

I. STRUCTURA ATOMULUI

Scurt istoric

Stabilirea experimentală a faptului că Universul se extinde (ipoteza emisă pentru prima oară de Alexander Friedmann), deplasarea spre roșu¹, a condus la concluzia că, în urmă cu aproximativ 15 miliarde de ani, materia și energia erau concentrate într-o zonă punctiformă de densitate și temperatură incalculabile, care a explodat în timpul evenimentului numit **Big Bang** (teorie lansată pentru prima oară de un preot catolic Georges Lemaître într-un articol publicat în „Annales de la Société Scientifique de Bruxelles”, 1927). Nu se poate stabili cu certitudine nici sursa și nici modul de coexistență a celor două forme, materie și energie, în această zonă primară. După explozie, particulele fundamentale cu temperaturi inițiale foarte ridicate (aproximativ 10^9 K) și deci cu energie cinetică foarte mare nu se puteau lega în formele cunoscute ale materiei de astăzi. Contribuții fundamentale la elucidarea efectelor post ”big bang) au adus și astronomul Edwin Hubble, cel care a descoperit îndepărtarea galaxiilor și cercetătorii Arno Penzias și Robert Wilson care au descoperit radiația cosmică de fond. Odată cu expansiunea a avut loc și răcirea Universului, și deci scăderea în energie, iar particulele au început să se unească sub acțiunea mai multor forțe dintre care cele mai importante sunt: **forța nucleară** – din domeniul lungimilor de undă scurte, și care reprezintă forța de atracție dintre protoni și neutroni în nucleul atomic; **forța electromagnetică** – din domeniul lungimilor de undă mai mari, care leagă electronii de nucleu pentru a forma atomi, și care este mult mai slabă decât forța nucleară.

Încă din antichitate, filozofi și-au pus problema constituției materiei, dacă aceasta poate fi divizată la infinit sau există o anumită limită, anumite particule de bază ale materiei. Prima teorie a constituției materiei a fost emisă de filozoful grec Democrit, care a postulat că materia este formată din particule foarte mici,

indivizibile, pe care le-a denumit atomi (în limba greacă *atomos* = care nu se mai poate fi tăiat). El și-a imaginat atomii de apă ca fiind sferici și fără asperități și astfel apa curge iar atomii de fier cu numeroase asperități care se întrepătrund motiv pentru care acesta este solid și nu curge. Această teorie a fost, în timp, uitată, o foarte lungă perioadă din istoria științei considerându-se că materia, tot ce există în jurul nostru, are la bază patru "elemente" apă, aer, foc și pământ, o intuire destul de bună asupra celor patru stări de agregare ale materiei.

Teoria atomică a fost reluată în secolul XIV și multă vreme s-a considerat că atomul este cărămida fundamentală din care este construită materia. Astfel, Lomonosov a fundamentat teoria atomică și moleculară și a fost primul care a dat un sens chimic noțiunii de atom folosită de vechii filozofi. El distinge două feluri de particule elementare ale materiei: *elementele*, care sunt particulele cele mai mici și care nu se mai pot divide, ele corespund atomilor, și *corpusculi*, particule mai mari corespunzătoare moleculelor.

Pe măsură ce fizica și chimia s-au dezvoltat, concomitent cu apariția și dezvoltarea unei aparatului de investigare corespunzătoare, au apărut argumente că atomul are o structură complexă, că și el este format din alte particule.

Una dintre primele dovezi experimentale a structurii complexe a atomului o reprezintă *electroliza* care reprezintă procesul de obținere a elementelor chimice, din soluțiile sărurilor lor ionice, cu ajutorul curentului electric. Pornind de la faptul că pentru obținerea prin electroliză a unui echivalent chimic din orice element, este necesară aceeași cantitate de electricitate, respectiv 96498 C, G.J. Stoney² emite în 1874 ipoteza conform căreia orice sarcină electrică este compusă dintr-un număr întreg de sarcini fundamentale și el chiar calculează valoarea acestei sarcini. Calculul se bazează pe următorul raționament: la trecerea unei cantități de curent de 96458 C prin celula de electroliză, se separă un atom gram din orice element monovalent. Un atom gram de element monovalent conține $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi, deci ioni care provin dintr-un atom gram transportă cantitatea de electricitate menționată

mai sus ceea ce înseamnă că un singur ion va transporta o cantitate de: $96458/6,023 \cdot 10^{23} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

Prin *descărcări electrice în gaze rarefiate* se produc radiații invizibile care au traiectorii rectilinii. Aceste radiații, observate în 1869 de J. Hittorf, au fost denumite, în 1876, de către Eugen Goldstein^{3,4}, radiații catodice deoarece sunt emise de catod, sunt independente de natura gazului și de materialul din care este confecționat catodul, produc fluorescență și sunt deviate în câmp magnetic spre polul pozitiv. J.J. Thomson, prin același studiu arată ca acestea sunt universale și le definește corpusculi iar mai târziu, la propunerea lui G.F. Fitzgerald s-a acceptat denumirea de *electroni*⁵. Dacă avem un catod perforat, prin orificiile lui se propagă radiații anodice sau radiații canal. Acestea sunt formate din particule (ionii) încărcate pozitiv, care provin din atomii sau moleculele gazului din tub și din atomii din electrozi prin extragerea electronilor, deci dependente de natura experimentului, aceasta reprezentând a doua dovadă că atomii sunt formați din particule negative și pozitive.

Efectul termoelectric, descoperit separat de Seebeck⁶(1825), Peltier⁷(1821) și matematizat de William Thomson (lord Kelvin⁸, 1851), care, în principiu, reprezintă emiterea de electroni a unui metal, sau a unei joncțiuni formate din două metale diferite, la incandescență.

Suprafața metalelor sau a unor substanțe iradiate cu lumină ultravioletă emite radiații încărcate negativ, *efect fotoelectric*, descoperit de H. Hertz⁹ în 1887 și demonstrat matematic de Albert Einstein¹⁰ pe baza ipotezelor cuantice ale lui Planck. În 1899 s-a ajuns la concluzia că aceste radiații sunt de aceeași natură cu radiațiile catodice, deci sunt electroni.

În anul 1895, W.K. Roentgen a observat că, dacă radiațiile catodice lovesc un obstacol solid, acesta emite radiații care au mare putere de pătrundere, pot impresiona plăci fotografice acoperite cu hârtie neagră, produc fluorescența unor substanțe și ionizează gazele, nu sunt deviate de câmpul electric sau magnetic, deci nu au sarcină electrică. Aceste radiații sunt de natură electromagnetică, la fel ca

lumina, dar cu lungimi de undă foarte mici. Ele au fost denumite *raze X* sau *raze Roentgen*¹¹⁻¹³.

Antoine Henri Becquerel, în 1896, arată că mineralele și compușii care conțin uraniu emit radiații invizibile cu următoarele proprietăți¹⁴⁻¹⁵:

- impresionează o placă fotografică învelită în hârtie neagră
- provoacă fluorescența altor substanțe
- străbat foițe metalice subțiri
- ionizează aerul din jur

Prin determinări experimentale s-a stabilit că aceste radiații sunt formate din:

- radiații α = nuclee de heliu cu viteză foarte mare, He^{2+}
- radiații β = electroni cu energie cinetică foarte mare, viteza lor putând ajunge până la 0,99 din viteza luminii
- radiații γ = radiații electromagnetice de aceeași natură cu lumina, dar cu lungime de undă mult mai mică, ceea ce le conferă o penetrabilitate mult mai mare

În anul 1911 Rutherford și colaboratorii săi au făcut următoarea experiență¹⁶: un fascicul de radiații α a fost îndreptat spre o foiță metalică din aur cu grosimea de 5 μm . La trecerea particulelor α prin foița metalică s-a urmărit, cu ajutorul unui ecran circular de sulfură de zinc, devierile suferite în traiectorie și s-au constatat următoarele:

- majoritatea particulelor trec prin foița metalică fără să fie deviate ceea ce dovedește că nu întâlnesc nimic în calea lor
- o parte din particule sunt deviate foarte puțin, iar prin calculul traiectoriei, deviația a fost atribuită atracției de către electroni
- un număr foarte mic de particule, aproximativ $1/10^4$ au, la trecerea prin foița metalică, o deviere mai mare de 90° , unele chiar de 180° , deci întoarse din traiectorie.

Modele atomice

Pe baza descoperirilor anterioare și a cercetărilor privind difuziunea radiațiilor α , Rutherford a ajuns la concluzia că structura atomilor este asemănătoare cu a sistemului solar și propune un model al atomului, stabilind că:

- atomii sunt constituiți dintr-un nucleu central mic și foarte dens, încărcat cu electricitate pozitivă și în care este concentrată practic întreaga masă a atomului;
- electronii se mișcă pe orbite circulare și eliptice în jurul nucleului astfel încât forța centrifugă pe care o dezvoltă este echilibrată de forța centripetă de atracție de către nucleul pozitiv;
- între nucleu și electroni acționează forțe de atracție columbiene;
- sarcina electrică a nucleului este numeric egală, și de semn contrar, cu suma sarcinilor tuturor electronilor, astfel încât atomul este neutru din punct de vedere electric.

Acest model prezintă o serie de deficiențe, care îl fac practic inaplicabil. Este instabil chiar în conformitate cu legile electrodinamicii clasice. Astfel electronul, ca orice particulă electrică în mișcare accelerată ar trebui să piardă energie sub forme de unde electromagnetice. Pe orbite electronii au continuu o accelerație centripetă, determinată de legea a doua a lui Newton $F = mv^2/r$, deci trebuie să emită continuu energie, fapt contrazis de spectrele atomilor care sunt discontinui. În alt doilea rând, emisia de energie, din energia proprie a electronului, ar conduce la micșorarea vitezei acestuia concomitent cu micșorarea razei de rotație, ceea ce ar determina prăbușirea în final pe nucleu și deci distrugerea atomului, fapt contrazis de realitate deoarece, cu excepția atomilor radioactivi, ceilalți atomi sunt extrem de stabili.

I.1. Modelul Bohr pentru atomul de hidrogen

Teoria cuantelor și principiul echivalenței.

Una dintre cele mai revoluționare teorii ale secolului XX a fost teoria lui Planck¹⁷⁻¹⁹, privind emisia și absorbția de energie radiantă, și practic constituția energiei radiante. Încercând să explice emisia de radiație de către corpurile fierbinți,

Planck arată că, un corp, nu poate emite sau absorbe în mod continuu energie radiantă, ci discontinuu cu o anumită frecvență ν . Energia radiației este formată din bucăți, care au fost denumite *cuante* de energie. El consideră că aceste corpuri sunt formate din oscilatori, atomi sau molecule, care se comportă ca niște oscilatori electromagnetici, fiecare având o frecvență caracteristică de oscilație ν . Planck face două considerații referitoare la oscilatorii atomici:

- un oscilator poate avea numai acele energii care satisfac relația:

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad \text{în care:}$$

- n = număr ce poate lua numai valori întregi denumit și *număr cuantic*
- h = constanta lui Planck, constantă universală a materiei cu valoarea $6,63 \cdot 10^{-34}$ j și care este practic baza întregii teorii cuantice;
- ν = frecvența;
- E = energia

Din această relație se observă că energia oscilatorului este cuantificată, iar cantitatea cea mai mică de energie radiantă, ce poate exista, pentru o anumită frecvență, este $h\nu$.

- oscilatorul nu emite și nu absorbe energie în mod continuu ci doar în "salturi" sau cuante. Aceste cuante de energie sunt emise sau absorbite doar când oscilatorul trece de la o stare cuantificată de energie la alta. Dacă oscilatorul rămâne în una din stările lui de energie cuantificată, el nu emite și nu absorbe energie.

În anul 1905, Albert Einstein emite ipoteza că lumina se comportă, la propagarea ei prin spațiu, mai mult ca o particulă decât ca o undă¹⁰. Particulele care alcătuiesc lumina au fost denumite *fotoni* iar energia unui foton este dată de relația $E = h \cdot \nu$. Deci, în teoria cuantică a luminii, energia radiantă constă din fotoni, emiși de către sursa de radiație și care se propagă cu viteza luminii. Culoarea luminii este determinată de energia $h\nu$ a fotonilor. Principiul echivalenței este enunțat de Einstein astfel: *Dacă se produce un schimb de energie între o particulă (atom sau moleculă) și o radiație electromagnetică de frecvență ν , atunci variație energiei particulei respective este $\Delta E = h \cdot \nu$.*

Teoria Bohr referitoare la atomul de hidrogen

Pe baza datelor experimentale obținute până la el, și în special a teoriei cuantice, Bohr a conceput în 1913²⁰⁻²¹, modelul atomului de hidrogen (sau hidrogenoid, adică ionii care au un singur electron în jurul nucleului) pornind de la legile fizicii clasice pe care le-a completat cu teoria cuantică. De remarcat este faptul că modelul poate fi extins și la *atomii hidrogenoizi*, adică acei ionii care au un singur electron în jurul nucleului (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.). Bohr emite două postulate:

Postulatul I: Mișcarea electronului în jurul nucleului nu se poate efectua pe orice orbită, ci numai pe anumite orbite circulare, stabile, denumite orbite staționare sau permise. Sunt permise acele orbite pentru care momentul cantității de mișcare, sau momentul cinetic orbital al electronului (datorat mișcării circulare a acestuia în jurul nucleului) este un multiplu întreg al constantei lui Planck: $m \cdot v \cdot 2\pi \cdot r = n \cdot h$, în care: m = masa electronului; v = viteza de rotație în jurul nucleului; r = raza orbitei; h = constanta lui Planck; n = număr cuantic, ce ia numai valori întregi și pozitive, denumit *număr cuantic principal*. În mișcarea sa în jurul nucleului electronul nu pierde și nu câștigă energie, el își conservă energia. Această relație reprezintă regula de cuantificare a mișcării electronului pe orbite circulare, în spațiul din jurul nucleului.

Calculul razei orbitei, vitezei și energiei electronului

În mișcarea sa în jurul nucleului, electronul este sub acțiunea a două forțe:

- forța centrifugă, datorată rotației și care tinde să îndepărteze electronul de nucleu și care este dată de relația: $F_{cf} = mv^2/r$.
- forța centripetă de atracție dintre nucleul pozitiv și electronul negativ $F_{cp} = -e^2/r^2$.

Electronul se mișcă pe orbita circulară numai dacă cele două forțe sunt egale și de semn contrar: $mv^2/r = e^2/r^2 \Rightarrow mv^2r = e^2$ (1). În același timp electronul trebuie să se supună regulii de cuantificare, primului postulat al lui Bohr $mv2\pi r = nh$ (2). Înlocuind expresia vitezei din relația

(2) în relația (1) se obține expresia razei orbitei electronului: $r = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 e^2 m}$ (3). Se observă că

$\frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$ reprezintă o constantă a cărei valoare calculată este $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ m și care reprezintă practic valoarea razei primei orbite Bohr: $r_1 = a_0(1)^2 = a_0$. Deci raza pe care se deplasează electronul are valoarea 0,529 Å (Å = angstrom = 10^{-10} m, unitate de măsură adoptată pentru atom). Înlocuind în relația (2), expresia razei orbitei (3), se obține expresia vitezei

electronului $v = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}$ (4). Viteza electronului scade pe măsură ce ne depărtăm de nucleu

(fapt justificat de scăderea forței de atracție dintre nucleu și electron prin mărirea distanței și în consecință și forța centrifugă trebuie să scadă pentru a păstra echilibrul, deci trebuie să scadă viteza); pe prima orbită Bohr, deci pentru $n = 1$, viteza electronului este de $2,18 \cdot 10^8$ cm/s adică $0,73c$. Energia totală a electronului în mișcarea sa în jurul nucleului este dată de suma energiilor

cinetică și potențială: $E_c = \frac{mv^2}{2}$ (5) și $E_p = -\frac{e^2}{r}$ (6) $\Rightarrow E_t = E_c + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}$ (7); din

relația (2) se obține $mv^2 = \frac{e^2}{r} \Rightarrow \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}$ și înlocuind în relația (7) se obține $E_t = -e^2/2r$ (8) și

dacă substituim raza electronului prin expresia acesteia (3) se obține expresia energiei

electronului în mișcarea sa în jurul nucleului: $E = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$ (9). Semnul (-) din relația

pentru energia electronului are doar o semnificație fizică, pentru că nu există energie negativă. Valoarea negativă a energiei este interpretată astfel: electronul ca să plece de pe prima orbită

Bohr are nevoie să primească o cantitate de energie $E_1 = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}$, semnul (-) datorându-se

faptului că energia vine din exterior, este cedată sistemului din exterior. Primind o astfel de cantitate de energie, electronul învinge forța de atracție a nucleului dar energia lui cinetică este nulă, nu se mai poate deplasa și rămâne într-o stare metastabilă, nu sub atracția nucleului dar, în imediata apropiere a poziției de echilibru avută anterior.

Din punct de vedere științific electronul, în mișcarea sa în jurul nucleului se găsește într-o groapă de potențial pe care o poate părăsi doar dacă primește energie din exteriorul sistemului.

În mișcarea sa în jurul nucleului, electronul are cea mai mică energie pe prima orbită, energia lui mărindu-se pe măsură ce acesta se depărtează de nucleu.

Postulatul II: Trecerea electronului de pe o orbită pe alta este însoțită de variația energiei sale cu emisie sau absorbție de energie radiantă (fotoni), după cum saltul electronului se face spre exteriorul sau interiorul atomului.

Variația energiei la saltul de pe o orbită pe alta este egală cu energia fotonului emis sau absorbit: $\Delta E = E_f - E_i = hv$; în care E_f reprezintă energia orbitei finale a electronului iar E_i energia orbitei inițiale a acestuia. Conform acestui postulat nu orice radiație poate fi emisă sau absorbită de un electron care face trecerea de pe o orbită pe alta (vezi și teoria Planck) ci numai acele radiații care satisfac relația

$v = \frac{E_f - E_i}{h}$. Când electronul absoarbe energie radiantă el trece de pe o orbită

inferioară, cu număr cuantic principal mai mic, pe o orbită superioară, mai îndepărtată de nucleu și deci cu număr cuantic principal mai mare. Electronul are tendința de a revenii pe orbita inițială, are "memorie", și aceasta se poate realiza prin emisia de energie radiantă, prin emisia de fotoni. Revenirea pe orbita de plecare

se poate realiza printr-un singur salt sau prin mai multe salturi, adică electronul să treacă pe mai multe orbite inferioare. De exemplu, dacă un electron prin absorbție de energie radiantă sare de pe orbita $n=1$ pe orbita $n=5$, el poate reveni pe orbita inițială fie printr-un salt direct, când emite un foton de energie $h\nu_{51}=E_5-E_1$, fie prin salturi intermediare (de pe orbita $n=5$ pe orbita $n=4$, apoi pe orbita $n=3$, s.a.m.d.), când emite fotoni de energii mai mici.

Să presupunem că electronul face saltul de pe orbita n_1 pe orbita n_2 . El emite un foton de energie:

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2} - \left(-\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} \right) \Rightarrow$$

$$h\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) ; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ în care } \frac{1}{\lambda} = \nu^{-1} \text{ și se}$$

numește număr de undă; n_1 = număr întreg și constant reprezentând orbita de sosire a electronului, dacă ne referim la o serie și n_2 = număr întreg variabil reprezentând orbita de plecare a electronului, de asemenea pentru o serie, $n_2 \geq n_1 + 1$. Notând cu

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \text{ se obține } \frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ unde } R \text{ este constanta lui Rydberg și are}$$

valoarea $R^{22-23} = 10\,973\,731,6 \text{ m}^{-1}$.

Spectrul atomului de hidrogen

Spectrul atomului de hidrogen²⁴, prezentat în figura I.1 este alcătuit din mai multe serii de linii la diferite lungimi de undă. Linia înregistrată în spectru reprezintă practic energia electronului emis sau absorbit.

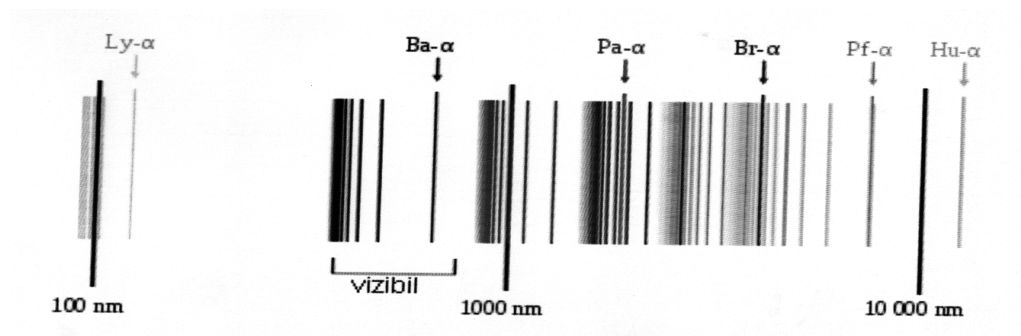


Figura I.1. Spectrul atomului de hidrogen.

Pentru a înțelege modul de formare a spectrului atomului de hidrogen să considerăm mai multe salturi ale electronilor excitați în atomii de hidrogen.

- la saltul electronului de pe orbita 2 pe orbita 1 acesta emite un foton de cu număr de undă: $\nu_{21}^{-1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$.
- la saltul electronului de pe orbita 3 pe orbita 1 acesta emite un foton de cu număr de undă: $\nu_{31}^{-1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$.
- la saltul electronului de pe orbita 4 pe orbita 1 acesta emite un foton de cu număr de undă: $\nu_{41}^{-1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$. ș.a.m.d.

Toate aceste linii caracterizate alcătuiesc prima serie în spectrul atomului de hidrogen, seria Lyman, după numele celui care a descoperit-o, iar numerele de undă caracteristice ale liniilor spectrale se determină cu relația generală: $\nu_{n1}^{-1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 1$. În același mod se determină și numerele de undă ale celorlalte linii spectrale (dacă orbita de sosire este orbita cu $n=2$, sau $n=3$ ș.a.m.d.).

- când orbita de sosire este orbita 2, seria Balmer: $\nu_{n2}^{-1} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 2$.
- când orbita de sosire este orbita 3, seria Paschen: $\nu_{n3}^{-1} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 3$.
- când orbita de sosire este orbita 4, seria Brackett: $\nu_{n4}^{-1} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 4$.
- când orbita de sosire este orbita 5, seria Pfund: $\nu_{n5}^{-1} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 5$.
- când orbita de sosire este orbita 6, și care are practic o singură linie pentru că, până în prezent atomii existenți au doar 7 nivele energetice, seria Humphrey: $\nu_{n6}^{-1} = R\left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ cu $n > 6$.

În figura I.2 este prezentat mecanismul de formare a liniilor spectrale la atomul de hidrogen. Acest mecanism de formare, ca și toate discuții prezentate

anterior se referă la înregistrarea spectrelor atomilor de hidrogen excitați, adică atomii de hidrogen au fost în prealabil supuși unui fascicul luminos, cu lungimii de undă din tot spectrul de la infraroșu la ultraviolet, când electronii au primit energie și au "sărit" pe orbite superioare. Deci atomul de hidrogen, chiar dacă are un singur electron în jurul nucleului, el posedă 7 nivele energetice, pe care se poate afla electronul la un moment dat.

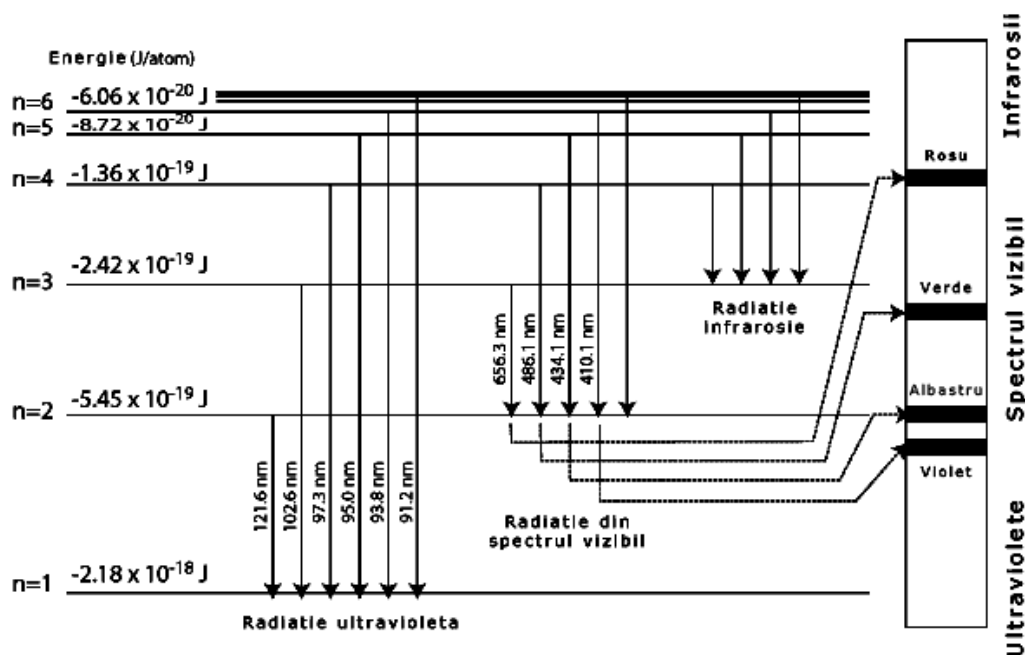


Figura I.2. Mecanismul de formare a liniilor spectrale la atomul de hidrogen

Număr cuantic secundar

Pe măsură ce a crescut sensibilitatea și precizia spectrofotometrelor s-a observat că în spectrul atomului de hidrogen sunt mai multe linii decât ar corespunde doar unui singur număr cuantic, adică practic mai multe nivele energetice. Sommerfeld²⁵⁻²⁶ explică prezența acestor noi linii spectrale, prin existența la același nivel energetic, pe lângă orbita circulară și a mai multor orbite eliptice, având semi-axa mare a elipsei egală cu raza orbitei circulare iar nucleul atomic în unul din focare.

Dacă la orbita circulară avem un singur parametru variabil și anume unghiul pe care raza vectorie fixă îl face cu axele de coordonate, la elipsă avem doi parametri variabili și raza vectorie și unghiul. Sommerfeld introduce al doilea

număr cuantic: *numărul cuantic secundar* sau *azimutal* l care cuantifică mișcarea electronului pe orbita eliptică și care are același sens ca și numărul cuantic principal pentru orbita circulară: $p_l = l \frac{h}{2\pi}$ în care p_l reprezintă momentul cinetic orbital al electronului pe orbita eliptică. Numărul cuantic secundar "l" poate lua n valori de la 0 până la n-1. Pentru l=0 avem orbita circulară, restul fiind orbite eliptice, adică n-1. Astfel, pentru nivelul cu numărul cuantic principal n=4 electronul are la dispoziție orbitele: una circulară cu l=0 și trei orbite eliptice, de excentricități din ce în ce mai mari, pentru l=1, l=2, și l=3, figura 1.3.

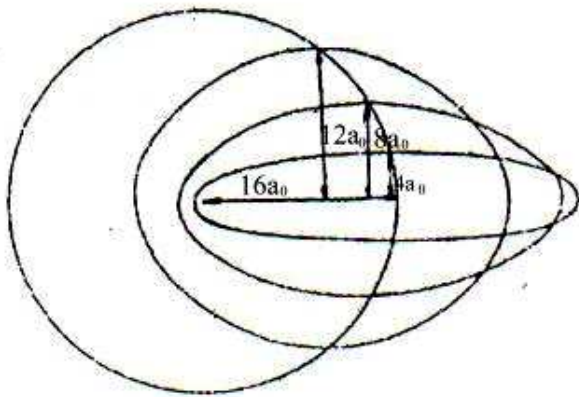


Figura 1.3. Orbitele electronice ale nivelului n=4.

În concepția lui Sommerfeld, energia totală a electronului depinde numai de numărul cuantic principal "n", relația (9). Pentru a putea justifica apariția noilor linii spectrale (care reprezintă practic noi valori ale energiei în cadrul aceluiași nivel energetic) Sommerfeld arată că pe o orbită eliptică viteza electronului variază datorită variației razei vectoriale, deci a forței de atracție electronului de către nucleu (variind forța centripetă de atracție trebuie să varieze și forța centrifugă ce o echilibrează și deci viteza electronului) aceasta fiind mai mare la afeliu (cea mai apropiată distanță de nucleu) și mai mică la periheliu (la cea mai mare distanță de nucleu). Dacă viteza electronului se modifică, în conformitate cu variația relativistă

a masei cu viteza $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ se modifică și masa electronului și în consecință și

energia acestuia, (9). Deoarece orbitele eliptice de pe același nivel energetic au

excentricități diferite, electronii vor avea viteze diferite, funcție de distanța față de nucleu, și mase diferite și deci și energii diferite. În această situație un nivel energetic caracterizat de numărul cuantic principal "n" se desface în n noi subnivele energetice (unul caracterizat de mișcarea pe orbita circulară și n-1 caracterizate de mișcarea pe orbitele eliptice). Asta înseamnă că electronii cu același număr cuantic principal "n" care se mișcă pe o orbită circulară și n-1 orbite eliptice vor prezenta n stări degenerate, adică stări diferite din punct de vedere fizic (traectorii diferite) dar caracterizate prin energii aproape egale.

Număr cuantic magnetic

Dacă atomul este plasat într-un câmp electric sau magnetic exterior, atunci liniile spectrale se scindează în mai multe linii foarte apropiate unele de altele (efectul Stark²⁷ respectiv efectul Zeeman²⁸⁻²⁹), Aceasta dovedește că în atom sunt mai multe nivele energetice decât cele descrise prin cele două numere cuantice, principal și secundar.

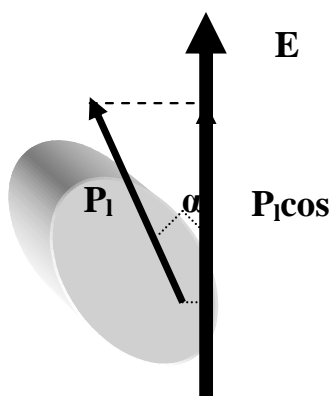


Figura I.4. Proiecția momentului cinetic orbital pe direcția de câmp.

Pentru a putea explica acest fenomen, s-a presupus că, la introducerea în câmp electric sau magnetic, orbitele pe care se mișcă electronul se orientează după anumite unghiuri față de direcția câmpului magnetic sau electric, comportare justificată de posibilitatea de orientare a vectorului câmpului magneto-electric generat de electronul în mișcare față de câmpul exterior. În aceste condiții toate orbitele se orientează în așa fel încât proiecția vectorului momentului cantității de mișcare, a electronului în

jurul nucleului, pe direcția liniilor de forță ale câmpului perturbator (figura I.4.) să fie un multiplu întreg al constantei reduse a lui Planck $h/2\pi$.

$$\text{În acest caz: } P_1 \cos\alpha = m \frac{h}{2\pi} \Rightarrow 1 \frac{h}{2\pi} \cos\alpha = m \frac{h}{2\pi} \text{ și deci } m = l \cos\alpha$$

m este *numărul cuantic magnetic*, cel ce cuantifică mișcarea electronului în câmp perturbator, mai exact orientarea orbitelor în câmp perturbator. Datorită faptului că

numărul cuantic secundar ia numai valori întregi iar funcția cosinus are doar trei valori întregi $-1, 0$ și 1 se deduce că numărul cuantic magnetic poate lua $2l + 1$ valori adică de la $-l$ la $+l$ inclusiv valoarea 0 (zero). Deci pentru o anumită valoare a numărului cuantic secundar l există $2l+1$ orientări posibile pentru orbitele caracterizate de acel număr cuantic secundar. Astfel pentru $l=2$ se obțin $2l+1$ orientări posibile ale orbitei: pentru $m=-2$; $m=-1$; $m=0$; $m=+1$ și $m=+2$ adică practic cinci orbite posibile de mișcare a electronului. Creșterea numărului de linii spectrale în câmp electric sau magnetic este explicată prin saltul electronilor pe diferite nivele energetice corespunzătoare numerelor cuantice magnetice m .

Numărul cuantic de spin

Din studiul spectrelor obținute cu spectrografe de mare rezoluție s-a constatat. În cazul a numeroase linii spectrale că acestea sunt formate din două linii foarte apropiate. Multiplicitatea liniilor spectrale se manifestă la toate elementele chimice. Structura de multiplicitate a liniilor spectrale a fost explicată în anul 1925 de către Uhlenbeck și Goldsmit³⁰ ca fiind determinată de faptul că electronul se rotește nu numai în jurul nucleului ci și în jurul axei proprii, *spin electronic* (ipoteza spinului electronic a fost formulată cu câteva luni înainte de Ralf Kronig dar nu a fost publicată). Momentul cantității de mișcare corespunzător acestei rotații este și el cuantificat putând lua numai două valori $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ sau $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ ceea ce corespunde la două stări: rotația electronului în jurul axei proprii în același sens cu direcția de rotație în jurul nucleului, adică vectorii moment cinetic orbital și moment cinetic de rotație în jurul axei proprii (de spin) sunt paraleli sau rotația electronului în jurul axei proprii este inversă direcției de rotație în jurul nucleului cu cei doi vectori antiparaleli. Parametrul ce caracterizează mișcarea electronului în jurul axei proprii a fost numit *număr cuantic de spin* și are aceeași valoare pentru toți electronii diferind doar ca semn.

Mai târziu s-a calculat că, la valoarea vitezei de rotație a electronului corespunzătoare momentului magnetic de spin, un punct de pe circumferința electronului ar trebui să se deplaseze cu o viteză mai mare decât viteza luminii,

cea ce contravine teoriei relativității. Mai mult, particule neîncărcate electric, cum sunt neutronii sau alte particule subatomice posedă moment de spin. Actualmente se consideră că spinul reprezintă o proprietate intrinsecă a materiei, ce nu are deocamdată o explicație fizică.

Corecția datorată masei finite a nucleului

În calculele efectuate pe baza modelului atomic al lui Bohr s-a considerat că nucleul este în repaus în timp ce electronul se rotește în jurul lui. În realitate atât electronul cât și nucleul se mișcă în jurul unui centru de greutate comun, care nu coincide aproape niciodată cu centrul de greutate al nucleului. În consecință, în toate calculele efectuate anterior, raza orbitei, energia electronului, viteza, etc., trebuie schimbată masa electronului cu masa redusă a acestuia, dată de relația $m_r = \frac{m_e \cdot m_n}{m_e + m_n} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_n}}$ și astfel este micșorată substanțial limita de eroare în determinarea experimentală și valoarea calculată teoretic, mai ales la constanta lui Rydberg.

I.2. Modelul ondulatoriu staționar al atomului.

Legile mecanicii clasice nu sunt capabile să explice proprietățile particulelor subatomice și în consecință modelul Bohr trebuie considerat ca o primă aproximație a stabilirii structurii reale a atomului. Acest model poate explica spectrul unui atom de hidrogen sau hidrogenoid, dar nu poate explica spectrele atomilor multielectronici și, mai mult, nu poate oferi o imagine reală a legăturilor chimice ce se stabilesc între atomi în combinațiile lor. Din aceste motive teoria structurii atomului a evoluat, teoria Bohr fiind înlocuită cu teoriile matematice ale mecanicii cuantice.

Modelul mecanicii cuantice al atomului de hidrogen constă, ca și în cazul modelului Bohr, dintr-un proton, ca nucleu, și un electron care se mișcă în jurul lui. Atomii multielectronici au mai mulți electroni care se mișcă în jurul unui nucleu încărcat cu mai multe sarcini pozitive (mai mulți protoni). În mecanica clasică problema fundamentală era stabilirea exactă a poziției și vitezei electronului, valori ce nu pot fi determinate pentru atom în conformitate cu principiul de incertitudine al lui Heisenberg³¹.

Principiul de incertitudine al lui Heisenberg, emis în 1927, arată că "Nu se pot stabili în același timp, cu o precizie rezonabilă poziția și viteza unei particule".

$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ în care $x =$ poziția electronului și $p =$ impulsul $= mv$. Spre exemplu dacă poziția unui electron este cunoscută cu o precizie de 0,1 nm eroarea în determinarea vitezei este de:

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m_e \Delta x} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{4 \cdot 3,14 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} = 6,05 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1},$$

iar viteza luminii este $2,187 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$, ceea ce presupune o eroare de 78,72%. Poziția și viteza reprezintă o pereche de variabile conjugate și asemenea lor sunt și energia și timpul. Dacă ΔE reprezintă eroarea în măsurarea energiei unei particule și Δt eroarea referitoare la durata măsurării atunci $\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{4\pi}$.

Cu cât măsurăm mai exact valoarea momentului cantității de mișcare a electronului, sau oricărei alte particule, cu atât mai inexactă devine determinarea poziției sale. Un experiment detaliat pentru determinarea exactă a poziției electronului va schimba semnificativ valoarea momentului, iar un experiment capabil să determine valoarea vitezei electronului îi va schimba în mod categoric poziția. Dacă se determină în același timp viteza și poziția electronului, una dintre cele două valori este inexactă sau chiar amândouă pot avea erori care le fac inutilizabile.

Spre deosebire de mecanica clasică, în mecanica cuantică problema fundamentală o reprezintă nu determinarea poziției sau vitezei electronului ci a *probabilității de existență* a electronului în spațiul din jurul nucleului. În ciuda limitărilor impuse de principiul de incertitudine, comportarea electronului în mișcarea sa, poate fi determinată într-un mod relativ simplu prin utilizarea teoriilor mecanicii cuantice. Se pot determina atât energia electronului cât și spațiul, forma spațială a zonei din jurul nucleului în care acesta se găsește. Practic mecanica cuantică înlocuiește noțiunile de poziție și viteză cu o noțiune cu totul nouă, aceea de probabilitate de existență a electronului în spațiul din jurul nucleului.

În anul 1924, Louis de Broglie a emis ideea caracterului ondulator al electronului³². Prin analogie cu caracterul ondulator al fotonului, corpuscul, de Broglie a postulat că și electronului, în mișcarea sa în jurul nucleului, i se poate asocia o undă, a cărei lungime de undă λ este dată de relația cuantică $\lambda = \frac{h}{mv}$ în care

- $m =$ masa electronului; $v =$ viteza electronului; $h =$ constanta lui Planck. Natura

ondulatorie a electronului a fost demonstrată trei ani mai târziu de către C.J. Davisson și L.H. Germer³³ prin difracția unui fascicul de electroni, analog difracției pe care o suferă lumina.

Tratarea mecanic-cuantică a structurii atomului a fost elaborată de fizicianul austriac Erwin Schrödinger³⁴ în anul 1926, care plecând de la conceptul ondulator al electronului, a calculat o ecuație de undă care descrie starea electronului în atom, legând prin intermediul unei funcții de undă ψ , coordonatele spațiale ale mișcării electronului x , y și z de energia pe care acesta o posedă, totală E și potențială E_p .

$$\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\Psi = 0$$

Suma derivatelor parțiale de ordinul doi poartă denumirea de ”operator laplacean”

(după numele matematicianului Laplace) și se notează prescurtat cu $\nabla^2\Psi$ și deci

ecuația de mai sus devine:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\Psi = 0$$

Fără o reprezentare inițială concretă, așa cum se procedează în modelul Bohr, ecuația lui Schrödinger leagă datele energetice ale electronului de coordonatele spațiale din jurul nucleului prin expresii matematice. Cele două postulate ale lui Bohr sunt demonstrate matematic. Astfel postulatul I se regăsește în faptul că unda atașată electronului este o undă staționară și deci: $2\pi r = n\lambda$ dar $\lambda = \frac{h}{mv}$ și deci $2\pi mvr = nh$. Postulatul II (referitor la cuantificarea energiei) rezultă implicit din

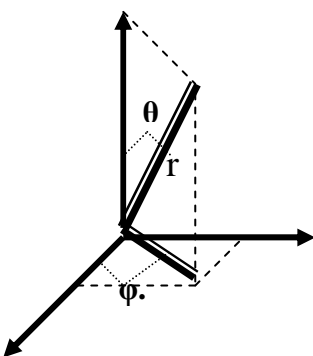
faptul că ecuația lui Schrödinger nu are soluții reale decât pentru anumite valori ale energiei, ceea ce înseamnă că energia electronului este cuantificată.

Conform legilor clasice intensitatea mișcării ondulatorii este dată de pătratul amplitudinii undei, mărime care se obține prin rezolvarea ecuației de undă corespunzătoare. Einstein arată că intensitatea luminii este dată de mărimea probabilității ca fotonul să se găsească într-un element de volum, dV , din spațiu. Raportându-ne la electron, probabilitatea ca el să se afle într-un anumit element de volum $dV = dx dy dz$ din spațiul din jurul nucleului este dată de pătratul amplitudinii undei sale asociate: $dP = \Psi^2 dV$. Calculând probabilitatea de a găsi electronul în volumul dV din spațiul din jurul nucleului se obține o imagine intuitivă a mișcării acestuia. Mișcarea electronului apare sub forma unui nor probabilistic care este corespunzător orbitei din reprezentarea Bohr-Sommerfeld. Prin faptul că există o probabilitate mai mare sau mai mică de a se afla electronul într-un anumit volum din spațiu din jurul nucleului se obișnuiește să se folosească denumirea de *densitate de sarcină electronică* mai mare sau mai mică în punctul dat. Deoarece acest nor de probabilitate sau nor electronic este, într-o măsură mai mare sau mai mică, asemănător orbitelor pe care se deplasează corpurile în spațiu a fost adoptată, pentru a-l defini, noțiunea de *orbital atomic*.

Imaginea unui model este condiționată de posibilitatea de rezolvare a ecuației lui Schrödinger. Prin rezolvarea ecuației se obțin cupluri Ψ, E denumite *funcție proprie* și *energie proprie* cu satisfacerea condiției de normare: $\int_0^\infty |\Psi|^2 dV = 1$ adică

electronul trebuie să existe undeva în spațiul din jurul nucleului. Funcția de undă trebuie să fie continuă, finită, derivabilă de două ori și să se anuleze acolo unde electronul nu poate exista. Spre exemplu, în mișcarea electronului, $\Psi \rightarrow 0$ când acesta se găsește la o distanță infinit mică de nucleu. Dacă pentru o valoare proprie

a energiei se determină n funcții de undă Ψ , nivelul energetic respectiv se spune că este de n ori degenerat. Atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi posedă un singur



electron exterior (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.). Pentru a descrie funcția de undă Ψ , independentă de timp, coordonatele carteziene x, y și z nu sunt utilizabile și sunt înlocuite cu coordonatele sferice r, θ și φ .

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi & 0 \leq \theta \leq \pi & & z &= r \cos\theta & 0 \leq r \leq \infty \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi & 0 \leq \varphi \leq 2\pi & & dV &= r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \end{aligned}$$

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger este condiționată de trei numere cuantice n, l și m .

- n = număr cuantic principal; el determină pentru un electron în atom energia nivelului pe care acesta se găsește. Acest număr ia numai valori întregi și pozitive. $n = 1, 2, 3, \dots, n$. Energia electronului pe un nivel energetic este dată de relația:

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{13,60 \cdot z^2}{n^2} \text{ în care } z \text{ reprezintă numărul atomic al ionului hidrogenoid.}$$

- l = număr cuantic secundar sau azimutal și care cuantifică momentul cinetic

$$|\vec{L}| = \vec{r} \cdot \vec{mv} \text{ al electronului } |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ și ia toate valorile întregi de la } 0 \text{ la}$$

$n-1$. $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

- m = număr cuantic magnetic, cuantifică proiecția vectorului moment cinetic al electronului pe o anumită axă, cum ar fi, spre exemplu, direcția unui câmp magnetic exterior. El ia toate valorile întregi cuprinse între $-l$ și $+l$ inclusiv valoarea 0: $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$. Fiecărui set de numere cuantice îi corespunde o funcție de

undă proprie $\Psi_{n,l,m}$ de energie proprie: $E_n(\text{eV}) = -\frac{13,60 \cdot z^2}{n^2} (\text{eV})$ sau

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{1312 \cdot z^2}{n^2} \text{ kJ/mol.}$$

Fiecare funcție de undă matematică, fiecare soluție a ecuației lui Schrödinger reprezintă un orbital atomic. Un orbital atomic, reprezintă o regiune din spațiul din jurul nucleului în care electronul are maximă probabilitate de existență, sau, cum se mai spune în cazul orbitalului ocupat cu electroni, de maximă densitate de sarcină electronică. Erwin Schrödinger, arată că electronul se găsește într-o mișcare rapidă, în una sau mai multe regiuni din spațiul din jurul nucleului, fiecare regiune

reprezentând un orbital atomic. Electronul poate fi localizat oriunde în interiorul unui orbital la orice moment de timp, existând cea mai mare perioadă de timp în regiunea cu cea mai mare probabilitate de existență. Spre exemplu, într-un atom izolat de hidrogen, în starea fundamentală, electronul ocupă efectiv tot spațiul până la $\approx 1\text{\AA}$ în jurul nucleului, fapt ce conferă atomului o formă sferică. În acest spațiu sferic electronul are cea mai mare probabilitate de existență la o distanță de $0,529\text{\AA}$ de nucleu. Se observă că există o foarte mare diferență între o orbită Bohr și un orbital; o orbită este un cerc plan iar un orbital este o regiune tridimensională din spațiul din jurul nucleului. Chimii descriu ocuparea cu electroni a unui orbital, așa cum am mai spus, prin densitate electronică sau densitate de sarcină electronică. Densitatea electronică este mare în acele regiuni ale orbitalului în care probabilitate de a găsi electronul este relativ mare și scăzută acolo unde probabilitatea este mică.

Fiecare electron din atom este descris de o funcție de undă Ψ . Forma unui orbital pe care îl ocupă un electron, energia lui în orbital, uneori denumită și energia orbitalului, ca și probabilitatea de a găsi electronul în interiorul orbitalului este determinată de funcția de undă Ψ . Spre exemplu pătratul funcției de undă, Ψ^2 , este o măsură a probabilității de a găsi electronul într-un punct dat iar $4\pi^2 r^2 \Psi^2$, densitatea de probabilitate radială, este o măsură a probabilității de a găsi electronul într-un volum de formă sferică (ca o foiță de ceapă) de rază r și grosime dr în care dr este mult mai mic decât r sau $dr \rightarrow 0$.

Astfel, în atomul de hidrogen sau ionii hidrogenoizi, electronul ocupă orbitalul de cea mai joasă energie. Probabilitatea de a găsi electronul în apropierea nucleului este practic egală cu zero, ea crește rapid cu depărtarea de nucleu atingând valoarea maximă la $r = 0,529\text{\AA}$ după care scade progresiv până când devine neglijabilă la o valoare $r \geq 1\text{\AA}$.

Rezultatele generale ale mecanicii cuantice, în ceea ce privește structura atomului, pot fi sintetizate astfel:

- localizarea unui electron nu poate fi determinată exact. Se poate identifica regiunea sau volumul din spațiu unde există cea mai mare probabilitate de a găsi electronul, aceasta sau acesta reprezentând un orbital atomic.

- orbitalii sunt caracterizați de "n" – număr cuantic principal, care poate lua orice valoare întregă și pozitivă ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, n$). La creșterea numărului cuantic principal crește distanța orbitalului de nucleu iar media poziției electronului este mai îndepărtată de nucleu. De asemenea energia orbitalului crește cu creșterea lui n. Pentru $n > 1$ există mai mulți orbitali diferiți la aceeași valoare a lui n. Ca și în modelul Bohr, un nivel sau un strat electronic conține orbitali cu același număr cuantic principal n, aceștia se notează fie cu cifre arabe fie cu litere mari, K, L, M, N, O, ...; spre exemplu, pentru $n = 2$ avem nivelul 2 sau stratul L.

Orbitalii pentru care n are aceeași valoare pot avea forme diferite. Forma orbitalilor este dată de "l" – numărul cuantic secundar sau azimutal. În atomul care conține doi sau mai mulți electroni cu număr cuantic secundar diferit (adică electronii ocupă orbitali cu forme diferite) ei vor avea energii diferite. Pentru $l = 0$ avem orbitalul de tip "s" de formă sferică. Pentru $l = 1$ avem orbitalul de tip "p" de formă bilobată. Pentru $l = 2$ avem orbitali de tip "d" de formă tetralobată; sunt 5 orbitali d și ei au următoarele orientări: $d_{x^2-y^2}$ - cei patru lobi în lungul axelor O_x și O_y ; d_{z^2} - un lob în lungul axei O_z și un inel în planul determinat de celelalte două axe; d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} obținuți în ordine din $d_{x^2-y^2}$ printr-o rotație cu $\pi/4$ în jurul axelor de simetrie O_x , O_y și respectiv O_z ; iar un electronul cu $l=3$ ocupă unul din cei 7 orbitali de tip f de formă octolobară. În figura I.5 sunt prezentate tipurile de orbitali atomici, ca soluții ale ecuației lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen.

Există soluții ale ecuației lui Schrödinger și pentru $l>3$, orbitali de tip g. Electroni care să ocupe un orbital cu $l>3$ nu există în mod obișnuit în atom dar ei pot fi obținuți prin excitație, prin absorbție de energie de către electronii atomului de pe nivelele existente. Într-un atom multielectronic energia electronilor ce ocupă orbitali de diverse forme (cu numere cuantice secundare diferite) crește în ordinea următoare $s < p < d < f$.

Matematica mecanicii cuantice ne precizează faptul că există o limită pentru valoarea pe care o poate atinge numărul cuantic secundar l și anume un electron care are un număr cuantic principal egal cu n poate avea o valoare pentru l cuprinsă între 0 și $n-1$; adică practic numărul cuantic secundar l poate lua n valori de la 0 la $n-1$. Aceste limite au fost verificate experimental prin spectrele atomilor.

- orbitalii cu aceeași valoare a lui l , indiferent din ce nivel electronic fac parte, au aceeași formă și aceeași energie, dar au orientări diferite. Într-un nivel există $2l+1$ orbitali cu aceeași valoare a lui l care diferă prin orientarea lor. Fiecare orientare este caracterizată de un al treilea număr cuantic, numărul cuantic magnetic m care poate avea orice valoare întreagă de la $-l$ la $+l$ inclusiv valoarea 0. O sferă poate avea o singură orientare în spațiu și din acest motiv există numai un singur orbital de tip s (figura I.5). Acest orbital are $l=0$ și deci și $m=0$. Pentru $l=1$ avem trei valori posibile pentru m și anume $m=-1$; $m=0$ și $m=1$ deci trei posibile orientări pentru orbitalul de tip p. Acestea sunt cu lobi pe direcțiile celor trei axe de coordonate (figura I.5).

În tabelul I.1 sunt prezentate valorile numerelor cuantice principal și secundar și orbitalii pe care le determină.

Simbol strat	Valoare n	Valori posibile l	Orbitali
K	1	0	1s
L	2	0, 1	2s, 2p
M	3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
N	4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f
O	5	0, 1, 2, 3, 4	5s, 5p, 5d, 5f, 5g

Tabelul I.1. Numere cuantice și orbitali.

- electronii sunt caracterizați și de un al patrulea număr cuantic, număr cuantic de spin s determinat de rotirea electronului în jurul axei proprii (mișcarea determină existența unui moment magnetic propriu al electronului denumit moment magnetic de spin), care stabilește direcția de rotație a electronului față de propriile sale axe, în același sens cu direcția de deplasare în jurul nucleului ($+1/2$) sau în sens contrar ($-1/2$), analog cu numărul cuantic de spin din modelul Bohr-Sommerfeld. Pentru fiecare combinație posibilă a lui n , l și m pot exista doar doi electroni care diferă doar prin

sensul de rotire. Fiecare orbital conține deci maximum doi electroni care au numerele cuantice n , l și m identice dar diferă prin valoarea lui s .

- energia unui electron dintr-un atom are valori discrete, este cuantificată. Matematica este mult mai complicată decât în modelul Bohr, dar energia poate fi determinată din funcția de undă Ψ care descrie comportarea electronului.

- numărul maxim de electroni care se găsește într-un nivel cu număr cuantic principal n este $2n^2$ și deoarece fiecare orbital poate fi ocupat cu maximum doi electroni, numărul orbitalilor atomici dintr-un nivel este n^2 .

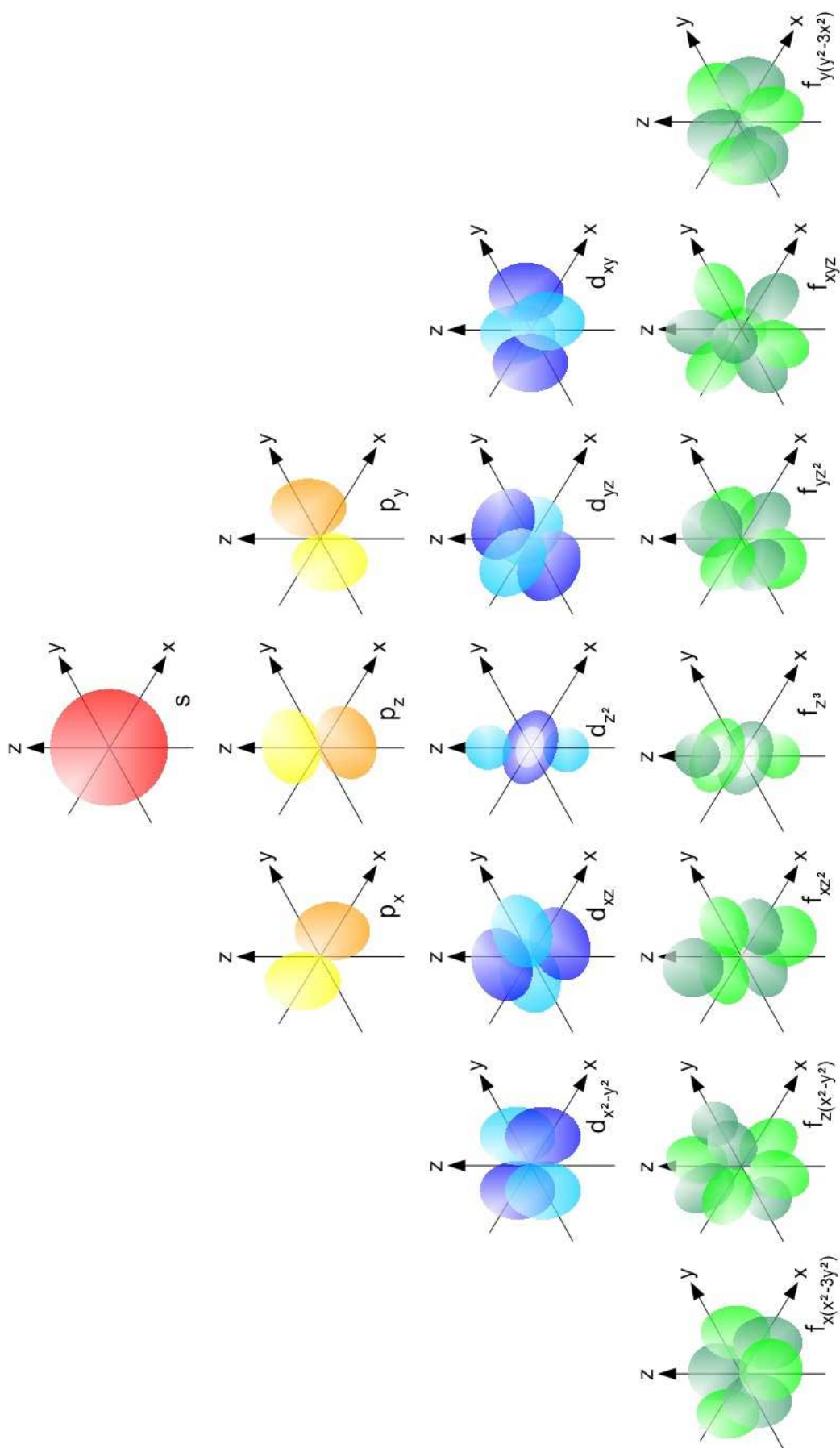


Figura I.5 Forma orbitalilor atomici s, p, d și f.

I.3. Distribuția electronilor pe nivelele energetice ale atomului.

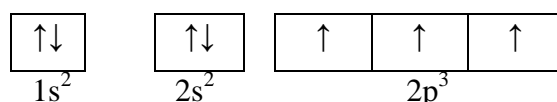
Reguli și principii de ocupare. Configurații electronice.

Orbitalii tuturor elementelor sunt constituiți după același principiu ca și la atomul de hidrogen. Deosebirea între orbitalii atomului de hidrogen și orbitali ocupați cu electroni ai celorlalți atomi constă în faptul că, la atomul de hidrogen orbitali cu același număr cuantic principal n au energie egală, sunt degenerați, iar în atomii multielectronici, orbitalii cu același număr cuantic principal (deci de pe același nivel energetic), dar cu număr cuantic secundar l diferit (adică substraturile formate din orbitali s , sau p , sau d , sau f) au energii diferite.

Electronii care ocupă orbitali cu același număr cuantic principal n formează un strat energetic iar orbitalii care au același număr cuantic secundar l (pentru același număr cuantic principal n) formează un substrat energetic³⁵. Formularea configurației (structurii) electronice³⁶ s-a convenit să se facă scriind simbolurile fiecărui electron, indicând modul de ocupare a orbitalilor în substraturi și straturi electronice prin numerele cuantice n și l . Numărul cuantic principal se scrie primul urmat de simbolul numărului cuantic secundar, care are ca exponent numărul de electroni din substratul respectiv. Spre exemplu notația $1s^2 2s^2 p^3$ reprezintă structura electronică a unui element care conține:

- doi electroni în stratul 1 în substratul s , în orbitalul s
- cinci electroni în stratul doi repartizați doi în substratul s (respectiv în orbitalul s) și trei în substratul p (câte unul în fiecare din cei trei orbitali p)

Se mai obișnuiește să se scrie structura electronică și sub formă de căsuțe electronice, fiecare căsuță reprezentând un orbital atomic. În acest caz configurația electronică anterioară va fi:



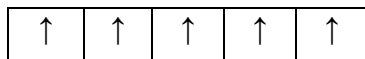
Orbitalii, straturile și substraturile electronice se ocupă cu electroni după următoarele reguli:

1. Principiul minimului de energie (*Aufbau* rule sau *building-up* principle) a fost formulat de N. Bohr și W. Pauli în anul 1920. Conform acestui principiu, **în atomii multielectronici, electronii se plasează pe substraturi în ordinea succesivă a creșterii energiei acestora.** Această ordine este următoarea: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$.

2. Principiul excluziunii al lui Pauli³⁷ (W. Pauli în 1925). Conform acestui principiu **doi electroni ai aceluiași atom nu pot avea cele patru numere cuantice identice** sau altfel spus *un orbital poate fi ocupat cu maxim doi electroni de spin opus.*

3. Regula lui Hund (F. Hund în 1927). Această regulă arată că **ocuparea orbitalilor cu electroni în cadrul aceluiași substrat se face astfel încât momentul magnetic total de spin al substratului să fie maxim** (numărul electronilor necuplați să fie maxim) sau altfel spus *într-un substrat întâi se ocupă cu electroni fiecare orbital și apoi vin și se cuplează ceilalți electroni.*

Spre exemplu pentru elementul cu numărul de ordine $Z=25$, configurația electronică este $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 4s^2 3d^5$, iar în substratul 3d distribuția celor 5 electroni este următoarea:



Ordinea de completare a substraturilor s, p, d și f poate fi ușor reținută după ”regula sumei $n+l$ ”, regulă empirică enunțată de fizicianul german E.Madelung și demonstrată matematic de W.D. Pan³⁸, care se enunță astfel: **Electronii se plasează pe straturi și substraturi în ordinea creșterii valorii numerice a sumei $n+l$ iar pentru aceeași valoare a sumei $n+l$ se completează mai întâi substratul cu numărul cuantic principal n mai mic.** Să exemplificăm această regulă:

Suma $n + l$	Valoare n	Valoare l	substrat
$n + l = 1$	1	0	$1s^{1-2}$
$n + l = 2$	2	0	$2s^{1-2}$
$n + l = 3$	2	1	$2p^{1-6}$
	3	0	$3s^{1-2}$
$n + l = 4$	3	1	$3p^{1-6}$
	4	0	$4s^{1-2}$
$n + l = 5$	3	2	$3d^{1-10}$
	4	1	$4p^{1-6}$
	5	0	$5s^{1-2}$
$n + l = 6$	4	2	$4d^{1-10}$
	5	1	$5p^{1-6}$
	6	0	$6s^{1-2}$

$n + l = 7$	4	3	$4f^{1-14}$
	5	2	$5d^{1-10}$
	6	1	$6p^{1-6}$
	7	0	$7s^{1-2}$

Transpunerea structurii electronice în conformitate cu regulile și principiile de ocupare prezentate anterior poartă denumirea de **configurație electronică în ordinea de completare**.

O altă regulă empirică în ceea ce privește ocuparea cu electroni a substraturilor electronice o reprezintă regula tablei de șah.

1s																			
	2s																		
		2p																	
			3s																
				3p															
					4s														
						3d													
							4p												
								5s											
									4d										
										5p									
											6s								
												4f							
													5d						
														6p					
															7s				
																5f			
																	6d		
																		7p	
																			8s

Conform acestei reguli diagonala de câmpuri albe a tablei de șah cuprinde substraturile ns în ordinea creșterii numărului cuantic principal de sus în jos, următoarele câmpuri albe paralele cu diagonala se completează cu substraturile np , apoi cu nd și în final cu nf .

Completarea cu electroni se face în ordinea citiri obișnuite de la stânga la

dreapta: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p$, etc.

Inversiuni în succesiunea unor nivele energetice

Descrierea matematică riguroasă a unui atom multielectronic este deosebit de dificilă și uneori imposibil de făcut, deoarece un electron este supus permanent unui câmp de atracție electrostatică generat de nucleu și un câmp de respingere variabil aleatoriu, generat de ceilalți electroni în mișcare. Din acest motiv pentru a justifica o

serie de inadvertențe în ocuparea substraturilor electronice cu electroni, s-a apelat la o serie de simplificări.

S-a demonstrat experimental, din valori ale energiei, că la extragerea unui electron dintr-un atom de vanadiu cu configurația electronică $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 4s^2 3d^3$ electronul nu aparține unui orbital 3d, așa cum ar fi normal conform regulilor și principiilor de ocupare, ci unui orbital 4s. La calciu cu configurația electronică exterioară $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 4s^2$ electronul extras aparține unui orbital 4s deci între calciu și vanadiu are loc o inversiune energetică a substraturilor 3d cu 4s, astfel încât substratul 3d trece în interiorul atomului, în nivelul 3, conform cu numărul cuantic principal cel caracterizează, configurația vanadiului devenind $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 3d^3 4s^2$. Slater³⁹ a explicat aceasta, arătând că fiecare electron interior, față de electronul la care facem referire, ecranează forța de atracție dintre nucleu și electronul considerat de așa manieră încât sarcina efectivă de atracție scade foarte mult. Se stabilește astfel o constantă de ecranare σ , iar sarcina efectivă de atracție pentru fiecare electron, Z_{ef} , se determină ca diferență între Z și constanta de ecranare: $Z_{ef} = Z - \sigma$.

Regulile după care se stabilește constanta de ecranare sunt⁴⁰⁻⁴¹:

- contribuția la ecranare a electronilor cu număr cuantic principal mai mare ca al electronului considerat se neglijează.

- constanta de ecranare este 0,35 pentru fiecare din electronii aceluiași grup cu electronul considerat. Se disting următoarele grupuri de ecranare: 1s; 2s și 2p; 3s și 3p; 3d; 4s și 4p; 4d; 4f; etc. Pentru grupul 1s constanta de ecranare este 0,30.

- electronii s sau p se ecranează cu 0,85 de către fiecare electron dintr-un strat precedent și cu 1 de către electronii din straturile mai adânci. Electronii d sau f se ecranează cu 1 de către fiecare electron dintr-un grup precedent.

Atomul de vanadiu are configurația electronică $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 4s^2 3d^3$. Să calculăm constanta de ecranare și respectiv sarcina efectivă de atracție pentru un electron 3d și pentru un electron 4s. Pentru un electron 4s constanta de ecranare va fi $\sigma_{4s} = 1 \times 0,35 + 11 \times 0,85 + 10 \times 1 = 19,7$ iar pentru un electron 3d $\sigma_{3d} = 2 \times 0,35 + 18 \times 1 = 18,7$. Dacă vom calcula constantele efective de atracție pentru cei doi electroni obținem $Z_{ef}^{4s} = 23 - 19,7 = 3,3$ și $Z_{ef}^{3d} = 23 - 18,7 = 4,3$ ceea ce arată că forța de atracție este mai mare pentru un electron 3d decât pentru un electron 4s adică electronul 3d este mai aproape de nucleu decât electronul 4s. Să calculăm sarcina efectivă de atracție și pentru un electron 3p $\sigma_{3p} = 8 \times 0,35 + 3 \times 0,85 + 10 \times 0,85 = 13,85$ și $Z_{ef}^{3p} = 23 - 13,85 = 9,15$ deci electronul 3d se află poziționat între 3p și 4s în conformitate cu numărul cuantic principal cel caracterizează.

Astfel de calcule demonstrează că orbitalii d și f odată ce încep să fie ocupați cu electroni ei se stabilizează din punct de vedere energetic, și își ocupă în atom

locul conform numărului cuantic principal ce îi caracterizează, configurația electronică reală urmărind valoarea crescândă a numărului cuantic principal, denumită **configurație electronică în stare fundamentală**. Se disting astfel două moduri de a scrie configurația electronică

a) configurația electronică în conformitate cu principiile și regulile de completare – configurație electronică în ordinea de completare

b) configurația electronică în care fiecare substrat electronic respectă poziția numărului cuantic principal cel caracterizează – configurație electronică în stare fundamentală.

Pentru elementul $Z=23$ cele două configurații sunt: a - $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 4s^2 3d^3$ și b - $1s^2 2s^2p^6 3s^2p^6 3d^3 4s^2$. Din configurația electronică a unui element se distinge și **configurația electronică de valență** (sau configurație electronică exterioară) care reprezintă configurația electronică a ultimului strat electronic pentru elementele care au electroni numai în substraturile s și p și configurația substratului $(n-1)d ns^2$ respectiv $(n-2)f (n-1)spd^0 \text{ sau } 1 ns^2$ pentru metalele tranzitionale d și f.

O formă prescurtată a unei configurații electronice constă în utilizarea configurației electronice a gazului rar anterior elementului considerat scrisă între paranteze pătrate. Astfel configurația în stare fundamentală a elementului $Z = 23$ este $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$.

Abateri de la regulile de completare a învelișului electronic.

Urmărind poziția pe care o ocupă *electronul distinctiv* (electronul care deosebește configurația electronică a elementului dat față de cea a elementului anterior lui) în construirea învelișului electronic după regula $n+1$ se observă unele neregularități atunci când se ajunge la semicompletarea sau completarea substraturilor de tip d sau f. Astfel cromul ar trebui să aibă configurația electronică $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$, iar experimental se găsește $[\text{Ar}] 3d^5 s^1$, la fel ca și la celelalte elemente din grupă care au semicompletat substratul d. De asemenea, la elementele Cu, Ag și Au care ar trebui să aibă structura electronică exterioară $(n-1)d^9 ns^2$ au configurația $(n-1)d^{10} ns^1$. Prin această completare sau semicompletare, se realizează o stabilizare

mai pronunțată a substratului, deci și a orbitalilor care îl formează. O comportare specifică o au lantanidele și actinidele. La aceste elemente după completarea substratului $6s$, respectiv $7s$, cu doi electroni nu începe imediat completarea substratului $(n-2)f$, cum ar cere-o regula $n+1$ ci electronul distinctiv ocupă un orbital din substratul $(n-1)d$, la lantan, respectiv actiniu, după care începe completarea substratului $(n-2)f$. Mai există și o serie de metale platinice care prezintă abateri ale configurațiilor electronice de la regula sumei $n+1$ fără o justificare matematică (calculul sarcinii efective de atracție) sau energetică (semicompletare sau completare).

I.4. Nucleul atomic

Pentru prima dată existența nucleului atomic a fost pusă în evidență de către Rutherford prin experiența ce-i poartă numele. Datele despre acesta sau concretizat prin spectrele de raze X obținute de H.G.W. Moseley⁴² (1913) iar existența *neutronului* ca particulă componentă a nucleului a fost pusă în evidență de J.Chadwich⁴³⁻⁴⁴ (1932). Pe baza acestor descoperii știm că nucleul este alcătuit din protoni și neutroni între care există forțe de atracție speciale numite *forțe de atracție nucleare*. Numărul total al protonilor și neutronilor, particule subatomice denumite și nucleoni, dă *numărul de masă* al atomului, notat cu A , iar numărul de protoni, egal cu numărul de sarcini pozitive, caracterizează atomul prin *numărul de ordine* Z . Numărul de neutroni, N , este dat de diferența dintre numărul de masă și numărul de ordine. În general numărul de neutroni este mai mare cel mult egal cu numărul de protoni. Excepție face atomul de hidrogen care nu are în nucleu neutroni, ci doar un singur proton. Există specii atomice, atomi ai aceluiași element, cu același număr de ordine Z , care diferă prin numărul de masă, deci prin numărul de neutroni din nucleu. Aceste specii atomice au fost denumite de către Soddy⁴⁵ (1912) *izotopi*. De asemenea există specii atomice care au același număr de masă dar diferă prin numărul de protoni și care poartă denumirea de *izotoni* sau *izobari*.

Din date experimentale este dovedit faptul că nucleul este sferic⁴⁶ iar volumul nuclear crește odată cu masa nucleară. Densitatea nucleului nu are o valoare

constantă de la centru spre periferie ci scade exponențial pe această direcție ceea ce înseamnă că, la fel ca și orbitalul atomic, nucleul nu este mărginit de o suprafață netă. Tot din date experimentale se constată că, în nucleu protonii și neutronii nu există ca atare și distincți, adică norul sarcinilor pozitive se extinde pe toți nucleonii, asemenea norului electronic din învelișul atomului. Delocalizarea sarcinilor pozitive pe toți nucleonii a dus la formularea teoriei forțelor intranucleare de atracție care explică coeziunea dintre particulele nucleare, neutre sau încărcate cu sarcini pozitive, care formează nucleul. Forțele de atracție nucleară sunt forțe de schimb⁴⁷, prin care nucleonii își schimbă caracterul (Hideki Yukawa. 1934), cu o frecvență de 10^{-6} sec^{-1} , prin tranziția sarcinilor pozitive de la un nucleon la altul⁴⁸:



Caracteristic acestor forțe este acțiunea lor numai la contactul direct dintre nucleoni, adică la distanțe extrem de mici, ele fiind însă cele mai tari interacțiuni cunoscute. Sarcina elementară pozitivă ce migrează de la un nucleon la este un *mezon* de sarcină egală cu sarcina elementară, pozitivă sau negativă și cu masa de aproximativ 200 de ori mai mare ca a unui electron. Asemenea mezoni, ca fragmente de nucleoni, s-au obținut liberi prin bombardarea nucleului cu particule de energii foarte mari dar au fost descoperiți și în radiațiile cosmice (C.D.Anderson,1934). Contopirea nucleonilor în nucleu nu este totală. Există date care atestă existența unor nivele discrete de energie în nucleu similare cu nivelele de energie din învelișul electronic; se pot produce excitări în nucleu ca și modificări de compoziție ale acestuia prin acțiunea unor particule de anumite energii, similare efectelor produse de fotoni în învelișul electronic. Pe de altă parte unele nuclee sunt deosebit de stabile precum sunt de o excepțională stabilitate structurile electronice de octet, de gaz rar. Numărul de protoni și neutroni dintr-un astfel de nucleu poartă denumirea de număr magic și acestea sunt 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Aceste numere se întâlnesc în compoziția unor nuclee cunoscute pentru stabilitatea și răspândirea lor; 20 protoni la calciu, 20 neutroni la sulf, argon sau potasiu, 50 neutroni la kripton, rubidiu sau stronțiu, 50 protoni la staniu. Existența unui număr relativ mare

de specii nucleare stabile pentru un număr magic de protoni sau neutroni sugerează completarea unor straturi energetice din interiorul nucleului. Asemenea constatări au condus la imaginea unui model nuclear cu nivele energetice similar modelului învelișului electronic. Acest model nuclear permite o interpretare corectă a tranzițiilor nucleare, a nivelelor închise ce corespund numerelor magice, precum și a instabilității unora din nuclee ca și a cauzei acestei instabilități.

APLICAȚII.

- I.1. Folosind modelul atomic al lui Bohr, să se calculeze energia stării fundamentale a ionului Li^{2+} .
- I.2. Presupunând că în timpul excitării unui electron raza atomului de hidrogen crește treptat de la 0,529 la 2,11, 8,46 și 25,92 Å, să se determine nivelele pe care a staționat electronul și nivelul pe care ajunge în final.
- I.3. Energia electronului într-un atom de hidrogen aflat în stare staționară $n=2$ este egală cu energia electronului unui ion hidrogenoid în starea staționară $n=4$. Determinați ionul și calculați raza sa.
- I.4. Indicați răspunsul corect:
 - numărul de orbitali dintr-un subnivel depinde de: a) n ; b) l ; c) m .
 - forma orbitalilor atomici depinde de: a) n ; b) l ; c) m ; d) $n+l$.
- I.5. Care din următoarele perechi de valori ale numerelor cuantice reprezintă situații imposibile: a) $n=5, l=6$; b) $n=6, l=5$; c) $n=3, l=0$; d) $n=2, l=1$; e) $n=1, l=0$; f) $n=0, l=0$; g) $n=4, l=4$; h) $n=7, l=0$.
- I.6. Prin ce se deosebesc între ei orbitalii dintr-un nivel energetic: a) formă; b) energie; c) orientare spațială; d) culoare.
- I.7. Prin ce diferă orbitalii 3d și orbitalii 5d: a) formă; b) energie c) orientare spațială; d) culoare.
- I.8. Prin ce se aseamănă între ei orbitalii d ai aceluiasi nivel energetic: a) formă; b) energie; c) orientare spațială; d) culoare.
- I.9. Experiența Rutherford pune în evidență:
 a) existența nucleului atomic
 b) existența atomilor individuali
 c) existența electronilor
 d) existența protonilor
- I.10. Primul postulat al lui Bohr presupune că mișcarea electronilor în jurul nucleului are loc:
 a) pe orbite circulare
 b) pe orbite circulare, staționare permise
 c) pe orbite circulare și eliptice, staționare, permise
 d) pe orbite oarecare circulare sau eliptice
- I.11. Energia negativă a electronului în mișcarea sa în jurul nucleului arată că:
 a) electronul este o particulă în mișcare
 b) electronul se află într-o groapă de potențial
 c) electronul este o particulă cu sarcină negativă
 d) electronul este o particulă virtuală
- I.12. Un electron emite un foton de energie $h\nu$ la saltul:
 a) de pe nivelul $n=2$ pe nivelul $n=4$
 b) de pe nivelul $n=3$ pe nivelul $n=1$
 c) de pe nivelul $n=7$ pe nivelul $n=6$
 d) de pe nivelul $n=1$ pe nivelul $n=2$
- I.13. Un electron absoarbe un foton de energie $h\nu$ la saltul:
 a) de pe nivelul $n=5$ pe nivelul $n=7$
 b) de pe nivelul $n=3$ pe nivelul $n=4$
 c) de pe nivelul $n=6$ pe nivelul $n=5$
 d) de pe nivelul $n=2$ pe nivelul $n=1$
- I.14. Numărul cuantic secundar l ne arată:
 a) nivelul de energie al electronului în atom

- b) numărul de subnivele dintr-un nivel energetic al învelișului electronic
c) numărul de orbitali dintr-un subnivel
- I.15. Valorile pe care le poate lua numărul cuantic secundar l pot fi:
a) aceleași ca și valorile numărului cuantic principal n
b) de la $-n$ la $+n$ inclusiv zero
c) de la 0 la $n-1$
- I.16. Numărul cuantic principal n ne arată:
a) nivelul de energie al electronului în atom
b) numărul de subnivele dintr-un nivel energetic al învelișului electronic
c) numărul de orbitali dintr-un subnivel
- I.17. Numărul cuantic magnetic m ne arată:
a) nivelul de energie al electronului în atom
b) numărul de subnivele dintr-un nivel energetic al învelișului electronic
c) numărul de orbitali dintr-un subnivel
- I.18. Valorile pe care le poate lua numărul cuantic magnetic m pot fi:
a) de la 0 la $l-1$
b) de la 0 la $n-1$
c) de la $-n$ la $+n$ inclusiv 0
d) de la $-l$ la $+l$ inclusiv 0
- I.19. Un orbital de tip s este caracterizat de următoarele seturi de numere cuantice:
a) $n=0; l=0; m=0; s=\pm\frac{1}{2}$
b) $n=1; l=0; m=0; s=\pm\frac{1}{2}$
c) $n=1; l=0; m=0; s=0$
d) $n=1; l=0; m=1; s=\pm\frac{1}{2}$
- I.20. Un orbital de tip p este caracterizat de următoarele seturi de numere cuantice:
a) $n=0; l=1; m=1; s=\pm\frac{1}{2}$
b) $n=1; l=1; m=1; s=\pm\frac{1}{2}$
c) $n=3; l=1; m=-1; s=\pm\frac{1}{2}$
d) $n=2; l=2; m=0; s=0$
- I.21. Un orbital de tip d este caracterizat de următoarele seturi de numere cuantice:
a) $n=2; l=2; m=0; s=\pm\frac{1}{2}$
b) $n=4; l=2; m=-2; s=\pm\frac{1}{2}$
c) $n=4; l=3; m=0; s=\pm\frac{1}{2}$
d) $n=5; l=4; m=-2; s=\pm\frac{1}{2}$
- I.22. Un orbital de tip f este caracterizat de următoarele seturi de numere cuantice:
a) $n=5; l=3; m=-3; s=\pm\frac{1}{2}$
b) $n=4; l=3; m=-4; s=\pm\frac{1}{2}$
c) $n=3; l=3; m=2; s=\pm\frac{1}{2}$
d) $n=3; l=4; m=4; s=\pm\frac{1}{2}$
- I.23. În mecanica cuantică electronul este considerat:
a) o particulă cu sarcină negativă
b) o undă cu caracter probabilistic
c) o particulă cu o mișcare foarte rapidă în jurul nucleului, $0,73c$, și cu aceeași sarcină cu a protonului dar de semn contrar
- I.24. În interpretarea structurii atomului în mecanica cuantică, problema fundamentală este:
a) determinarea vitezei electronului
b) determinarea probabilității de existență a electronului în spațiul din jurul nucleului
c) determinarea poziției electronului, coordonatele x, y și z ale mișcării
d) determinarea concomitentă a vitezei (impulsului) și a poziției (coordonate x, y și z) electronului
- I.25. Care din următorii cationi au structură de gaz rar:
a) $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$
b) $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$
c) $\text{Mn}^{2+}, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$
d) $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
- I.26. Care din următorii anioni au structură de gaz rar:
a) $\text{N}^{3-}, \text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{P}^{3-}$
b) $\text{N}^{3-}, \text{S}^{2-}, \text{Br}^-, \text{O}_2^{2-}$
c) $\text{P}^{3-}, \text{S}_2^{2-}, \text{I}^-, \text{Cl}^-, \text{As}^{3-}$
- I.27. Scrieți configurațiile electronice ale elementelor: $Z=16, Z=42$ și $Z=64$ și determinați stările de oxidare posibile.
- I.28. Principiul excluziunii al lui Pauli susține că:
a) un orbital nu poate fi ocupat cu mai mult de doi electroni, iar în cazul ocupării cu doi electroni spinurile lor trebuie să fie împerecheate
b) un orbital poate fi ocupat cu maxim un electron
c) un orbital nu poate fi ocupat cu mai mult de doi electroni, iar în cazul ocupării cu doi

electroni spinurile lor trebuie să fie neîmperecheate
d) un orbital poate fi ocupat cu mai mulți electroni dacă au spinurile paralele.

I.29. Se dau numerele cuantice n , l și m pentru o serie de electroni distinctivi. Stabiliți elementul al cărui electron distinctiv este reprezentat de fiecare grup de trei numere cuantice:

- a) $n=2, l=2, m=0$ (cuplat);
- b) $n=6, l=2, m=2$ (necuplat);

- c) $n=4, l=2, m=0$ (necuplat);
- d) $n=3, l=1, m=-1$ (necuplat);
- e) $n=5, l=1, m=0$ (necuplat);
- f) $n=4, l=2, m=-2$ (cuplat);
- g) $n=4, l=2, m=-1$ (cuplat).

I.30. Energiile de ionizare (eV) succesive ale electronilor atomului de aluminiu sunt: 5,98; 18,82; 28,44; 119,9; 153,8; 190,9; 241,4; 284,5; 330,1; 398,5; 441,9; 2085,0; 2298,0. Să se determine cu aceste valori structura electronică a aluminiului.

1. A. Eden, "The search for Christian Doppler", Springer-Verlag, Viena, 1992.
2. G. J. Stoney, "Of the Electron or Atom Electricity", Philosophical Magazine, 38(5), 418-420, 1894.
3. E. Goldstein, "Vorläufige Mittheilungen über elektrische Entladungen in verdünnten Gasen" (Preliminary communications on electric discharges in rarefied gases) 4.05. 1876.
4. E. Goldstein, "Monatsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin", (Monthly Reports of the Royal Prussian Academy of Science in Berlin), 279-295, 1876.
5. H.M. Leicester, "The Historical Background of Chemistry", Courier Dover. ISBN 0-486-61053-5, 221-222, 1971.
6. H.Hertz, "Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung", Annalen der Physik, 267 (8), p. 983-1000, 1887.
7. T. J. Seebeck, "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz", Abhandlungen der Königlich Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p.265-373, 1825.
8. J.C.A. Peltier, "Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique", Annales de Chimie et de Physique, 56, p. 371-386, 1834.
9. H.E. Duckworth, "Electricity and magnetism", Ed. Holt, Rinehart and Winston, New York, p.182-184, 1960.
10. A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt", Annalen der Physik. 17 (6), p. 132-148, 1905.
11. W. Röntgen, "Über eine neue Art von Strahlen. Vorläufige Mitteilung", Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft Würzburg, p. 137-147, 1895.
12. W. Röntgen, "Eine neue Art von Strahlen. 2. Mitteilung", Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft Würzburg, pp. 11-17, 1896.
13. W. Röntgen, "Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen", Mathematische und Naturwissenschaftliche Mitteilungen aus den Sitzungsberichten der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 392-406, 1897.

14. H. Becquerel, "*Sur les radiations émises par phosphorescence*", Comptes Rendus, 122, 420–421, 1896.
15. H. Becquerel, "*Sur les radiations émises par phosphorescence*", Comptes Rendus, 122, p. 501–503, 1896.
16. E. Rutherford, Philosophical Magazine Series 6, vol. 21 May, p. 669–688, 1911.
17. M. Planck, "Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung", Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 2, 202, p.203-205, 1900.
18. M. Planck, "*Über irreversible Strahlungsvorgänge*", Annalen der Physik, 306 (1), p. 69–122, 1900.
19. M. Planck, "Entropie und Temperatur strahlender Wärme, Annalen der Physik, 306 (4): 719–737, 1900.
20. N. Bohr, "*On the Constitution of Atoms and Molecules*", Philos. Mag. 26, 1, p. 1-24, 1913.
21. N. Bohr, "*On the Constitution of Atoms and Molecules, Part II. – Systems containing only a Single Nucleus*", Philos. Mag. 26, 476, p.1-26, 1913.
22. J.R. Rydberg, Phil. Mag., August, p.148, 1914.
23. R. Pohl, s.a., "*The size of the proton*". Nature, 466 (7303), p. 213–216, 2010.
24. N. Bohr, "*The Spectra of Helium and Hydrogen*", Nature, 92, 23 October p. 231-232 doi:10.1038/092231d0; 1913
25. A. Sommerfeld, „*Zur Quantentheorie der Spectrallinien*“, Annalen der Physik, 51, 18, p.94, 1916.
26. A. Sommerfeld, "*Atombau und Spektrallinien*", Ed. Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1919.
27. J. Stark, "*Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien I. Quereffekt*", Annalen der Physik, vol. 43, p. 965–983, 1914.
28. P. Zeeman, "*On the influence of Magnetism on the Nature of the Light emitted by a Substance*", Phil. Mag., 43, p. 226. 1897.
29. P. Zeeman, "*Doubles and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces*", Phil. Mag., 44, p. 266, 1897.
30. G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, "*Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons*", Naturwissenschaften, vol. 13, nr. 47, p. 953–954, 1925.
31. W. Heisenberg, "*Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*", Zeitschrift für Physik, 43, (3–4), p. 172–198, 1927.
32. L. de Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*, Thesis, Paris, 1924, și publicat: Ann. de Physique (10) 3, 22, 1925.
33. C. J. Davisson, L. H. Germer, "*Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel*". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 14, 4, p. 317–322, 1928.
34. E. Schrodinger, "*An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*", The Physical Review, 28, 6, p.1049-1070, 1926.
35. E.C. Stoner, B.A. Emmanuel, "*The distribution of electrons among atomic levels*", The Philosophical Magazine, (6), 48, 226, p.719-736, 1924.

36. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, Ediția a II-a, (the "Gold Book"), 1997.
37. W. Pauli, "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren", *Zeitschrift für Physik*, , Vol. 31, 1, pp 765-783, 1925.
38. Wong, D. Pan, "Theoretical justification of Madelung's rule". *J. Chem. Ed.* 56 (11) p.714–718, 1979.
39. J. C. Slater, "Atomic Shielding Constants" , *Phys. Rev.* **36** (1), p. 57–64, 1930.
40. E. Clementi, D. L. Raimondi, "Atomic Screening Constants from SCF Functions". *J. Chem. Phys.* 38, 11, p. 2686–2689,1963.
41. E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, "Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons", *Journal of Chemical Physics*, 47, 4, p.1300–1307, 1967.
42. H. G. J. Moseley, "The High Frequency Spectra of the elements". *Philosophical Magazine*, p. 1024, 1913.
43. J. Chadwick, "Possible Existence of a Neutron", *Nature*, 129, p. 312, 1932.
44. J. Chadwick, "Bakerian Lecture. The Neutron". *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 142, p.1, 1933.
45. F. Soddy, "Intra-atomic charge", *Nature*, 92, p. 399-400, decembrie 1913.
46. N.D. Cook, "Models of the Atomic Nucleus" Ed. Springer (ediția II-a), p. 57, 2010.
47. H. Yukawa, "On the Interaction of Elementary Particles" , *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.*, 17, 48, 1935.
48. G. E. Brown, A. D. Jackson, "The Nucleon–Nucleon Interaction", Ed. North-Holland, Amsterdam, 1976.