumită *viteză specifică* sau *constantă de viteză*, reprezintă viteza reacției atunci când c_A este 1mol/L și are dimensiunea timp^{-1} .

Semnul (-) din expresia ecuației cinetice indică o descreștere a concentrației reactantului A.

Se separă variabilele, se integrează ecuația și se obține:

$$\int_{c_0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -\int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_A}{c_0} = -k_1 t, \quad \text{sau} \quad \ln c_A = \ln c_0 - k_1 t,$$

în formă exponențială devine: $c_A = c_0 \cdot e^{-k_1 t}$.

și prin logaritmare :

$$\log c_A = \log c_0 - \frac{k_1}{2,303} t, \quad \text{care este ecuația unei drepte.}$$

Din reprezentarea grafică a dreptei în coordonatele $\log c_A - t$, (Fig. 6.3.) se poate calcula constanta de viteză k_1 . Panta dreptei este $\text{tg} \alpha$.

$$\text{tg} \alpha = \frac{\log c_A - \log c_0}{t} = -\frac{k_1}{2,303}, \quad \text{iar } k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{c_0}{c_A}$$

Constanta de viteză k se exprimă în timp^{-1} (min^{-1} , s^{-1}), deoarece raportul c_0/c_A este adimensional.

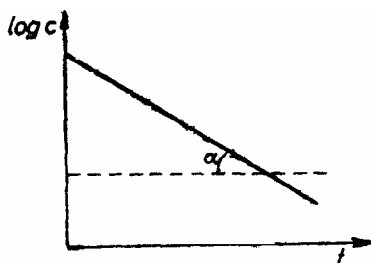
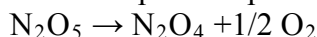


Fig. 6.3. Determinarea grafică a ecuației de viteză pentru reacția de ordinul I

O reacție de ordinul I este descompunerea pentaoxidului de azot:



care are ecuația cinetică:

$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

De același ordin sunt reacțiile de dezintegrare radioactivă, hidroliza esterilor ș.a.

Pentru a caracteriza viteza reacției de ordinul I, se folosește mărimea numită *timp de înjumătățire* ($t_{1/2}$), care, reprezintă timpul în care concentrația inițială a reactantului scade la jumătate ($c_A = c_0/2$).

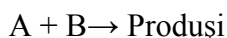
Înlocuind c_A cu $c_0/2$ și t cu $t_{1/2}$ se obține :

$$t_{1/2} = 0,693/k_1.$$

Deci, *la reacțiile cinetice de ordinul I, $t_{1/2}$ nu depinde de concentrație.*

Reacțiile de ordinul II au viteza de reacție direct proporțională cu concentrația a doi termeni, care pot fi doi reactanți sau același reactant.

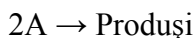
Pentru reacția generală:



ecuația cinetică este :

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$$

Pentru reacția generală:



ecuația cinetică este:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A^2.$$

Se separă variabilele, se integrează

$$\int_{c_0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = - \int_0^t k_2 dt$$

și se obține:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k_2 \cdot t,$$

de unde:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} \right);$$

k_2 are dimensiunile: $\text{conc}^{-1} \cdot \text{timp}^{-1}$.

Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale în coordonate $1/(c_0 - c_A)$ și timp conduce la o dreaptă din care se pot deduce constantele de viteză (Fig. 6.4.).

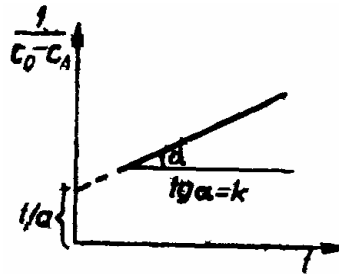


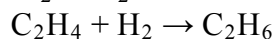
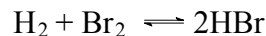
Fig 6.4. Determinarea grafică a ecuației de viteză a reacțiilor de ordinul II ($a = c_0$).

Timpul de înjumătățire se calculează înlocuind pe c_A cu $c_0/2$, iar t devine $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot c_0}.$$

Deci, *la reacțiile cinetice de ordinul II, $t_{1/2}$ depinde de concentrația inițială.*

Exemple de reacții de ordinul II:



6.2. Factori care influențează viteza de reacție

Viteza de reacție depinde de *concentrațiile* componentelor participante, dar și de factori, ca: *temperatură, presiune, catalizatori*. Sunt reacții în care prezența solventului poate influența viteza, modificând ordinul de reacție și

energia de activare. Aceste modificări sunt rezultatul deformărilor produse asupra moleculelor reactante prin solvatarea acestora.

Temperatura. Creșterea temperaturii determină creșterea vitezei de reacție (la o creștere cu 10°C , viteza crește de 2-4 ori).

Creșterea vitezei de reacție cu temperatura a fost atribuită inițial unei creșteri a numărului de ciocniri dintre molecule, ca urmare a accentuării mobilității moleculelor. S-a dovedit însă că, reacții diferite, care la aceeași concentrație au același număr de ciocniri, se desfășoară cu viteze diferite.

Reacțiile în fază gazoasă, în care numărul de ciocniri este foarte mare, nu au viteze de reacție foarte mari. Rezultă că numărul de ciocniri dintre molecule nu este factorul esențial pentru viteza unei reacții. Calcule bazate pe date experimentale au arătat că numai ciocnirile dintre moleculele „activate” sunt eficiente.

S. Arrhenius (1889) a formulat o ipoteză prin care susține că în orice sistem reactant este un echilibru între moleculele obișnuite și moleculele „activate” și că numai cele activate iau parte la reacția chimică. Creșterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul creșterii concentrației moleculelor activate, astfel că viteza de reacție va crește. Deci, influența temperaturii asupra vitezei de reacție nu se interpretează prin creșterea numărului de ciocniri.

Energia de activare. Particulele (moleculele) care posedă o energie mai mare decât energia medie a moleculelor se numesc *particule* (molecule) *activate*. Energia suplimentară minimă a particulelor activate necesară desfășurării reacției se numește *energie de activare*, E_a .

În figura 6.5. este reprezentată energia necesară unei reacții exoterme (a) și endoterme (b) notând cu E_r energia reactanților (înainte de reacție) și E_p energia produșilor (după reacție). Pentru a se trece de la energia E_r la E_p trebuie depășită bariera de energie E^* . Energia de activare E_a este mai mare la reacțiile endoterme decât la cele exoterme.

Conform *teoriei stării de tranziție*, într-o reacție chimică are loc desfacerea de legături în cadrul reactanților și formarea de legături în cadrul produșilor, procese însoțite de modificări ale energiei lor potențiale.

Slăbirea legăturii, în moleculele reactanților înseamnă și o creștere a energiei potențiale, iar formarea de noi legături, o micșorare a energiei potențiale. Cele două procese condiționate și de apropierea particulelor se suprapun, iar energia potențială trece printr-un maxim, când reactanții se află într-o stare de tranziție, de maximă energie, numită și *complex activat*.

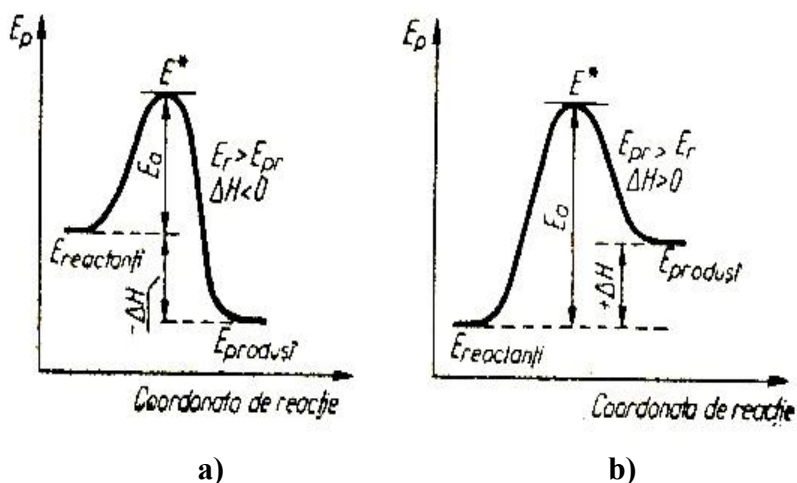


Fig. 6.5. Energia de activare în reacțiile exoterme (a) și endoterme (b).

Diferența dintre energia potențială a stării de tranziție și a reactanților în stare inițială reprezintă E_a , deci tocmai bariera de potențial care trebuie depășită pentru ca reacția să aibă loc.

Teoria stării de tranziție consideră că reactanții se află în echilibru cu complexul activat și că descompunerea complexului activat în produși de reacție, determină viteza de reacție.

Valoarea energiei de activare variază de la o reacție la alta. Cu cât energia de activare este mai mică, cu atât numărul moleculelor activate este mai mare.

S-a stabilit o relație între numărul de molecule n_E ce posedă energia suplimentară, E_a și numărul total de molecule, n :

$$\frac{n_E}{n} = e^{-E_a/RT}$$

unde : e = baza logaritmilor naturali (2,303);

$R = 8,13 \text{ J}\cdot\text{grd}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \text{ cal}\cdot\text{grd}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

E_a = energia de activare; T = temperatura, K.

Dependența vitezei de reacție cu temperatura este reprezentată mai exact în relația stabilită de *S. Arrhenius* pentru constanta de viteză:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

unde: A este *factor de frecvență*, care reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule reactante, având semnificația unei constante de viteză la valoarea zero a energiei de activare când toate ciocnirile sunt eficace.

Prin logaritmare se obține o dreaptă:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T}$$

a cărei reprezentare grafică este prezentată în figura 6.6.

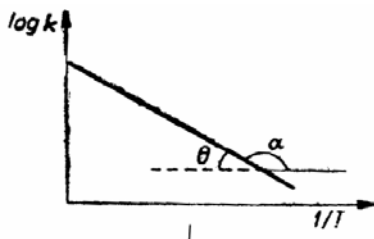


Fig. 6.6. Reprezentarea dreptei: $\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T}$.

Panta dreptei este:

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a / 2,303 R$$

de unde energia de activare:

$$E_a = -2,303 R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 2,303 R \cdot \operatorname{tg} \theta.$$

Din relația lui *Arrhenius* rezultă că pentru a mări viteza de reacție fie se ridică temperatura, fie se micșorează energia de activare.

După valorile energiei de activare, reacțiile pot decurge :

- cu viteză foarte mare, când $E_a < 10$ kcal/mol;
- cu viteză măsurabilă, când $20 < E_a < 30$ kcal/mol;
- cu viteză mică (lent), când $E_a > 40$ kcal/mol.

Reacțiile ionice și cele radicalice decurg cu viteze foarte mari.

Presiunea. Presiunea influențează îndeosebi reacțiile ce au loc în fază gazoasă deoarece conform ecuației :

$$p_i = c_i RT$$

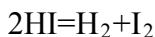
unde p_i = presiunea parțială a unui component i din amestec; c_i = concentrația molară.

Sunt cazuri când creșterea presiunii determină o modificare a mecanismului sau ordinului de reacție. S-a stabilit că presiunile mari și foarte mari modifică evoluția reacțiilor chimice dintre substanțele gazoase, solide și lichide.

Solventul. Într-un sistem de reacții, energia de activare, ordinul și viteza de reacție pot să fie influențate de prezența solventului. Aceste modificări se datoresc deformațiilor produse asupra moleculelor reactante prin solvatare. Astfel, efectul termic de solvatare mărește conținutul energetic al reactanților, micșorează în mod corespunzător energia de activare, ceea ce determină creșterea vitezei de reacție.

Catalizatorii. Catalizatorii sunt substanțe care prin prezența în cantități mici într-un amestec de reacție influențează desfășurarea reacției, modificându-i

viteza. Determinări experimentale ale vitezelor unor reacții chimice în absența și prezența catalizatorilor și calcularea energiilor de activare au condus la concluzia că aceste substanțe, numite catalizatori, micșorează energia de activare. De exemplu : descompunerea acidului iodhidric :



— în absența catalizatorului, $E_a=44,3$ kcal/mol;

— în prezența catalizatorului, $E_a=14$ kcal/mol.

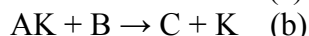
Aceeași reacție, în prezența catalizatorului de platină își modifică ordinul de la II la I.

Catalizatorii intervin deci în cinetica și mecanismul de reacție (modifică ordinul de reacție) fără însă a avea influență asupra echilibrului chimic.

Pot fi catalizate numai acele reacții, care sunt posibile din punct de vedere termodinamic ($\Delta G_{p,T}<0$).

Mecanismul reacțiilor catalitice constă în formarea între catalizator și unul din reactanți – într-o primă etapă – a unui produs intermediar foarte activ deci nestabil, care – în etapa a doua – reacționează cu al doilea reactant, punând în libertate catalizatorul odată cu formarea produsului de reacție.

Pentru cazul unei reacții de forma: $\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{C}$, în prezența catalizatorului K:



A se numește *substrat*, iar complexul AK se numește *complex substrat-catalizator* sau *intermediar*.

Dacă această reacție bimoleculară ar decurge în absența catalizatorului K, energia de activare necesară formării complexului activat A...B din care să rezulte produsul C este mai mare decât energia de activare (E_{a1} , E_{a2}) necesară reacțiilor consecutive a și b în prezența catalizatorului K.

Faptul că energiile de activare E_{a1} , E_{a2} sunt mai mici decât E_a în absența catalizatorului explică viteza mai mare de reacție a reacțiilor catalizate (Fig. 6.7.).

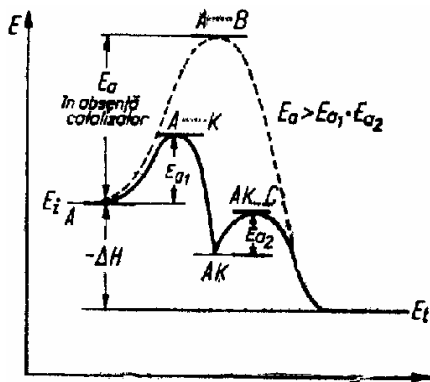


Fig. 6.7. Energia de activare într-o reacție: ----- necatalizată;
 —————catalizată.

Caracteristicile comune ale reacțiilor catalitice:

— catalizatorul nu apare modificat din punct de vedere chimic și cantitativ la terminarea reacției; cantități mici de catalizator sunt suficiente pentru a se produce reacția între cantități mari de reactanți;

— în procesele de echilibru, catalizatorul influențează în egală măsură viteza reacției directe și inverse;

— catalizatorul nu este inițiatorul unei reacții, el accelerează reacțiile termodinamice posibile (micșorează energia de activare, formează cu reactantul un produs intermediar – care altfel nu s-ar forma - cu energie de activare mai mică decât a reacției necatalizate);

— adesea, o reacție catalitică – spre deosebire de reacția necatalizată – este o reacție în lanț, care se desfășoară cu viteze mai mari decât reacțiile obișnuite;

— catalizatorul prezintă *selectivitate* (capacitatea de a prefera anumite tipuri de reacții din mai multe posibile) și *specificitate* (capacitatea de a acționa asupra unor anumiți reactanți sau asupra unor anumite grupe funcționale).

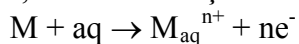
Selectivitatea unui catalizator este importantă pentru procesele industriale, deoarece alegerea catalizatorului potrivit orientează reacția spre anumite produse.

7. ELECTROCHIMIE

Electrochimia studiază fenomenele de transformare reciprocă între energia chimică și energia electrică. La baza proceselor electrochimice stau *reacțiile care au loc cu transfer de electroni, numite reacții de oxido-reducere sau redox.*

7.1. Potențial de electrod

Caracterul electrochimic al metalelor este o măsură directă a tendinței acestora de a forma ioni în soluție, conform reacției:



Această tendință este măsurată prin valoarea potențialelor normale (standard) ale metalelor.

Sistemul format dintr-un metal imersat într-o soluție de electrolit se numește *electrod*.

Introducând un metal într-o soluție ce conține ionii săi sau chiar în apă, o parte din atomi trec în soluție sub formă de ioni, astfel încât la suprafața de

separație metal- soluție se creează un strat dublu electric (Helmholtz) căruia îi corespunde o diferență de potențial numit *potențial de electrod*. După un timp, între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echilibru dinamic caracterizat printr-un potențial electrochimic care depinde de: *tensiunea de dizolvare (P) a metalului* (capacitatea lui de a trimite ioni în soluție) și *presiunea osmotică (p) a soluției* (tendința depunerii pe metal a ionilor din soluție).

Metalele care prezintă o capacitate mai mare de a trece în soluție $P > p$, cum este cazul zincului, se încarcă negativ iar metalele la care apare tendința opusă a ionilor de metal din soluție, de a se depune pe metal $P < p$, cum este cazul cuprului, se încarcă pozitiv (Fig. 7.3.).

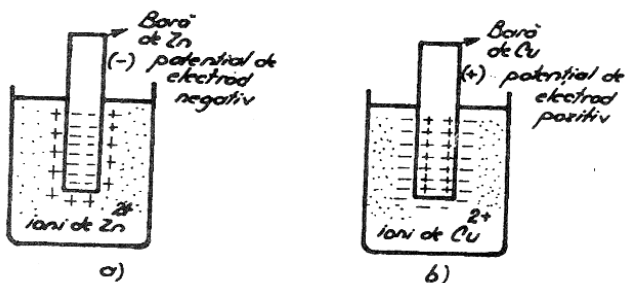


Fig. 7.3. Formarea stratului dublu electric: a) la electrodul de Zn; b) la electrodul de Cu

Potențialul de electrod (ε) se calculează cu relația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{M^{z+}}$$

unde: ε^0 = potențial standard de electrod, V (condiții standard: $p = 1 \text{ N/m}^2$; $T = 298 \text{ K}$; $C = 1 \text{ M}$); z = sarcina ionului metalic; R = constanta gazelor reale, $8,314 \text{ J}$; F = nr. lui Faraday, C; $C_{M^{z+}}$ = concentrația ionilor de metal din soluție, mol/L; T = temp. de lucru, K.

Măsurarea potențialului de electrod. Deoarece potențialul de electrod nu poate fi măsurat în mod absolut, se procedează la măsurarea diferenței de potențial în raport cu un electrod de referință. De obicei, drept electrod de referință se folosește *electrodul standard (normal) de hidrogen*, al cărui potențial se consideră, prin convenție, egal cu zero.

Electrodul normal de hidrogen (Fig. 7.4.) este alcătuit dintr-o placă de Pt platinată (acoperită cu pulbere fină de platină) introdusă într-o soluție acidă (de HCl, H_2SO_4) egală cu 1 mol/L și saturată cu hidrogen prin barbotare continuă cu H_2 gazos în jurul electrodului de Pt, la o $p = 1 \text{ atm}$. Potențialul de electrod este generat de reacția: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ sau $1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$

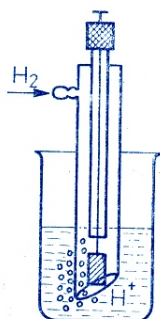


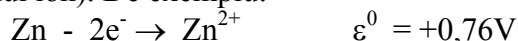
Fig. 7.4. Electrodul normal de hidrogen

Potențialul de electrod standard (normal) ε^0 este definit ca potențialul unui metal la 25°C (298K) aflat într-o soluție a ionilor de concentrație 1 mol/L, în raport cu electrodul standard de hidrogen.

De fapt, *potențialul de electrod corespunde reacției de reducere*. De exemplu:



Potențialul de electrod este egal și de semn contrar cu potențialul de oxidare (care se mai numește și *potențial de ionizare* deoarece corespunde reacției de formare a unui ion). De exemplu:



Potențialul unui electrod, este de fapt, f.e.m. (forța electromotoare) a pilei formată dintr-un electrod de hidrogen și cel al metalului respectiv, iar cei doi electrozi sunt conectați printr-o punte de sare ce conține o soluție de KCl (Fig. 7.5.).

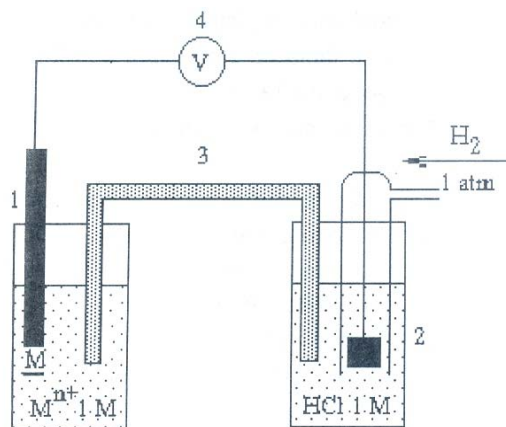


Fig. 7.5. Pilă electrică formată dintr-un electrod de hidrogen și unul de zinc
1. electrodul de zinc 2. electrod de hidrogen 3. punte electrolică 4. voltmetru

Litiul are potențialul de electrod standard cu cea mai mare valoare negativă (-3,045 V), deși este cel mai puțin electropozitiv din grupa metalelor

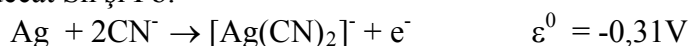
alcaline. Comportarea se atribuie energiei de hidratare foarte mari a ionului Li^+ și volum mic.

Potențialul de electrod al unui metal depinde de concentrația ionilor lui în soluție, și anume un metal va acționa ca un reducător cu atât mai puternic cu cât concentrația ionilor lui în soluție este mai mică și invers.

Prezența în soluție a unor ioni sau molecule generatoare de complecși (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 etc.) sau a unor agenți de precipitare, poate să producă deplasări considerabile ale potențialelor de ionizare ale metalelor sau ale ionilor lor deoarece, formarea de combinații complexe sau de produși greu solubili, determină o puternică scădere a concentrației ionilor respectivi în soluție. Exemple:

– în soluție alcalină, elementele Al, Zn, Sn, care formează hidroxocomplecși, se comportă ca reducători mai puternici ($\epsilon^0 = -2,35; -1,22; -0,91\text{V}$) decât în soluție acidă ($\epsilon^0 = -1,66; -0,76; -0,14\text{V}$). Acest lucru este deosebit de important pentru anumite scopuri preparative.

– Ag, care în mod normal are un potențial ($\epsilon^0 = +0,81\text{V}$) care îl situează în rândul metalelor nobile, în soluție de cianură alcalină se comportă ca un metal mai puțin nobil decât Sn și Pb.



– oxidarea Fe (II) la Fe (III) în stare complexată $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$ ($\epsilon^0 = +0,36\text{V}$) are loc mai ușor decât oxidarea speciei ionice simple ($\epsilon^0 = +0,75\text{V}$).

Deși, teoretic, cuprul având potențialul de electrod standard $\epsilon = +0,337\text{V}$ nu se dizolvă în hidracizi diluați, el se dizolvă puțin în soluții de HCl concentrat cu degajare de hidrogen, în urma formării ionului complex $[\text{CuCl}_2]^-$ când potențialul cuprului crește peste acela al hidrogenului:



Cuprul poate reacționa și cu soluțiile apoase de HCl, cu degajare de hidrogen în prezența unor liganzi cum ar fi ureea, datorită formării de combinații complexe.

După A.Volta și N.M.Beketov metalele pot fi aranjate în raport cu valorile potențialelor standard într-o serie numită *seria tensiunilor metalelor în scara de hidrogen* ($\epsilon^0 = 0\text{V}$) sau *seria potențialelor electrochimice*.

Metalele sunt așezate în serie în ordinea descrescătoare a capacității de a ceda electroni, caracterului reducător, oxidabilității, reactivității chimice sau în ordinea crescătoare a stabilității chimice.

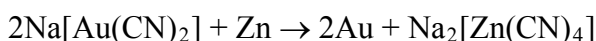
În seria potențialelor electrochimice. valorile cele mai negative aparțin metalelor alcaline și alcalino-pământoase, apoi urmează elementele grupei III A (Al, Ga, In, Tl) printre care sunt intercalate unele elemente tranzitionale (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). De remarcat că valori pozitive pentru ϵ^0 au elementele grupei I și II B (Cu, Ag, Au) precum și metale grele ca : Pd, Hg, Pt., Bi.

Seria tensiunilor metalelor în scara de hidrogen:

Li Cs K Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Sb Cu Hg Ag Au Pt

Metalele situate la începutul seriei tensiunilor se caracterizează prin acțiune reducătoare deosebit de puternică, metale așa-zise „nenobile”, în timp ce metalele de la sfârșitul seriei sunt mult mai greu de oxidat, denumite metale „nobile”, iar ionii lor acționează ca oxidanți puternici.

Conform seriei tensiunilor, fiecare metal dislocuiește metalul următor din soluția ionilor săi și este dislocuit de metalele care-l preced, reacția fiind cu atât mai evidentă, cu cât cele două metale au potențialele mai îndepărtate. Pe baza valorilor potențialelor de electrod s-au elaborat procedee de extracție a unor metale mai scumpe cu metale mai ieftine și ușor accesibile (procedeele de cementări):



7.4 Pile electrice

Pilele electrice (celule galvanice) sunt dispozitive care conțin electroliți și sunt capabile să transforme energia unor reacții chimice în energie electrică.

Sistemul format dintr-un metal imersat într-o soluție de electrolit se numește *electrod (semipilă) sau semicelulă galvanică*.

Ansamblul format din două semipile împreună cu conductorul ionic (soluție de electrolit) se numește *celulă galvanică, celulă electrochimică sau pilă electrică*. Funcționarea unei pile electrice se datorează tendinței diferite a metalelor de a se transforma în ioni pozitivi. În circuitul exterior va exista curent atâta timp cât au loc reacții chimice în semicelule. În figura 7.6. este prezentată pila Daniell-Jacobi.

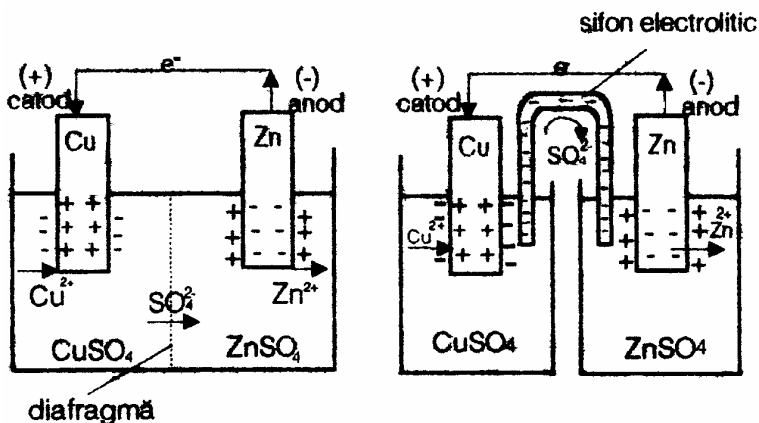


Fig. 7.6. Pila Daniell-Jacobi

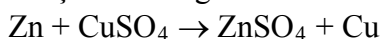
Pila Daniell-Jacobi este alcătuită dintr-o placă de Zn introdusă într-o soluție de $ZnSO_4$ și o placă de Cu introdusă într-o soluție de $CuSO_4$. Soluțiile sunt în contact între ele prin intermediul unei membrane poroase permeabile pentru ionii SO_4^{2-} , sau printr-o punte ce conține o soluție saturată a unei sări KCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3 , care asigură închiderea circuitului electric.

Prin legarea celor două plăci cu un fir metalic apare un curent electric datorat fluxului de electroni ce trece de la bara de Zn la bara de Cu. Convențional, sensul curentului este de la cupru, polul pozitiv (catodul), la zinc, polul negativ (anodul), în circuitul exterior, ceea ce corespunde unui flux de electroni ce se deplasează de la zinc la cupru.

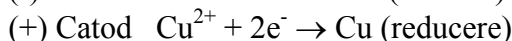
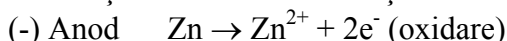
Lanțul electrochimic în pila Daniell-Jacobi este:



iar reacția chimică, în timpul funcționării ca generator de curent este:



Cantitatea de electricitate produsă este proporțională cu cantitatea de substanță transformată. Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Se constată că pe măsură ce reacția continuă, bara de zinc scade în greutate datorită trecerii atomilor sub formă de ioni Zn^{2+} în soluție, iar cea de cupru crește în greutate datorită neutralizării ionilor Cu^{2+} pe placa de cupru.

Sensul curentului (polaritatea pilei) este controlat prin ușurința de ionizare a atomilor de zinc și cupru, adică, în acest caz, zincul formează ioni mai ușor decât cuprul și de aceea electronii, în timpul funcționării pilei, trec de la zinc la cupru. Dacă se înlocuiește electrodul de cupru cu un electrod de Mg imersat într-o soluție cu $MgSO_4$, atunci fluxul de electroni va fi invers, adică, placa de Zn va fi polul pozitiv al pilei electrice.

Diferența de potențial dintre cei doi electrozi care formează celula galvanică în momentul în care circuitul este închis se numește *forță electromotoare*, prescurtat *f.e.m.*, și se notează cu simbolul E . Se calculează ca diferența între potențialul polului pozitiv și potențialul polului negativ, respectiv între potențialul mai mare și cel mai mic:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)}$$

unde $\varepsilon_{(+)}$ și $\varepsilon_{(-)}$ reprezintă *potențialele de electrod (potențialele redox)* corespunzătoare semicelulelor anodică și catodică.

Întrucât $\varepsilon_{ox} = -\varepsilon_{red}$, forța electromotoare se mai poate scrie:

$$E = \varepsilon_{ox} + \varepsilon_{red}$$

Forța electromotoare se măsoară direct cu un voltmetru cu rezistență internă mare, cu ajutorul unui montaj prin compensație și se exprimă în volți.

Forța electromotoare a celulelor galvanice poate da indicații referitoare la sensul în care o reacție chimică este spontană sau nu. Astfel, dacă $E > 0$,

reacția va decurge spontan. Dimpotrivă, dacă $E < 0$, reacția nu este spontană în acel sens, ci în sens opus.

Pilele electrice folosite în practică se împart în:

- *pila primare* care produc energie electrică pe baza unei reacții chimice ireversibile (după epuizare nu mai pot fi folosite decât dacă sunt reînnoite substanțele active). Exemplu: pila Leclanché.

- *pila secundare* care produc energie electrică pe baza unei reacții chimice reversibile. Aceste pile pot fi regenerate dacă sunt legate la o sursă de curent exterioară care are o f.e.m mai mare decât cea debitată de pilă. Exemplu: acumulatele.

Pila Leclanché (bateria de buzunar) este o pilă primară, uscată care este cunoscută din anul 1867. Lanțul electrochimic al pilei este:



Electrozii pilei sunt:

Anod (-): cilindru de Zn introdus într-o pastă absorbantă ce conține ca electrolit o soluție de NH_4Cl (250 g/L), ZnCl_2 (75 g/L) și amidon (făină de grâu, 250 g/L);

Catod (+): baghetă de grafit care se introduce într-un amestec de MnO_2 și cărbune.

Cilindrul de Zn este izolat în exterior împotriva coroziunii cu un înveliș de masă plastică (Fig. 7.7.).

Piroluzita, MnO_2 , acționează ca depolarizant, adică înlocuie în spațiul catodic reacția de descărcare a ionilor H^+ cu degajare de H_2 cu reacția de reducere a MnO_2 la Mn_2O_3 , care asigură un potențial mai pozitiv, deci, o f.e.m mai mare pentru pilă.

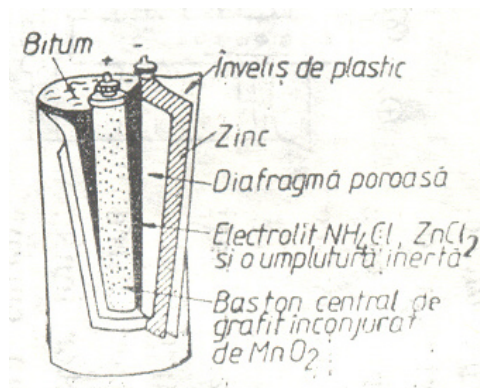
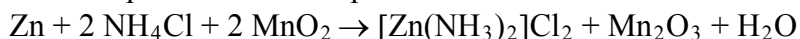
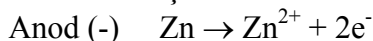


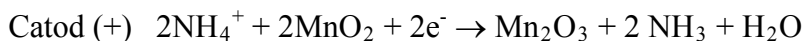
Fig. 7.7. Pila Leclanché

Reacția chimică pe baza căreia se produce curent electric este:

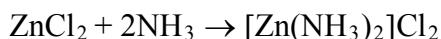
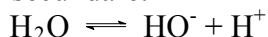


Reacțiile la electrozi sunt:





Reacții secundare:

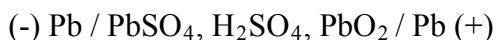


Sarea greu solubilă care se formează $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ scoate din sistem atât NH_3 , cât și ZnCl_2 care sunt nedorite.

Tensiunea la borne la pila Leclanché este de 1,53 V.

Acumuloarele sunt pile secundare capabile să înmagazineze energia electrică. Se clasifică în: acumuloare acide (acumulatorul cu plumb) și acumuloare alcaline (acumulatorul fier-nichel).

Acumulatorul cu plumb (C. Planté-1859) are lanțul electrochimic următor:



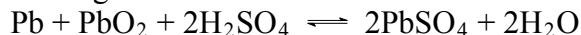
Electrozii acumulatorului sunt:

Anod (-): grătare din aliaj de Pb la care golurile sunt umplute cu Pb spongios

Catod (+): grătare din aliaj de Pb la care golurile sunt umplute cu PbO_2

Electrolitul este o soluție de H_2SO_4 de concentrație 38% cu $\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$ vara și $1,28 \text{ g/cm}^3$ iarna când acumulatorul este încărcat (Fig. 7.8.).

Reacția globală care generează curent electric este:



Reacțiile la electrozi sunt:

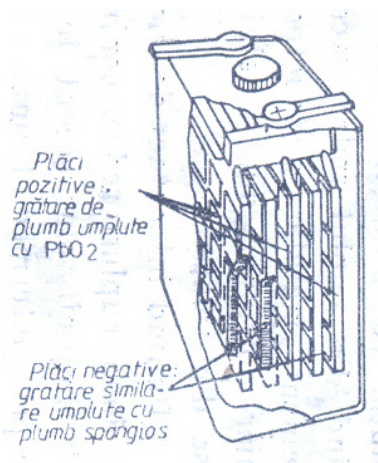
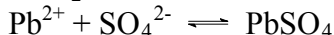
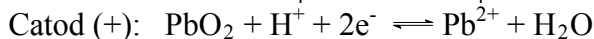
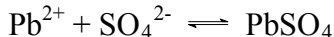
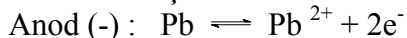


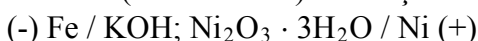
Fig. 7.8. Acumulatorul cu plumb

Reacțiile care se petrec la electrozi sunt reversibile, ceea ce permite încărcarea acumulatorului folosind o tensiune exterioară de semn contrar și puțin mai mare decât tensiunea la borne a cărei valoare este de 2,02 V.

În timpul procesului de încărcare se refac substanțele active, adică Pb spongios la anod și PbO₂ la catod. După regenerarea totală a acestor substanțe, în acumulator începe electroliza apei: la anod se degajă H₂, iar la catod O₂, acestea indicând faptul că acumulatorul s-a încărcat și poate fi folosit.

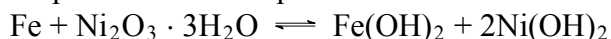
Acumulatorul cu Pb se caracterizează printr-un randament de curent bun (84%), dar prezintă și unele dezavantaje și anume: greutate mare și sensibilitate mare la șocuri mecanice, la șocuri de curent, la impurități.

Acumulatorul fier-nichel (Edison-1905) are lanțul electrochimic:

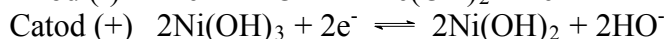


Alcătuire: catod de fier și anod de oxid de nichel (III) hidratat, cufundați în soluție de KOH de concentrație 21%, care nu se modifică în timpul funcționării acumulatorului (deoarece la încărcare și descărcare, în timp ce la un electrod concentrația se mărește, la celălalt electrod concentrația scade).

Reacția chimică pe baza căreia se produce curent electric este:



Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Tensiunea la borne la acumulatorul fier-nichel este de 1,35-1,65 V, iar randamentul de curent este de 70%.

Dacă se înlocuiește electrodul de Fe cu unul de Cd, se îmbunătățește mult randamentul, dar se ridică prețul de cost al acumulatorului.

Avantajele acumulatorilor alcaline față de acumulatorul cu plumb sunt: rezistente la solicitări mecanice și electrice; pot fi încărcate de mai multe ori; se întrețin ușor; sunt mult mai ușoare ca greutate. Dezavantajele acumulatorilor alcaline față de acumulatorul cu plumb sunt: tensiunea la borne și randament de curent mai mici; preț de cost mai ridicat.

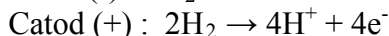
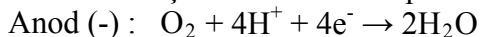
Pilele de combustie (PC) se definesc ca generatoare de energie electrică, alimentate continuu cu specia activă la electrozi. La electrodul de combustibil are loc oxidarea acestuia din urmă cu oxidantul alimentat la celălalt electrod. Printre cei mai obișnuiți combustibili se menționează H₂, CH₃OH, N₂H₄, hidrocarburi, CO, și alții; oxidantul este oxigenul pur sau diluat (aer atmosferic).

Pila hidrogen – oxigen (H₂-O₂), este cea mai studiată și mai răspândită; a servit ca sursă de energie electrică și apă, pe capsulele trimise în cosmos în cadrul proiectelor Gemini și Apollo.

În această pilă prezentată în figura 7.9., procesul electromotor activ, invers electrolizei, constă în sinteza apei din elemente constitutive. Reacția controlată, eliberează energie electrică și căldură în cantitate echivalentă cu

entalpia liberă a reacției de formare a apei. Hidrogenul care este cel mai utilizat combustibil în aceste pile, prezintă dezavantajul (în afara inflamabilității) legat de imposibilitatea lichefierii lui. În unele aplicații militare, acest dezavantaj a fost rezolvat prin folosirea hidrurii de litiu, care degajă hidrogen sub acțiunea apei.

Reacțiile care au loc în pilă sunt:



Clasificarea generală a PC are la baza modul direct sau indirect de utilizare a combustibilului precum și temperatura de operare. De aceea, este unanim acceptat că o clasificare a PC cuprinde:

- *PC directe*, alimentate cu combustibil de la o butelie sau de la un stocator (exemplul hidrurilor de metal); la rândul lor, PC directe pot fi: de temperaturi joase (<200⁰ C), medii (200-250⁰C), înalte (>650⁰C) și PC biochimice (care folosesc drept combustibil glucoză sau hidrați de carbon);
- *PC indirecte*, prevăzute suplimentar cu sistem de reformare catalitică, acestea fiind alimentate cu metanol, etanol, gaz metan, benzină, hidrazină, amoniac etc., din care rezultă prin reformare H₂.

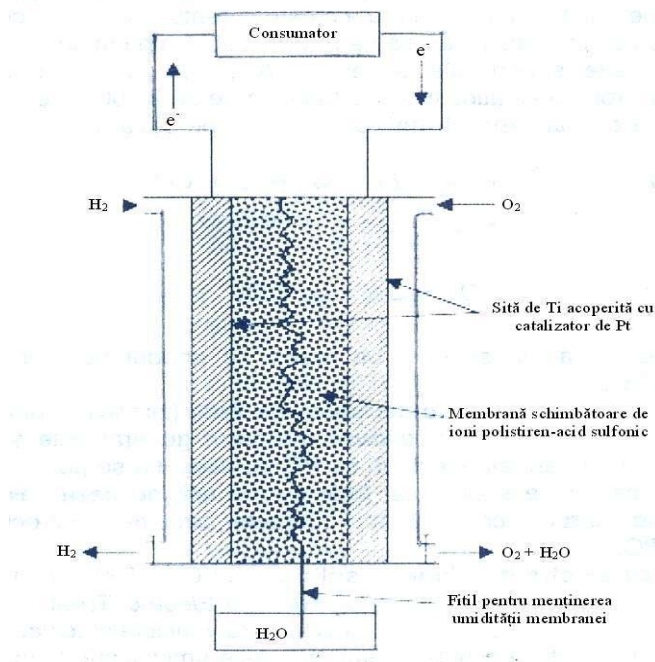


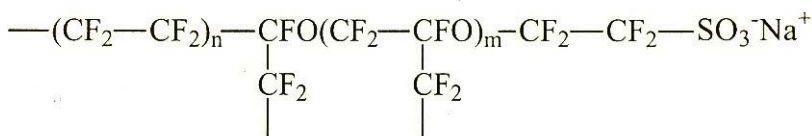
Fig.7.9. Reprezentarea schematică a unei pile de combustie H₂/O₂ cu membrană polimerică, utilizată în programul spațial Gemini.

Din punct de vedere al naturii electrolitului, în literatură sunt descrise următoarele 4 clase:

- *PC alcaline* care funcționează cu electrolit KOH soluție 30% la temperatura de 70°C sau mai înaltă și au o tensiune de 0,8 V pe celulă;
- *PC cu acid fosforic*, cu tensiunea pe celulă de 0,7 V; din necesitatea reducerii costului electrocatalizatorului, sunt concepute să lucreze la temperaturi mai ridicate, de 190-205°C (temperatură posibilă de realizat în soluții foarte concentrate, cum sunt soluțiile 98-99% H₃PO₄);
- *PC de temperaturi înalte*; la rândul lor, acestea pot fi PC cu carbonați topiți, ce funcționează la temperaturi de 600-650°C, și PC cu electrolit solid din dioxid de zirconiu dopat cu oxid de ytriu, ce operează la temperaturi de circa 1000°C;
- *PC cu electrolit polimer solid*, denumite mai recent pile cu membrană cu schimb de protoni, PEMFC (proton exchange membrane fuel cell).

PC cu electrolit polimer solid (PEMFC) a fost inventată de Grubb în 1957 și pusă prima dată în aplicare de General Electric. Treptat, prin anii '80, s-a constatat că acest tip este cel mai potrivit pentru vehicule electrice, mai ales pentru că este eliminată soluția lichidă. Membrana este umidificată, temperatura de lucru este de 80°C. Deoarece mediul este acid, CO₂ care intră odată cu O₂ (cu aerul) nu formează carbonat, ca în pilele alcaline, ci este simplu eliminat înapoi în atmosferă.

Membrana cel mai mult folosită este de tip „Nafion”, un perfluoropolimer cu grupe sulfonice, cu formula (CF₂)₁₈₋₂₈ SO₃H.



Membrana este în continuare perfecționare în Japonia, SUA și Germania, testându-se și alte tipuri de polimeri sulfonați: polibenzimidazol, poliimine, polimeri pe bază de propilenă, stiren etc.

Membrana este un conductor protonic, în care protonul rezultat din oxidarea electrochimică a H₂ este o specie cu mobilitate mare. PC cu polimer solid are multe caracteristici comune cu PC de 1000°C, al cărei electrolit solid compus din oxizi este de această dată conductor prin anioni (O²⁻).

În literatură se arată că până să se ajungă la comercializarea PEMFC trebuie să se parcurgă mai multe etape, prima fiind deja realizată (realizarea PEMFC model de laborator).

Firma Ballard Power Inc. și-a propus un program remarcabil în dezvoltarea PEMFC de ordinul 50 kW, putere adecvată pentru automobile; implementările s-au bazat pe cercetările din Universitatea A&M din Texas, care a spijinit-o să obțină performanțe de putere de 1 kW/kg.

7.5. Electroliza

Electroliza reprezintă un proces fizico-chimic complex, provocat de câmpul electric dintre doi electrozi introduși în soluția sau în topitura unui electrolit și legați la bornele unei surse de curent continuu.

Electroliza se efectuează într-un aparat numit celulă de electroliză și care se compune dintr-o cuvă din material adecvat, în care se pune soluția sau topitura electrolitului; două piese metalice anod (a) și catod (c) legate la o sursă exterioară de curent continuu "B" (baterie de acumulatori etc); un ampermetru "A", un voltmetru "V", un reostat "R" și un întrerupător "I" (Fig. 7.10.).

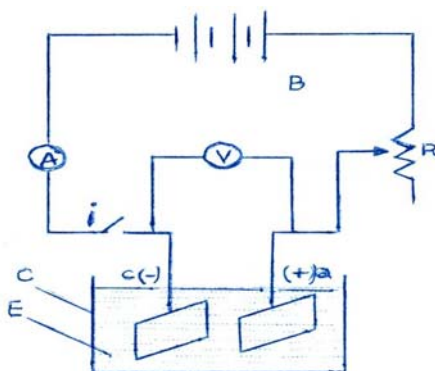


Fig. 7.10. Instalația de electroliză

La baza oricărei electrolize se află un proces de oxido-reducere, care începe cu închiderea circuitului și constă din orientarea și deplasarea ionilor spre cele două plăci metalice (prin migrare și difuzie), în funcție de sarcina lor și de polaritatea plăcilor de metal. Spre placa cu potențial pozitiv "a", care se numește *anod* se vor deplasa ionii cu sarcină negativă, adică anionii, iar spre placa cu potențial negativ "c", numită *catod*, ionii cu sarcină pozitivă, cationii.

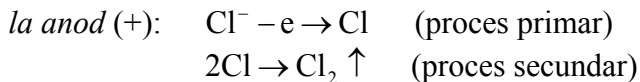
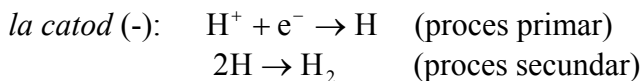
Urmează procesul de descărcare a ionilor la electrozi: pe anod există un *deficit* de electroni din care cauză acesta acceptă electroni de la ionii negativi, fiind totdeauna *oxidant*. Pe catod există un *exces* de electroni care determină neutralizarea ionilor pozitivi, fiind în acest fel *reducător*.

Aceste procese, care se petrec cu schimb de electroni se numesc procese primare și sunt procese de oxido-reducere.

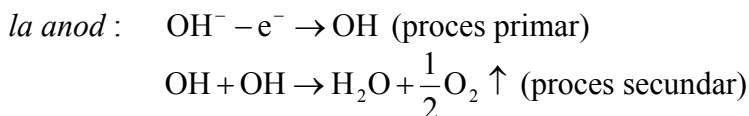
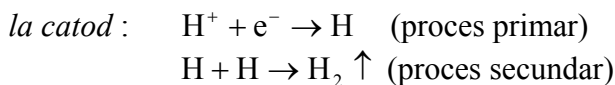
În general, electroliza nu rămâne la procesele primare. Ea este însoțită de cele mai multe ori de procese secundare, ca rezultat al diferitelor reacții care au

loc în jurul electrozilor între produsele de electroliză, între produse și electrozi, între produse și electrolit sau solvent etc.

Exemplificând pentru cazul electrolizei unei soluții concentrate de acid clorhidric utilizând electrozi de platină, care nu reacționează cu produșii electrolizei, la electrozi vor avea loc următoarele procese:



În cazul electrolizei apei, aceasta se acidulează cu H_2SO_4 , deoarece apa pură nu conduce curentul electric.



Cantitatea de H_2SO_4 rămâne neschimbată, acesta având rol în ionizarea apei.

Electroliza are loc atunci când între electrozi se stabilește o anumită diferență de potențial denumită *tensiune de electroliză (sau tensiune de descompunere)*. Prin tensiunea de electroliză se înțelege tensiunea minimă necesară pentru separarea unui produs la electrod. Ea se calculează în funcție de toate fenomenele care au loc în celula de electroliză. Fiecare combinație are o anumită tensiune de descompunere.

Tensiunea de electroliză este suma a trei tensiuni:

$$E_{\text{electroliză}} = (E_a - E_c) + (W_c + W_a) + IR$$

unde: $(E_a - E_c)$ = tensiunea de descompunere; (E_a și E_c – potențialele de electrod al anodului, respectiv, catodului, în volți);

$(W_c + W_a)$ = supratensiunea de polarizare (W_a și W_c – supratensiunea anodului, respectiv, catodului, în volți);

IR = tensiunea necesară pentru învingerea rezistenței electrice a băii electrolitice; I = intensitatea curentului, A ; R = rezistența, Ω .

Polarizarea este orice fenomen electrochimic capabil să modifice starea electrozilor; astfel, electrozii împreună cu electrolitul și cu produșii de reacție din vecinătatea fiecărui electrod, formează o pilă care generează o f.e.m. opusă celei care produce electroliza (forța contraelectromotoare). Astfel, F.e.m. care produce electroliza poate fi diminuată sau chiar anihilată.

Legile electrolizei

a) *Cantitățile de substanță transformate la electrozi în timpul electrolizei sunt proporționale cu cantitatea de electricitate trecută prin soluția sau topitura de electrolit:*

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

unde: m = grame; I = intensitatea curentului, A; t = timpul de electroliză, în secunde; k = constanta de proporționalitate, Q = cantitatea de electricitate, C.

b) *Masele diferitelor substanțe separate la electrozi, de aceeași cantitate de electricitate, sunt proporționale cu echivalenții lor chimici.*

Cantitatea de electricitate, determinată experimental, care poate depune sau dizolva prin electroliză, un echivalent-gram de substanță, este aceeași; ea se numește *numărul lui Faraday*, se notează cu F și este egală cu 96496 coulombi(96500).

.Dar, 1 coulomb = 1 amper-secundă, rezultă că: $1F = 96496$ amperi-secundă = 26,8 amperi-oră.

Deoarece 96496 coulombi separă la electrozi un echivalent-gram de substanță, atunci un coulomb va separa k grame de substanță:

$$k = \frac{A}{Z} \cdot \frac{1}{F} = \frac{A}{Z \cdot 96500} \text{ sau } k = \frac{E}{F} = \frac{E}{96500}, \text{ iar } E = 96500 k$$

Ambele legi se pot cuprinde în relația:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

unde: m = masa de substanță separată prin electroliză la un electrod, grame;

A = masa atomică a elementului separat la electrod, grame;

n = valența sau numărul de electroni schimbați la electrod;

I = intensitatea curentului electric ce trece prin electrolit, amperi;

t = timpul în care are loc electroliza, secunde;

F = numărul lui Faraday = 96496 coulombi.

Rapoartele $\frac{A}{n \cdot F}$ și $\frac{A}{n}$ exprimă *echivalentul electrochimic* și respectiv *echivalentul chimic* al substanței care se transformă la electrod.

În industrie are deosebită importanță stabilirea *randamentului electrochimic*. Acesta se poate exprima, fie în funcție de cantitatea de curent utilizată într-un proces electrochimic (*randament de curent*), fie în funcție de energia utilizată (*randament de energie*).

Randamentul de curent. Datorită proceselor secundare de la electrozi, sau diferitelor rezistențe sau scurtcircuite care pot apărea în celula de electroliză, cantitatea de substanță separată practic (experimental) este întotdeauna mai mică decât cea calculată. Randamentul de curent (η_c) se exprimă prin:

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t}$$

unde: m_p = masa de substanță separată la electrod; m_t = masa calculată cu legea lui Faraday pentru același consum de cantitate de electricitate.

Deoarece randamentul de curent are valoarea subunitară, se exprimă ca randament procentual, $\eta_c \cdot 100$.

Randamentul de energie (η_e) este raportul dintre cantitatea de energie, teoretic necesară și cantitatea de energie electrică practic consumată la o electroliză.

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p}$$

unde: W_t = cantitatea de energie teoretic necesară; W_p = cantitatea de energie practic consumată.

Și acest randament nu poate fi decât subunitar.

Aplicațiile electrolizei

1. Obținerea metalelor. Această metodă de obținere se folosește în cazul preparării metalelor cu potențiale de electrod standard negative mari, acestea fiind metalele alcaline, alcalino-pământoase, aluminiul și lantanoidele.

Obținerea sodiului prin electroliza NaCl topită se execută într-o celulă de oțel căptușită cu materiale refractare având spațiul anodic despărțit de spațiul catodic printr-o diafragmă de sită metalică (Fig. 7.11.).

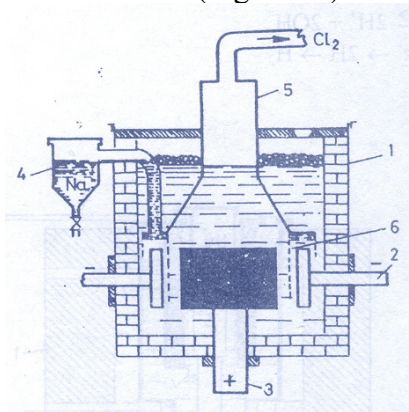
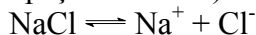


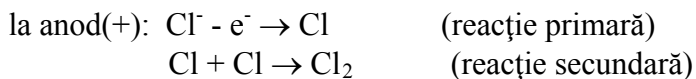
Fig. 7.11. Celulă pentru electroliza NaCl topită:

1. cuptor; 2. catod; 3. anod; 4. colector pentru sodiu; 5. clopot de fier; 6. diafragmă

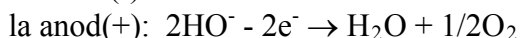
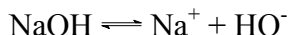
Anodul este confecționat din cărbune iar catodul este un inel de oțel. Electroliza se efectuează la temperaturi de 600-650°C folosindu-se drept fondant CaCl_2 (NaCl se topește la 801°C). Sodiul se obține pe baza reacțiilor:



la catod(-): $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ (reacție primară)



Obținerea sodiului prin electroliza NaOH în topitură se realizează într-un cilindru de fontă introdus într-un cuptor care poate realiza temperatura de $\sim 330^\circ\text{C}$ pentru menținerea hidroxidului în stare topită (Fig. 7.12.). Catodul este o bară de oțel iar anodul este un cilindru de nichel. Spațiul anodic este separat de cel catodic printr-un cilindru de oțel acoperit cu un capac în care se adună metalul topit în timpul electrolizei. Sodiul se obține pe baza reacțiilor:



Apa formată la anod, o parte se evaporă iar o parte suferă electroliză. Astfel, la catod se depune metalul și se degajă H_2 , iar la anod se degajă oxigen.

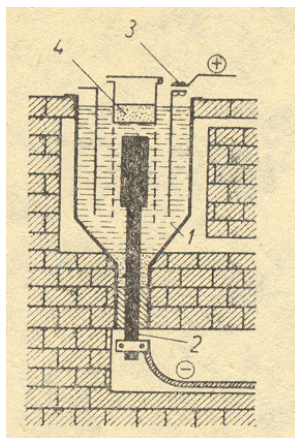


Fig . 7.12. Secțiune printr-o celulă de electroliză a NaOH topit
 1. cuptor; 2. cilindru de fontă; 3. anod; 4. sită circulară; 5. catod; 6. sodiu

Obținerea magneziului prin electroliza carnalitului topit. Magneziu brut (98-99%) se obține prin electroliza carnalitului topit (în stare anhidră) sau prin electroliza topiturii de MgCl_2 , căreia i se adaugă fluorită (CaF_2) pentru a coborî punctul de topire al MgCl_2 . La catod (confeționat din oțel) se separă Mg, care fiind ușor se ridică la suprafața topiturii, de unde se scoate cu linguri speciale; la anod (confeționat din grafit) se degajă clorul care se trimite la stația de obținere a HCl (Fig. 7.13.). Magneziul brut se purifică prin retopire în cuptoare electrice speciale.

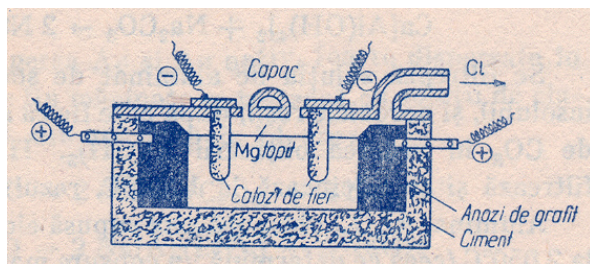
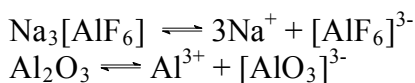


Fig .7.13. Celulă electrolică pentru obținerea magneziului

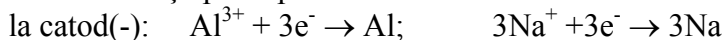
Obținerea aluminiului prin electroliza topiturii de alumină, Al_2O_3 , în criolit $Na_3[AlF_6]$ topit. Deoarece Al_2O_3 are punct de topire $2050^\circ C$ (ceea ce determină un consum mare de combustibil) se adaugă fondant criolit topit, care scade punctul de topire al Al_2O_3 la $950-1000^\circ C$ și mărește conductibilitatea electrică a topiturii. Menționăm că aluminiul nu poate fi obținut prin electroliza $AlCl_3$ topită, deoarece aceasta nu conduce curentul electric datorită caracterului pronunțat covalent.

Celula de electroliză este confecționată din oțel, căptușită cu cărămidă refractară și apoi un strat de grafit. Catodul este o bară de cupru introdusă în căptușeală, iar anodul este format din 6-10 bare de grafit suspendate în topitură, care pe măsură ce se consumă se prelungesc la partea de sus (Fig. 7.14.). Oxigenul care se formează la anod reacționează cu anozii de grafit formând CO și CO_2 , ceea ce duce la consumarea anozilor și deci, la reînnoirea lor periodică fără întreruperea procesului. Aluminiul obținut fiind de puritate 98,5-99,8% se supune rafinării electrolitice rezultând aluminiu de puritate 99,9-99,99%.

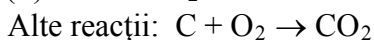
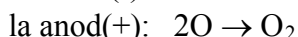
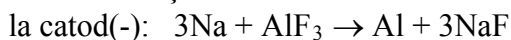
Mecanismul procesului de electroliză al Al_2O_3 nu este demonstrat cu precizie, din cauza proceselor foarte complexe care au loc. Se admit că au loc următoarele reacții:



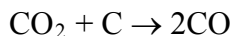
Reacții principale:



Reacții secundare :



La temperatura la care are loc electroliza ($1000^\circ C$) CO_2 este redus de carbonul din electrod, cu formare de CO:



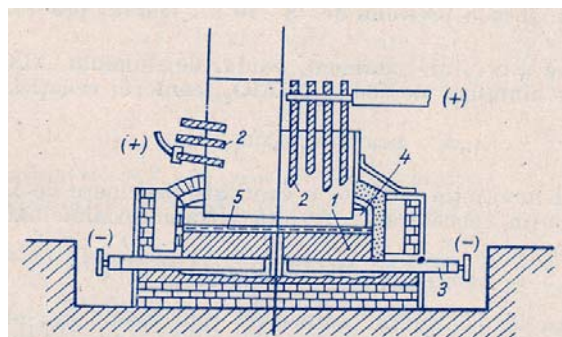


Fig. 7.14. Celulă electrolică pentru obținerea aluminiului
1. căptușeală grafit; 2. anod; 3. catod; 4. baie de electrolit; 5. aluminiu lichid.

Deși aluminiul se obține industrial după acest procedeu de foarte multă vreme, o serie de probleme, ca de exemplu procesele de la electrozi, influența anumitor compuși asupra desfășurării procesului n-au putut fi încă elucidate în mod satisfăcător.

2. Purificarea metalelor prin rafinarea electrolică.

Principiul acestei metode constă în dizolvarea anodului care este confecționat din metalul brut, care trece în soluție și se depune apoi în stare pură pe catodul confecționat din metalul pur. Prin rafinare electrolică se pot purifica o serie de elemente printre care: Cu, Ag, Au, Al, Sn, Bi, Pb, etc.

Rafinarea electrolică a cuprului brut. Anozii de cupru brut (98-99% Cu) se introduc în electrolizoare de lemn sau beton căptușite cu tablă de plumb sau material plastic (Fig.7.15.). Catozii sunt formați din foițe de cupru electrolitic iar electrolitul conține $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și H_2SO_4 . De menționat că la dizolvarea anozilor trec în soluție ionii de cupru dar și ionii care se găsesc înaintea lui în seria tensiunilor electrochimice (Fe, Zn, Ni, Co). La catod se descarcă însă numai ioni Cu^{2+} , ceilalți ioni având potențiale de descărcare mai mari, rămân în soluție. Alte impurități ca: Ag, Au, Pt, Se care sunt prezente în barele de cupru (care constituie anozii), se depun pe fundul băii de electroliză formând *nămolul anodic*, care constituie sursă pentru obținerea acestor metal.

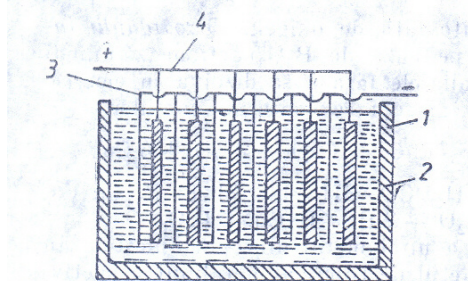
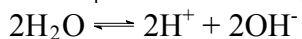
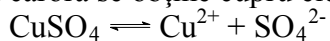


Fig. 7. 15. Secțiune printr-o celulă de rafinare electrolică a cuprului
1. electrolizor; 2. soluție de electrolit; 3. catodzi; 4. anozii

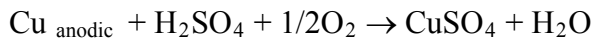
Reacțiile pe baza cărora se obține cupru electrolitic sunt:



La catod(-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

La anod(+): $2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$

Cuprul brut (anozii) este dizolvat continuu de către oxigenul care se degajă la anod și de către H_2SO_4 aflat în electrolit, până la epuizarea lui conform reacției:



Cuprul rafinat electrolitic are puritate 99,9% și este cuprul care se folosește în tehnică.

8 . COROZIUNEA ȘI PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ

8.1. Natura și clasificarea coroziunii

Prin *coroziune* se înțelege distrugerea parțială sau totală a materialelor în general și a metalelor în special, în urma unor reacții chimice și electrochimice cu mediul înconjurător.

După *mecanismul de desfășurare* se disting două tipuri de coroziune:

– *coroziunea chimică* se referă la distrugerea metalelor, în urma acțiunii directe a mediului, în lipsa umidității. Aceasta se produce la contactul materialelor metalice cu gazele industriale uscate, la temperatură ridicată sau în soluții de neelectroliți.

– *coroziunea electrochimică* se referă la procesele de degradare a materialelor metalice în soluții de electroliți, în prezența umidității și a unui curent electric generat de procesele electrochimice (de micropile electrice) ce se găsesc la limita de separare a celor două faze.

După *aspectul distrugerii*, coroziunea poate fi *generală (continuă)*(Fig. 7.1), când întreaga suprafață a fost cuprinsă de acțiunea mediului agresiv și *coroziune localizată (discontinuu)*(Fig. 7.2) când se manifestă numai pe anumite porțiuni.

După *caracterul distrugerii* în raport cu structura metalului coroziunea poate fi: *intercristalină, transcristalină și selectivă*.

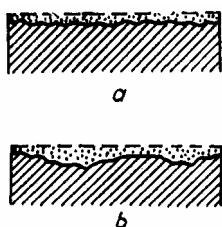


Fig. 7.1. Tipuri de coroziune continuă: a – uniformă, b – neuniformă

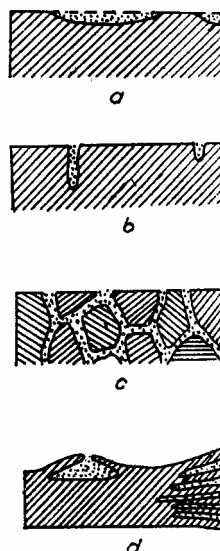


Fig. 7.2. Tipuri de coroziune locală: a – pete de coroziune, b – punctiformă, c – intercristalină, d – transcristalină

8.2. Coroziunea chimică

Coroziunea chimică se produce prin acțiunea gazelor uscate (aer, SO₂, H₂S, CO₂, halogeni, oxizi de azot) sau a neelectrolitelor (hidrocarburi, uleiuri, unsoari, etc.) asupra metalelor sau aliajelor. Astfel, sub acțiunea oxigenului din aer se formează pelicule de oxizi de diferite grosimi, cu anumite proprietăți ce depind de natura metalului, caracterul mediului, temperatură și alți factori (Tabelul 8.2.).

Tabelul 8.1. Caracteristicile peliculelor oxidice

Felul peliculei	Grosimea [nm]	Proprietățile peliculei	Exemple de metale
Pelicule subțiri	sub 40	Nu protejează din cauza rezistenței reduse pe care o opune difuziunii agentului coroziv	Na, K, Rb, Ca, Mg, Sr
Pelicule medii	40-500	Prezintă proprietăți de protecție a suprafeței metalice	Ni, Cr, Cu, Sn, Zn, Al
Pelicule groase	peste 500	Protecție inefficientă, deoarece se fisurează ușor la temp. mari	Mo, V, Ir, Os

Aceste pelicule pot izola metalul de mediul agresiv, asigurându-i o protecție mai mult sau mai puțin eficace, uneori înainte ca pelicula să devină vizibilă.

O peliculă oxidică este protectoare atunci când raportul dintre volumul oxidului rezultat prin coroziune (V_{ox}) și volumul metalului distrus (V_M) numit și *coeficient de expansiune*, are valori cuprinse între 1 și 2,5. Dacă acest coeficient este subunitar $V_{ox}/V_M < 1$, stratul de oxid este discontinuu, poros și nu are proprietăți protectoare (cazul metalelor alcaline și alcalino-pământoase). Atunci când raportul $V_{ox}/V_M \geq 1$, pelicula oxidică asigură proprietăți protectoare. Acest tip de coroziune se întâlnește la metale ca: Al, Ni, Cr, Cu, St, Zn, etc.

Cinetica coroziunii chimice. Viteza procesului de coroziune este strâns legată de modul de formare și creștere a peliculei de coroziune. Perioada inițială de formare a peliculei de coroziune se desfășoară după legea lui Evans, a cărei expresie cantitativă este dată de relația:

$$\frac{y^2}{K_d} + \frac{2y}{K_{ox}} = 2C_0 \cdot K \cdot t,$$

unde: y este grosimea peliculei de oxid;

K_d - constanta de difuzie a oxigenului prin pelicula de oxid;

K_{ox} - constanta vitezei de oxidare a metalului;

C_0 - concentrația oxigenului la interfața peliculă atmosferă;
 t - timpul de oxidare; K - constantă;

Desfășurarea ulterioară a coroziunii se petrece după legi care pot fi considerate ca derivând din relația lui Evans, după care metalele se împart în trei grupe:

a) *metale care nu formează pelicule protectoare* ($V_{ox} / V_M < 1$; $K_d > K_{ox}$) și care se corodează după o lege liniară, cu viteză constantă în timp (Fig. 8.1.).

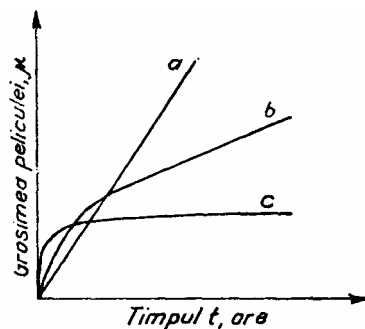


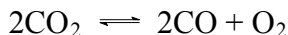
Fig. 8.1. Legile creșterii peliculelor de oxidare a metalelor în aer la temperaturi mari: (a) Legea liniară, (b) Legea parabolică, (c) Legea logaritmică

În acest caz:

$$\frac{d_y}{d_t} = K, \text{ sau } y = K_1 t + c_1$$

unde: y și t au semnificațiile anterioare; K_1 - constantă de viteză; c_1 - constantă de intergrare;

Acest tip de coroziune este specific metalelor alcaline și alcalino-pământoase precum și V, Ru, W, Mo, Os și Ir ai căror oxizi sunt volatili la temperaturi ridicate. Oxidarea fierului ce trece în FeO la 1173 K în contact cu un amestec gazos format din $CO_2 + CO$ decurge după aceeași lege. La această temperatură CO_2 disociază, conform reacției:



Oxigenul format se absoarbe pe suprafața firului și reacționează cu acesta. După aceeași lege se corodează și aliajele care conțin în cantitate mare metalele din această grupă.

b) *metale cu* $V_{ox} / V_M > 1$; $K_d < K_{ox}$ *care se corodează după o lege parabolică*, de forma:

$$\frac{d_y}{d_t} = \frac{K}{y}, \text{ sau } y^2 = K_2 T + c_2$$

Metalele din această grupă prin oxidare formează o peliculă stabilă, compactă, lipsită de pori și cu proprietăți protectoare bune. Legea parabolică sau legea rădăcinii pătrate este caracteristică corodării unui număr mare de metale la temperaturi ridicate, de exemplu: Fe (773-1273 K); Ni (573-1273 K), etc. Practic s-a constatat că unele metale se oxidează după o altă lege, de forma:

$$y^n = K \cdot t,$$

unde $1 < n < 3$. Această abatere de la legea parabolică s-ar datora distrugerii parțiale a peliculei de la suprafața metalului. La metalele Co, Mn, Be, Zn, Ti și parțial la W apar factori suplimentari de micșorare a coeficientului de difuzie a reactanților, iar $n > 2$.

c) *metale cu $V_{ox}/V_m \sim 1$ care se corodează după o lege logaritmică*, de form

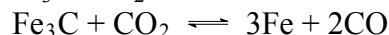
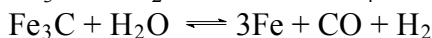
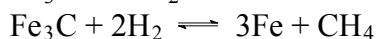
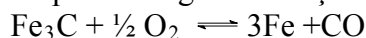
$$\frac{d_y}{d_t} = \frac{K}{e^y}, \text{ sau } y = \ln K_3 t + c_3$$

În această grupă sunt metale ca Al, Cr, Zn până la 648 K, Cu până la 373 K și Ni până la 923 K, care formează pelicule aderente și impermeabile. Peliculele astfel formate sunt termorezistente și elementele din această grupă se folosesc ca adaosuri la oțelurile speciale refractare.

Coroziunea chimică este influențată de factori interni ca structura, natura sau compoziția aliajului, starea suprafeței și factori externi ca viteza de deplasare a agentului coroziv, natura lui, temperatura, etc.

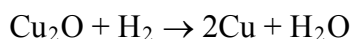
Exemple de coroziune chimică.

Decarburarea oțelurilor la temperaturi înalte. În condițiile prelucrării la cald prin turnare, laminare, forjare, construcțiile și materialele metalice sunt expuse la acțiunea chimică a gazelor industriale care conțin O_2 , H_2 , H_2O , CO_2 provocând un proces de decarburare superficială. Decarburarea oțelurilor este rezultatul descompunerii cementitei în straturile metalice din imediata vecinătate a peliculei de oxid. Se manifestă prin micșorarea sau dispariția totală a cementitei, pe o adâncime care poate atinge chiar câțiva milimetri.



Conform legii echilibrului pentru a reduce intensitatea de desfășurare a acestor reacții este recomandabil să se mărească concentrația gazelor de ardere în CO și CH₄. Decarburarea oțelurilor la temperaturi ridicate conduce la micșorarea durității, a rezistenței superficiale și a rezistenței la uzură a pieselor din oțel și fonte producându-se așa zisa “afânare”. Adaosurile de aluminiu și în mică măsură cele de wolfram, reduc sensibilitatea oțelurilor la decarburare.

Un fenomen asemănător este întâlnit la *fragilizarea cuprului*, ca urmare a reducerii unei părți a oxidului cupros din rețeaua intercrystalină, sub acțiunea hidrogenului.



O piesă de cupru încălzită în atmosferă de hidrogen, devine fragilă ca urmare a formării cuprului pulverulent și piroforic.

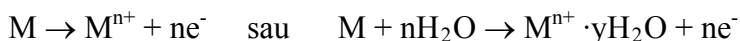
8.3. Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică, cea mai frecventă, se produce prin acțiunea unor curenți electrici locali rezultați între un metal ce conține impurități și un electrolit cu care este în contact sau două metale cu activități diferite în prezența unui electrolit.

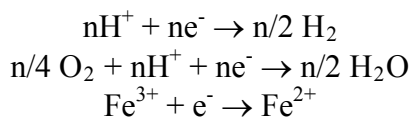
Cu privire la mecanismul coroziunii electrochimice se cunosc două teorii: *teoria pilelor locale* și *teoria coroziunii omogene* (a potențialului mixt).

Teoria pilelor locale elaborată în 1830 de August de la Rive consideră că pe suprafața metalului (aliajului) ce vine în contact cu o soluție de electrolit, datorită impurităților din metal sau compoziției aliajului, se formează o multitudine de micropile electrice. În cadrul acestor micropile au loc reacții electrochimice care generează curent electric și care fac ca pe suprafața metalului să se desfășoare simultan două reacții de electrod, de sens contrar și cu viteze egale:

- *reacția anodică* (de oxidare) în urma căreia atomii metalului părăsesc rețeaua cristalină trecând în mediul coroziv (metalul se dizolvă) sub formă de ioni hidratați, lăsând pe suprafața metalului cantitatea echivalentă de electroni:



- *reacția catodică* (de reducere) la care electronii eliberați în procesul anodic participă la reducerea protonilor, oxigenului dizolvat, ionilor metalici nemobili, etc.



Conform teoriei pilelor locale neomogenitatea chimică a suprafețelor metalice și a agentului coroziv determină localizarea proceselor. Cu toate că

teoria micropilelor de coroziune a reprezentat un pas important în explicarea printr-un mecanism electrochimic a proceselor de coroziune, ea nu a reușit să dea un răspuns riguros și în cazul altor fapte observate în practică.

Teoria coroziunii omogene (a potențialului mixt) consideră că distrugerea prin coroziune este cauzată de instabilitatea termodinamică a metalului în raport cu forma sa oxidată, fiind vorba de un proces mixt de oxidoreducere, care constă în oxidarea anodică a metalului, simultan cu un proces de reducere catodică (în care se consumă electronii generați în procesul anodic). Prin urmare, conform acestei teorii procesele anodice și catodice sunt cuplate și se desfășoară cu aceeași viteză la un potențial comun, numit *potențial de echilibru* sau *mixt*. Pentru caracterizarea unui astfel de proces se folosesc *curbele de polarizare* (Fig. 8.2.).

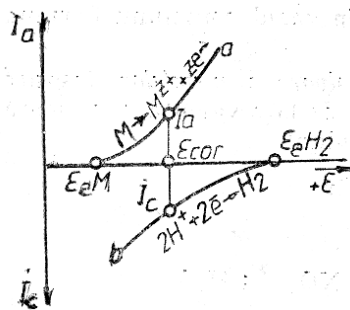
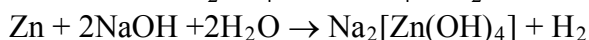
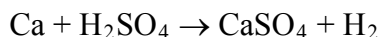
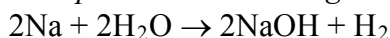


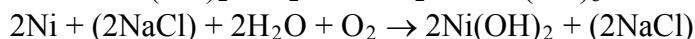
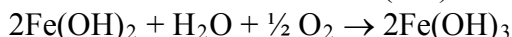
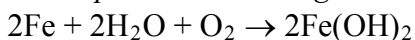
Fig. 8.2. Diagrama simplificată a coroziunii unui sistem metal-mediu acid

Se știe că, metalul în soluția propriilor ioni nu se corodează, având loc numai o deplasare reversibilă de tipul $M \rightleftharpoons M^{n+}$. Dacă în soluția în care se deplasează ionii metalului are loc și un alt proces de electrod care folosește electronii, schimbul de substanță va fi ireversibil și metalul se corodează. Aceste procese se clasifică în următoarele tipuri:

- *proces de coroziune cu depolarizare de hidrogen :*



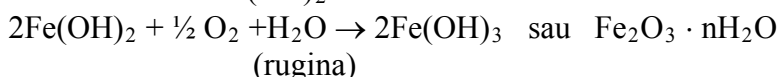
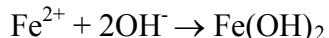
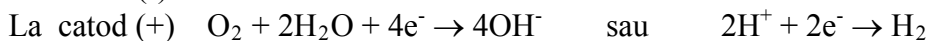
- *proces de coroziune cu depolarizare de oxigen:*



Acest tip de coroziune are importanță practică în cazul fierului, a nichelului în apă și în prezența clorurilor, etc.

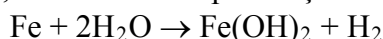
Exemple de coroziune electrochimică. Cel mai tipic exemplu de coroziune electrochimică este *ruginirea fierului*. Ea este cauzată de prezența impurităților metalice mai puțin active decât fierul, sau chiar a carbonului. În

acest caz apar pile electrice locale conducând la formarea ruginii. Pentru a avea loc coroziunea fierului, trebuie să fie prezente apa și oxigenul din aer. S-a constatat că fierul perfect uscat ruginește la temperatură obișnuită. Coroziunea fierului este accelerată dacă în apă sunt prezenți acizi sau săruri. Reacțiile care au loc la formarea ruginii sunt:



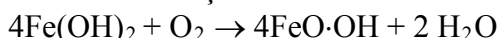
În funcție de culoare se disting trei tipuri de rugină:

a) *rugina albă*, Fe(OH)_2 , se formează după reacția:

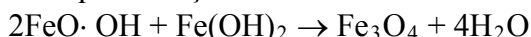


Acest tip de rugină se observă foarte rar, deoarece prin oxidare trece rapid în rugină brună.

b) *rugina brună* se formează în reacția:



c) *rugina neagră* este formată din oxid feros și feric (FeO , Fe_2O_3), denumită și *magnetită*, fiind considerată forma cea mai stabilă a oxidului de fier. Ea formează pe suprafața metalului un strat protector, cu structură omogenă și aderent. Rezultă prin reacția:



Un alt exemplu de coroziune electrochimică este atunci când *un obiect metalic este acoperit defectuos cu un strat protector de alt metal*. De exemplu, coroziunea fierului în cazul acoperirii sale cu un strat de zinc (strat protector activ) sau cu un strat de staniu (strat protector mai puțin activ decât metalul protejat). În primul caz, prin distrugerea stratului protector, fierul nu se va coroda, deoarece este protejat de zinc (tabla galvanizată), iar în al doilea caz se păstrează stratul protector, dar se distruge metalul protejat; coroziunea fierului în acest caz este mai intensă decât atunci când fierul nu este acoperit cu staniu (Fig. 8.3.).

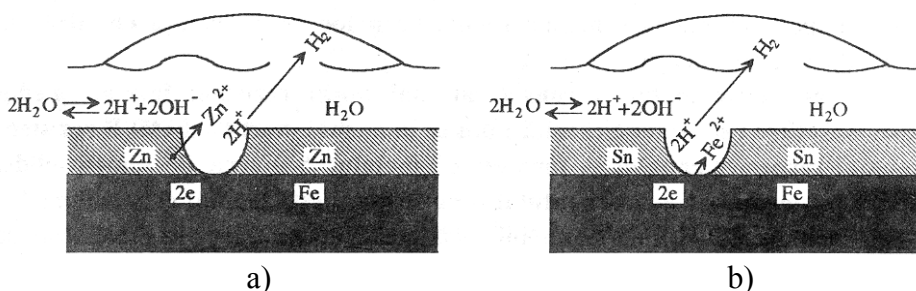


Fig. 8.3. Coroziunea fierului în cazul acoperirii defectuoase:
a) cu zinc, b) cu staniu

Factorii care influențează coroziunea electrochimică sunt foarte mulți și de natură diferită. Cei mai importanți sunt prezentați în continuare:

a. Influența structurii și a stării suprafeței metalului. În general, un metal sau aliaj rezistă cu atât mai bine la coroziune cu cât este mai pur, mai omogen ca structură și cu cât are o suprafață mai îngrijit prelucrată. Suprafețele sablate sau șlefuite cu materiale abrazive, având suprafețele erodate se distrug cu o viteză de câteva ori mai mare decât cele finisate prin șlefuire fină sau prin lustruire.

b. Influența acidității (pH-ului). Rezistența la coroziune în funcție de aciditatea soluției depinde de natura metalelor. În figura 8.5. sunt prezentate diagramele tipice care arată dependența vitezei de coroziune de pH-ul soluției.

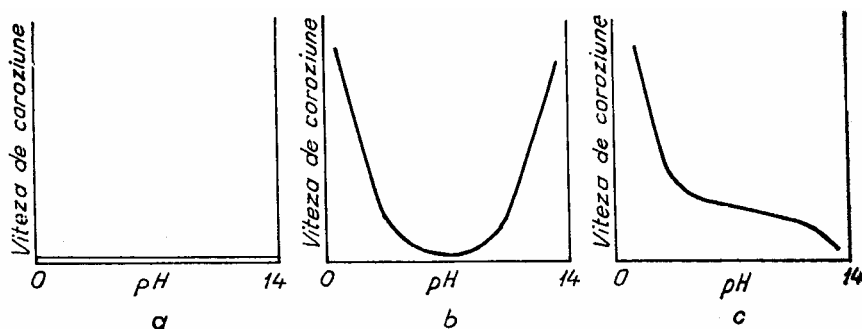


Fig. 8.5. Influența pH-ului asupra vitezei de coroziune a metalelor

În cazul metalelor nobile (Au, Pt etc.) viteza de coroziune este extrem de mică și practic nu depinde de pH-ul soluției (Fig. 8.5. a).

Al doilea tip de diagramă (fig. 8.5. b) se referă la câteva metale de importanță practică, cum ar fi: zincul, aluminiul, staniul și plumbul. Aceste metale se corodează atât în acizi cât și în alcalinii. Alura curbei se explică prin aceea că oxizii acestor metale sunt solubili atât în medii acide cât și în medii alcaline (metale amfotere) formând săruri simple (în acizi) respectiv săruri complexe în alcalinii (aluminați, zîncați etc.).

Un număr destul de mare de metale utilizate foarte mult în practica industrială (fierul, nichelul, cuprul, cadmiul, magneziul etc.) se comportă conform diagramei din figura 8.5. c. Aceste metale formează oxizi solubili în acizi dar insolubili în alcalinii.

c. Influența concentrației oxigenului. Oxigenul dizolvat în soluții poate acționa în mediu neutru în două moduri. Poate avea rol de agent oxidant, care se reduce relativ ușor pe metale, fiind posibilă coroziunea și accelerând-o pe măsura măririi concentrației sale în soluții. Pe de altă parte, o dată cu creșterea concentrației oxigenului se mărește stabilitatea peliculelor protectoare pe

suprafața multor metale. La concentrații suficient de mari de oxigen, metalul poate trece în stare pasivă (inactivă), însoțită de scăderea simțitoare a vitezei de coroziune. Deci, oxigenul poate avea, pe de o parte, *rolul de accelerator catodic*, iar pe de altă parte, *rolul de inhibitor anodic*. Din aceste funcțiuni, mai important și mai frecvent este rolul de accelerator al reacției catodice, la concentrații mici și medii de oxigen în mediul neutru.

Un tip de coroziune des întâlnit în practică, în care un rol important îl au variațiile de concentrație ale oxigenului de-a lungul suprafeței metalului, este cunoscut sub denumirea de *coroziunea cu aerare diferențială*. Se constată experimental că fierul în contact cu apă se corodează mai intens în acele porțiuni în care concentrația oxigenului este mai mică (fig. 8.6.).

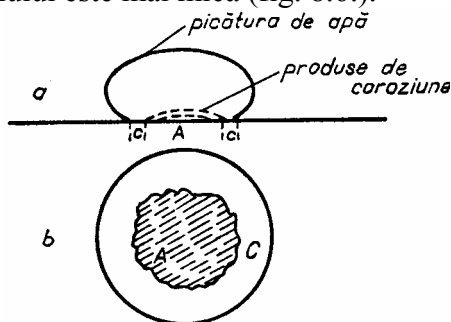


Fig. 8.6. Coroziunea sub picătură datorită funcționării pilelor cu aerare diferențială.

Suprafața unei plăci de fier, de exemplu, sub o picătură de apă se corodează în centrul picăturii și rămâne practic neatacată în vecinătatea perimetrului ei (fig. 8.6. a). Asemenea distribuție a coroziunii sub picătura de lichid se poate explica ușor cu ajutorul pilelor cu aerare diferențială. La porțiunile periferice ale fierului de sub picătură, oxigenul ajunge mult mai ușor decât la porțiunea centrală datorită grosimii neuniforme a picăturii. Din această cauză zona periferică joacă rol de catod (C), iar zona centrală anod (A) (fig. 8.6. b).

Pile cu aerare diferențială apar și în cazul construcțiilor și instalațiilor subterane.

d. Inhibitori și acceleratori de coroziune. Un număr mare de substanțe chimice, unele de natură organică, altele de natură anorganică, prezente în cantități mici sau foarte mici în soluții sau în atmosferă umedă, intervin direct în procesele de coroziune modificându-le viteza.

Substanțele care reduc viteza distrugerii metalului au primit denumirea de *inhibitori de coroziune*. Inhibitorii au largi și importante utilizări în practica combaterii coroziunii.

Alte substanțe, numite *acceleratori de coroziune*, intensifică distrugerea metalelor.

Inhibitorii de natură anorganică se folosesc la combaterea coroziunii în soluții neutre sau aproape neutre. Ei pot fi împărțiți în *inhibitori anodici* și *inhibitori catodici*.

Dintre inhibitorii anodici, mai importanți sunt oxidanții: bicromatul de potasiu, azotatul și azotitul de sodiu. Adaosuri de numai 0,01-0,1 % $K_2Cr_2O_7$ sunt suficiente pentru a reduce intens coroziunea fierului și a aluminiului în apa neutră în absența ionilor activi de Cl^- , Br^- , I^- . Acțiunea acestei categorii de inhibitori este determinată de caracterul lor oxidant.

Alte substanțe anorganice sunt considerate inhibitori anodici, deoarece formează cu ionii metalici trecuți în soluție produși de coroziune insolubili, care se depun pe metale sub forma unor pelicule protectoare, aderente. Pe această cale acționează asupra fierului și a unor metale neferoase soluțiile de NaOH, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , Na_2SiO_3 etc.

Din categoria inhibitorilor catodici fac parte în primul rând substanțele reducătoare cum sunt sulfitul de sodiu care consumă oxigenul dizolvat în apă trecând în produși inofensivi din punct de vedere coroziv (Na_2SO_4). Substanțe cum sunt: $Ca(HCO_3)_2$, $ZnSO_4$ și $ZnCl_2$ pot de asemenea acționa ca inhibitori catodici. Acțiunea lor se explică în modul următor: datorită descărcării ionilor de H^+ sau a reducerii oxigenului dizolvat la catod, soluția se alcalinizează ceea ce atrage după sine precipitarea substanțelor sub formă de $CaCO_3$, respectiv $Zn(OH)_2$. Aceste depozite pot proteja metalul într-o anumită măsură împotriva coroziunii.

Inhibitorii de natură organică se folosesc mai ales la combaterea coroziunii în medii acide sau în calitate de inhibitori volatili, dacă au tensiune de vapori suficient de mare. Inhibitorii volatili se folosesc la atenuarea coroziunii în timpul conservării sau transportului de piese și utilaje industriale în condiții atmosferice închise.

Majoritatea inhibitorilor organici sunt substanțe macromoleculare, aldehide, amine, compuși sulfonați etc.

Acceleratorii de coroziune sunt mai puțin tratați în literatura de specialitate. Principalii acceleratori întâlniți mai frecvent în practică sunt: ionii de halogen și unii ioni metalici bivalenți.

e. Influența temperaturii. În cazul soluțiilor acide se observă o puternică creștere a vitezei de coroziune cu temperatura.

În unele cazuri creșterea temperaturii poate exercita o acțiune inversă. Aceasta este situația coroziunii metalelor cu reducerea cu oxigen. Creșterea temperaturii, pe de o parte, mărește viteza coroziunii accelerând procesele de descărcare, de difuziune și convecții, iar pe de altă parte, micșorează solubilitatea oxigenului în soluție.

Dacă oxigenul are posibilitatea să se degaje din soluție la creșterea temperaturii (sistem deschis), se obține o curbă cu un maxim.

Dacă oxigenul nu poate fi îndepărtat din soluție (sistem închis) viteza de coroziune crește proporțional cu temperatura (Fig. 8.8.).

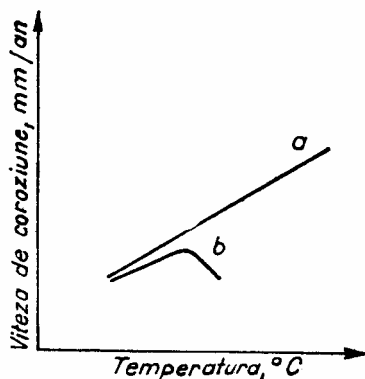


Fig. 8.8. Viteza de coroziune a fierului în apă în funcție de temperatură: a- sistem deschis; b- sistem închis.

Comportarea la coroziune a diverselor metale în funcție de temperatură depinde în mare măsură și de proprietățile peliculelor. De exemplu comportarea zincului în apă distilată. Astfel, sub 50°C și peste 95°C viteza de coroziune a atingând un maximum. Această comportare se explică prin aceea că pelicula care se formează între 50 – 95°C posedă slabe proprietăți protectoare.

Viteza de coroziune a metalelor mai este influențată și de o serie de alți factori cum ar fi: viteza de curgere a soluției, timpul, presiunea etc.

Metode de prevenire și combatere a coroziunii

Aplicarea depunerilor și peliculelor protectoare

Efectul acoperirilor de protecție se bazează pe principiul izolării complete a metalului de mediul agresiv sau pe încetinirea vitezei de coroziune a mediului coroziv asupra metalului. La depunerea unei pelicule anticorozive se ține seama atât de natura mediului coroziv, cât și de particularitățile funcționale ale piesei care trebuie protejată.

Din punct de vedere al compoziției, acoperirile protectoare se pot clasifica în:

- *acoperiri metalice;*
- *acoperiri pe bază de compuși anorganici;*
- *acoperiri pe bază de compuși organici.*

Stratul protector trebuie să îndeplinească următoarele condiții: *să fie continuu, compact, aderent, neporos, să fie stabil din punct de vedere chimic în condițiile în care lucrează piesa, să fie rezistent din punct de vedere mecanic.*

Pregătirea suprafețelor în scopul protecției anticorozive. Prelucrarea mecanică constă în îndepărtarea de pe suprafețele metalice a oxizilor și impurităților. Aceasta se realizează prin mai multe operații succesive, în funcție de gradul de impurificare al suprafeței și de cât de fină trebuie să fie suprafața.

Rectificarea constă în îndepărtarea impurităților cu materiale abrazive, în același timp asigură și o bună rugozitate a suprafeței prelucrate. Pentru rectificarea se folosesc perii din sârmă de oțel, discuri abrazive, discuri din pânză sau hârtie acoperite cu materiale abrazive, etc.

Sablarea se realizează prin proiectarea unui jet de nisip uscat, de granulație 1,5-2 mm sau de alică de fontă ori corindon pe suprafața cu impurități, cu ajutorul unui curent de aer comprimat sau de apă. Sablarea nu se recomandă pentru piesele a căror suprafețe urmează să fie acoperite cu un strat decorativ sau pentru cele la care sunt necesare dimensiuni precise.

Suprafețele acoperite cu vopsele vechi, grăsimi, țunder sau oxizi, se curăță termic cu flacăra oxiacetilenică, reziduurile rămase pe suprafață se îndepărtează cu perii de sârmă și un curent de aer comprimat.

Lustruirea este finisarea suprafeței metalice prin eliminarea microneregularităților. Se folosesc pulberi abrazive foarte fine îmbibate cu paste de lustruit și aplicate pe discuri de pâslă, acționate electric de aparate portabile cu cablu flexibil.

Degresarea este operația de îndepărtare a petelor de grăsime de pe suprafața pieselor prin dizolvare, emulsionare sau saponificare. Se folosesc solvenți organici inflamabili (petrol, benzină, toluen, benzen, white-spirit, etc.) sau neinflamabile (tetraclorura de carbon, tricloretilena, diclorețan, etc.) precum și cu alcalii la temperaturi de 60-90°C prin imersie în băi staționare sau stropire cu jet.

Degresarea se poate face și electrochimic, legând piesa la anod, la catod sau combinat (anod-catod). Această degresare electrochimică este mai bună și mai rapidă, dar trebuie executată rațional, existând pericolul fragilizării cu hidrogen, atunci când degresarea se face catodic.

Mai nou se folosește degresarea cu ultrasunete, foarte bună pentru piesele cu o geometrie mai complicată sau cu dimensiuni mici. Metoda este foarte scumpă, în schimb este rapidă.

Decaparea are rolul de a îndepărta stratul superficial de oxid format la degresare sau în timpul depozitării piesei. Se realizează în soluții acide diluate sau în prezența inhibitorilor de coroziune. Alte piese, cum sunt cele de aluminiu sau aliaje de aluminiu, se decapează în soluții alcaline.

Decaparea se realizează chimic sau electrochimic. După decapare este necesară o spălare și chiar o neutralizare prin imersie în soluții alcaline respectiv acide diluate, urmată de o spălare atentă pentru a elimina substanțele agresive rămase în urma imersiei.

Lustruirea electrochimică se face atunci când se cere luciu și suprafață netedă. Aceste acoperiri se fac cu scop decorativ, în special la piese din oțel inoxidabil și cele cu configurație complexă, la care lustruirea mecanică nu asigură un luciu uniform. Operația de lustruire se face după degresare și decapare. Se introduce în baia de lustruire în calitate de anod, iar catodul este confecționat din plumb, oțel inoxidabil sau cupru, în funcție de natura electrolitului folosit. După lustruire piesa se spală și se usucă.

Acoperiri metalice. Acoperirile metalice pot fi clasificate în următoarele categorii:

- acoperiri pentru protecție anticorozivă;
- acoperiri decorativ protectoare;
- acoperiri cu destinație specială (plumbuirea pentru îmbunătățirea proprietăților de antifricțiune, argintarea pentru mărirea conductibilității electrice, etc).

Metalul de acoperire și cel de bază formează împreună cu mediul agresiv un element galvanic, care poate să ducă la corodarea unuia din ele (cel care funcționează ca anod). În cazul în care potențialul metalului de acoperire este mai electronegativ acoperirea este anodică, atacul preferențial se exercită asupra metalului acoperirii, metalul de bază devine catod și va fi protejat. Acoperiri anodice sunt: zinc sau cadmiu pe oțel, staniu pe cupru sau aluminiu pe aliajele de aluminiu-cupru.

În cazul în care potențialul metalului de acoperire este mai electropozitiv acoperirea este catodică, iar atacul se va exercita asupra metalului de bază (anod), dizolvându-l. Produsele de coroziune vor produce umflarea și exfolierea acoperirii în dreptul porilor. La acoperirile catodice trebuie ținut cont de porozitatea acoperirilor, în general se mărește grosimea stratului protector sau se folosesc straturi combinate (cupru-nichel-crom), practic lipsite de pori. Exemple de astfel de acoperiri catodice sunt straturile de nichel, cupru și crom depuse pe oțel.

Placarea este fixarea uneia sau mai multor plăci (foi) din metalul de acoperire pe metalul de bază prin presare, laminare, lipire, sudare, realizate la rece sau cald. Fixarea se face prin difuzia atomilor straturilor superficiale între ele, sub acțiunea simultană a presiunii și temperaturii.

Această metodă se utilizează pentru protecția reactoarelor, cazanelor, vaselor de presiune, schimbătoarelor de căldură și rezervoarelor de depozitare.

Placarea cu cupru și alamă se realizează prin lipire și laminare, iar placarea cu aur prin presare sau laminare la cald.

Metalele placate pot fi prelucrate ca și materialul de bază. Stratul depus prin placare nu are pori, asigură o bună protecție. Un dezavantaj al protecției este că părțile frontale ale pieselor sunt supuse unei coroziuni intense, contactul între cele două metale sunt în contact cu mediul corosiv. Se recomandă să se

izoleze aceste zone expuse coroziunii prin găsirea unor soluții construcție care să elimine posibilitățile de contact între piesă și mediul corosiv.

Cufundarea la cald constă în scufundarea piesei metalice în baia de metal topit, rezistent la coroziune. Pe suprafața piesei metalice se va forma un strat de acoperire format din metalul topit care la rece se solidifică rezultând un strat compact și aderent. Acest procedeu se aplică la acoperirea suprafețelor cu metale ușor fuzibile: plumb, zinc, staniu, aluminiu care se depun în special pe oțel carbon.

Stratul depus prezintă dezavantajul neuniformității suprafeței, grosimea stratului depus este diferită, mai subțire la partea superioară și mai groasă la cea inferioară datorită prelingerii metalului topit sub influența gravitației până se solidifică. Metoda se aplică la tuburi, țevi sau la piese cu sudură interioară. Metoda are dezavantajul că nu poate fi aplicată la piesele cu voluminoase, presupune un consum mare de metal, cuve voluminoase și un mare consum de energie necesară topirii și menținerii în stare topită a metalului depus.

Metalizarea (acoperirea prin pulverizare) constă în stropirea piesei sau a suprafeței unui metal cu un curent de particule foarte fine realizate prin dispersarea unui metal topit ce poate fi: Al, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu, Ni, și unele aliaje cum este bronzul, cu ajutorul aerului comprimat. Metalizarea se aplică la refacerea suprafețelor uzate ale pieselor precum și la acoperirea rezervoarelor sau a mașinilor mari, nu este aplicat la acoperirea părților din interiorul unor piese. La depunerea unui strat protector prin metalizare trebuie ținut cont de distanța la care se află piesa față de orificiul prin care iese jetul de metal topit, astfel încât pe parcursul traseului până întâlnește suprafața piesei, picăturile de metal topit să nu se solidifice.

Dezavantajul metodei constă în consumul mare de metal (40 % pierderi), rezistența mecanică redusă la tracțiune și încovoiere, suprafața neuniformă.

Acoperirea prin difuziune se realizează prin aducerea pieselor de oțel special, în contact cu pulberea sau vaporii unui metal la temperaturi ridicate. Metoda se bazează pe difuziunea metalului de acoperire în adâncimea piesei de oțel, cu formarea unui strat de aliaj la suprafață.

Acoperirea prin depunere electrolică este metoda cel mai mult utilizată pentru depunerea unor straturi metalice pe suprafața unei piese metalice în scopul protejării față de agenții corozivi. Ea constă în depunerea peliculei metalice prin electroliza unei soluții care conține ionul metalului care vrem să-l depunem electrolic. Metoda se utilizează la depunerea a cel puțin 33 metale sau aliaje diferite pentru acoperiri cu pelicule care asigură protecția anticorozivă. Calitatea depunerii depinde de gradul de pregătire a suprafeței piesei pe care se depune pelicula metalică prin electroliză, de compoziția băii, adică a electrolitului, de natura electrozilor, de densitatea medie a curentului, de temperatură, de agitarea soluției, etc.

Piesa de protejat se leagă la catodul unei surse de curent continuu, anodul se poate confecționa din metalul care se depune la catod, de exemplu în cazul cuprării, nichelării, zincării sau din metale neacatabile: plumb, platină sau grafit în cazul cromărilor.

Baia de electroliză are în compoziție: sarea metalului care se depune electrolitic de o concentrație bine stabilită, substanțe cu rol de tampon (mențin constantă aciditatea soluției), diverse substanțe organice și anorganice cu scopul obținerii unei suprafețe lucioase, compacte (lipsite de pori) și aderente.

Peliculele metalice obținute prin electroliză aderă bine pe suprafața pieselor metalice, metalul depus este pur și uniform ca grosime.

Nichelarea constă în formarea unui strat lucios, rezistent la acțiunea alcaliilor, a soluțiilor de săruri și acizi organici slabi, la coroziunea atmosferică.

Stanarea se realizează pentru protejarea aparatului chimice, care vine în contact cu atmosfera umedă, cu soluții acide, cu compuși cu sulf, etc.

Cadmierea se aplică pentru protejarea suprafețelor metalice care vin în contact cu cloruri și gaze industriale.

Zincarea este o peliculă depusă electrolitic și protejează oțelurile în contact cu aerul umed, cu o atmosferă poluată cu gaze de ardere sau cu produsele petroliere.

La acoperirile cu straturi protectoare de zinc și cadmiu, după depunere se face o pasivare prin cufundarea piesei în soluții de acid cronic.

Cromarea constă în aplicarea unui strat de crom, prin electroliza, pe suprafețe metalice în medii acide, alcaline oxidante sau compuși cu sulf. Aceste depuneri sunt aderente, au rezistență mare la uzură și temperaturi ridicate.

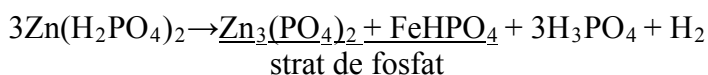
Pelicule de plumb se depun pe suprafețe metalice care vin în contact cu acidul sulfuric de diferite concentrații, cu sulfatii, cu sulfurile sau gaze sulfuroase. Deoarece plumbul are duritate mică, stratul de plumb care se depune trebuie să fie mai gros.

În ultimul timp, tot electrochimic, se depun aliaje binare sau ternare.

Acoperiri cu pelicule anorganice. Straturile de compuși anorganici depuse pe suprafețele pieselor metalice (fosfați, cromati, oxizi, email, etc.) se utilizează mult în industrie cu scopul protejării oțelurilor și a altor metale expuse unor medii corozive. Aceste straturi pot avea și aspect decorativ, dându-i piesei respective un aspect plăcut.

Fosfatarea fontei sau oțelurilor slab aliate constă în formarea unei pelicule de fosfat stabil, pe cale chimică sau electrochimică.

Metoda chimică constă în tratarea piesei metalice cu o soluție de fosfați de mangan și fier, la temperatura de 98°C. Reacția simplificată de fosfatere este:



Peliculele obținute prin fosfatizare sunt aderente, rezistente la umezeală și în medii acide, au structură poroasă și sunt absorbante. Datorită porozității și proprietăților absorbante aceste pelicule sunt folosite ca înlocuitor de grund pentru vopsele. Stratul de fosfat poate să asigure protecția unei piese numai dacă este pasivat într-o soluție de bicromat sau este impregnat la cald cu ulei.

Oxidarea se face prin metode chimice sau electrochimice când pe suprafața metalului se formează pelicule artificiale de oxizi. Metoda se aplică la aliaje feroase și neferoase în special cele de aluminiu și magneziu.

Oxidarea oțelului (*brunarea*) se face prin tratarea suprafețelor piesei la temperatura de 150°C cu amestecuri oxidante formate din hidroxid de sodiu, azotat de sodiu și azotit de sodiu în topitură sau în soluție. Pe suprafața piesei apare un strat de oxid de culoare neagră.

Pe cale electrolitică oxidarea se face legând piesa la polul pozitiv al sursei de curent continuu într-o soluție concentrată de hidroxid de sodiu (300-400 g/l) la temperatura de 80°C. Pelicula de oxid obținută este de calitate mai bună decât cea obținută pe cale chimică.

Oxidarea anodică a aluminiului (*eloxarea*) constă în utilizarea unor soluții de acid sulfuric, anhidridă cromică sau acid oxalic. Piesa de aluminiu este legată la anod, iar la catod se leagă o placă de plumb. Pelicula de oxid care se formează pe piesa din aluminiu este aderentă, elastică și poroasă, iar pentru înlăturarea porozității peliculei, piesa se introduce în apă la 80°C când în pori are loc hidratarea oxidului. Odată cu compactizarea peliculei se poate fixa și un colorant sau inhibitor de coroziune.

Cromatarea se realizează la piese metalice neferoase (zinc, aluminiu, magneziu cadmiu) și constă în tratarea suprafețelor metalice neferoase cu soluții acide de bicromat de potasiu sau cu acid cromic. În urma tratamentului pe suprafața pieselor se formează un strat de cromați micști alcalini și ai metalului din care este făcută piesa. Pelicula de cromați are acțiune pasivantă este neporoasă, aderentă și lucioasă.

Emailarea se face în special la protejarea pieselor de oțel și fontă în contact cu medii agresive. Emailul este o masă sticloasă și se obține prin topirea rocilor naturale cu fondanți. Rolul fondanților este de a scădea temperatura de topire, iar în amestec se mai introduc diferiți oxizi care conferă emailului aderență și culoare.

Emailul este casant, neelastic și cu un coeficient de dilatare termică mult mai mic decât al oțelului. Pentru ca stratul de email depus pe suprafața unei piese metalice să nu se deterioreze, trebuie respectate anumite condiții la formarea compoziției emailului precum și la prelucrarea piesei.

Aderența bună a stratului de email pe suprafața tablelor de oțel se face cu ajutorul emailului de bază (*grund*), aplicat primul, iar cel de acoperire trebuie să îndeplinească condițiile de stabilitate chimică și rezistență la uzură. Emailul de grund trebuie să fie elastic, trebuie să preia tensiunile datorate variațiilor

bruște de temperatură. El conține oxid de cobalt care se descompune parțial, cobaltul se reduce pe suprafața piesei și concomitent se formează o cantitate corespunzătoare de oxid feros care contribuie într-o măsură semnificativă la aderența acestui email. Concomitent are loc și un atac al suprafeței piesei, provocat de elementele locale fier-cobalt, în urma căruia se obțin cavități, în care emailul se poate ancora mecanic.

Acoperiri cu pelicule organice. Peliculele organice care pot proteja piese metalice sunt: pelicule de polimeri, de elastomeri, de mase bituminoase, de asfalt. Aceste pelicule se obțin prin diferite tehnici: tehnica pelicologenă, căptușire, placare, înfășurare. Aceste pelicule organice, în funcție de compoziția chimică, pot asigura și unele proprietăți speciale ca: izolare termică și electrică, rezistența la abraziune, culoare codificată, calități antiaderente și autolubrifiante.

Eficiența depunerii depinde de calitatea suprafeței iar metoda are o largă răspândire ca metode de protecție în industria chimică, datorită costului scăzut și rapidității aplicării depunerii.

Acoperiri cu materiale pelicologene se realizează cu ajutorul unor soluții (lacuri și vopsele), disperse apoase de polimeri și dispersii neapoase în solvenți unde polimerul nu este solubil.

Peliculele de lac și vopsea rezultă prin procese fizice (evaporarea solventului) sau în urma unor reacții chimice (oxidare și polimerizare). Evaporarea și polimerizarea se face în condiții normale sau la temperatură (când devine mai rapidă). Acoperirea cu dispersii de polimer presupune evaporarea solventului după care urmează o încălzire la temperatura de topire a polimerului, când polimerul se sinterizează rezultând o peliculă aderentă și uniformă.

Printr-o singură operație de acoperire se obține un strat cu grosimea de 25-30 μ m, iar pentru pelicule mai groase se pot aplica straturi multiple. Acoperirile cu aspect plăcut și eficiente se realizează pe suprafețele grunduite și chituite.

Aplicarea straturilor de lac sau vopsea se face prin:

- *vopsire cu pensula* pe suprafețe de orice formă și prezintă avantajul că este un procedeu simplu și universal, dar este puțin productiv.

- *acoperirea prin imersiune*, procedeu simplu, productiv, dar se aplică numai la piese cu volum mic. Procedeu constă în cufundarea piesei pe care se aplică pelicula protectoare într-o cuvă în care se află vopseaua.

- *acoperirea prin pulverizare* se face cu ajutorul unui pistol care pulverizează dispersia apoasă sau neapoasă de material pelicologen în particule foarte fine pe suprafața piesei. Metoda este productivă și se aplică și la vopsirea cu dispersii în solvenți volatili.

- *vopsire cu ajutorul valțului* se aplică la table sau benzi metalice după care se formează piesa cu profilul dorit.

- *acoperirea prin electroforeză* se bazează pe migrarea particulelor de polimer în suspensie sub influența unei tensiuni de curent continuu joase, urmată de depunerea particulelor pe suprafața piesei metalice legată la anod. Metoda este economică, particulele se depun numai pe suprafețe conducătoare, metoda este selectivă. Stratul depus este uniform chiar în cazul pieselor de formă complicată.

Acoperiri prin căptușire și placare cu materiale plastice, elastomeri și mase bituminoase se face cu unul sau mai multe straturi de același tip sau din materiale diferite. Căptușelile mixte se fac în cazurile când piesa (utilajul) este puternic solicitat mecanic sau folosit la temperaturi ridicate. În general, la alegerea straturilor intermediare și exterioare, în cazul protecției cu straturi combinate, trebuie să se țină cont de agresivitatea mediului chimic și de regimul de exploatare (temperatură, presiune, solicitări mecanice).

Căptușiri cu materiale plastice se realizează cu folii sau plăci aplicate pe suprafața pieselor metalice prin înclieirea cu adeziv care se întărește la cald sau rece. De regulă se căptușesc piesele din oțel, fontă sau din metale neferoase. Materialul plastic folosit este: policlorura de vinil, poliester clorurat, copolimer acrilonitril-butadiena-stiren, poliizobutilena, polietilena, polipropilena, rășini siliconice, rășini fenolice, teflon, etc.

Pentru eficacitatea acestor căptușiri, suprafețele metalice trebuie curățate de impurități, de rugină, iar unghiurile ascuțite și cusăturile prin sudură trebuie piliate și curățate pentru evitarea deteriorării mecanice a piesei.

Căptușirea cu materiale plastice armate asigură rezistență chimică foarte bună în prezența mediilor puternic agresive atât chimic cât și electrochimic. Aderența este foarte bună, se îmbunătățesc proprietățile mecanice, termice, iar etanșeitățile sunt perfecte. Căptușirea se realizează cu rășini poliesterice, epoxidice, fenolice sau cu policlorura de vinil armat cu fibre de sticlă.

Modul de căptușire constă în aplicarea unui strat de rășină care conține catalizatorul de întărire, pe suprafața piesei sablate, degresate și grunduite. Se aplică materialul de armare, apoi se efectuează impregnarea cu rășina prin aplicare cu pensula, stropire sau rolare, temperatura este de 18-20°C.

Căptușirea suprafețelor mecanice se folosește la protejerea utilajului chimic și constă în acoperirea pieselor metalice cu folii de cauciuc nevulcanizat, de cauciuc vulcanizat sau de ebonită.

Acoperirea cu ebonită se face la aparate chimice care funcționează la temperatură constantă în medii agresive și care nu prezintă deformații, iar cauciucarea, datorită elasticității, se folosește la căptușirea aparatelor supuse trepidațiilor, șocului mecanic și termic, în mediu agresiv.

Metalele indicate pentru cauciucare sunt: oțelul, fonta, staniul, zincul, cromul. Piesele din oțel și fontă turnate nu se pot proteja prin această metodă deoarece au multe porozități pe suprafața lor și duc la umflături sau exfolieri datorită degajării în timpul vulcanizării a gazelor incluse la turnare (mai ales

oxigen). Cele mai indicate pentru protecția prin cauciucare sunt îmbinările prin sudură, îmbinările prin nituire întâmpină dificultăți de acoperire, la vulcanizare se formează ocluziuni de aer în dreptul niturilor iar în timpul exploatării, capetele de nituri fiind un obstacol în calea lichidului, se erodează mult mai ușor, dezgolind suprafața metalică.

Căptușirea cu compoziții de bitum cunoscute sub numele de masticuri de bitum se aplică la protejarea recipientilor metalici. Pentru a rezista și la temperaturi mai ridicate, compozițiile bituminoase sunt modificate cu rășini sintetice (rășini fenolice). Tehnologia de aplicare este simplă, masticul de bitum topit se aplică prin turnare pe suprafața metalică curățată și grunduită.

8.4.3. Prelucrarea mediului corosiv

Influența inhibitorilor de coroziune. S-a observat că un număr destul de mare de substanțe chimice de natură anorganică sau de natură organică, adăugate în cantități mici sau foarte mici în soluții de electroliți sau în atmosfera umedă, au însușirea de a interveni în procesele de coroziune, modificându-le viteza.

Luând drept criteriu de clasificare natura lor chimică, deosebim inhibitori de natură anorganică și inhibitori de natură organică.

Inhibitorii anorganici se folosesc la combaterea coroziunii în soluții aproape neutre. Ei sunt de 2 feluri: inhibitori anodici și inhibitori catodici. La baza acestei clasificări stă drept criteriu, felul în care aceștia acționează din punct de vedere electrochimic. Așa cum se știe, de la mecanismul coroziunii electrochimice, procesul anodic de coroziune este dat de trecerea metalului în soluție sub forma de ioni (oxidarea lui).



Rolul inhibitorilor anodici este tocmai de a micșora sau opri complet acest proces, formând pe suprafețele anodice pelicule protectoare, puțin solubile

Deci inhibitorii sunt compuși solubili, anionii lor formează cu ionii metalului care au trecut în soluție, un compus greu solubil care protejează metalul.

Prin urmare, inhibitorii anodici polarizează anodul. Pentru a juca un rol eficace, se impune ca produsul chimic format (pelicula anticorrosiva) să fie aderentă și să oprească trecerea ionilor metalici în soluție. Dintre inhibitorii anodici mai importanți menționăm o serie de compuși chimici cu acțiune oxidantă ca: $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$ și $NaNO_3$.

Adaosuri de numai 0,1 - 0,01% de bicarbonat de potasiu sunt suficiente pentru a reduce simțitor coroziunea fierului și a aluminiului în apa neutră, dar în absența ionilor de hidrogen.

Dintre alte substanțe anorganice cu rol de inhibitori anodici sunt soluțiile de NaOH, Na₂CO₃, Na₂HPO₄ și SiO₃Na₂.

Ei acționează în special asupra fierului și a unor metale neferoase, formând cu ionii acestora trecuți în soluție, produși de coroziune insolubili.

Inhibitori catodici, sunt în primul rând substanțe reducătoare, cum ar fi, sulfitul de sodiu, bicarbonatul de calciu, sulfatul de zinc și clorura de zinc. Acțiunea acestor inhibitori se poate explica astfel: descărcarea ionilor de H⁺ ca și reducerea oxigenului dizolvat la catod, face ca soluția să se alcalinizeze, fapt ce atrage după sine apariția precipitatelor de carbonat de calciu și hidroxid de zinc. Aceste precipitate au rolul de a proteja catodul împotriva coroziunii.

Inhibitori organici sunt folosiți și în combaterea coroziunii în medii acide. Majoritatea dintre ei sunt fie compuși macromoleculari, fie compuși din clasa alchidelor, a aminelor sau a derivaților sulfonici. Dintre aceștia amintim: aminotiazolul, hidrazina, tioureea, tiocianatul de benzil, benzoatul de sodiu precum și inhibitorii organici volatili a căror eficacitate crește cu temperatura. Dintre inhibitorii volatili, literatura de specialitate menționează o serie de benzoați organici cum ar fi benzoații de amilamină, izopropilamină, naftilamină etc., precum și o serie de nitrilorganici, cum ar fi: nitrilul de diizopropilamină și de diizobutilamină, aminoacizii, derivați de tiouree, acizi sulfonici superiori, mercaptani, amine alifatiche, etc.

Inhibitori de adsorbție sunt o categorie de inhibitori de natură organică alcătuiți, dintr-o grupare polară, care se fixează pe suprafața metalului și un rest hidrocarbonat, care este îndreptat spre mediul corosiv ce izolează suprafața metalului împiedicând coroziunea. Acești inhibitori pot să frâneze atât procesele anodice cât și pe cele catodice.

Una din însușirile inhibitorilor organici de adsorbție este aceea de a fi solubili în mediul coroziv și a avea o stabilitate chimică mare față de acest mediu.

Aplicarea metodelor electrochimice de protecție

În prezent, se realizează economii însemnate prin aplicarea metodelor electrochimice de protecție a fierului și a aliajelor de fier în diverse ramuri industriale. Metodele electrochimice de protecție sunt de două feluri: *catodice* și *anodice*.

1. *Protecție catodică* se bazează pe polarizarea catodică a aparatelor și instalațiilor supuse protecției. Poate fi realizată fie prin metoda anozilor protectori (anozi sacrificiați) fie prin metoda curentului exterior.

a) *protecția catodică cu anozii protectori* constă în legarea la construcția metalică de protejat a unui număr de plăci (Fig. 8.10.) sau bare (Fig. 8.11.) metalice cu un caracter mai electronegativ decât metalul din care este făcută

construcția. În acest sistem metalul mai electronegativ joacă rolul de anod (se dizolvă), iar construcția metalică devine catod (nu se corodează). Metalele care se folosesc de obicei ca anod protector sunt: magneziul, zincul și alumiul aliat cu magneziul.

Acest fel de protecție se aplică pentru combaterea coroziunii părții cufundate în apă a vaselor maritime precum și a conductelor și cablurilor subterane.

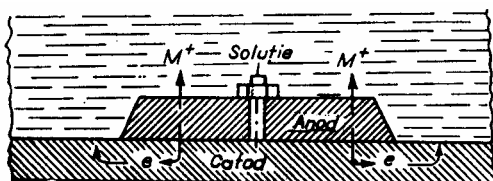


Fig 8.10. Schema protecției catodice cu anozii protectori sub formă de plăci.

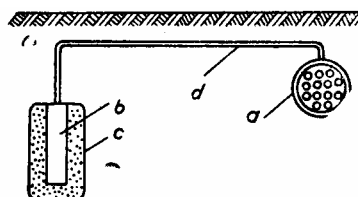


Fig 8.11. Schema instalației de protecție catodică a unui cablu subteran folosind anozii protectori: a- cablu de protejat; b- anod protector; c- umplutură de săruri; d- conductor de legătură izolat

b) *protecția catodică care folosește curent exterior* constă în legarea construcției metalice la polul negativ al unei surse de curent continuu transformând-o în catod, iar ca anod se folosește cel mai des oțelul. Alte materiale pentru anozii sunt: alumiul, cuprul, zincul, cărbunele și grafitul.

Dificultățile care apar la aplicarea acestei metode în industria chimică se datoresc construcției complicate a aparaturii și conductivității electrice ridicate a mediilor corozive, ceea ce necesită consumuri mari de energie electrică.

În prezent, protecția catodică se aplică cu succes în cazul aparatelor de construcție nu prea complicate (schimbătoarele de căldură, condensatoarele etc.) în medii cu agresivitate medie.

2. *Protecția anodică* se realizează prin legarea aparatelor de protejat la polul pozitiv al unei surse de curent continuu. Metoda se poate aplica numai acelor metale care în mediul respectiv se pasivizează ușor sub acțiunea curentului anodic.

Protecția anodică, spre deosebire de protecția catodică, prezintă mare dificultate privind fixarea densității de curent pentru o protecție sigură și eficientă. Dacă densitatea curentului anodic este prea mare, metalul aparatului poate trece din stare pasivă în stare activă și în acest caz coroziunea este mai intensă decât în lipsa curentului de protecție. Pe de altă parte, densitățile anodice prea mici sunt insuficiente pentru a asigura pasivarea metalului.

9. COMPUȘI MACROMOLECULARI

În ultimii ani, o problemă de mare interes pentru specialiști o reprezintă folosirea materialelor plastice ca înlocuitori ai materialelor tradiționale. Materialele plastice au proprietăți fizico-mecanice și prelucrabilitate bună, stabilitate chimică deosebită, neinflamabilitate, greutate specifică redusă. Ele au în general o structură amorfă și se obțin din participarea mai multor constituenți, din care componentul principal este *rășina*, substanță organică cu masă moleculară mare ($\bar{M} = 10^6 - 10^8$) numită *substanță macromoleculară*.

Substanțele macromoleculare sunt alcătuite din grupări identice de atomi, care în moleculă se repetă într-un număr variabil, în funcție de natura substanțelor. O astfel de grupare se numește *verigă elementară*, *unitate structurală* sau *monomer*. *Unitățile structurale* sunt legate între ele prin legături covalente și conțin grupări funcționale reactive. Funcționalitatea unei molecule este determinată de prezența dublelor sau triplelor legături, a atomilor de hidrogen mobili sau a grupărilor difuncționale.

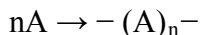
Exemple de *grupări reactive* pe tipuri de reacții: în reacțiile de polimerizare: *dubla legătură* din alchene ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$); *tripla legătură* ($\text{CH} \equiv \text{CH}$); *dublele legături conjugate* ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) și $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$; în reacțiile de policondensare: *grupări hidroxil* ($\text{HO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$), *grupări carboxil* ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$) *grupări amino* ($\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$), s.a.

Un compus macromolecular se reprezintă schematic :

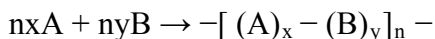


unde: A = unitatea structurală; n = numărul unităților structurale care se repetă.

Compușii macromoleculari în care se repetă un singur tip de unitate structurală se numesc *homopolimeri*:



Compușii macromoleculari în care se repetă două sau mai multe unități structurale se numesc *copolimeri*:



Clasificarea compușilor macromoleculari

Proprietățile compușilor macromoleculari sunt o consecință a compoziției, structurii și mărimii macromoleculei. Compușii macromoleculari se clasifică după mai multe criterii.

a) *După natura chimică:*

– *macromolecule filiforme sau liniare* care sunt elastice, termoplastice, prezintă tendința de a se îmbiba și dizolva în solvenți potriviți și se numesc *elastomeri* (Fig. 9.1.a.);

– *macromolecule bidimensionale sau ramificate* care sunt parțial solubile în solvenți și au tendință pronunțată de a se umfla prin pătrunderea solventului între planurile macromoleculelor și care se numesc *plastomeri* (Fig. 9.1.b.);

Unii plastomeri sunt termoplastici, deoarece la încălzire își măresc plasticitatea, iar la răcire revin la starea inițială; alții sunt termoreactivi, deoarece la încălzire devin reactivi, stabilesc legături între planurile macromoleculelor și realizează structuri tridimensionale;

– *macromolecule tridimensionale sau reticulate* care sunt caracterizate prin rezistențe mecanice apreciabile, insolubilitate, caracter termorigid și se descompun termic fără topire (Fig. 9.1.c.).

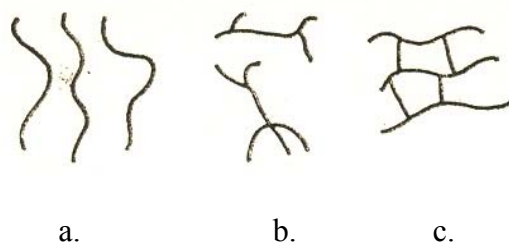


Fig.9.1. Macromolecule: a.liniare; b. ramificate; c. reticulate.

e) *După proveniență:*

– *compuși macromoleculari organici naturali* care sunt de natură animală sau vegetală (amidonul, colofoniul, dextrina, proteinele, celuloza, cauciucul, etc.)

– *compuși macromoleculari organici sintetici* care sunt obținuți prin reacții dirijate (ex: polietilena, poliacetatul de vinil, rășina ureoformaldehidică, etc.)

Obținerea compușilor macromoleculari

Sinteza compușilor macromoleculari se face prin două tipuri de reacții: *polimerizare* și *policondensare*.

Polimerizarea reprezintă reacția de unire a mai multor molecule de monomer fără eliminarea concomitentă a unor produși secundari și fără modificarea compoziției elementare a unității structurale.

Reacția de polimerizare poate decurge prin *mecanism înlănțuit* sau *în trepte*.

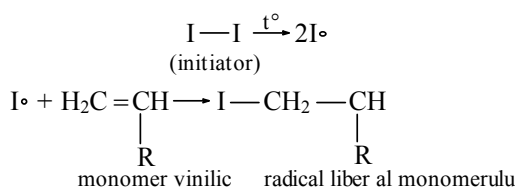
Polimerizarea prin *mecanism înlănțuit* poate decurge *radicalic* sau *ionic* și prezintă următoarele caracteristici:

- are trei etape caracteristice: *inițiere*, *creștere* și *întrerupere* a lanțului de reacție;
- moleculele de monomer participante la reacțiile elementare se unesc prin *legături covalente*;
- reacția este sensibilă la acțiunea *promotorilor* și *inhibitorilor*.

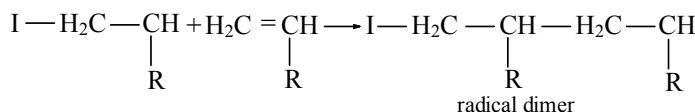
Polimerizarea radicalică este inițiată *fotochimic sau termic* cu ajutorul unor inițiatori, care favorizează formarea radicalilor liberi reactivi.

Polimerizarea radicalică a unui monomer vinilic în prezență de inițiator (I), decurge conform schemei:

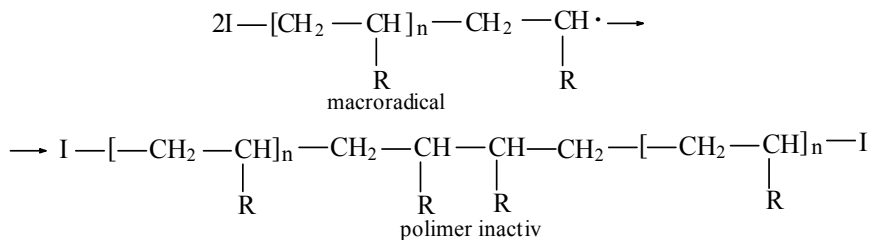
Inițierea:



Propagarea lanțului de reacție:



Întreruperea lanțului, prin efect de perete sau recombinarea radicalilor liberi:



Polimerizarea cationică este catalizată de substanțe cu caracter electrofil (acceptori de electroni) ca de exemplu: HCl, H₂SO₄, AlCl₃, TiCl₄.

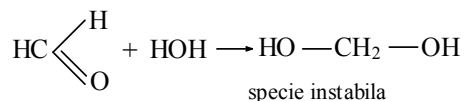
Polimerizarea anionică este catalizată de substanțe cu caracter nucleofil, care conțin electroni neparticipanți (metale, hidruri, amiduri).

Polimerizarea ionică stereospecifică decurge prin mecanism ionic, în prezența unor catalizatori complecși denumiți *catalizatori stereospecifici*, care orientează atacul la dubla legătură a monomerului, astfel încât rezultă polimeri cu structură stereoregulată.

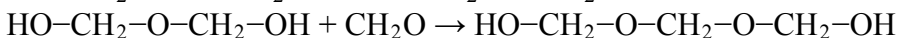
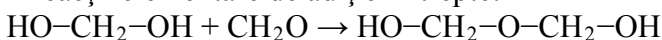
Poliadiția reprezintă reacția de polimerizare în trepte prin migrarea unui atom de hidrogen și adiția treptată a monomerului. Prin poliadiție se formează polimeri cu mase moleculare mici (10^4).

Poliadiția aldehidei formice în prezența urmelor de apă, decurge în modul următor:

– reacția de activare:



– reacții elementare de adiție în trepte:



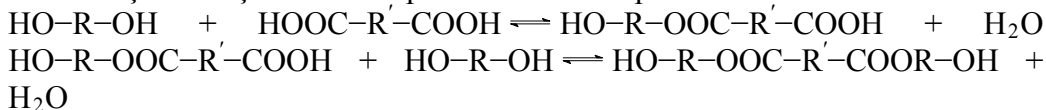
Policondensarea este reacția de combinare a mai multor molecule monomere cu formarea unui compus macromolecular și a unor molecule mici, ca produși secundari (H_2O , HCl , etc.).

Monomerii cu două grupări funcționale formează prin policondensare compuși macromoleculari liniari. Monomerii cu trei grupări funcționale formează compuși tridimensionali.

Policondensarea prezintă următoarele caracteristici:

- decurge în *trepte*, prin reacții elementare reversibile de condensare;
- produșii formați în fiecare treaptă sunt stabili, pot fi izolați și păstrează funcționalitatea monomerului inițial;
- decurge în prezență de catalizatori: baze, acizi, metale, compuși organometalici;
- conduce la compuși macromoleculari cu $M = 10^3 - 10^4$.

Reacția de obținere a unui poliester liniar se produce astfel:



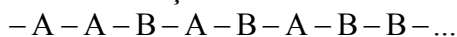
Reacția continuă până la atingerea stării de echilibru.

Proprietățile compușilor macromoleculari

Caracteristici structurale. *Gradul de polimerizare* (n) este determinat de numărul unităților structurale din compoziția macromoleculii ($n = M/M_1$) unde M este masa moleculară medie a polimerului și M_1 masa moleculară a monomerului.

Microstructura copolimerilor reprezintă dispunerea unităților structurale în catenă. Astfel există copolimeri:

- cu succesiune întâmplătoare a unităților structurale în catena principală;



influențează flexibilitatea macromoleculilor. Expunerea unui material la acțiunea unei forțe exterioare se numește *solicitare mecanică* la deformații elastice și plastice.

Deformațiile elastice sunt reversibile, deoarece la încetarea acțiunii forței, materialul deformat revine la forma inițială și sunt caracteristice compușilor macromoleculari aflați în stare *înalt elastică*.

Deformațiile plastice sunt permanente, deoarece materialul nu revine la forma inițială după încetarea forței exterioare. Deformația plastică se mai numește *curgere* sau *fluaj* și este caracteristică polimerului aflat în stare de curgere vâscoasă.

Trecerea de la deformarea elastică la deformarea plastică are loc la o valoare numită *limită de curgere*.

Deformarea reversibilă (elastică), respectă *legea lui Hook* :

$$\sigma = E \cdot L$$

unde: σ - forța aplicată;

E - modulul de elasticitate Young (solicitarea exprimată în kgf/cm² la care se produce o deformație de 1%);

L - alungirea relativă = $\frac{dL}{L_0}$ (L_0 = lungimea inițială).

La polimerii liniari se cunosc trei tipuri de deformații care nu apar separat, ci se suprapun:

- *deformații elastice*, datorită modificării reversibile a distanțelor dintre atomi;
- *deformații elastice întârziate*, datorită desfacerii (desrăsucirii) structurilor sub formă de ghem, sub acțiunea forței exercitate;
- *deformații plastice*, datorită ruperii legăturilor secundare care provoacă o alunecare a lanțurilor de polimeri.

În figura 9.3. este prezentată diagrama de deformație a polimerilor sub acțiunea unei forțe exterioare constante în timp. Porțiunile punctate din curbă descriu modificările suferite de polimer, la încetarea acțiunii forței exterioare.

La polimerii liniari, dacă a apărut curgerea vâscoasă, atunci, după încetarea forței exterioare, polimerul revine parțial la forma inițială. La polimerii tridimensionali apar numai deformații elastice, și ca urmare, după încetarea forței exterioare, polimerul revine la forma inițială și deformația dispăre treptat.

Temperatura influențează comportarea polimerilor la acțiunea forțelor exterioare. Variația deformației unui polimer liniar supus acțiunii unei forțe exterioare este ilustrată în figura 9.4. care pune în evidență trei domenii de existență (stări fizice) ce apar în timpul încălzirii. Trecerea de la un domeniu la altul se face pe intervalul de temperatură 1–2°C pentru polimerii cu cristalinitate accentuată și 10-20 °C pentru polimerii amorfi.

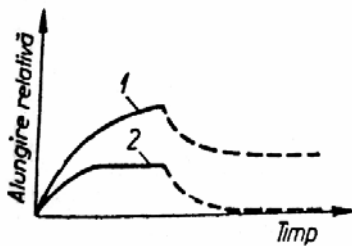


Fig. 9.3. Diagrama de deformare a polimerilor sub acțiunea unei forțe exterioare constante, în funcție de timp: 1 – polimer linear; 2 – polimer tridimensional

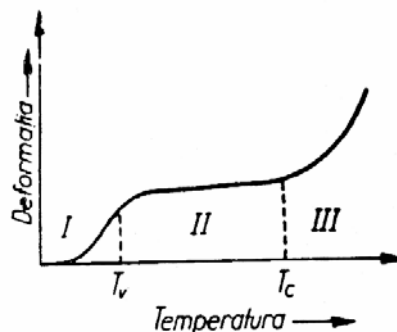


Fig. 9.4. Curba de încălzire a unui polimer amorf și domeniile de existență: I – stare sticloasă; II – stare înalt sticloasă; III – stare fluidă.

Temperatura de vitrifiere (T_v) reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea sticloasă la starea înalt elastică.

Temperatura de curgere (T_c) reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea înalt elastică la starea de curgere vâscoasă.

Temperaturile T_v și T_c sunt mărimi caracteristice pentru orice polimer.

Variația temperaturii îi permite unui polimer să treacă dintr-o stare fizică în alta. Astfel, elastomerii la temperatura ambiantă se află în stare înalt elastică, prin răcire trec în stare sticloasă, iar prin încălzire în stare de curgere vâscoasă.

Domeniul de utilizare al elastomerilor și al polimerilor termoplastici și termorigizi corespunde zonei deformațiilor elastice. Domeniul de prelucrare a polimerilor corespunde zonei deformațiilor plastice.

Temperatura de fragilizare, T_f , reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul devine casant.

Temperatura de înmuiere, T_i , reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se înmoaie, deci prezintă deformații elastice și plastice. La temperaturi $T > T_i$, deformațiile plastice devin mai intense, atingând valori maxime la valoarea T_c .

Temperatura de descompunere, T_d , reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se degradeze sub acțiunea temperaturii. În general $T_d > T_i$, ceea ce permite polimerilor în stare fluidă să se poată prelucra prin injecție, presare, etc.

Temperatura de topire a cristalitelor, T_t , este caracteristică polimerilor parțial cristalini și este în general mai mare decât T_c .

Factorii care influențează proprietățile mecanice sunt:

- *coeziunea* compușilor macromoleculari (determinată de legăturile covalente dintre atomi și forțele intermoleculare sau de hidrogen) crește cu gradul de polimerizare și determină creșterea rezistenței mecanice;

- *gradul înalt de cristalinitate* și folosirea agenților de umplutură, măresc rezistența mecanică a polimerilor;
- *armarea* realizată cu fibre de sticlă sau carbon poate determina modificări importante ale rezistenței mecanice;
- *plastifierea* este procesul de încorporare în structura polimerului, a unor lichide uleioase, numite plastifianți, greu volatile, care rămân în peliculă și după uscare, conferindu-i elasticitate.

Plastifianții sunt substanțe cu moleculă mică: esteri ai acizilor fosforic, adipic, rășini epoxidice, care se intercalează între catenele macromoleculilor înlocuind legăturile intermoleculare prin legături polimer-plastifiant. Prin folosirea plastifiantului, scade energia de coeziune a polimerului și crește flexibilitatea, alungirea atingând valori foarte mari (exemplu pentru un amestec format din 40% polimer și 60% plastifiant alungirea este 500%). Există o corelație între structura plastifiantului, cantitatea folosită și proprietățile mecanice ale polimerului. Astfel, polaritatea și masa moleculară a plastifiantului modifică flexibilitatea, duritatea, rezistența la tracțiune și oboseală a polimerului iar cantitatea de plastifiant modifică proprietățile mecanice. De exemplu, la cantități mari de plastifiant distanțele dintre catene cresc mult, macromoleculile nu se mai ating, deplasarea reciprocă determinând curgerea plastică a polimerului.

Proprietăți electrice. Polimerii sunt în marea lor majoritate *substanțe dielectrice*, care își mențin această proprietate într-un interval larg de temperatură. Proprietățile dielectrice sunt determinate de fenomenele de polarizare care apar la introducerea polimerilor într-un câmp electric.

Conductibilitatea dielectrică depinde de mobilitatea purtătorilor de sarcină din polimer și este semnalată îndeosebi la polimerii amorfi datorându-se atât polarizării cât și prezenței unor impurități. Proprietățile dielectrice în curent continuu sunt definite de *rezistivitatea de volum* și de *suprafață* a polimerului și de *constanta dielectrică*.

Rezistivitatea de volum, măsurată în $\Omega \cdot \text{cm}$ este numeric egală cu rezistivitatea măsurată între electrozii care constituie forțele opuse ale unui cub de 1 cm^3 străbătut de curent electric.

Rezistivitatea de suprafață, măsurată în Ω este numeric egală cu rezistivitatea între doi electrozi care formează laturile opuse ale unui pătrat cu suprafață de 1 cm^2 , străbătut de curent electric.

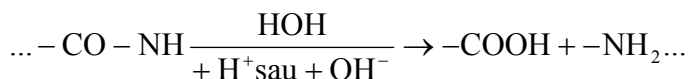
Caracterul dielectric al polimerilor determină încărcarea electrostatică de suprafață prin frecarea cu un alt material, care poate fi aerul ambiant.

Încărcarea electrostatică de suprafață a polimerilor prezintă inconveniente mari. Suprafețele încărcate electrostatic atrag sau resping materiale încărcate cu electricitate. Exemplu: depunerile de pulberi pot deranja funcționarea normală a ventilatoarelor, pot genera chiar scântei, de aceea se pune problema separării lor.

Proprietăți chimice. Folosirea compușilor macromoleculari în diferite tehnologii, dar mai ales în procesele de întărire a compozițiilor adezive a materialelor termoreactive peliculogene se datorează comportării lor chimice.

Rezistența chimică a polimerilor la diferiți reactivi chimici depinde de structura chimică. Polimerii cu heterocatenă sunt atacați de heteroatomi, în condiții bine definite.

Poliamidele, în prezența unor catalizatori acizi sau bazici hidrolizează:



Rezistența la diferiți solvenți este condiționată de structura liniară sau tridimensională, de gradul de polimerizare, de compoziția chimică.

Macromoleculele se dizolvă în solvenți cu structură asemănătoare monomerului. Exemple: alcoolul polivinilic se dizolvă în apă, polistirenul se dizolvă în benzen, ș.a..

Reticularea reprezintă procesul de unire prin punți scurte transversale a catenelor liniare, denumit *proces de întretesere*, prin care rezultă structuri spațiale tridimensionale. Prin reticulare se îmbunătățesc unele proprietăți fizico-mecanice ale polimerilor (rezistență la temperatură, fisurare ș.a.).

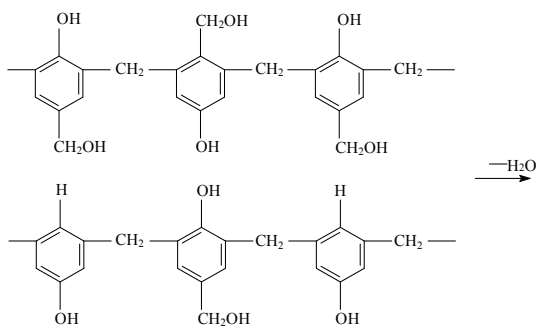
Parametrul de evaluare a reticulării polimerilor este *densitatea de reticulare* care se exprimă prin numărul de reticulări pentru o moleculă cu o masă moleculară medie. Pentru determinarea densității de reticulare se încearcă solubilitatea materialului plastic reticulat într-un solvent. Ca rezultat se obține așa-numitul *grad de umflare (gonflare)* a cărui mărime reprezintă o măsură pentru densitatea reticulării. Gradul de umflare este cu atât mai mic cu cât reticularea este mai densă.

Reticularea plastomerilor se numește *întărire* iar *reticularea elastomerilor* poartă denumirea de *vulcanizare*.

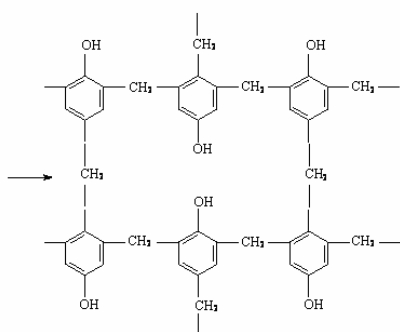
Reticularea fizică se realizează la cald sau la temperatură obișnuită prin iradiere cu raze X, electroni rapizi, radiații gama, neutroni etc. Metoda se aplică la polimeri care nu se degradează prin iradiere: polietilenă, policlorură de vinil, polistiren, poliacrilați, polimetilsiloxan. Mecanismul reticulării fizice este radicalic.

Reticularea chimică se realizează prin reacții chimice ale grupelor reactive din catenele macromoleculelor vecine. Reacțiile chimice de reticulare sunt reacții de condensare, de adiție la dubla legătură sau de polimerizare. Exemple reprezentative de reticulare chimică:

- transformarea rezol \rightarrow rezită se produce prin condensarea grupelor fundamentale din catene vecine.

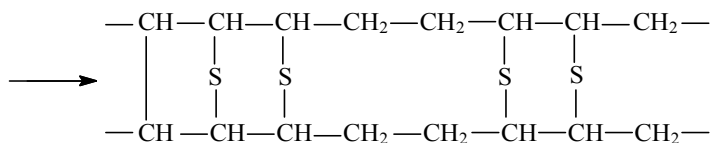
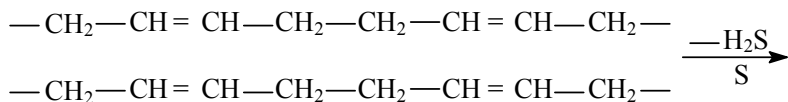


Rezol



Rezită

- vulcanizarea cauciucului (reticularea cauciucului sintetic carbocatenar) are loc prin adăția sulfurii la dublele legături din catenă cu formare de punți de sulf, sau prin eliminare de H_2S concomitent cu formarea unor catene $C-C$.



Proprietăți optice. Pot varia de la transparență totală până la opacitate, în funcție de natura chimică a polimerilor și de adaosurile de prelucrare determinate de domeniile de aplicabilitate. Un număr mic de polimeri cum sunt: polimetacrilatul de metil, polistirenul și polimerii de dialilftalat etc. se mai numesc *polimeri optici sau sticle organice*. Acești polimeri se caracterizează

printr-o perfectă transparență (peste 92%) și o totală lipsă de culoare. Coeficientul de transmisie a luminii este asemănător cu cel al cristalelor de bună calitate și prezintă o bună transparență pentru radiațiile ultraviolete(90-99%). Indicele de refracție este de 1,5-1,6. Duritatea este mai redusă decât la sticlele anorganice din care cauză se pot zgâria și în acest caz pierd energie luminoasă sub formă de lumină difuzată. Datorită proprietăților lor, polimerii optici sunt utilizați la confecționarea lentilelor și ca materiale de construcție pentru aparatele optice. Din acești polimeri se pot obține sticle tip triplex, formate din două foi de sticlă obișnuită, cu un strat intermediar de polimer transparent cum este butiratul polivinilic.

Degradarea polimerilor (îmbătrânire) este efectul global de distrugere al polimerilor care se manifestă prin modificarea culorii, a aspectului general, modificarea proprietăților fizico-chimice, termice, electrice, ș.a. Prin urmare, polimerii se degradează în timp, datorită unor cauze interne și externe.

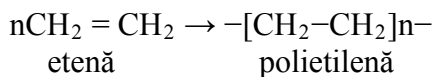
Îmbătrânirea polimerilor constă în procese de degradare oxidativă, termică, fotochimică, mecano-chimică, ș.a. Procesele de degradare depind de compoziția chimică, de microstructură, de energia de legătură și de masa moleculară a polimerilor.

Pentru reducerea efectelor proceselor de îmbătrânire se folosesc substanțe aditive care se încorporează în polimeri în timpul sintezei sau prelucrării lor.

Compuși macromoleculari reprezentativi

Polimeri de polimerizare și copolimerizare

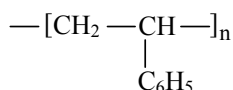
Polietilena $-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-$ este produsul de polimerizare al etenei în condiții energice de temperatură și presiune:



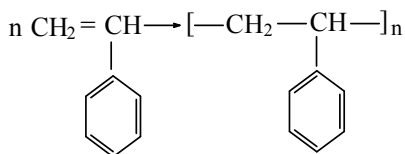
Polietilena de înaltă presiune are structură ramificată și se obține prin polimerizarea radicalică a etenei la presiuni de 1500 – 2000 atm, 100-300 °C și ca inițiatori, oxigenul sau peroxizi anorganici și organici. Are masa moleculară $M = 30 \cdot 10^3 - 50 \cdot 10^3$.

Polietilena de joasă presiune are structură liniară și se obține prin polimerizarea ionică a etenei la presiune atmosferică, 80 °C și ca inițiatori $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și TiCl_4 . Polietilena de joasă presiune are $M = 10000$, temperatura de topire mai ridicată decât polietilena de înaltă presiune (144 față de 117 °C) la temperatura obișnuită.

Polistirenul



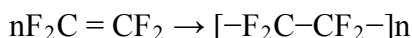
este un polimer vinilic care se obține prin polymerizarea stirenului inițiată de radicali sau peroxizi la presiuni joase:



Polistirenul este o substanță incoloră, transparentă cu $M = 7 \cdot 10^4 - 20 \cdot 10^4$; este stabil la acțiunea alcoolilor, acizilor, bazelor. Are o rezistență mecanică și termică bună. Se utilizează în electrotehnică și radiotehnică. Polistirenul expandat se utilizează pentru modele în turnătorii.

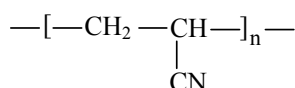
Deoarece prezintă proprietăți optice bune este folosit la obținerea de lentile; poate fi colorat în orice culoare. Proprietățile optice ale polistirenului scad în timp datorită îngălbenirii pe care o suferă ca urmare a degradării.

Politetrafluoretena $[\text{—F}_2\text{C—CF}_2\text{—}]_n$ sau **teflonul** se obține prin polymerizarea în emulsie a tetrafluoretenei în prezență de inițiatori peroxidici la 250°C și 1500 atm:



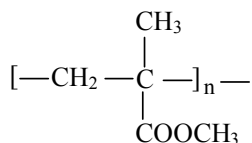
Are $T_i = 325^\circ\text{C}$, stabilitate în domeniul $-100^\circ\text{C} \dots + 250^\circ\text{C}$. Nu este solubilă în nici un solvent, are stabilitate chimică foarte bună, aproape față de toți agenții chimici. Are proprietăți electrice foarte bune, coeficient de frecare foarte dur, nu absoarbe apă, nu arde. Se folosește ca material anticoroziv, material rezistent la uzură și izolator electric. Principala utilizare o constituie fabricarea plăcilor și garniturilor stabile din punct de vedere chimic, la confecționarea unor piese pentru ventile, pompesau ventilatoare. Are un mare dezavantaj, se prelucrează greu. Deasemenea, are preț de cost ridicat.

Poliacrilonitrilul



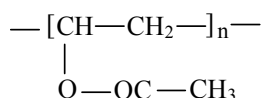
se obține prin polymerizarea în emulsie a acrilonitrilului, în prezența unor inițiatori peroxidici. Are $M = 4 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^4$, proprietăți fizico-mecanice bune, se utilizează pentru obținerea fibrelor și a copolimerilor cu butadiena, acetatul de vinil, clorura de vinil.

Polimetacrilatul de metil



se obține prin polimerizarea în bloc a esterului metilic al acidului metacrilic, în prezență de inițiatori peroxidici (peroxid de benzoil). Este un produs sticlos cu $M = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$, solubil în etanol și acetonă. Se folosește pentru obținerea sticlei organice (plexiglas). Prezintă o transparență de peste 91%, este penetrant pentru radiațiile ultraviolete având o transparență de 73% față de numai 3% în cazul sticlelor de silicați. Se prelucrează mecanic foarte bine; se întrebunțează în industria optică, în tehnica dentară, în industria electrotehnică, în industria constructoare de mașini ș.a.

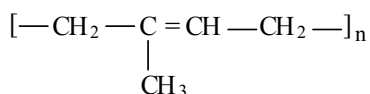
Poliacetatul de vinil



se obține prin polimerizarea în bloc sau în emulsie a acetatului de vinil. Poliacetatul de vinil (vinacet) este un compus macromolecular incolor și transparent, are masa $M = 1,4 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$, prezintă o adezivitate bună față de materiale (sticlă, textile, cauciuc, s.a.), este folosit la obținerea adezivilor (aracet), a lacurilor, vopselelor (vinarom) și la obținerea alcoolului polivinilic.

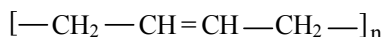
Elastomerii sunt flexibili, cu proprietăți elastice. Polimeri reprezentativi sunt: cauciucul natural (cis-poliizoprenul), gutaperca (trans-poliizoprenul) și cauciucurile sintetice.

- Cauciucul natural și gutaperca:

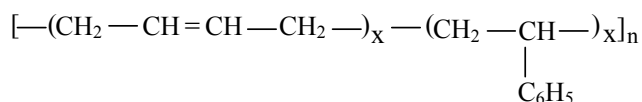


Cauciucuri sintetice sunt:

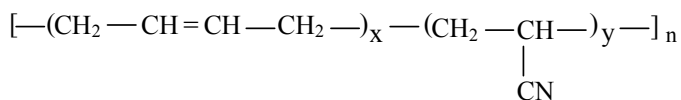
- polibutadiena:



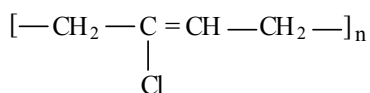
- copolimerul butadien-stirenic:



- copolimerul butadien-acrilonitrilic:



- policloroprenul:



Caracteristica cea mai importantă a acestor polimeri este flexibilitatea, care permite folosirea lor sub formă de tuburi, benzi, garnituri de etanșare.

Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale cauciucului se realizează prin vulcanizare cu sulf. Cauciucul vulcanizat poate fi folosit până la temperaturi de 77 -87 °C .

Cauciucul siliconic poate fi inclus în grupul elastomerilor, deși nu are o elasticitate comparabilă cu a cauciucului poliizoprenic, dar are o stabilitate termică, până la 300 °C .

Polimeri de policondensare

Cei mai utilizați polimeri de policondensare sunt: fenoplastele, aminoplastele, poliamidele, policarbonații, siliconii.

Fenoplastele (rășini bachelitice) sunt polimeri care se obțin prin policondensarea fenolului cu formaldehida sau cu alte aldehide. După modul cum este condusă reacția de policondensare (proportia reactanților, mediu acid sau bazic, concentrație, temperatură, timp de reacție) se pot obține două tipuri de compuși: termoplastici cu structură bidimensională și termorigizi cu structură tridimensională.

Prođușii termoplastici sunt solubili în solvenți organici și se folosesc la prepararea de lacuri rezistente la apă, pentru înnobilarea lemnului și lacuri electroizolante (Novolac).

Procesul de policondensare trece prin trei stadii diferite cărora le corespund trei tipuri de bachelită care se deosebesc prin structură moleculară și proprietăți.

Bachelita A (Rezol) are structură liniară, de culoare galbenă, termoplastică, solubilă în acetonă și alcool, punct de topire 70-100 °C; prin încălzire la 150 °C bachelita A trece ireversibil în bachelită C. Bachelita B (Rezitol) este o rășină intermediară care este insolubilă în acetonă dar încă termoplastică. Bachelita C (Rezită) are structură tridimensională, slab colorată, termorigidă, infuzibilă, insolubilă în acetonă. Cele trei forme de bachelită nu sunt combinații diferite ci reprezintă stadii mai mult sau mai puțin avansate ale procesului de policondensare.

În practică, bachelita se fabrică la stadiul A, ca rezol, care apoi fie că este dizolvat în alcool (pentru a forma lacul de bachelită) sau este măcinat și amestecat cu umplutură inertă (făină de lemn) și coloranți, obținându-se prafuri

de presare, din care se pot obține cele mai diverse obiecte prin presare la cald (cca. 150 °C) care au rezistență mecanică și fizico-chimică foarte bună.

Fenoplastele sunt cele mai utilizate rășini cu proprietăți electroizolante în industria electrotehnică atât sub formă de diverse piese cât și sub formă de lacuri.

Poliamidele rezultă prin policondensarea acizilor bibazici cu diaminele; sunt polimeri liniari, termoplaste cu stabilitate termică bună. La creșterea temperaturii nu se înmoaie ci se topesc. Au o rezistență mare la abraziune, duritate și rezistență la rupere cât și un coeficient mic de frecare. Se pot lipi între ele cât și cu poliuretanii.

Datorită rezistenței la abraziune ridicată și a coeficientului de frecare mic, poliamidele sunt utilizate la fabricarea roților dințate pentru angrenaje fără zgomot, lagăre, diverse piese pentru industria electrotehnică.

Hârtiile poliamidice cunoscute sub denumirea de „hârtie nomex” au bune proprietăți mecanice și electrice.

De asemenea, poliamidele sunt utilizate ca lacuri de emailare, folii și fire

10. SEMICONDUCTORI

Aspecte generale

Semiconductorii sunt substanțe solide cristaline, cu o conductibilitate cuprinsă între cea a metalelor și a dielectricilor (izolatorilor), caracterizați printr-o lărgime a zonei interzise în jur de 3 eV.

Teoria funcționării semiconductorilor s-a dezvoltat ca o consecință directă a teoriei electrice a metalelor, cu care se completează reciproc. Totuși, mecanismul apariției conductibilității electrice în semiconductoare se deosebește principal și calitativ de mecanismul apariției conductibilității în metale. Pe când în metale există electroni de conducție liberi care nu trebuie să obțină energie (temperatură, iradiere, etc.). De aceea, rezistența semiconductorilor depinde de temperatură și se micșorează cu creșterea acesteia.

O altă deosebire esențială dintre semiconductori și metale constă în numărul diferit de electroni din banda de energie, care la metale este foarte mare, pe când la semiconductori, numărul electronilor și golurilor este considerabil mai mic și dependent de temperatură.

Printre particularitățile caracteristice semiconductorilor se află și mobilitățile purtătorilor de curent (electroni) care ating valori mari: 80 000 cm²/V·s la InSb și 4 000 cm²/V·s la germaniu, pe când în cazul metalelor, mobilitatea electronilor de conducție nu depășește câteva sute.

După modul cum se asigură conducția electrică semiconductorii se pot clasifica în:

- **Semiconductori intrinseci**, când conducția electrică este asigurată numai de mișcarea electronilor din banda de conducție (BC) și a golurilor din banda de valență (BV), aceste tipuri de purtători de sarcină apărând pe seama trecerii electronilor din banda de valență în banda de conducție (Tabelul 11.1.).

Tabelul 11.1. Principalii semiconductori intrinseci

Cristalul	Banda interzisă, eV		Cristalul	Banda interzisă, eV	
	0 K	300 K		0 K	300 K
Ge	0,74	0,67	CdSe	1,84	1,74
Si	1,17	1,14	CdTe	1,61	1,45
Se(crist)	1,5	-	AlSb	1,65	1,52
Se(amorf)	2,4	-	GaAs	1,52	1,43
ZnS	3,91	3,6	InP	1,29	1,35
SnO	3,44	3,2	GaSb	0,81	1,78
TiO ₂	3,03	-	ZnSb	0,56	0,56
SiC (hex)	3,0	-	InAs	0,36	0,35
CdS	2,58	2,42	PbTe	0,19	0,30
GaP	2,32	2,26	PbSe	0,17	0,27
Cu ₂ O	2,17	-	PbS	0,29	0,34

- **Semiconductori extrinseci**, când conductibilitatea este mărită în urma unui adaos de impurități special introduse în cristal. La rândul lor, aceștia se împart în:

a) *Semiconductori de tip n* (donori de electroni), când atomii de impuritate prezintă nivele situate în apropierea benzii de conducție, putându-i furniza acesteia electroni;

b) *Semiconductori de tip p* (acceptori de electroni), când atomii de impuritate care se află în apropierea benzii de valență au nivele acceptoare, fiind capabili să primească electroni.

Mecanismul conducției electrice într-un semiconductor are loc în felul următor: Sub acțiunea unui câmp electric, un atom de element va pierde un electron. În locul părăsit de electron, rămâne un „gol” și atomul care a pierdut electronul se pozitivează. Ulterior, acest „gol” este ocupat de electronul unui atom vecin, care la rândul lui va lăsa un alt „gol” și așa mai departe. În cele din urmă, „golurile” se succed și ele, dar în sens contrar. Încât sub acțiunea unui cmp electric se produce o dublă deplasare dirijată, constând din mișcarea electronilor în sensul invers câmpului electric și din mișcarea „golurilor” în sensul câmpului electric, comportându-se ca sarcini pozitive.. Grație acestui

mecanism, într-un semiconductor va apare simultan o conducție de electroni și alta prin „golurile” rezultate.

În intervalul de temperatură intrinsec, imperitățile din cristal nu modifică esențial proprietățile electrice ale semiconductorilor.

Semiconductorii alcătuiesc o clasă de substanțe foarte numeroase, răspândite în natură. Cei mai importanți aparțin următoarelor grupe de substanțe:

- *elemente metalice și nemetalice*: bor, carbon, siliciu, germaniu, staniu, fosfor, arsen, sulf, selen, telur;
- *oxizi metalici*: Cu_2O , CuO , ZnO , CdO , PbO_2 , AgO , $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,...
- *halogenuri metalice*: CuI , AgBr , ...
- *sulfuri metalice*: Ag_2S , CuS , PbS , ZnS , CdS , GaS , Rh_2S_2 , In_2S_3 , TaS_2 , MoS_2 , RuS_2 , OsS_2 , ReS_2 ,...
- *seleniuri metalice*: ZnSe , CdSe , PbSe ,...
- *telururi metalice*: ZnTe , CdTe ,...
- *fosfuri metalice*: AlP , GaP ,...
- *arseniuri*: GaAs
- *oxizi dubli* de tipul spinelilor $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$,...
- *compuși intemetalici*: AlSb , InSb , CdSb ,...

Materialele utilizate în acest scop se caracterizează printr-un înalt grad de puritate și o structură cristalină cât mai perfectă, uneori fiind necesară realizarea de cristale unice (monocristale) cu orientare perfectă. Dintre toate metodele clasice de purificare chimică, fizică sau electrochimică, topirea zonală este cea mai bună metodă prin care s-a putut reduce procentul de impurități sub o zecime de milionime, uneori și mai mult.

Pentru obținerea de cristale unice se utilizează, în special, *metoda Chohralski*, de tragere din topitură, cu viteză constantă, a unui germene cristalin. Cu succes se poate folosi și metoda topiturii zonare în poziție orizontală, cu un germene de cristalizare așezat frontal, sau metoda topirii zonare în poziție verticală, fără creuzet.

Una din cele mai importante operații pentru imprimarea unor caracteristici determinate unui material semiconductor o constituie *impurificarea controlată*. În consecință, aceasta este o aliniere a materialului de bază cu o cantitate strict controlată de atomi străini donori sau acceptori de electroni, care se poate realiza fie direct în topitură, în timpul tragerii monocristalului, fie prin difuziune în stare solidă. Pe această cale se prepară joncțiunile p-n, atât de necesare în tehnica semiconductoarelor, pentru diferite dispozitive electronice: redresori, diode, tranzistori, etc.

Semiconductorii au o deosebită importanță practică, fiind utilizați în numeroase dispozitive electronice care cuprind diode, tranzistori, fotocelule, etc. De exemplu:

Celule fotoconductive (fotorezistente) cu efect fotoelectric interior.

Cristalele semiconductoare de germaniu, seleniu, sulfură de telur, plumb sau cadmiu montate într-un circuit electric sub acțiunea radiațiilor luminoase își micșorează rezistența, respectiv își măresc conductibilitatea (Fig. 11.2.).

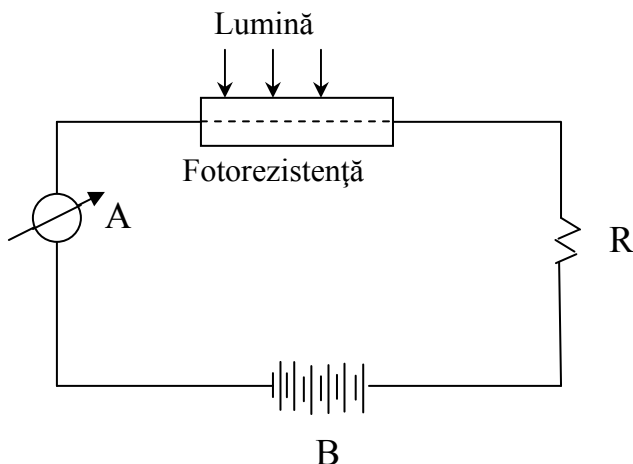


Fig. 11.2. Montarea unei fotorezistențe într-un circuit electric: A- ampermetru, B- sursă de curent, R- rezistență.

Celule detectoare de radiații infraroșii. Semiconductorii constituiți din săruri de plumb: PbS, PbSe și PbTe se remarcă prin a fi cei mai sensibili detectori de radiații infraroșii într-o anumită regiune a spectrului:

	<i>Zona</i>
PbS	1-5 μ
PbTe	2-5,5 μ
PbSe	3-7 μ

Celulele fotoconductive de CdS activat sunt de 20 000 de ori mai sensibile decât cele cu seleniu. Deși au inerție, se folosesc la lectura filmelor sonore.

Bateria solară este un dispozitiv semiconductor care transformă radiația solară în energie electrică prin efect fotovoltaic. De exemplu, având ca semiconductor o placă de siliciu care conține mici cantități de bor, spre a deveni semiconductor de tip n, se leagă în serie mai multe astfel de celule fotoelectrice și se obține o „baterie solară”. Randamentul de conversie directă a luminii solare în curent electric este de 11%, adică de 15 ori mai mare decât al celui mai bun transformator de energie solară. Practic, într-o zi cu soare, fiecare m² de suprafață fotosensibilă generează circa 100W energie electrică.

Celule fotovoltaice sunt surse de energie care funcționează atunci când sunt luminate și au structură asemănătoare redresoarelor uscate. În prezent se cunosc

celule fotovoltaice cu seleniu, sulfură da taliu sau sulfură de argint. (Tabelul 11.2.).

Tabelul 11.2. Caracteristicile unor celule fotovoltaice

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Sensibilitatea integrată $\mu\text{A}/\text{m}$	Suprafața activă cm^2	Lungimea de undă maximă λ_{max}	Rezistența interioară Ω
Seleniu	250-500	10	0,55	$10^3\text{-}5\cdot 10^4$
Sulfură de taliu	5000-6000	2	0,95	$10^3\text{-}3\cdot 10^3$
Sulfură de argint	3500-4500	3	0,83	$10^3\text{-}2\cdot 10^3$

O celulă cu seleniu (Fig. 11.3.) constă dintr-un suport, o placă de fier, cupru sau aluminiu, pe care s-a depus un strat de seleniu cristalin, acoperit cu o peliculă subțire și transparentă din aur sau argint. Celula se acoperă cu un lac higroscopic împotriva efectelor atmosferice sau mecanice.

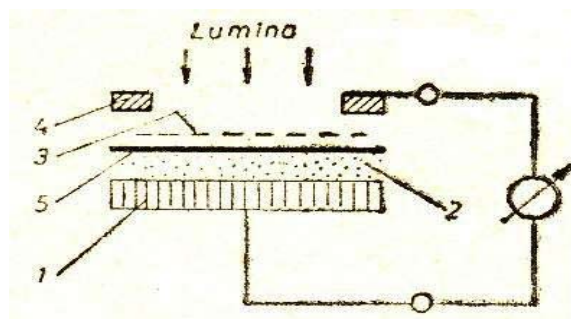


Fig. 11.3. Montaj cu celulă fotoelectrică cu seleniu: 1. suport de fier; 2. strat de seleniu; 3. electrod metalic transparent; 4. inel de contact; 5. strat de baraj.

11. SUBSTANȚE LUMINOFORE

13.1. Aspecte generale

Substanțele luminofoare (luminoforii) sunt substanțe cristaline de natură anorganică, având proprietatea ca prin interacțiunea cu radiațiile din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen sau cu fluxuri de electroni, să emită radiații luminescente caracteristice. În cadrul acestui fenomen, pe când absorbția radiației de excitație se produce în toată masa substanței gazdă, actul de emisie al radiațiilor luminescente are loc numai în anumite formațiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator, numite *centre de emisie luminescentă*.

Un luminofor se compune dintr-un cuplu format de o substanță cristalină de bază numită *gazdă* și mici cantități de ioni străini numiți *activatori*, aflați sub formă de soluții solide în substanța de bază, care condiționează și favorizează emisia eficientă de radiații luminescente.

În calitate de substanță gazdă pot fi utilizate practic toate combinațiile anorganice solide, cristaline și incolore. Drept activatori, cu care se face o impurificare controlată a rețelei gazdă, se folosesc ioni de Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , Sb^{3+} , Eu^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} etc., concentrația lor oscilând între 10^{-6} - 10^{-2} atomi · gram/mol · gram substanță gazdă. Uneori, pentru a facilita încorporarea activatorilor în rețeaua cristalină, se introduc și mici cantități de adaosuri numite *coactivatori*, cum sunt ionii de halogen (Cl^- , Br^- , I^-) sau de metale în stare de oxidare (III) (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) etc.

Principalele proprietăți luminescente ale luminoforilor, cum sunt culoarea și intensitatea emisiei, sunt dependente atât de natura rețelei cristaline, de existența unor defecte de rețea intrinsece proprii (vacanțe cationice, anionice, atomi interstițiali), cât și de prezența și natura atomilor activatori și stingători.

Spectrul luminescent emis de un luminofor este determinat într-o măsură mai mare de natura ionului activator decât de a substanței gazdă. Totodată, calitățile optice ale luminoforilor depind, în mod esențial, și de condițiile de preparare, de puritate și de granulație, aceasta din urmă trebuind să fie cuprinsă între 5-30 μ .

Deși există o mare varietate de substanțe luminofore cu structuri și compoziții chimice diferite, sintezele lor au o serie de trăsături comune și caracteristice, trebuind să parcurgă o serie de etape preparative tipice, deosebit de importante, cum sunt: purificarea materiilor prime și sinteza substanțelor de plecare; dozarea, amestecarea și omogenizarea amestecului de substanțe de plecare; sinteza propriu-zisă a luminoforului prin reacții termice în stare solidă; condiționarea produsului finit prin măcinare, cernere, acoperire de protecție etc.

Realizarea acestor condiții necesită condiții de lucru asemănătoare cu cele din industria semiconductorilor. Toate etapele se realizează în încăperi foarte curate, cu ustensile confecționate din sticlă, plastic, cuarț, bine curățate de urmele de ioni metalici.

Clasificarea luminoforilor. Printre criteriile care stau la baza clasificării luminoforilor se află structura și compoziția chimică a substanței gazdă, mecanismul emisiei luminescente și natura radiației excitante.

Clasificarea luminoforilor după mecanismul de emisie luminescentă:

- *luminofori nefotoconductori (ionici)* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza influenței perturbatoare pe care o manifestă cristalul gazdă cu structură ionică asupra ionilor de activatori. Aici intră halogenurile alcaline, fosfații, silicații, wolframații;
- *luminofori fotoconductori (covalenți)*, la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza modului în care atomii de activator perturbă

structura de benzi a cristalului gazdă cu legături preponderent covalente. În această clasă se încadrează sulfura de zinc sulfura de cadmiu și alți compuși analogi.

Sinteza luminoforilor necesită condiții de lucru speciale, deoarece impuritățile nedorite scad sau chiar sting total emisia luminescentă. Stingători puternici sunt ionii de metale grele și colorate, în special ionii de fier, cobalt, nichel, și crom, a căror concentrație nu trebuie să depășească 1% din cantitatea de activator necesară, limita de admisibilitate fiind cuprinsă între 10^{-4} - 10^{-6} atom gram ioni stingători. Stingerea emisiei luminescente poate fi cauzată și de o concentrație ridicată de activator, fenomenul fiind numit *stingere de concentrație*. În tabelul 13.1. sunt prezentate caracteristicile unor luminofori.

Tabelul 13.1. Caracteristicile unor luminofori

Luminoforul	Compoziția	Culoarea	Radiația de excitare		Culoarea fluorescenței	Radiația de emisie λ_1 , nm
			Felul	λ , nm		
Silicat de zinc activat cu mangan	$Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$	albă	UV ;Catodice	254	Verde	225
Fluorogermanat de magneziu activat cu mangan	$3,5MgO \cdot GeO_2$ $0,5MgF_2 : Mn^{4+}$	galbenă	UV	254	roșie	-
Vanadat de ytriu activat cu europiu (pentru lampi cu vapori de Hg)	$YVO_4 : Eu^{3+}$	Albă	UV;Catodice	254	roșie	-
Sulfură de zinc activată cu cupru	$ZnS : Cu^+$	albă-verde galbenă	UV UV	365	albastră-verde	□450-470 verde
				365		
Sulfură de zinc activată cu argint	$ZnS : Ag^+$	albă	UV ;Catodice	365	albastră-intensă	435
Sulfură dublă de zinc și cadmiu activată cu argint	$(Zn_x, Cd_{1-x})S : Ag^+$	galbenă-orange	UV; Catodice	365	galbenă	540

13.2. Aplicații

Deși s-au descoperit mii de substanțe luminescente, numărul celor cu utilizare practică este foarte redus, deoarece la alegerea lor trebuie să se țină cont de: culoare, durata luminescenței după încetarea excitării și de eficiența luminoasă. Numărul lor este limitat în special de culoarea emisiei luminescente. În continuare sunt prezentate câteva dintre aplicațiile lor cele mai importante:

Lămpile fluorescente cu vapori de mercur de joasă presiune, care sunt cele mai importante și cele răspândite tuburi fluorescente. Acestea se compun dintr-un tub de sticlă pe pereții căruia s-a depus un strat subțire de substanță

fotoluminescentă, umplut cu argon și vapori de mercur la presiune scăzută (Fig. 13.1.). La capete, tuburile au câte o spirală de wolfram subțire (catod fierbinte) care prin încălzire furnizează o mare cantitate de electroni rapizi. Aceștia ionizează mediul, iar prin interacțiune cu atomii de mercur rezultă radiații ultraviolete, care, absorbite de stratul de luminofor, se transformă în lumină vizibilă.

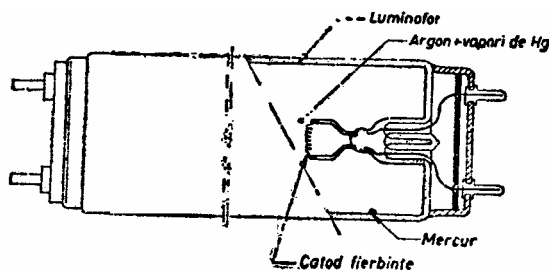


Fig. 13.1. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de joasă presiune (tub fluorescent).

Lămpile cu vapori de mercur la presiune ridicată se compun dintr-un arzător de cuarț montat într-un balon de sticlă umplut cu azot la presiune redusă (Fig. 13.2.). În acest tip de lampă, descărcarea electrică produce în vaporii de mercur, a căror presiune în timpul descărcării se poate ridica la 5-6 atm. În aceste condiții, vaporii de mercur generează radiații ultraviolete și radiații vizibile din regiunea verde și albastră a spectrului. Depunând pe pereții interiori ai balonului un luminofor (în prezent, se utilizează fluorogermanatul de magneziu, ortofosfatul de stronțiu și magneziu și vanadatul de ytriu activat cu europiu) capabil să convertească componenta ultravioletă în lumină roșie vizibilă, din compunerea acestuia cu spectrul vizibil al mercurului (verde și albastru) va rezulta o sursă de lumină albă.

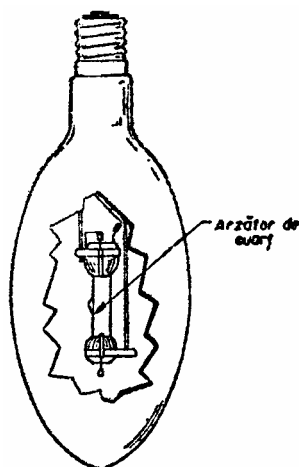


Fig. 13.2. Secțiune printr-o lampă cu vapori de mercur de presiune ridicată.

Tuburi cinescop alb-negru. Ecranele TV folosesc amestecuri de două substanțe luminofoare în raport 1:1, cu post luminescență scurtă (timp de stingere 10^{-2} - 10^{-3} s), cum sunt cele de ZnS: Ag cu emisie albastră și ZnS(47)CdS(53): Ag cu emisie galbenă.

Tuburi cinescop color. Ecranele TV color conțin un amestec de trei substanțe luminofoare, capabile să emiță trei culori fundamentale: roșu verde și albastru. Pe lângă eficiența luminoasă bună și postluminescență scăzută, ele mai trebuie să prezinte constanță a culorii în timp și un grad de îmbătrânire scăzut. Printre cei mai utilizați luminofori în tuburile cinescop tricrom se află : ZnS:Ag cu emisie albastră, YVO₄ : Eu cu emisie roșie (Zn,Cd)S:Cu cu emisie verde.

Tuburi cu raze catodice pentru oscilografe care utilizează luminofori cu timpi de stingere 10^{-7} - 10^{-2} s, cum sunt: ZnO: [Zn] cu emisie UV-albastră, CaWO₄: [W] cu emisie albastră-violet, etc.

Tuburi catodice ale sistemelor radar .La confecționarea ecranelor proprii sistemelor radar, cu postluminescență scurtă sau medie, se aleg luminofori ca: ZnS:Ag + (Zn, Cd)S:Ag cu emisie albă, Zn₂SiO₄:Mn cu emisie verde, etc.

Confecționarea LED-urilor. LED-urile sunt diode emițătoare de lumină bazate pe electroluminescență de injectare de la o joncțiune "p-n", cum sunt monocristalele de seleniuri de zinc activate cu aluminiu, monocristalul de fosfoarseniură de galiu, monocristalele de fosfură de galiu și fosfură de galiu și aluminiu.

