



Частина перша

БІОНЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ

Початкові відомості про склад і будову атомів були одержані на основі вивчення радіоактивності, електричного розряду в газах, електролізу та деяких інших явищ. Було зроблено припущення, що до складу атомів усіх елементів входять електрони. У 1911 році Резерфорд запропонував ядерну модель атома. Згідно з цією моделлю, атом складається з позитивно зарядженого ядра й негативно заряджених електронів, які обертаються навколо нього по тих чи інших орбітах. Перша кількісна теорія будови атома розроблена Н. Бором (1913) на прикладі атома Гідрогену. Він зробив декілька припущень (постулатів), згідно з якими:

1. Електрон може обертатися не на будь-яких орбітах, а тільки на орбітах з певними радіусами, які відповідають можливим значенням енергії атома.
2. При обертанні на орбітах електрон не випромінює енергії і атом перебуває в стаціонарному стані. Випромінювання або поглинання енергії атомом відбувається тільки при переході електрона з одної орбіти на іншу.
3. Енергія, що виділяється або поглинається при переході електрона з однієї орбіти на іншу, дорівнює різниці між кількістю енергії, яку електрон мав у початковому і в кінцевому стані.

Виділення або поглинання енергії при переходах електронів може відбуватись тільки у формі монохроматичних електромагнітних коливань, тобто електромагнітних коливань, які, залежно від типу орбіт, мають певну довжину хвилі λ .

Частота електромагнітних коливань ν , що поглинаються або випромінюються атомами при таких переходах електронів, пропорційна зміні енергії ΔE атома, причому коефіцієнт пропорційності є універсальною сталою – одною з основних сталих сучасної фізики. Він одержав назву елементарного кванта дії (сталой Планка), позначається через h і дорівнює $h = 6,6237710^{-34}$ Дж·с. Тоді припущення про монохроматичність коливань виражається рівністю:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu,$$

яка називається умовою частот.

Наведені припущення Н. Бора про зв'язок положення ліній у спектрі зі зміною енергії атомів виявились справедливими не тільки для атома

Гідрогену, але й для атомів усіх інших елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва і для будь-яких молекул. Вони й сьогодні використовуються дуже широко, оскільки процеси випромінювання і поглинання світла дають можливість судити про стан атомів і молекул у досліджуваній речовині та процеси, які в них відбуваються.

Оптичні спектри елементів обумовлюються переходами зовнішніх електронів атомів, які називають *валентними електронами*. Від них залежать і хімічні властивості. Один з валентних електронів, поглинаючи квант енергії ($h\nu$), переходить на більш високий можливий енергетичний рівень, а при поверненні на вихідну орбіту – випромінює квант світла ($h\nu$).

Оптичні спектри елементів змінюються періодично з атомним номером. Спектри елементів однієї і тієї ж групи періодичної системи містять приблизно однакові лінії, але їхні довжини хвиль λ відрізняються. Один із найпростіших спектрів – спектр атома Натрію – складається з чотирьох серій, і кожна з них містить багато рівнів.

Періодичність спектрів складніших атомів – явна ознака важливої закономірності їхньої будови.

Атоми кожного елемента містять у своїй електронній оболонці на один електрон більше, ніж попередній елемент у періодичній системі. Якщо відомо розташування електронів в атомі попереднього елемента, то проблема майже у всіх випадках зводиться до визначення місця цього останнього електрона.

Шляхом вивчення спектрів було встановлено, що електрони в атомах розташовані на електронних *оболонках*, кожна з яких складається з декількох *підоболонок* з різними рівнями енергії (що відповідають орбітам у теорії Бора). Підоболонки, а значить, і оболонки заселяються по черзі електронами спочатку з низьким рівнем енергії, потім з більш високою енергією. Після заповнення електронної оболонки починається заселення електронами наступної оболонки.

Проблема полягає у визначенні числа існуючих рівнів енергії, тобто числа електронів на кожній оболонці. Ця проблема не могла бути вирішена шляхом простого перенесення знань, що лежать в основі теорії Бора для атома Гідрогену, на інші атоми. Повністю вона була вирішена за допомогою квантової механіки.

Із класичного дослідження спектрів усе ж таки можна було зробити важливі висновки. Один з них – це те, що в інертних газів зовнішні електронні оболонки (зрозуміло, і внутрішні оболонки) кожного з атомів повністю зайняті електронами. У кожному елементі, що розташований за інертним газом у періодичній системі, починається заселення нової електронної оболонки.

Отже, розрізняють сім електронних оболонок, що позначаються буквами *K, L, M, N, O, P* і *Q*. Оболонка *K* може містити не більше 2 електронів,

оболонки L і M містять по 8 електронів кожна, оболонки N і O – по 18, а оболонка P – 32 електрони. Оболонка K заповнюється у Гелію, оболонка L – у Неону, оболонка M – у Аргону і т.д. Оболонка Q ще не заповнена.

Як видно, ці числа збігаються з числом елементів у періодах періодичної системи, яка, таким чином, відображає будову електронних оболонок атомів.

Важливі відомості про будову внутрішніх електронних оболонок атомів одержують з їхніх *рентгенівських спектрів*. Внутрішні електрони атомів не можуть збуджуватися квантами видимого або ультрафіолетового спектра, для них вимагаються значно більші енергії в одному кванті. Таким умовам відповідають рентгенівські промені. Останні проникають до внутрішніх оболонок атомів і видаляють електрон з однієї з цих оболонок, тобто – викликають іонізацію. Отже, рентгенівські спектри не можна одержати у вигляді спектрів поглинання, тому що всередині атомів немає більше вільних рівнів (орбіт), на які могли б переходити збуджені електрони.

Рентгенівські спектри (випромінювання) виникають при переході електрона з більш високої орбіти на місце, що звільнилося при видаленні електрона з внутрішньої орбіти. Тому лінії рентгенівських променів, що належать одній серії, не можуть бути одержані окремо, і в спектрі з'являються одночасно всі лінії серії.

Якщо, наприклад, електрон вилучений з оболонки K , то вільне місце, що залишилося, займають електрони оболонок L , M і т. д. У такий спосіб виникають лінії оболонки K . Місце, що залишилося вільним в оболонці L , займають електрони, що переходять з оболонок M , N і т.д., а в спектрі з'являються лінії оболонки L і т. д.

Ядро притягає електрони з оболонки з тим більшою силою, чим більший його заряд (атомний номер). Тому для збудження внутрішніх електронів атомів потрібна тим більша енергія, чим більший атомний номер. Радіуси орбіт внутрішніх електронних оболонок тим менші, чим більший атомний номер елемента.

1.1. Стан електронів у полі ядра атома. Квантові числа

Основною характеристикою, що визначає стан електрона в полі ядра атома, у сучасній квантовій механіці є *енергія*. Енергія електрона, як і енергія фотона, приймає не будь-які, а лише визначені дискретні (що квантуються) значення. Для повної характеристики енергетичного стану кожного електрона в атомі розроблена система чотирьох параметрів, що називаються *квантовими числами*. Використання системи квантових чисел для напівкількісного опису енергетичного стану електронів в атомі, у поєднанні зі сформульованими нижче принципами квантової механіки, приводить до тієї ж картини розподілу електронної густини в атомі, що і в результаті складних розрахунків за рівнянням Шредінгера.

Квантові числа, як і енергія електрона, можуть приймати тільки цілком визначені значення, причому такі, щоб сусідні відрізнялися одне від одного на одиницю.

Головне квантове число n з погляду хвильових уявлень про електрон визначає, наскільки віддалена дана електронна хмара від ядра. Чим більше значення n , тим слабкіше зв'язаний електрон з ядром, тим на більш високому енергетичному рівні він знаходиться і тим більша у нього енергія. Головне квантове число може приймати значення цілих чисел від 1 до ∞ , але для електронів у незбуджених атомах відкритих дотепер елементів воно змінюється реально від 1 до 7. (Якщо буде штучно синтезовано елемент з порядковим номером 126, то його атоми будуть включати енергетичний рівень, що відповідає $n = 8$). Енергетичні рівні, для яких $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, називаються, відповідно, K -, L -, M -, N -, O -, P -, Q -рівнями. Якщо, наприклад, $n = 3$, тоді електрон знаходиться на третьому від ядра рівні, або на M -рівні.

Орбітальне, або побічне, квантове число l характеризує різний енергетичний стан електронів у межах даного рівня, його значення визначає розподіл електронів по підрівнях даного рівня. З погляду хвильових уявлень орбітальне квантове число l характеризує форму електронної хмари, просторову область його найбільш імовірного перебування. Для електронів, що перебувають на енергетичному рівні з головним квантовим числом n , орбітальні квантові числа l набувають значення 0, 1, 2, 3, ... ($n - 1$), тобто можливе число підрівнів у кожному енергетичному рівні дорівнює значенню головного квантового числа. Так, на четвертому енергетичному рівні ($n = 4$) можливе заповнення чотирьох підрівнів, для яких l має значення 0, 1, 2 і 3.

Електрони, яким відповідають значення побічного квантового числа $l = 0, 1, 2$ і 3, називаються, відповідно, s -, p -, d - і f -електронами.

До складу рівнів входять наступні підрівні:

1-й рівень (K)	$n = 1$	s -підрівень ($l = 0$)
2-й рівень (L)	$n = 2$	s -підрівень ($l = 0$)
		p -підрівень ($l = 1$)
3-й рівень (M)	$n = 3$	s -підрівень ($l = 0$)
		p -підрівень ($l = 1$)
		d -підрівень ($l = 2$)
4-й рівень (N)	$n = 4$	s -підрівень ($l = 0$)
		p -підрівень ($l = 1$)
		d -підрівень ($l = 2$)
		f -підрівень ($l = 3$)

Атоми, у яких би заповнювалося більше чотирьох підрівнів, поки невідомі, але якщо буде відкрито елемент з порядковим номером 126, імо-