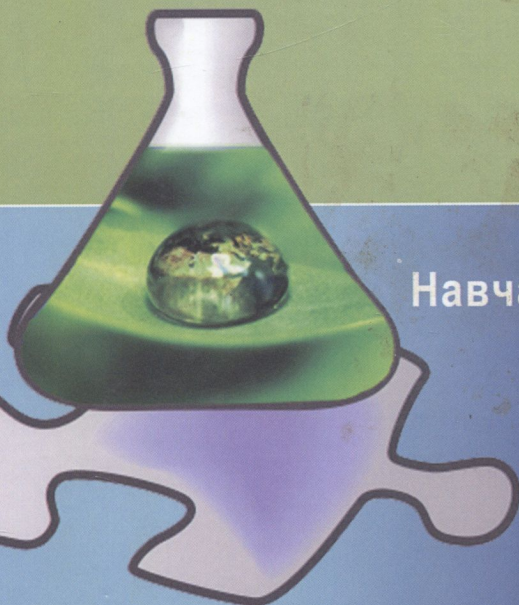


Б4(045.8)

М67

О.П. Мітрясова

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ



Навчальний посібник

54(075.8)
М67

О. П. МІТРЯСОВА

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

Навчальний посібник

КНИГОЗБИРНИК

Київ



2016

УДК 54+650.1+675.8)

ББК 24.1я73

М 67

*Рекомендовано Вченою радою Чорноморського державного
університету імені Петра Могили
(протокол №2 від 8 жовтня 2015 року).*

Рецензенти: Т.Л. Ракитська, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, Заслужений діяч науки і техніки України;
В.Г. Петрук, доктор технічних наук, професор, директор Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля Вінницького національного технічного університету, Заслужений природоохоронець України;
О.В. Кофанова, доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри інженерної екології Національного технічного університету України «КПІ».

М 67 Мітрьосова О. П. Хімія з основами біогеохімії : навчальний посібник / О. П. Мітрьосова. – К. : Кондор-Видавництво, 2016. – 384 с.

ISBN 978-617-7278-79-4

У навчальний посібник увійшли найважливіші розділи із загальної хімії, що становлять основу хімічних знань: сучасні теорії будови атома, хімічного зв'язку; основні термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу хімічних процесів; теорії розчинів неелектролітів та електролітів; періодичний закон – фундаментальний закон природи; основи електрохімії, а також елементи знань з біогеохімії. Розглянуто властивості основних біогенних елементів.

Книгу призначено для студентів і викладачів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

The study guide includes the most important sections of the general chemistry, which form the basis of chemical knowledge: the modern theory of the atom structure, chemical bonds; the basic thermodynamic and kinetic regularities flow chemical processes; the theory of nonelectrolytes and electrolytes; periodic law – a fundamental law of nature; fundamentals of electrochemistry, as well as elements of knowledge of biogeochemistry. The paper considers the main properties of biogenic elements.

The manual intends for students and teachers of the nonchemical natural specialties of higher educational institutions.

ISBN 978-617-7278-79-4

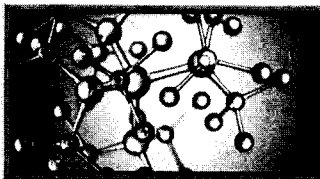
Н84Н04

ББК 24.1я73

© Мітрьосова О.П., 2016

© Кондор-Видавництво, 2016





ЗМІСТ

<i>Передмова</i>	12
Розділ I	
ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ	14
§ 1. Предмет і задачі хімії. Основні стехіометричні закони хімії.....	14
1.1. Основні етапи розвитку хімічної науки. Місце хімії в системі природничих наук. Сучасні масштаби і темпи розвитку хімічної промисловості. Екологічні проблеми хімії.....	15
1.2. Поняття про нанотехнології і наноматеріали: загальна характеристика; галузі використання	17
1.3. Атомно-молекулярне вчення: джерела виникнення і основні положення.....	21
1.4. Основні хімічні поняття: молекула, атом, хімічний елемент, проста і складна речовина, хімічна реакція, моль.....	22
1.5. Закон збереження матерії і енергії. Хімічні та інші форми руху матерії. Основні стехіометричні закони хімії.....	28
§ 2. Основні класи неорганічних сполук.....	34
2.1. Класифікація неорганічних сполук.....	35
2.2. Оксиди, основи, кислоти, солі: визначення; класифікація; добування; властивості.....	36
2.3. Поняття про комплексні сполуки.....	48
§ 3. Сучасна теорія будови атома.....	55
3.1. Планетарна (ядерна) модель атома.....	56
3.2. Будова електронних оболонок атомів.....	57
3.2.1. Двоїста природа електрона.....	59
3.2.2. Квантові числа.....	61
3.2.3. Електронні конфігурації.....	63
3.2.4. Принцип Паулі, правила Хунда, Клечковського.....	64
3.3. Періодична система хімічних елементів та електронна теорія будови атомів.....	65
3.4. Природна радіоактивність та її джерела.....	71
3.5. Типи радіоактивних перетворень. Закон зміщення Содді-Фаянса.....	72
3.6. Будова ядра атома. Радіоактивні ряди.....	74
3.7. Штучна радіоактивність, її джерела.....	75
3.8. Дія радіоактивного випромінювання на живі організми. Проблеми ядерної енергетики.....	77

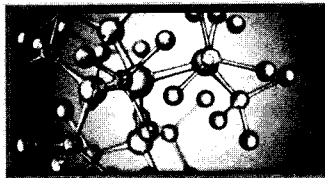
§ 4. Хімічний зв'язок і будова молекул.....	81
4.1. Загальні положення про хімічний зв'язок.....	82
4.2. Ковалентний зв'язок: механізм утворення, основні характеристики.....	88
4.3. Йонний зв'язок: електронегативність, полярність молекул.....	99
4.4. Водневий зв'язок: основні характеристики.....	100
4.5. Металічний зв'язок: основні характеристики.....	102
§ 5. Основні закономірності перебігу хімічних процесів.....	105
5.1. Основні термодинамічні функції. Перше начало термодинаміки. Закон Гесса і термодинамічні розрахунки.....	106
5.2. Ентропія і друге начало термодинаміки. Енергія Гіббса та напрямленість процесів. Закон максимізації енергії.....	112
5.3. Швидкість хімічної реакції та чинники, що впливають на неї (закон дії мас, правило Вант-Гоффа).....	121
5.4. Ланцюгові реакції.....	125
5.5. Каталіз і каталізатори.....	127
5.6. Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє.....	128
§ 6. Вода. Розчини.....	134
6.1. Вода та її значення для життя на Землі.....	135
6.2. Колообіг води та її баланс на планеті.....	137
6.3. Джерела забруднення Світового океану та внутрішніх вод.....	139
6.4. Хімічне забруднення природних вод.....	141
6.5. Вода: методи очищення, фізичні, хімічні властивості, діаграма стану води.....	147
6.6. Енергетика процесів розчинення. Закон Генрі, Дальтона, Сеченова.....	155
6.7. Кількісні вирази складу розчинів.....	160
6.8. Закони Рауля для розчинів неелектролітів.....	161
6.9. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.....	165
§ 7. Властивості розчинів електролітів.....	169
7.1. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, ступінь дисоціації. Роль електролітів у процесах життєдіяльності організмів.....	170
7.2. Закон розбавлення Оствальда, йонна сила розчину.....	174
7.3. Йонний добуток води, водневий показник (рН).....	176
7.4. Буферні розчини, значення їх в природі.....	180
7.5. Гідроліз водних розчинів солей.....	183
7.6. Добуток розчинності, умови розчинення та осадження осадів.....	186

Розділ II

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	189
§ 1. Окисно-відновні реакції.....	189
1.1. Окисно-відновні реакції. Найпоширеніші окисники і відновники.....	190
1.2. Методи складання окисно-відновних реакцій. Вплив рН на перебіг окисно-відновних реакцій.....	192
1.3. Типи окисно-відновних реакцій.....	197
1.4. Приклади реакцій, які здійснюються під час очищення стічних вод і викидів газів.....	198
1.5. Біологічне значення окисно-відновних процесів.....	199
§ 2. Гальванічні елементи.....	208
2.1. Окисно-відновні процеси у гальванічних елементах. Рівняння Нернста.....	209
2.2. Ряд електрохімічних потенціалів металів.....	214
2.3. Визначення ЕРС гальванічного елемента.....	215
2.4. Акумулятори, паливні елементи.....	216
§ 3. Електроліз розплавів та водних розчинів.	220
3.1. Електроліз розплавів.....	220
3.2. Електроліз водних розчинів.....	222
3.3. Закони Фарадея.....	226
3.4. Застосування електролізу в промисловості.....	227
§ 4. Загальні поняття про корозію.....	233
4.1. Загальна характеристика металів та методів їх добування.....	233
4.2. Хімічна і електрохімічна корозія. Механізм перебігу корозії.....	238
4.3. Методи захисту металів від корозії.....	241
Розділ III	
ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ	246
§ 1. Періодичний закон – фундаментальний закон природи.....	246
1.1. Основні положення періодичного закону.....	247
1.2. Загальний огляд хімічних елементів за групами і періодами....	249
1.3. Розповсюдженість хімічних елементів у природі.....	252
1.4. Закономірності розподілу біогенних елементів у періодичній системі.....	256
1.5. Гідроген і водень: загальна характеристика.....	258
1.6. Загальна характеристика елементів VII-A підгрупи.....	263
§ 2. Елементи головних VI, V, IV підгруп: загальна характеристика, властивості, добування, використання.....	272
2.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Оксигену. Оксиген та кисень. Сульфур, сірководень, сульфатна кислота.....	273

2.2. Загальна характеристика підгрупи Нітрогену. Нітроген і азот, гідрогеновмісні та оксигеновмісні сполуки Нітрогену, нітратна кислота, нітрати, азотні добрива.....	287
2.3. Фосфор, оксигеновмісні сполуки Фосфору, фосфатна кислота, фосфати, фосфорні добрива.....	296
2.4. Загальна характеристика підгрупи Карбону. Карбон, вуглець, оксигеновмісні сполуки Карбону, карбонатна кислота, карбонати.....	302
2.5. Паливо та його види (антрацит, кам'яне і буре вугілля, торф, деревина, природний газ та ін.).....	307
2.6. Силіцій, оксигеновмісні сполуки Силіцію, силікатна кислота, силікати.....	308
§ 3. Загальний огляд металів.....	314
3.1. Природні сполуки металів, загальна характеристика та методи добування металів.....	315
3.2. Загальна характеристика лужних металів на прикладі натрію і калію.....	317
3.3. Лужноземельні метали: добування, властивості, використання.....	321
3.4. Твердість (жорсткість) води та методи її усунення.....	324
3.5. Алюміній: добування, властивості. Рідкоземельні елементи....	325
§ 4. Перехідні метали. Проблема забруднення біосфери важкими металами.....	328
4.1. Перехідні метали.....	329
4.2. Загальна характеристика елементів родини Феруму. Добування заліза (доменний процес). Хімічні властивості металів родини Феруму.....	334
4.3. Проблема забруднення біосфери важкими металами.....	340
Розділ IV	
ОСНОВИ БІОГЕОХІМІЇ.....	342
§1. Предмет і основні поняття біогеохімії.....	342
1.1. Основні поняття біогеохімії: жива речовина, біосфера, біогеохімічні процеси, циклічність біогеохімічних процесів....	343
1.2. В.І. Вернадський та створення біогеохімії.....	345
1.3. Зв'язок біогеохімії з геохімією, біологією, ґрунтознавством....	350
1.4. Практичне значення біогеохімії.....	352
§2. Закономірності поширення хімічних елементів.....	356
2.1. Хімічні елементи у біосфері. Елементи біогенні і «другорядні», макро- і мікроелементи.....	357
2.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини.....	359
2.3. Залежність розповсюдження елементів від атомного номера...	362

2.4. Нуклеосинтез як процес утворення ядер атомів хімічних елементів.....	366
§3. Міграція елементів у природному середовищі, її види і фактори.....	369
3.1. Фактори і форми міграція елементів.....	370
3.2. Фізико-хімічна міграція елементів.....	371
3.3. Поняття про ізоморфізм.....	373
3.4. Геохімічні та біогеохімічні бар'єри.....	374
<i>Література.....</i>	<i>377</i>
<i>Іменний покажчик.....</i>	<i>379</i>
<i>Предметний покажчик.....</i>	<i>381</i>



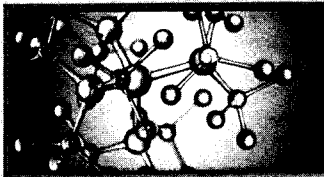
CONTENTS

<i>Foreword</i>	12
Section I	
BASIC CONCEPTS AND LAWS OF CHEMISTRY	14
§ 1. The subject matter and tasks of chemistry. Basic stoichiometric laws of chemistry.....	14
1.1. Main stages of chemical science development. Place of chemistry in the system of natural sciences. The modern scale and pace of the chemical industry development. Environmental problems of chemistry.....	15
1.2. The concept of nanotechnology and nanomaterials: general characteristics; field of use.....	17
1.3. Atomic-molecular doctrine: sources and basic provisions.....	21
1.4. Basic chemical concepts: molecule, atom, chemical element, simple and complicated substance, chemical reaction, a mole.....	22
1.5. Conservation of matter and energy laws. Chemical and other forms of movement of matter. Basic stoichiometric laws of chemistry.....	28
§ 2. Basic classes of inorganic compounds.....	34
2.1. Classification of inorganic compounds.....	35
2.2. Oxides, bases, acids, salts: definition; classification; extraction; properties.....	36
2.3. The concept of coordination compounds.....	48
§ 3. Modern theory of the structure of the atom.....	55
3.1. Planetary (nuclear) model of the atom.....	56
3.2. Structure of electronic shells of atoms.....	57
3.2.1. The dual nature of an electron.....	59
3.2.2. Quantum number.....	61
3.2.3. Electronic configuration.....	63
3.2.4. Pauly's principle. Hund's rule. Klechcovsky's rule.....	64
3.3. Periodic system of chemical elements and the electronic theory of the structure of atoms.....	65
3.4. Natural radioactivity and its sources.....	71
3.5. Types of radioactive transformations.....	72
3.6. The structure of the nucleus of an atom.....	74
3.7. Artificial radioactivity.....	75

3.8. Effect of radiation on living organisms. The problems of nuclear power.....	77
§ 4. Chemical bond and the structure of molecules.....	81
4.1. General terms about chemical bond.....	82
4.2. Covalent bond: mechanism of formation, the main characteristics...	88
4.3. Ionic bond: electronegativity, the polarity of molecules.....	99
4.4. Hydrogen bond: main features.....	100
4.5. Metallic communications: main features.....	102
§ 5. The main regularities of the course of chemical processes.....	105
5.1. The basic thermodynamic functions. The first principle of thermodynamics. Hess's law and thermodynamic calculations.....	106
5.2. Entropy and the second principle of thermodynamics. Gibbs' Energy of processes. The law of maximize energy.....	112
5.3. The speed of chemical reaction and factors that affect it (the law of mass action, Van't Hoff's law).....	121
5.4. Chain reactions.	125
5.5. Catalysis and catalysts.....	127
5.6. Chemical equilibrium. Le Chatelier's law.....	128
§ 6. Water. Solutions.....	134
6.1. Water and its importance for life on Earth.....	135
6.2. Cycle water and balance on the planet.....	137
6.3. Sources of the World ocean pollution and inland waters.....	139
6.4. Chemical pollution of natural waters.....	141
6.5. Water: methods, physical, chemical properties, chart of the water state.....	147
6.6. Energy processes of dissolution. Henry's, Dalton's, Sechenov's principle.....	155
6.7. Quantitative expression of composition solutions.....	160
6.8. Raoult's principles.....	161
6.9. Osmosis. Osmotic pressure.....	165
§ 7. Properties of electrolyte solutions.....	169
7.1. Arrhenius theory of electrolytic dissociation, degree of dissociation. The role of electrolytes in processes of organisms.....	170
7.2. Law of dilution, ion strength of the solution.....	174
7.3. Ionic product of water, pH.....	176
7.4. Buffer solutions, their importance in nature.....	180
7.5. Hydrolysis of aqueous solutions of salts.....	183
7.6. Product of solubility, dissolution conditions and deposition of sediments.....	186
Section II	
ELECTROCHEMISTRY BASIS.....	189
§ 1. Redox reactions.....	189
1.1. Redox reactions. The most common oxidants and reducing agents....	190

1.2. Practices redox reactions. Effect of pH course of redox reactions...	192
1.3. Types of redox reactions.....	197
1.4. Examples of reactions that occur during cleaning wastewater and gas emissions.....	198
1.5. The biological significance of redox processes.....	199
§ 2. Galvanic elements.....	208
2.1. Redox processes in galvanic cells. Nernst equation.....	209
2.2. Several electrochemical potentials of metals.....	214
2.3. Determination of EMF of galvanic element.....	215
2.4. Batteries, fuel cells.....	216
§ 3. Electrolysis of melts and water solutions.....	220
3.1. The electrolysis of melts.....	220
3.2. The electrolysis of aqueous solutions.....	222
3.3. Faraday's laws.	226
3.4. Application of electrolysis in the industry.....	227
§ 4. The general concept of corrosion.	233
4.1. General characteristics of metals and their extraction.....	233
4.2. Chemical and electrochemical corrosion.....	238
4.3. Methods of metals protection from corrosion.....	241
Section III	
CHEMISTRY OF ELEMENTS.....	246
§ 1. Periodic Law – the fundamental law of nature.....	246
1.1. The main provisions of the Periodic Law.....	247
1.2. Overview of chemical elements in groups and periods.....	249
1.3. Prevalence of chemical elements in nature.....	252
1.4. Regularities of distribution of biogenic elements in the periodic system.....	256
1.5. Hydrogen: general characteristics.....	258
1.6. General characteristics of elements VII-A subgroup.....	263
§ 2. The elements of the VI, V, IV main subgroups: general characteristics, properties, extraction, using.....	272
2.1. General description of the Oxygen subgroup's elements. Oxygen, Sulfur, Hydrogen sulfide, sulfuric acid.....	273
2.2. General description of Nitrogen subgroup's elements. Nitrogen, Nitrogen's compounds, nitrate acid, nitrates, nitrogen fertilizers.....	287
2.3. Phosphorus, phosphate acid, phosphates, phosphate fertilizers.....	296
2.4. General characteristics of Carbon subgroup's elements. Carbon, Carbon's compounds, carbonic acid, carbonates.....	302
2.5. The fuel and its types (anthracite, bituminous and brown coal, peat, wood, natural gas, etc.).....	307
2.6. Silicon, silicon's compounds, silicon acid, silicates.....	308
§ 3. Overview of metals.....	314

3.1. Natural compounds of metals and general characteristics and methods of extraction of metals.....	315
3.2. General characteristics of alkali metals for example, sodium and potassium.....	317
3.3. Alkaline earth metals: mining, properties, using.....	321
3.4. Hard water and methods of fixing it.....	324
3.5. Aluminium: extraction, properties. Rare earth elements.....	325
§ 4. The transition metals. The problem of the pollution of heavy metals transition metals.....	328
4.1. The transition metals.....	329
4.2. General description of the elements of the Ferrum series. Extraction of iron (blast furnace process). Chemical properties of metals in the Ferrum series.....	334
4.3. The problem of the pollution of heavy metals.....	340
Section IV	
BASICS of BIOGEOCHEMISTRY.....	342
§ 1. The subject and the basic concepts of biogeochemistry.....	342
1.1. The basic concepts of biogeochemistry: the living substance, biosphere, biogeochemical processes, the recurrence of biogeochemical processes.....	343
1.2. V. Vernadsky and creation of biogeochemistry.....	345
1.3. The relationship of biogeochemistry and geochemistry, biology, pedology.....	350
1.4. Practical importance of biogeochemistry.....	352
§2. The regularities of chemical elements distribution.....	356
2.1. Chemical elements in the biosphere. Elements of the biogenic and «minor», macro- and microelements.....	357
2.2. The content of chemical elements in the biosphere and human body. The chemical composition of the Earth's crust as a factor of the biosphere.....	359
2.3. Dependence of elements' distribution from atomic number.....	362
2.4. Nucleus synthesis as the formation of nuclei of atoms of chemical elements.....	366
§3. Migration of elements in natural environment, its types and factors..	369
3.1. Factors and forms of migration.....	370
3.2. Physical and chemical migration.....	371
3.3. The concept of isomorphism.....	373
3.4. Geochemical and biogeochemical barriers.....	374
<i>Literature.....</i>	<i>377</i>
<i>Index.....</i>	<i>379</i>



ПЕРЕДМОВА

Сучасний спеціаліст повинен бути ерудованим, мати широке професійне мислення. Провідну роль у практиці підготовки фахівця природничої галузі знань набувають знання основ хімії, властивостей хімічних елементів, закономірностей процесів, що перебігають у довіклілі. Хімічна наука формує матеріальну основу сучасної цивілізації, проте хімічні знання є фундаментом для подальшого вивчення природничих, а також низки дисциплін професійно-практичного спрямування.

Поданий навчальний посібник адресований студентам нехімічних спеціальностей університетів. Він буде корисним для студентів, які навчаються за екологічними напрямками. Зміст посібника поділено на чотири розділи. Перший розділ охоплює вивчення основних понять і законів хімії. Тут йде мова про основні стехіометричні закони хімії, класи неорганічних сполук, електронну будова атома, природу хімічного зв'язку, термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу хімічних процесів, теорію розчинів неелектролітів та електролітів тощо. Другий розділ охоплює основи електрохімії. У цей модуль увійшли питання щодо закономірностей перебігу окисно-відновних реакцій, що відбуваються у природі, а також гальванічних та паливних елементах, під час процесів електролізу тощо. Третій розділ розкриває фізико-хімічні властивості, насамперед, біогенних елементів. Четвертий – охоплює основи знань з біогеохімії, класифікацію хімічних елементів з точки зору цієї науки, закономірності розповсюдження хімічних елементів у біосфері.

Окрім основних знань хімічного курсу подано питання, що мають екологічну спрямованість. Ці питання виділені іншим шрифтом, вони є додатковими, факультативними для вивчення студентами. Позапрограмний матеріал подано у формі хімічних новел, які збагачують зміст основних питань хімії. Зміст навчального посібника побудований у вигляді тем-лекцій. На початку параграфів наведено питання та ключові слова, що визначають проблематику теми. Основні поняття подано українською та англійською мовами, що

забезпечить активізацію знань студентів та вдосконалення їх знань з хімічної термінології.

Мета навчального посібника – сприяти усвідомленню студентами базових хімічних знань, а також допомогти їм зрозуміти хімічну природу процесів, що відбуваються у довкіллі, а також роль хімічних знань у розвитку багатьох галузей техніки і виробництва.

Ми намагалися зробити такий зміст навчального посібника, де б реалізовувався інтегрований підхід під час вивчення хімії. Адже інтегративні тенденції, які нині є домінуючими у науці, знімають відомчі перепони між різними науковими дисциплінами та визначають новий стиль мислення сучасного спеціаліста. Викладання навчального матеріалу може здатись позбавленим надмірної академічності, проте ми намагалися зробити посібник цікавим. Ми не в змозі дати студентам усі знання майбутнього, але можемо навчити їх підходам щодо розв'язання багатьох професійних питань.

Автор висловлює щиро подяку за конструктивні зауваження та пропозиції рецензентам: доктору хімічних наук, професору, завідувачці кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, Заслуженому діячу науки і техніки України Т.Л. Ракитській; доктору технічних наук, професору, директору Інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля Вінницького національного технічного університету В.Г. Петруку; доктору педагогічних наук, кандидату хімічних наук, професору, професору кафедри інженерної екології Національного технічного університету України «КПІ» О.В. Кофановій.



РОЗДІЛ I

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 1. ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ ХІМІЇ.

ОСНОВНІ СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

- 1.1. Основні етапи розвитку хімічної науки. Місце хімії в системі природничих наук. Сучасні масштаби і темпи розвитку хімічної промисловості. Екологічні проблеми хімії.
- 1.2. Поняття про нанотехнології і наноматеріали: загальна характеристика; галузі використання.
- 1.3. Атомно-молекулярне вчення: джерела виникнення і основні положення.
- 1.4. Основні хімічні поняття: молекула, атом, хімічний елемент, проста і складна речовина, хімічна реакція, моль.
- 1.5. Закон збереження матерії і енергії. Хімічні та інші форми руху матерії. Основні стехіометричні закони хімії.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про основні поняття хімії, а саме:

- Атом, молекула, проста і складна речовина.
- Хімічна реакція, кількість речовини (моль, число Авогадро).
- Атомно-молекулярне вчення.
- Стехіометричні закони хімії.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- Наноматеріали і нанотехнології.
- Еквівалент хімічного елемента.
- Молярна маса еквівалента.
- Закон еквівалентів.

Ключові слова

<i>Хімія</i>	<i>Chemistry</i>
<i>Молекула</i>	<i>Molecule</i>
<i>Атом</i>	<i>Atom</i>
<i>Хімічний елемент</i>	<i>Chemical element</i>
<i>Атомно-молекулярне вчення</i>	<i>Atom-molecule theory</i>
<i>Число Авогадро</i>	<i>Avogadro number</i>
<i>Моль</i>	<i>Mole</i>
<i>Хімічний еквівалент</i>	<i>Chemical equivalent</i>
<i>Наноматеріали</i>	<i>Nanomaterials</i>
<i>Нанотехнології</i>	<i>Nanotechnology</i>

1.1. Основні етапи розвитку хімічної науки. Місце хімії в системі природничих наук. Сучасні масштаби і темпи розвитку хімічної промисловості. Екологічні проблеми хімії

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто хімічні явища. Хімічні явища, або хімічні реакції полягають у перетворенні одних речовин на інші без зміни складу ядер атомів.

Ознаками хімічних реакцій є енергетичний ефект (виділення теплоти, світла або поглинання теплоти), зміна забарвлення, утворення газу, осаду або розчинення осаду, поява чи зникнення запаху.

Хімічні явища обумовлені взаємодією атомів, у результаті якої утворюються молекули, йонні асоціати тощо.

Хімія вивчає речовини, їх властивості, склад, будову і перетворення. Найважливішими задачами хімії є дослідження будови речовин, знаходження зв'язків їх будови з властивостями та реакційною здатністю, розробка методів добування речовин з наперед заданими властивостями, інтенсифікація промислових виробництв, створення безвідхідних технологій, використання енергії хімічних перетворень.

Хімія посідає центральне місце серед природничих наук і в суспільному виробництві. Вона поєднує абстрактні фізичні та хімічні уявлення з біологічними і геологічними процесами, явищами живої та неживої природи. Хімічна форма руху матерії – це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Багато хімічних перетворень відбувається під дією фізичних факторів – теплоти, електричного струму, випромінювання тощо. Біологічні зміни обумовлені послідовними хімічними реакціями. Деякі фізичні явища – елек-

тричний струм у гальванічному елементі, теплота, що виділяється під час згоряння речовин, також є результатом хімічних процесів.

Основою технологічних процесів у багатьох галузях економіки (металургійна, медична, харчова, легка промисловість, енергетика, будівництво, електроніка, сільське господарство) є хімічні реакції.

Відомо понад 15 млн. хімічних сполук. Щорічно їх рееструється близько 0,5 млн (приблизно одна сполука кожної хвилини). До них належать пестициди, лікарські препарати, потенційно токсичні речовини, промислові, що мають практичне значення.

Хімічні знання необхідні кожній людині незалежно від їх фаху з багатьох причин. По-перше, без них неможливе формування наукового світогляду; по-друге, ці знання забезпечать раціональну поведінку, а в багатьох випадках і елементарну безпеку в повсякденному житті та діяльності в усіх галузях виробництва, культури, науки, не пов'язаних з хімією безпосередньо; по-третє, вони є основою екологічних знань, які необхідні для збереження природного середовища; по-четверте, знання хімії потрібне для усвідомлення її ролі у розв'язанні сировинних, енергетичних, харчових та медичних проблем людства, а також для запобігання хемофобії населення.

Розвиток промисловості та транспорту, збільшення населення, проникнення людини в космос, інтенсифікація сільського господарства (використання добрив, засобів захисту рослин), перевезення нафтопродуктів, поховання небезпечних речовин на дні морів та океанів, а також відходів атомних електростанцій, пароплавів, човнів, випробування ядерної зброї – все це джерела глобального і зростаючого забруднення довкілля – ґрунтів, води, повітря. У біосфері постійно перебуває близько одного мільйона різних хімічних сполук антропогенного походження – оксиди Карбону, Сульфуру, Нітрогену, озон, метали (свинець, кадмій, берилій, ртуть тощо) та їх сполуки, органічні речовини (вуглеводні, хлоро-, фосфоро-, нітропохідні), радіоактивні та тверді речовини (сажа, пил, пісок, попіл), гербіциди, пестициди, нітрати, а також продукти взаємодії всіх цих речовин під впливом сонячного світла, які є більш токсичними, ніж вихідні. З 6 тис. речовин, перевірених на канцерогенну активність, 1,5 тис. виявилися небезпечними для життя людини. Маріуполь, Дніпродзержинськ, Одеса, Макіївка, Кривий Ріг належать до міст, у повітряному басейні яких концентрації забруднювачів більш, ніж у десять разів перевищують максимально допустимі.

Хімія та екологічні проблеми взаємозв'язані. Поверхневий погляд на їх зв'язок може призвести до висновку, що ці проблеми викликані хімією і розв'язання їх просте – скоротити хімічне виробництво. Але хімічна промисловість посідає не перше місце у забрудненні довкілля, поступаючись перед металургією та енергетикою. Окрім того, хімічні знання та технології відіграють мало неголовну роль у розв'язанні сучасних і майбутніх екологічних проблем незалежно від джерела їх виникнення. Назвемо головні напрями вивчення та розв'язання проблем збереження та охорони довкілля за допомогою хімії: моніторинг довкілля; токсикологічні дослідження, зокрема оцінка канцерогенної та мутагенної активності хімічних сполук; створення мало- і безвідхідних виробництв, енерго- і ресурсозберігаючих технологій; очищення та переробка стічних вод, відхідних та вихлопних газів, твердих відходів; конверсія хімічної зброї; хімічні катастрофи та хімічна безпека; перетворення та розподіл хімічних сполук (природних і антропогенних) в екосистемах (регіональний рівень) і геосфері – атмосфері, гідросфері та верхній літосфері (біосферний рівень); глобальні біогеохімічні цикли елементів і хімічна стійкість біосфери; соціальні та психологічні проблеми, зокрема хемофобія; екологічна освіта та виховання.

Роль хімії в охороні повітряного басейну та водойм полягає не тільки в утилізації та очищенні відходів, але й у перебудові технологічних процесів, тобто в створенні маловідхідних технологій.

1.2. Поняття про нанотехнології і наноматеріали: загальна характеристика; галузі використання

Розвиток нанотехнологій почався з 1931 р., коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше в 1959 р. американський фізик нобелівський лауреат Річард Фейнман уперше опублікував роботу, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу – море місця». У 1974 р. японський фізик Норіо Танібучи запропонував термін «нанотехніка», під яким розуміють механізми розміром менші одного мікрона. Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером було створено скануючий тунельний мікроскоп, який дозволив маніпулювати речовиною на атомарному рівні. У 1985 р. Роберт Керл, Харольд Крото, Річард

Смоллі відкрили новий клас сполук – фулерени. У 1988 р. незалежно один від одного французський та німецький вчені Альберт Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору. Магнітні наноплівки і нанодропи завдяки цьому ефекту перспективно стали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. 1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Ідзимою. У 1998 р. було вперше створено транзистор на основі нанотрубок голландським фізиком Сізом Деккером, а в 2004 р. він поєднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, відкривши розвиток біонанотехнологій.

Нанотехнології (НТ) (від грец. «*nannos*» – «карлик») – це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою одержання наперед заданих властивостей.

1 нанометр (нм) – це мала величина і становить 10^{-9} м.

До нанотехнологій відносяться технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінну функціонуючі системи більшого масштабу. Нанотехнології охоплюють: сполучення молекул, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні та ін.

Процеси нанотехнологій підкоряються законам квантової механіки. Нині основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології.

До основних завдань нанотехнологій належать:

- отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
- використання наноматеріалів за певним призначенням з урахуванням їх структури і властивостей;
- дослідження структури і властивостей наноматеріалів.

Наноматеріали (НМ) – це дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристали, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і що мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики. Об'єкти із розмірами в межах 1–100 нм, прийнято вважати **нанооб'єктами**, але такі обмеження є досить умовними. Геометричні розміри деяких об'єктів подано на рис. 1.

Основні переваги нанооб'єктів та НМ полягають у тому, що через малі розміри в них проявляються нові особливі властивості, які не характерні цим речовинам у масивному стані. Властивості наноматеріалів визначаються їх структурою, для якої характерна велика кількість меж поділу (межі зерен і потрійних стиків – лінії зустрічі трьох зерен). Вивчення структури є одним з найважливіших завдань наноструктурного матеріалознавства. Основний елемент структури – зерно або кристаліт.

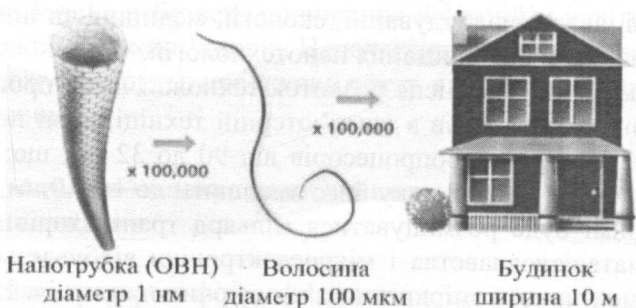


Рис. 1. Розміри нано-, мікро і макросвітів

У НМ істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або найеластичніши-

ми. Так, твердість нанокристалічного нікелю у процесі переходу до нанорозмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягання зростає в 5 разів. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо сильно змінює його швидкість згорання. Теплопровідність моторного мастила суттєвого зростає під час додавання багаточастикових вуглецевих нанотрубок.

У нанокристалічних і нанопористих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто частка атомів, що знаходяться у тонкому (~ 1 нм) приповерхневому шарі. Це приводить до підвищення реакційної здатності нанокристалів, оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від тих, що знаходяться у середині. Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. Загалом, у нанокристалах простежується помітна зміна теплових властивостей.

НТ знаходять застосування в електроніці, сонячній енергетиці, будівництві, авто-, авіабудуванні, екології, медицині та ін. Наведемо деякі приклади використання нанотехнологій.

В електроніці має місце розвиток технологічного процесу при виготовленні транзисторів в комп'ютерній техніці, коли поступово зменшують розміри мікропроцесорів від 90 до 32 нм, що не є межею. Планується до 2018 року його зменшити до 14–10 нм, коли на одному дюймі буде розміщуватися мільярд транзисторів. Завдяки розвитку матеріалознавства і мікроелектроніки відбувається зменшення елементарної комірки запам'ятовуючих пристроїв. На сьогодні перспективними є матеріали на основі надграток, діамагнетиків, феромагнетиків, в яких реалізовується ефект гігантського магнітного опору, перпендикулярного упорядкування та анізотропії. Серед напівпровідникових технологій відмітимо лазери, які працюють при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15 мкА). Вони мають широкі перспективи застосування, наприклад, в квантовій криптографії.

Розроблено технологію виготовлення сонячних елементів на основі нанесення металевих наноантен (крихітних квадратних спіральок) на пластмасову підкладку, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектру. Така конструкція дозволяє отримувати до 80% енергії сонячного світла, тоді як існуючі сонячні батареї мо-

жуть використовувати тільки 20%. Сонце випромінює багато теплової енергії, частина з якої поглинається землею та іншими об'єктами, а пізніше випромінюється протягом багатьох годин після заходу; наноантени можуть отримувати і це теплове випромінювання з вищою ефективністю, ніж звичайні сонячні батареї.

В енергетиці для виготовлення акумуляторів використовують нановолокна кремнію, які містять йони літію, замість карбону. Доведено, що така заміна приведе до збільшення ємності зарядних пристроїв та розширення діапазону використання. Йонна провідність нанокompозитів твердого електроліту збільшується на декілька порядків, за рахунок чого на його основі можна виготовляти мініатюрні гнучкі батареї.

У медицині завдяки своїм бактерицидними властивостями використовуються наночастинки срібла під час лікування різноманітних ран. Типовий розмір наночасток срібла – 5–50 нм; їх додають до миючих засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають столові прилади, дверні ручки (в місцях, де велика небезпека поширення інфекцій) і навіть клавіатури і «мишки» для комп'ютерів. Наночастинки золота, разом із антибіотиками, можуть знизити шкідливий ефект від опромінення при лікуванні пухлин.

1.3. Атомно-молекулярне вчення: джерела виникнення і основні положення

Ще давньогрецькі філософи вважали, що речовини складаються з дуже маленьких часток – атомів. Проте довести це експериментально вони не могли. Конкретніші уявлення про атом виникли значно пізніше, внаслідок розвитку фізики та хімії, що базувався на науковому експерименті. У XVII ст. англійський вчений Р. Бойль (1627–1691), хімічні уявлення якого ґрунтувалися на атомістиці, пояснював усі хімічні зміни об'єднанням та роз'єднанням атомів. У XVIII ст. М. Ломоносов (1711–1765) сформулював основні положення атомно-молекулярного вчення. Праці М. Ломоносова з цих питань були опубліковані лише у 1904 р. завдяки клопотанням російського вченого Б. Меншуткіна (1874–1938).

Основою атомно-молекулярної теорії стало відкриття законів: кратних співвідношень, об'ємних співвідношень; введення понять:

«молекула», «атомна маса» та ін. Експериментальне підтвердження атомно-молекулярна теорія набула у ХХ ст. із розвитком фізико-хімічних методів аналізу. Атомно-молекулярне вчення є одним з найголовніших у природничих науках.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

Визначення основних положень атомно-молекулярного вчення в різних джерелах дещо різняться. Найбільше відповідають сучасним уявленням такі положення.

1. Речовини мають дискретну будову. Вони складаються з часток (структурних елементів речовини) – молекул, атомів або йонів.

2. Частки речовини (молекули, атоми або йони) безперервно, безладно рухаються.

3. Між складовими частками речовини (молекулами, атомами або йонами) діють сили взаємного притягання та відштовхування.

4. Між складовими частками речовини є відстані.

5. Молекули складаються з атомів.

6. Молекули зберігаються під час фізичних процесів і руйнуються під час хімічних.

7. Атоми зберігаються під час хімічних реакцій – при цьому відбувається їх перегрупування, що призводить до утворення нових молекул.

8. Різноманітність речовин обумовлена різними сполученнями атомів.

Унаслідок сполучення атомів можуть виникати речовини молекулярної будови (утворені молекулами) і немoleкулярної будови (утворені атомами або йонами).

1.4. Основні хімічні поняття: молекула, атом, хімічний елемент, проста і складна речовина, хімічна реакція, моль

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є *молекула, атом, хімічний елемент, проста та складна речовини*.

Молекула – це здатна до самостійного існування найменша частка речовини, що зберігає хімічні властивості цієї речовини.

• Молекули – це реально існуючі частки, природні об'єкти. Існування молекул підтверджується багатьма експериментально доведеними фактами: розчиненням речовин, зміною їх агрегатного стану, поширенням запахів, зміною розмірів тіл зі зміною температури, явищами дифузії та броунівського руху тощо.

• Як реальні частки молекули мають розміри та масу. Розміри молекул становлять $10^{-10} - 10^{-7}$ м, тобто це дуже малі частки. У воді масою 0,018 кг міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Маса окремої молекули має дуже мале значення. Так, маса молекули води дорівнює $2,990 \cdot 10^{-26}$ кг.

Відомо, що речовина має фізичні та хімічні властивості. Фізичні – це агрегатний стан, колір, смак, запах, густина, температура плавлення та кипіння, електропровідність, діелектрична проникність тощо, хімічні – здатність речовин вступати в хімічну взаємодію з іншими речовинами. Не можна сказати, що молекула зберігає всі властивості речовини. Наведені фізичні властивості притаманні сукупності молекул. Кожна окрема молекула має хімічні властивості речовини та власні фізичні (дипольний та магнітний моменти, здатність до поляризації, магнітна сприйнятливості тощо).

• Молекули складаються з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином орієнтовані в просторі.

Число атомів у молекулах становить від двох (H_2 , O_2 , HI тощо) до кількох тисяч (вітаміни, гормони, білки). Атоми благородних газів (He , Ar , Kr , Xe , Rn) інколи називають одноатомними молекулами.

Склад молекули – це важлива характеристика молекули та речовини. Він описується хімічними формулами.

• Усі молекули однієї речовини мають однакові склад, розміри, масу, властивості. Молекули різних речовин різняться за складом, розмірами, масою, властивостями.

• Між молекулами є відстані. У газах – $10^{-8} - 10^{-7}$ м, у твердих речовинах – 10^{-10} м. Саме тому при переході з твердого стану в газоподібний об'єми речовин збільшуються приблизно в тисячу разів.

• Молекули безперервно рухаються. У твердих речовинах вони здійснюють хаотичний коливальний рух навколо положень рівноваги, в рідинах – також хаотичний коливальний рух навколо положень рівноваги та прямолінійне переміщення в нові положення рівноваги, в газах – обертальний та прямолінійний рух.

• Підчас фізичних явищ молекули зберігаються, під час хімічних – руйнуються – розкладаються на атоми або групи атомів, які поєднуються в нові комбінації, утворюючи нові речовини.

• Кількісною характеристикою молекули є відносна молекулярна маса.

Не всі речовини складаються з молекул. Молекулярну будову мають більшість органічних та частина неорганічних речовин.

Атом – це хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів.

- Атоми – реально існуючі матеріальні об'єкти, що характеризуються певними масою, розмірами, складом, зарядом ядра, будовою електронної оболонки та іншими властивостями.

- Маса атома має дуже мале значення. Так, маса атома Гідрогену дорівнює $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м.

- Атом – це система, що складається з елементарних часток-протонів, нейтронів та електронів. Протони та електрони знаходяться в ядрі (центральна частина атома), радіус якого становить $\sim 10^{-14}$ м, тобто в 10^4 разів менший за радіус атома.

Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома.

Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, дорівнює негативному заряду електронної оболонки, що визначається числом електронів. Тому атом електронейтральний.

- Атоми – хімічно неподільні частки. Вони зберігаються під час хімічних реакцій – не зникають і не утворюються знову. Атоми руйнуються в процесі ядерних реакцій. Під час хімічних реакцій може змінюватися будова електронної оболонки атома (утворюються йони, змінюються ступені окиснення атомів). Одночасно руйнуються одні комбінації атомів, утворюються інші, тобто відбуваються перегрупування атомів у нові речовини. Хімічні реакції є особливим видом руху атомів – хімічною формою руху матерії.

- Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та відносна атомна маса. Ці величини вказані в періодичній системі хімічних елементів.

- Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу. Вони виявляють однакові хімічні властивості. Отже, справедливим є твердження, що атом – носій властивостей хімічного елемента. Разом з тим, атоми одного й того ж хімічного елемента можуть мати різні маси внаслідок існування ізотопів. Тому в періодичній системі вказано середню атомну масу елемента.

- Атоми входять до складу молекул. Існують також речовини атомної будови (благородні гази).

- Атоми позначаються хімічними знаками (символами).

Поряд з поняттям «атом» у сучасній хімії використовують більш загальне поняття – «*атомна частка*». Під атомною часткою розуміють не тільки ізольований атом, але й похідні від нього частки – атомні радикал, йон, йон-радикал, що утворюються внаслідок збудження або йонізації атома.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра.

• Поняття «хімічний елемент» не слід ототожнювати з поняттям «речовина». Хімічний елемент – це вид атомів, що характеризується певною сукупністю властивостей. Він є складовою частиною речовин. Під час хімічних реакцій хімічні елементи зберігаються і переходять від одних речовин до інших. Нові речовини, що утворюються, складаються з тих самих елементів, що й вихідні. Прості та складні речовини – це форми існування хімічних елементів. На сьогодні відомо 126 хімічних елементів.

- Кожний елемент має свою назву та хімічний символ.

- Носієм властивостей хімічного елемента є атом.

• Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів, що збігається з порядковим номером елемента в періодичній системі. Немає різних хімічних елементів, які мали б однаковий заряд ядер атомів. Тому, знаючи значення заряду ядра, можна визначити, який це елемент.

• Відносна атомна маса теж є кількісною характеристикою елемента, але за її значенням не можна точно визначити хімічний елемент. Існують атоми різних елементів, які мають однакові значення атомної маси, так звані *ізобари*. Крім того, є атоми одного і того ж елемента з різними атомними масами – *ізотопи*.

ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ

Якщо запитати у декількох людей, з чого складається організм людини, то можна одержати різні відповіді. У одних відповідях прозвучать біологічні терміни із згадуванням внутрішніх органів, кісток та ін. У інших розмова піде про білки, жири, вуглеводи, ДНК. Але хіміки відразу думають про атоми і молекули.

Усім хімікам відомо, що організм людини являє собою не суміш хімічних елементів, а суміш хімічних сполук, багато з яких вельми складні.

Елементи можна поділити на три типи:

- Макроелементи (основні елементи), на частку яких приходиться 2% – 60% загальної кількості атомів всього організму; до них відносяться, наприклад Гідроген і Карбон;
- Мікроелементи, частка яких складає 0,01 – 1%, наприклад, Кальцій, Фосфор;
- Слідові елементи, частка яких складає менше 0,01%, наприклад, Ферум, Йод.

У табл. 1 наведено сумарну масу макроелементів в організмі людини (для людини масою 60 кг) та частка атомів (у відсотках до загального числа атомів).

Виходячи з таблиці, видно, що число атомів Гідрогену більше, ніж інших атомів, однак за своєю масою Гідроген дає менший внесок, ніж Карбон або Оксиген. Таким чином, знання тільки сумарної маси елемента не дозволяє віднести його до певного типу «елементів життя». Для того, щоб це зробити потрібно знати скільки атомів кожного елемента міститься в організмі.

Таблиця 1

Макроелементи в організмі

Елемент	Маса, г	Частка атомів, %
Оксиген	36800	25,9
Карбон	11688	11,0
Гідроген	5326	59,4
Нітроген	2962	2,39

Хіміки переходять від маси речовини до числа атомів, що складають цю масу, використовуючи поняття «**моль**». У випадку хімічних елементів один моль – це така кількість даного елемента, яка включає стільки ж атомів, скільки їх у 12 г Карбону. Кількість атомів в одному молі близько $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів. Організм людини масою 60 кг містить близько 1000 моль Карбону. Спробуйте уявити собі, яка це кількість атомів.

ЗАВДАННЯ

Відомості про елементний склад людського організму подано вище у вигляді табл. 1. Такий спосіб подання інформації не завжди найкращий. Більш досконалим є діаграма, наприклад, секторна або у вигляді колонок.

Використовуючи, відомості табл. 1, покажіть у вигляді секторної діаграми співвідношення чотирьох макроелементів в організмі людини за їх сумарним масовим складом. П'ятий сектор відобразить частку всіх мікро- та слідових елементів.

Тепер побудуйте іншу діаграму, що демонструє співвідношення

елементів по числу атомів.

Чи є діаграма у даному випадку більш наочним способом подання та порівняння інформації?

З 1996 р. в Україні затверджено нові назви хімічних елементів, які наближаються до їх латинських назв (табл. 2). Українські назви хімічних елементів треба розглядати як власні назви і писати з великої літери, тоді як назви простих речовин, а також традиційні, технічні і систематичні назви хімічних сполук, як і раніше – з малої.

Таблиця 2

Назви хімічних елементів

Хімічний знак	Латинська назва	Українська назва
Ag	<i>Argentum</i>	<i>Аргентум</i>
Al	<i>Aluminium</i>	<i>Алюміній</i>
As	<i>Arsenicum</i>	<i>Арсен</i>
Au	<i>Aurum</i>	<i>Аурум</i>
C	<i>Carboneum</i>	<i>Карбон</i>
Ca	<i>Calcium</i>	<i>Кальцій</i>
Cl	<i>Chlorum</i>	<i>Хлор</i>
Cu	<i>Cuprum</i>	<i>Купрум</i>
Fe	<i>Ferrum</i>	<i>Ферум</i>
H	<i>Hydrogenium</i>	<i>Гідроген</i>
He	<i>Helium</i>	<i>Гелій</i>
Hg	<i>Hydrargyrum</i>	<i>Меркурій</i>
K	<i>Kalium</i>	<i>Калій</i>
N	<i>Nitrogenium</i>	<i>Нітроген</i>
Na	<i>Natrium</i>	<i>Натрій</i>
O	<i>Oxygenium</i>	<i>Оксиген</i>
P	<i>Phosphorus</i>	<i>Фосфор</i>
S	<i>Sulfur</i>	<i>Сульфур</i>
Si	<i>Silicium</i>	<i>Силіцій</i>
Sn	<i>Stannum</i>	<i>Станум</i>

Для визначення меж застосовності поняття «хімічний елемент» слід розглянути поняття «проста» та «складна речовина».

Усі речовини за складом поділяються на прості та складні.

Простими називаються речовини, що складаються з одного елемента, тобто це – форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Складними називаються речовини, що складаються з різних елементів, тобто це – форма існування хімічних елементів у зв'язаному стані.

Налічується більше 500 простих речовин і понад 7 млн. складних. Той факт, що число простих речовин перевищує число елементів (їх 126), пояснюється явищем алотропії. Наприклад, елемент Фосфор може існувати у вигляді трьох алотропних модифікацій: білого, червоного і чорного фосфору.

Прості речовини можуть мати молекулярну і немолекулярну будову – атомну або металічну. Складні речовини мають молекулярну і немолекулярну будову – йонну або металічну. Не слід ототожнювати поняття «проста речовина» та «хімічний елемент», хоча їх назви здебільшого збігаються. Адже, проста речовина – це форма існування хімічного елемента у вільному стані.

1.5. Закон збереження матерії і енергії. Хімічні та інші форми руху матерії. Основні стехіометричні закони хімії

Один з найзагальніших законів природи – *енергія не створюється і не зникає, а може тільки перетворюватися з однієї форми в іншу в еквівалентних співвідношеннях.*

У XVIII–XX ст. були відкриті закони фізики та хімії, які стали базою та складовою частиною атомно-молекулярного вчення та основою сучасної хімії.

Основні стехіометричні закони хімії.

ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ. *Кожна чиста речовина молекулярної будови має постійний (сталий) склад, що не залежить від місця та способу її добування.* Так, до складу води H_2O . Входять елементи Гідроген та Оксиген (якісний склад). Масові частки водню та кисню у воді становлять 11,11% та 88,89 %. Чиста речовина вода, добута з річкової, морської, дощової, снігу в Арктиці чи Антарктиді, одержана на Землі чи в космосі хімічними способами (синтезом з газів кисню та водню, спалюванням метану, розкладом кристалогідратів, основ, кислот тощо), має саме такий якісний та кількісний склад.

Закон був сформульований у 1799 р. французьким вченим Ж. Прустом. Французький хімік К. Бертолле (1748–1822) вважав, всупереч Ж. Прусту, що склад речовини не є постійною величиною і може змінюватися в певних межах залежно від умов добування.

Дискусія між ними тривала вісім років і в 1808 р. закінчилася перемогою Ж. Пруста. Російський хімік М. Курнаков (1860–1941), поєднуючи погляди обох вчених, показав, що можна одержати сполуки немалекулярної будови сталого та змінного складу. За його пропозицією такі сполуки було названо відповідно дальтонідами та бертолідами на честь вчених Дж. Дальтона і К. Бертолле.

На сьогодні встановлено, що до бертолідів належить більшість твердих кристалічних речовин немалекулярної будови – оксиди, сульфіди, нітриди, карбіди, галогеніди металів.

Закон поширюється на речовини молекулярної будови. Речовини немалекулярної будови, одержані за різних умов, можуть мати сталий і змінний склад.

Висновки з закону:

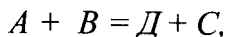
- Склад речовини молекулярної будови можна описати однією хімічною формулою з цілочисельними індексами.
- Якщо одні й ті ж хімічні елементи сполучаються між собою в різних кількісних цілочисельних співвідношеннях, вони утворюють різні речовини.

Твердження, зворотне закону сталості складу (кожному складу речовини відповідає тільки одна хімічна сполука), – невірне. Один і той же склад можуть мати різні речовини – ізомери.

Відкриття закону надало можливість описати склад речовин певними хімічними формулами та виконувати розрахунки за

ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ РЕЧОВИН ПІД ЧАС ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ (М. Ломоносов, А. Лавуазьє). *Загальна маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.*

Якщо хімічну реакцію в загальному вигляді виразити схемою:



закон збереження маси можна записати в такій символічній формі:

$$m(A + B) = m(D + C).$$

Ще античні філософи висловлювали думку, що матерія взагалі не зникає і не утворюється знову з нічого, а кількість речовини у Всесвіті залишається постійною. Вони вважали, що це положення очевидне і не вимагає доказів.

Першим вченим, хто визнав його за важливий закон, сформулю-

вав і підтвердив експериментальне, був М. Ломоносов (1748 р.). Але оскільки його праці в цій галузі побачили світ лише на початку XX ст., автором закону вважають французького вченого А. Лавуазьє (1743–1794). На сторінках підручників хімії закон збереження маси речовин підчас хімічних реакцій з'явився лише в 60-х роках XIX ст. після його ретельної експериментальної перевірки Ж. Стасом.

З точки зору сучасних уявлень про зв'язок між масою та енергією закон не зовсім точний. Оскільки хімічні реакції супроводжуються поглинанням або виділенням енергії, повинна змінюватися і маса реагуючих речовин.

У ядерних реакціях закон не виконується: загальна маса ядер, які утворюються, менша за масу вихідних ядер на так званий дефект мас.

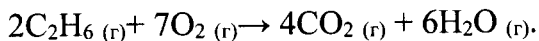
З точки зору атомно-молекулярного вчення під час хімічних реакцій атоми не зникають і не виникають з нічого, число атомів та маса кожного атома не змінюються, тому й загальна маса речовин не змінюється.

Закон збереження маси є основою для кількісних розрахунків за хімічними рівняннями в науці та на виробництві.

ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ СПІВВІДНОШЕНЬ.

Співвідношення об'ємів газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, б співвідношенням простих цілих чисел.

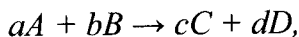
Так, у реакції горіння етану в кисні:



Співвідношення об'ємів газів таке:

$$V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 7 : 4 : 6$$

Якщо рівняння реакції між газами зобразити схемою:



то у символічній формі закон об'ємних співвідношень записується так:

$$V(A) : V(B) : V(C) : V(D) = a : b : c : d$$

де a, b, c, d – коефіцієнти, які називаються стехіометричними.

Закон у 1808 р. сформулював Ж. Гей-Люссак.

Закон виконується в реакціях з речовинами, які знаходяться в газоподібному стані, якщо об'єми вимірюються за однакових тиску та температури.

Закон використовують для розрахунків об'ємів газів за хімічними рівняннями.

ЗАКОН АВОГАДРО. У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.

У символічній формі він записується таким чином:

$$N = \text{Const, якщо } p, V, T = \text{Const,}$$

де N – число молекул; p – тиск; V – об'єм; T – температура.

У 1811 р. А. Авогадро для пояснення емпіричного (дослідного) закону об'ємних співвідношень Ж. Гей-Люссака висунув гіпотезу, яка була прийнята як закон Першим Міжнародним конгресом хіміків.

Закону підлягають усі гази (незалежно від розмірів їх молекул). Не підлягають йому гази за умов високого тиску та низької температури та речовини в рідкому та твердому станах.

Наслідки закону Авогадро:

1. Молярний об'єм будь-якого газу за нормальних умов дорівнює $0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, або $22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. **Нормальні умови** – це тиск $p = 101325 \text{ Па}$ та температура $T = 273,15 \text{ К}$, або $t = 0^\circ \text{С}$.

2. Співвідношення густин двох газів за однакових умов дорівнює співвідношенню їх відносних молекулярних або молярних мас $\rho_1 : \rho_2 = M_1 : M_2$.

ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ. Закон сталості складу сприяв тому, що в хімію згодом були введені поняття *еквівалент* і *молярна маса еквівалента* («еквівалентний» означає «рівноцінний»).

Еквівалентом елемента називають таку його кількість, яка сполучається з одним молекул атомів Гідрогену або заміщує таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях.

Маса одного еквівалента елемента називається **молярною масою еквівалента**.

Наприклад, у сполуках HF , H_2O , NH_3 еквіваленти Флуору, Оксигену та Нітрогену дорівнюють 1 ; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}$ моль відповідно, а молярні маси еквівалентів відповідно $18,99$; 8 ; $4,67 \text{ г/моль}$.

Поняття про еквівалент і молярну масу еквівалента поширюються і на складні речовини.

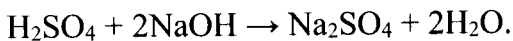
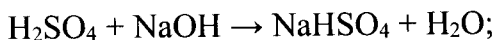
Еквівалентом складної речовини називається така її кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом водню або з одним еквівалентом будь-якої іншої речовини.

Закон еквівалентів: хімічні елементи сполучаються один з

одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.

Щоб визначити еквівалент елемента, не обов'язково мати його сполуку з Гідрогеном. Еквівалент елемента можна обчислити за складом сполуки цього елемента з будь-яким іншим елементом, еквівалент якого відомий (так званий прямий метод).

Прийнявши еквівалент Гідрогену за одиницю, Дж. Дальтон першим обчислив еквіваленти деяких елементів. Якщо один елемент з іншим утворює не одну, а кілька сполук, то його еквівалент у цих сполуках буде різним. Отже, еквівалент не є сталою величиною. Наприклад, сульфатна кислота з натрій гідроксидом може взаємодіяти з утворенням кислотої або нормальної солі:



У першому випадку молярна маса еквівалента сульфатної кислоти дорівнює 98 г/моль, у другому – молярна маса еквівалента дорівнює 49 г/моль.

Між молярною масою еквівалента та валентністю елемента існує співвідношення:

$$E = \frac{A}{B},$$

де A – атомна маса елемента;

B – валентність елемента.

На основі закону еквівалентів можна вивести формули для визначення молярних мас еквівалентів складних речовин:

$$E_{\text{оксиду}} = M_{\text{оксиду}} / \text{Число атомів елемента} \cdot \text{Валентність елемента};$$

$$E_{\text{кислоти}} = M_{\text{кислоти}} / \text{Основність кислоти};$$

$$E_{\text{основи}} = M_{\text{основи}} / \text{Кислотність основи};$$

$$E_{\text{солі}} = M_{\text{солі}} / \text{Число атомів металу} \cdot \text{Валентність металу},$$

де M – молярна маса сполук.

Під час розв'язання деяких задач потрібно користуватися поняттям «еквівалентний об'єм». Еквівалентним об'ємом називають об'єм, що займає за даними умовами 1 еквівалент речовини. Якщо еквівалент Гідрогену дорівнює 1 моль, то у 22,4 л H_2 міститься

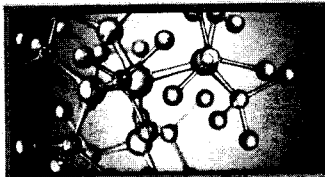
2 еквівалента Гідрогену; отже еквівалентний об'єм водню дорівнює $22,4/2 = 11,2$ л/моль.

ЗАВДАННЯ

Визначите еквівалентний об'єм кисню.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Яке місце посідає хімія в системі природничих наук?
2. Яка роль хімічної науки для розв'язання проблем сучасності?
3. Яка ваша думка з приводу значення хімічних знань для фахівців різних сфер людської діяльності? Для чого, на вашу думку, необхідні хімічні знання екологу, інженеру, технологу?
4. Що таке нанотехнології і наноматеріали?
5. Які особливості будови і властивостей наночастинок?
6. Де використовуються наноматеріали?
7. Дайте визначення понять: «атом», «молекула», «проста речовина», «хімічний елемент», «кількість речовини».
8. Охарактеризуйте макро- і мікроелементи в організмі людини.
9. Сформулюйте основні стехіометричні закони хімії.
10. Дайте визначення понять: «еквівалент», «молярна маса еквівалента», «еквівалентний об'єм».
11. Яким чином визначають молярні маси еквівалентів кислот, основ, оксидів, солей?
12. Як співвідносяться молярна маса, молярна маса еквівалента і валентність?
13. Визначите в грамах масу однієї молекули сірчистого газу.
14. Скільки моль міститься в 1 м^3 будь-якого газу за нормальних умов?
15. Деяка кількість металу, молярна маса еквівалента дорівнює $27,9$ г/моль, витісняє з кислоти 700 мл водню, виміряного за нормальних умов. Визначити масу металу.



РОЗДІЛ I

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 2. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.

ПОНЯТТЯ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

2.1. Класифікація неорганічних сполук.

2.2. Оксиди, основи, кислоти, солі:

- визначення;
- класифікація;
- добування;
- властивості.

2.3. Поняття про комплексні сполуки.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про основні класи неорганічних сполук,

а саме:

- оксиди;
- основи;
- кислоти;
- солі.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- комплексні сполуки;
- константа нестійкості комплексного йона.

Ключові слова

<i>Оксиди</i>	<i>Oxides</i>
<i>Основи (гідроксиди)</i>	<i>Hydroxides</i>
<i>Кислоти</i>	<i>Acids</i>
<i>Солі</i>	<i>Salts</i>
<i>Номенклатура неорганічних сполук</i>	<i>Inorganic chemical nomenclature</i>
<i>Комплексні сполуки</i>	<i>Complex compounds</i>
<i>Стійкість комплексного йона</i>	<i>Stability of complex ion</i>

2.1. Класифікація неорганічних сполук

Неорганічні сполуки поділяють на декілька класів за подібністю властивостей та хімічної будови. Тому класифікацію неорганічних сполук та їх номенклатуру доцільніше розглядати після вивчення будови молекул та кристалів.

Класифікація неорганічних сполук, як і будь-яка класифікація в науці, не може бути досконалою. Проте вона допомагає робити узагальнення, передбачення, систематизує і полегшує вивчення великого обсягу фактичного матеріалу.

Усі речовини, згідно з номенклатурними правилами IUPAC, поділяються на прості і складні.

Прості речовини складаються з одного елемента, і, в свою чергу, включають метали і неметали. Метали складаються з атомів хімічних елементів – металів (натрій Na, калій K, залізо Fe, срібло Ag та ін.). Неметали складаються, як правило, з молекул хімічних елементів (хлор Cl₂, азот N₂, фосфор P та ін.). Метали та неметали мають різні хімічні властивості, що пояснюється електронною будовою їх атомів.

Складні речовини поділяються на класи за складом (двох-елементні, або бінарні, і багатоелементні) або за функціональними ознаками.

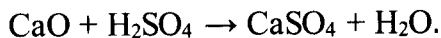
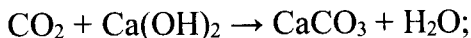
Найважливішими класами неорганічних сполук за функціональними ознаками є оксиди, кислоти, основи, амфотерні гідроксиди, солі.

2.2. Оксиди, основи, кислоти, солі: визначення, класифікація, добування, властивості

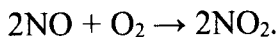
ОКСИДИ

Оксидами називаються бінарні оксигеновмісні сполуки, в яких Оксиген виявляє негативний ступінь окиснення – 2 та приєднується безпосередньо до атома елемента. Отже, до оксидів належать майже всі бінарні сполуки елементів з Оксигеном, крім сполуки Оксигену з Флуором – OF_2 . Цю сполуку відносять до фторидів, а не до оксидів, оскільки Оксиген у ній має ступінь окиснення +2 (електронегативність Флуору (4) вища за електронегативність Оксигену (3,5)).

За хімічними властивостями оксиди поділяють на солетворні і несолетворні. *Солетворні* – це такі оксиди, які в разі перебігу певних хімічних реакцій здатні утворювати солі. Наприклад:

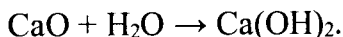


Несолетворні — це такі оксиди, які не здатні утворювати солі. Наприклад, NO , CO тощо (таких оксидів відомо мало). Однак несолетворні оксиди беруть участь в інших реакціях, наприклад:



Солетворні оксиди, в свою чергу, поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основними оксидами називаються оксиди, гідрати яких є основами. До основних оксидів належать оксиди лише металів, але не всіх. Основні оксиди здатні реагувати з ангідридами кислот та кислотами і не реагують з основними оксидами та основами. Більшість основних оксидів не вступає у взаємодію з водою, з нею реагують тільки оксиди лужних та лужноземельних металів і талію(I) оксид з утворенням лугів. Наприклад, кальцію оксид CaO реагує за рівнянням:



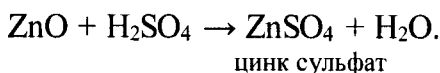
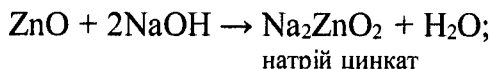
За агрегатним станом основні оксиди – це тверді тіла.

Кислотними оксидами називаються оксиди, гідрати яких є кислотами. Тому кислотні оксиди часто називають ангідридами кис-

лот. До них належать оксиди неметалів, а також металів у вищих ступенях окиснення: SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_7 .

Оксиди типових неметалів мають кислотний характер. Кислотні оксиди бувають переважно в газоподібному і рідкому, а іноді – в твердому стані.

Амфотерні оксиди одночасно виявляють властивості кислотних і основних оксидів: у разі дії на них кислот або ангідридів вони ведуть себе як основні, а в разі дії основних оксидів або основ – як кислотні. Наприклад, амфотерний цинк оксид з натрій гідроксидом і сульфатною кислотою реагує за рівняннями реакцій:

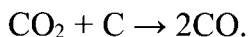
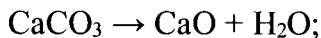
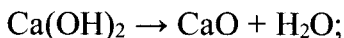
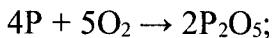


Амфотерні оксиди утворюють переважно метали. Вони, як і основні оксиди, за звичайних умов перебувають у твердому стані. Амфотерні оксиди у воді не розчиняються.

Найчастіше оксиди добувають:

- безпосереднім окисненням елементів киснем;
- термічним розкладанням основ, оксигеновмісних кислот і солей;
- під час деяких інших реакцій.

Прикладами можуть бути такі реакції:



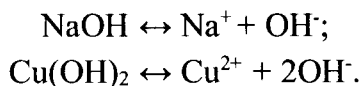
Оксиген здатний утворювати сполуки, які називаються *пероксидами*, де ступінь окиснення його -1, а в супероксидах -1/2. Існує декілька номенклатурних правил оксидів.

Якщо елемент утворює кілька оксидів, то в їхніх назвах, згідно з номенклатурними правилами IUPAC, зазначають ступінь окиснення електропозитивного елемента римською цифрою в дужках після назви сполуки. Наприклад, FeO – ферум(II) оксид, Fe₂O₃ – ферум(III) оксид, CuO – купрум(II) оксид.

ОСНОВИ

Основами називаються сполуки, до складу яких входять атом металу і гідроксильні групи – OH (класичне визначення). Число гідроксильних груп у молекулі основи відповідає валентності металу і визначає кислотність основи. Наприклад, NaOH – однокислотна основа, Cu(OH)₂ – двокислотна і т. д.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації основи – це електроліти, що дисоціюють у розчині з утворенням гідроксид-йонів OH⁻:



З хімічної точки зору для основ характерна взаємодія із сполуками кислотної природи.

Завдяки наявності у складі основ гідроксид-йонів – активних донорів електронів, ці сполуки відповідають також визначенню поняття «основи» за Бренстедом. Згідно з теорією Бренстеда, основам властиве зв'язування йонів Гідрогену.

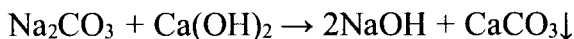
За розчинністю у воді основи поділяються на розчинні і нерозчинні. Розчинні у воді основи називаються *лугами*.

За силою основи поділяються на сильні (NaOH, KOH, Ba(OH)₂, середні (Mg(OH)₂, Ca(OH)₂) і слабкі (Pb(OH)₂, Bi(OH)₃).

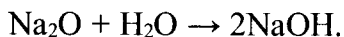
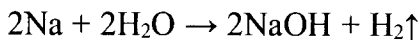
За номенклатурою IUPAC речовини, які містять OH-групи, називаються *гідроксидами*. Якщо елемент утворює декілька гідроксидів, то в його назві позначають ступінь окиснення металу римською цифрою в дужках після назви гідроксиду. Наприклад: Cu(OH)₂ – купрум(II) гідроксид; Fe(OH)₂ – ферум(II) гідроксид; Fe(OH)₃ – ферум(III) гідроксид тощо.

Добувають основи декількома методами:

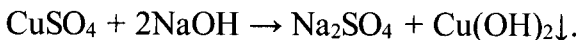
- розчинні основи (луги) у виробництві добувають електролізом водних розчинів їхніх солей, а також дією на розчини їхніх карбонатів гашеним вапном, наприклад:



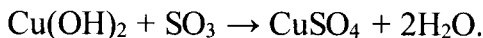
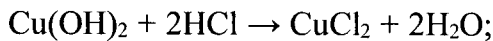
• за лабораторних умов луги можна добути також дією на воду лужними і лужноземельними металами або їхніми оксидами. Наприклад, під час взаємодії металічного натрію або його оксиду з водою відбуваються реакції, що описуються рівняннями:



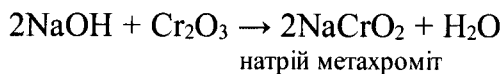
• нерозчинні основи добувають дією розчинних основ на солі того металу, основу якого потрібно добути. Наприклад, під час взаємодії розчину купрум(II) сульфату з розчином натрій гідроксиду утворюється нерозчинна основа – купрум(II) гідроксид за рівнянням реакції:



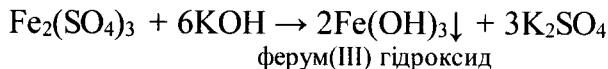
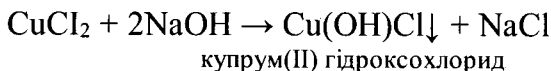
Основи взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами з утворенням солей:



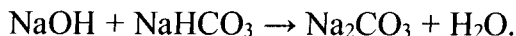
Луги взаємодіють під час сильного сплавлення з амфотерними оксидами з утворенням солі та води:



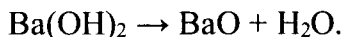
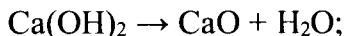
Луги взаємодіють з солями, якщо утворюваний гідроксид або основна сіль нерозчинні у воді:



Луги взаємодіють з кислими солями:



Під час нагрівання натрій і калій гідроксиди не розкладаються, а кальцій, стронцій і барій гідроксиди підлягають розкладу:

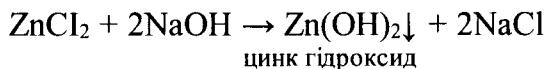
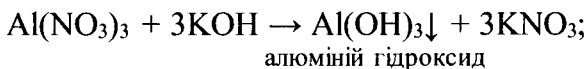


АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

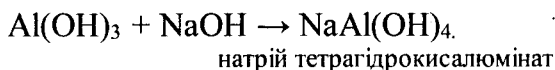
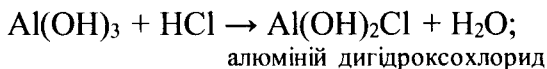
Амфотерним оксидам відповідають амфотерні гідроксиди: Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Be(OH)_2 .

Амфотерними називаються такі гідроксиди, які під час дисоціації одночасно утворюють йони Гідрогену H^+ і гідроксид-йони OH^- .

Амфотерні гідроксиди не розчиняються у воді. Під час взаємодії з кислотами і кислотними оксидами вони виявляють властивості основ, а під час взаємодії з основами й основними оксидами – властивості кислот. Добувають амфотерні гідроксиди, діючи лугами на солі відповідних металів, причому надлишок луку повинен бути незначним:



Амфотерні гідроксиди, згідно з теорією Бренстеда, залежно від природи другого реагенту можуть бути як донорами, і акцепторами йонів Гідрогену, тобто основною ознакою амфотерних гідроксидів є їх взаємодія як з кислотами, так і з основами:



КИСЛОТИ

Кислотами називаються сполуки, що містять у молекулах атоми Гідрогену, здатні заміщуватися на атоми металу з утворенням солей.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації *кислоти* – це сполуки, які під час дисоціації здатні відщеплювати катіони лише одного типу – йони Гідрогену. Це визначення узгоджується з теорією Бренстеда, згідно з якою кислоти є донорами йонів Гідрогену.

Кількістю атомів Гідрогену у кислоті, здатних замінюватися на метал, визначається основність кислоти. Наприклад, HCl – одноосновна кислота, H₂SO₄ – двохосновна, H₃PO₄ – трьохосновна і т. д.

Кислоти класифікують за різними критеріями.

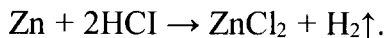
1. За силою кислоти поділяються на три групи: сильні (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HI, HBr, HCl тощо), середні (H₃PO₄, H₂SO₃, HCN тощо) і слабкі (H₃BO₃, H₂CO₃).

2. Часто кислоти поділяються за їхньою окиснювальною здатністю на кислоти-окисники (HNO₃, HClO₃, HClO₄, HCl, концентрована H₂SO₄, концентрована HClO₄ тощо) та кислоти-неокисники (HCl, HBr, HI, H₃PO₄, розбавлена H₂SO₄, розбавлена HClO₄ тощо).

3. За складом кислоти поділяються на безоксигенні (HCl, H₂S), оксигеновмісні (H₂SO₄, H₃PO₄).

Частина молекули кислоти після відщеплення від неї йона Гідрогену називається кислотним залишком. Його валентність дорівнює числу атомів Гідрогену у молекулі кислоти.

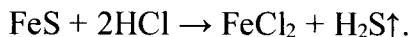
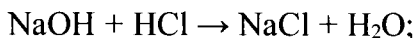
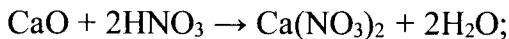
Водень витискується багатьма металами, наприклад:



Кислоти у водних розчинах змінюють забарвлення багатьох індикаторів, дисоціюючи за рівняннями:



Кислоти здатні взаємодіяти з основними оксидами, основами і солями з утворенням солей, наприклад:



Кислоти добувають декількома методами:

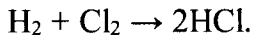
- більшість оксигеновмісних кислот утворюється під час взаємодії їхніх ангідридів з водою:



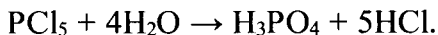
- деякі кислоти добувають, діючи на їхні солі сильнішими кислотами:



Хлороводень HCl у техніці добувають синтезом з водню і хлору:



- деякі кислоти добувають шляхом гідролізу галоген ангідридів кислот:



У науковій та навчальній літературі кислоти називають за міжнародними номенклатурними правилами: назви оксигеновмісних кислот утворюють від кореня латинської назви кислотоутворювального елемента, суфіксів *-at-* (вищий ступінь окиснення) або *-it-* (нижчий ступінь окиснення), закінчення *-на* та слова «кислота». Якщо елемент може виявляти більш ніж два ступені окиснення в оксигеновмісних кислотах, то вживають префікси *гіпо-* (найнижчий ступінь окиснення) і *пер-* (найвищий). У полікислотах число атомів кислотоутворювального елемента позначається грецьким префіксом. Назви безоксигенних кислот містять суфікс *-ид (-id)*.

Якщо елемент з певним ступенем окиснення здатний утворювати кілька кислот, що відрізняються між собою за числом молекул води, то їх розрізняють за префіксами в назві кислоти: до назви найбагатшої на воду кислоти додають префікс *орто-*, до назви найбіднішої – *мета-*. Наприклад, HPO_3 – метафосфатна кислота, H_3PO_4 – ортофосфатна.

Деякі кислоти мають поширені побутові (тривіальні) назви, наприклад HCl – соляна кислота, HNO_3 – азотна, H_2CO_3 – вугільна.

Наведемо номенклатурні назви деяких кислот:

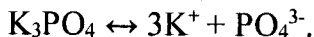
Формула кислоти	Назва кислоти
HCl	Хлоридна
HNO_3	Нітратна

Формула кислоти	Назва кислоти
HNO_2	Нітритна
H_2SO_4	Сульфатна
H_2SO_3	Сульфітна
H_2S	Сульфідна
HPO_3	Метафосфатна
H_3PO_4	Ортофосфатна
H_3PO_3	Ортофосфітна
H_3CO_3	Карбонатна
HMnO_4	Перманганатна
HClO_3	Хлоратна
HI	Іодидна
HBr	Бромідна

СОЛІ

Солі – це продукти повного або часткового заміщення атомів Гідрогену у кислотах на атоми металів, або як продукти повного чи часткового заміщення гідроксильних груп в основах на кислотні залишки.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації солі – це речовини, які під час дисоціації розпадаються на катіони металів та аніони кислотних залишків:

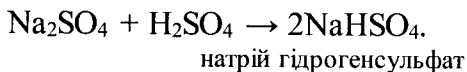
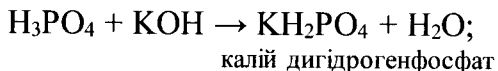


Розрізняють такі типи солей: нормальні, або середні, кислі, основні, подвійні, змішані та комплексні.

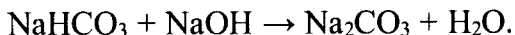
Нормальні солі – це продукти повного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот (Na_2CO_3 , K_3PO_4 тощо).

Кислі солі – це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот (NaHCO_3 , KHSO_4).

Кислі солі можна добути неповною нейтралізацією багатоосновних кислот основами, дією відповідних кислот на середні солі, гідролізом солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами:

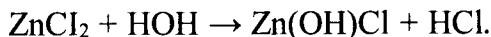
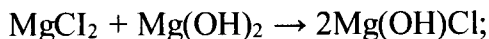
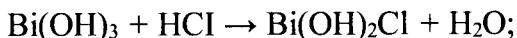


Кислі солі виявляють властивості кислот – незаміщений атом Гідрогену в них може заміщуватися з утворенням нормальних солей. Наприклад, під час взаємодії на натрій гідрогенкарбонату NaHCO_3 і лугу NaOH відбувається реакція за рівнянням:



Основні солі – це продукти неповного заміщення гідроксильних груп у молекулі багатокислотної основи або амфотерного гідроксиду на кислотні залишки ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$).

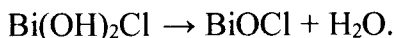
Основні солі добувають неповною нейтралізацією багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів кислотами, дією основи на сіль цієї самої основи, гідролізом солей, утворених слабкими багатокислотними основами:



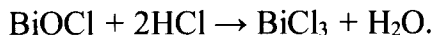
Основні солі подібно до основ здатні реагувати з кислотами з утворенням нормальних солей. Наприклад, під дією на основний магній хлорид $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ хлоридної кислоти HCl утворюється магній хлорид MgCl_2 за рівнянням реакції:



Основні солі під дією нагрівання або з часом здатні втрачати воду. Солі, що утворюються внаслідок цього, називаються *оксосолями*. Наприклад:

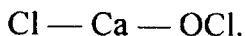


Оксосолі можна перетворити на середні солі дією відповідних кислот:

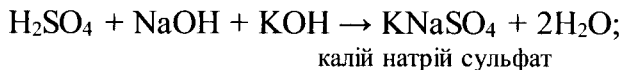


Подвійні солі – це продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислот на атоми двох металів ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, NaKSO_4 тощо).

Змішані солі – це середні солі, в молекулах яких атом металу сполучений з двома різними кислотними залишками. Прикладом такої солі може бути хлорне вапно – кальцієва сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:



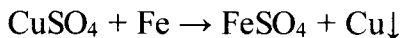
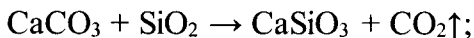
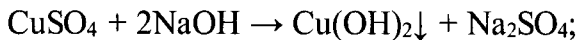
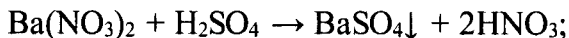
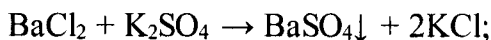
Подвійні солі можна добути нейтралізацією будь-якої багатоосновної кислоти двома основами:



або під час одночасної кристалізації різних солей:

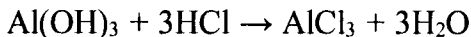
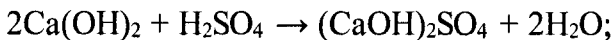
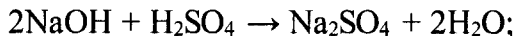


Залежно від природи солі, вони здатні реагувати з іншими солями, кислотами, основами, ангідридами, металами та іншими речовинами, з якими солі утворюють нові сполуки, наприклад:

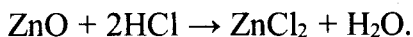
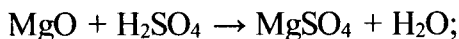


Солі добувають багатьма способами:

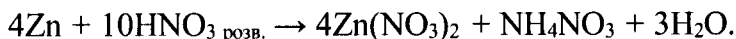
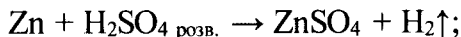
- взаємодією кислот з основами (реакція нейтралізації) або амфотерними гідроксидами:



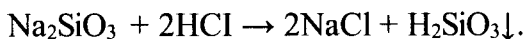
- взаємодією кислот з основними або амфотерними оксидами:



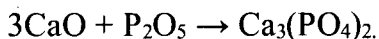
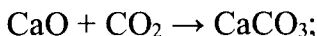
- взаємодією кислот з металами (кислоти-неокисники взаємодіють лише з активними металами з виділенням водню, кислоти-окисники – з активними і неактивними, крім золота і деяких платинових металів, без виділення водню):



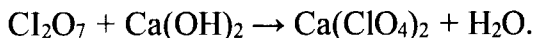
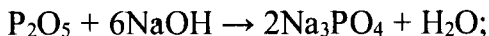
- взаємодією кислот з іншими солями:



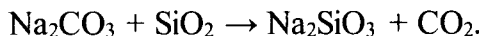
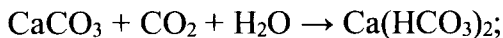
- взаємодією кислотних оксидів з основними або амфотерними оксидами:



- взаємодією кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами:



- взаємодією кислотних оксидів із солями:



У вас є можливість приготувати штучну воду з вмістом солей, що наближається складу Мертвого моря. Читайте далі...

ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ З МОРЯ

МЕРТВЕ МОРЕ – найнижча точка на поверхні Землі; поверхня моря майже на 400 м нижча рівня Світового океану. Мертве море частково заповнює западину від Східної Африки до Сирії, і діє як гігантський випаровувач. Навколо моря пустеля. Випаровування здійснюється вже тисячі років, тому це море перетворилося на сховище солей.

Дослідження солевого складу проводилося же у XVII столітті. Вода Мертвого моря містить близько 350 г/л солей, в той час як океанська вода тільки 40 г/л. У табл. 2 наведено концентрації найбільш розповсюджених йонів.

Запаси солі Мертвого моря оцінюються близько у 43 млрд. т. Поблизу Мертвого моря створені підприємства хімічної промисловості, і тому Ізраїль – найбільший світовий експортер сполук бром.

Таблиця 2

Вміст деяких йонів у Мертвому морі і Світовому океані, г/л

Йони	МЕРТВЕ МОРЕ	СВІТОВИЙ ОКЕАН
Na ⁺	31,5	10,70
K ⁺	6,8	0,39
Mg ²⁺	36,2	1,29
Ca ²⁺	13,4	0,40
Cl ⁻	183,0	19,22
Br	5,2	0,07
HCO ₃ ⁻	сліди	0,14
SO ₄ ²⁻	0,16	2,51

ЗАВДАННЯ

1. Порівняйте вміст йонів першої і другої групи у Світовому океані і Мертвому морі.

2. Вміст якого з йонів найбільш великий у Мертвому морі порівняно із океаном?

У табл. 2 наведено відомості про склад води Мертвого моря. Якщо у вас немає можливості спробувати воду із справжнього Мертвого моря, можна приготувати штучну «Мертво-морську» воду за рецептом табл. 3. Такий розчин достатньо близький за складом до води Мертвого моря.

Рецепт штучної «мертво-морської» води

СПОЛУКА	ВМІСТ, г/л	СПОЛУКА	ВМІСТ, г/л
MgCl ₂	140	KCl	13
NaCl	80	MgBr ₂	6
CaCl ₂	40	CaSO ₄	1

Під час випаровування, першим починає кристалізуватися натрій хлорид, потім подвійна сіль карналіт KCl·MgCl₂·H₂O, потім кальцій хлорид.

2.3. Поняття про комплексні сполуки

Існують сполуки, які не можна віднести до певного класу завдяки особливостям хімічної будови.

Складні йони, утворені з різних йонів або з йонів і молекул, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються *комплексними йонами*.

Комплексні сполуки – це сполуки, здатні утворювати в твердому стані кристалічні ґратки, у вузлах яких розміщуються комплексні йони, здатні існувати також у розчині.

Будову і властивості комплексних сполук пояснює координаційна теорія, розроблена швейцарським хіміком, лауреатом Нобелівської премії А. Вернером у 1893 р.

Згідно з координаційною теорією А. Вернера:

- молекула комплексної сполуки складається з йона-комплексоутворювача (займає центральне місце), лігандів, що перебувають у безпосередній близькості і разом з йоном-комплексоутворювачем становлять внутрішню сферу; комплексна сполука має також зовнішню сферу, якщо заряди у внутрішній сфері не скомпенсовані;

- атом (йон) металу, який приєднує до себе протилежно заряджені йони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний йон, називається *комплексоутворювачем*, або *центральним йоном*, а протилежно заряджені йони або молекули, які безпосередньо з ним сполучені, називаються *адендами*, або *лігандами*;

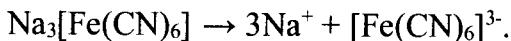
- ліганди розміщуються навколо центрального йона по-різному залежно від його координаційного числа. Координаційне число атома-комплексоутворювача може дорівнювати від 2 до 12; найчастіше воно має значення 2, 4, 5 та 6. Число лігандів, безпосередньо сполучених з центральним атомом (йоном), визначається *координаційним числом* цього атома (йона). Оскільки координаційне число залежить від природи центрального атома (йона) і лігандів, природи розчинника, умов утворення комплексної сполуки, воно є змінною величиною;

- деякі ліганди займають не одне (монодентантні), а два, три, або більшу кількість місць у безпосередній близькості від йона-комплексоутворювача (бі-, три- та полідентантні ліганди). Наприклад, етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА) – шість. Число місць, які займає один ліганд, іноді називають *координаційною смістю ліганда*, або *дентантністю*.

Отже, визначення координаційного числа, як числа йонів або нейтральних молекул, скоординованих навколо центрального атома (йона), не є точним. *Правильніше координаційним числом називати число хімічних зв'язків, якими йон-комплексоутворювач приєднує ліганди.*

Щоб відрізнити прості йони від комплексних, під час написання формул комплексних сполук складні йони беруть у квадратні дужки.

- У водних розчинах комплексні сполуки практично повністю дисоціюють на прості і комплексні йони:



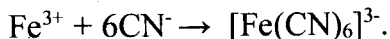
Значення координаційного числа залежить, насамперед, від ступеня окиснення центрального йона. Найхарактерніші координаційні числа для центрального йона зі ступенями окиснення +1; +2; +3; +4 дорівнюють відповідно 2; 4 і 6; 6 і 4; 8.

- Заряд комплексного йона дорівнює алгебричній сумі зарядів простих йонів, що входять до його складу. На величину заряду комплексного йона не впливають електронейтральні молекули, що входять до його складу, наприклад:



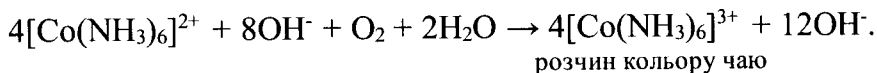
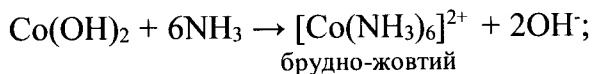
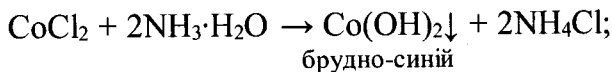
• Серед зовнішніх ознак комплексоутворення слід зазначити такі: зменшення кількості вільних йонів; зменшення ступеня гідролізу; зміна забарвлення; зміна природи електроліту; зміна розчинності компонентів системи.

Кількість вільних йонів помітно зменшується (знижується електропровідність) внаслідок утворення комплексних йонів:



Комплексоутворення може призвести до зменшення ступеня гідролізу.

Багато реакцій комплексоутворення супроводжується зміною забарвлення розчину, наприклад:



Для створення назв координаційних сполук необхідно:

• виділити координаційні сфери – комплексні йони або нейтральні комплекси. При написанні формул комплексів символ центрального атома (комплексоутворювача) вказують першим, за ним йонні, а потім нейтральні ліганди в алфавітному порядку;

• комплексну частинку обмежують квадратними дужками. Назву комплексів починають з лігандів, які перелічують за алфавітом, потім вказують центральний атом (комплексоутворювач), наприклад:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – гексаамінкобальт(III);

$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – гексагідроксоалюмінат.

Катіонні та нейтральні комплекси не одержують у назвах спеціальних закінчень, назви аніонних мають суфікс **-ам**, що додається до кореня назви центрального атома. У разі необхідності вказують ступінь окиснення центрального атома або заряд йона;

• назви катіонних та нейтральних лігандів не відрізняються від назв відповідних катіонів та молекул (за деякими винятками).

Назви аніонних лігандів утворюють додаванням до назв аніонів закінчення *-о*. Назви деяких поширених лігандів наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Назви аніонів і лігандів

Формула	Назва аніону	Назва ліганду
F ⁻	флуорид	<i>флуоро-</i>
Cl ⁻	хлорид	<i>хлоро-</i>
Br ⁻	бромід	<i>бромо-</i>
I ⁻	юрид	<i>іудо-</i>
O ²⁻	оксид	<i>оксо-</i>
H ⁻	гідрид	<i>гідридо-</i>
OH ⁻	гідроксид	<i>гідроксо-</i>
O ₂ ²⁻	пероксид	<i>пероксо-</i>
S ²⁻	сульфід	<i>тіо-</i>
CN ⁻	ціанід	<i>ціано-</i>
SO ₄ ²⁻	сульфат	<i>сульфато-</i>

• Назви координованих молекул (нейтральні ліганди) використовуються без змін та беруться у дужки. Лише координовані вода, амоніак, нітроген(II) оксид та карбон(II) оксид мають власні специфічні назви: *аква*; *амін*; *нітрозил*; *карбоніл*, які входять до назви комплексу без дужок.

Наведемо приклади назв координаційних сполук:

Na₃[Fe(CN)₆] – натрій гексаціаноферат(III);

K[AlH₄] – калій тетрагідридоалюмінат;

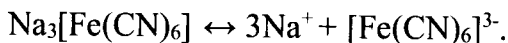
[Ag(NH₃)₂]Cl – діамінаргентум(I) хлорид;

[Co(NH₃)₆]Br₃ – гексаамінкобальт(III) бромід;

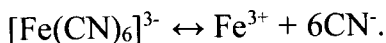
[Pt(NH₃)₃Cl]Cl – хлоротриамінплатина(II) хлорид;

[Co(NH₃)₅Br]SO₄ – бромопентаамінкобальт(III) сульфат.

Дисоціація зовнішньої сфери комплексних солей у водних розчинах здійснюється практично повністю. Ця дисоціація називається *первинною*, наприклад:



Дисоціація внутрішньої сфери комплексного йона називається *вторинною*. Наприклад:



На основі закону дії мас визначаємо константу рівноваги цієї реакції, яка називається *константою нестійкості комплексу*:

$$K_{\text{нест}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6 / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-};$$

Чим стійкіший комплексний йон, тим менша його константа нестійкості. Значення констант нестійкості комплексних йонів наводяться у спеціальних довідниках.

За значенням константи нестійкості $K_{\text{нест}}$ за допомогою рівняння ізотерми реакції можна розрахувати стандартну енергію Гіббса утворення комплексу, яка є енергетичною характеристикою утворення комплексних сполук:

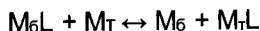
$$\Delta G = - 2,3RT/gK_{\text{нест}}$$

У крові тварин і зелених рослин є тетрадендатні макроцикли – порфірини, які містять атоми Нітрогену. Чотирма такими циклами оточений у молекулах цих сполук йон металу: в гемоглобіні це йон Феруму, в хлорофілі зеленого листя – йон Магнію. Відмінність у хімічних властивостях Феруму і Магнію зумовлює в основному червоний колір крові та зелений колір листя:

В організмі людини хлорофіл сприяє утворенню гемоглобіну. Відомо, що хлорофіл поглинає сонячну енергію і за його допомогою здійснюється фотосинтез – найважливіший процес утворення органічних сполук і вивільнення молекулярного кисню на планеті.

Хлорофіл характерний для всіх листостеблових рослин земної кулі. Проте не всі рослини мають листя зеленого кольорів. У листі таких рослин утворюються не лише різні види хлорофілу, а й інші барвні пігменти, наприклад, каротин, ксантофіл та їх ізомери.

Відомо, що забруднення довкілля сполуками важких металів призводить до отруєння. Токсичність таких сполук, як сполуки меркурію, плумбуму, кадмію, хрому, нікелю пояснюється взаємодією катіонів важких металів M_T з комплексами:



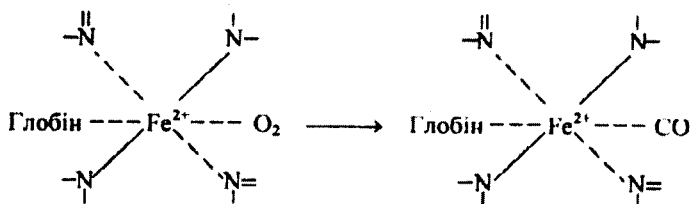
M_6L – комплекс йона біогенного металу M_6 (Fe, Zn, Cu, Co) з біоорганічним лігандом L (наприклад, порфірином); M_T – йон важкого металу.

Якщо стійкість комплексу M_7L більше, ніж стійкість M_6L , здійснюється зміщення рівноваги вправо. В організмі накопичуються сполуки M_7L . В результаті нормальна життєдіяльність порушується і починається токсикоз.

Властивість йонів металів утворювати стійкі зв'язки з лігандами використовується при виготовленні ліків. Такі ліки мають загальну назву – *антидоти*. Наприклад, при отруєнні цинком, кадмієм, ртуттю використовують комплексон (ЕДТА) – етилендіамінтетраоцтову кислоту, яка відома ще як трилон А, а її натрієва сіль – трилон Б.

Солі комплексонів утворюються за рахунок взаємодії йонів металів і протонів COOH – груп, а також за рахунок донорно-акцепторної взаємодії нітрогену комплексну та йонів металу. Солі комплексонів, як правило, добре розчинні і характеризуються невеликими значеннями констант нестійкості.

Прикладом, утворення стійкої комплексної сполуки є взаємодія карбон(II) оксиду з гемоглобіном крові *Hb*, в результаті чого виникає стійкий комплекс карбоксигемоглобін *HbCO*. Молекули чадного газу конкурують із молекулами кисню за право зв'язуватись із гемоглобіном крові та перевершують у цьому кисень у 210 разів!



Молекули CO і O_2 дуже схожі за електронною будовою, але CO має більшу, ніж O_2 , хімічну спорідненість до йону Fe^{2+} в гемоглобіні.

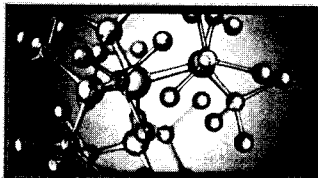
Навіть невелика кількість CO в організмі негативно діє на гемоглобін крові, і організм відповідно одержує менше кисню. Наприклад, людина, яка вдихає кілька годин повітря з вмістом CO усього 0,1%, поглинає його стільки, що більша частина гемоглобіну (60%) зв'язується в комплекс *HbCO* (на стільки ж знижується нормальна функція крові щодо перенесення O_2).

ЗАВДАННЯ

ГДК карбон(II) оксиду у виробничих приміщеннях становить 0,03 мг/л. Чи є небезпечним для водія перебування при включеному двигуні в зачиненому гаражі об'ємом 120 м^3 протягом 0,5 години, якщо відомо, що чадний газ з вихлопними газами виділяється зі швидкістю 80 мг/хв.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які основні класи неорганічних сполук ви знаєте?
2. Дайте визначення основних класів неорганічних сполук.
3. Охарактеризуйте основні способи добування і властивості оксидів.
4. Наведіть декілька прикладів способів добування і властивостей основ.
5. Що таке амфотерні основи?
6. Наведіть приклади способів добування і властивостей кислот.
7. Наведіть приклади способів добування і властивості солей.
8. Дайте характеристику способу добування солей шляхом випаровування.
9. Охарактеризуйте запаси солей у природі.
10. Наведіть основні положення теорії координаційних сполук Вернера.
11. Які ознаки утворення комплексів ви знаєте?
12. Який показник характеризує стійкість комплексних йонів?
13. Наведіть приклади поширення комплексних сполук в природі.
14. Чим обумовлена токсичність солей важких металів.
15. Вкажіть координаційне число центрального атома в таких сполуках: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$. Напишіть для цих сполук рівняння первинної та вторинної дисоціації.



РОЗДІЛ I

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 3. СУЧАСНА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМА

- 3.1. Планетарна (ядерна) модель атома.
- 3.2. Будова електронних оболонок атомів.
 - 3.2.1. Двоїста природа електрона.
 - 3.2.2. Квантові числа.
 - 3.2.3. Електронні конфігурації.
 - 3.2.4. Принцип Паулі, правила Хунда, Клечковського.
- 3.3. Періодична система хімічних елементів та електронна теорія будови атомів.
- 3.4. Природна радіоактивність та її джерела.
- 3.5. Типи радіоактивних перетворень. Закон зміщення Содді-Фаянса.
- 3.6. Будова ядра атома.
- 3.7. Штучна радіоактивність, її джерела.
- 3.8. Дія радіоактивного випромінювання на живі організми. Проблеми ядерної енергетики.

Що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про будову атома, будову електронних орбіталей, а саме про такі поняття, як:

- Протон.
- Нейтрон.
- Електрон.
- Хвильова природа електрона.

Ви здобудете нові знання, познайомившись з таким поняттями і правилами:

- Спектр електромагнітного випромінювання.
- Ядерний синтез і ядерні реакції.
- Термоядерний синтез.
- Радіоактивність.
- Закон зміщення Содді-Фаянса.
- Принцип Паулі.
- Правила Хунда, Клечковського.

<i>Атом</i>	<i>Atom</i>
<i>Електрон</i>	<i>Electron</i>
<i>Протон</i>	<i>Proton</i>
<i>Радіоактивність</i>	<i>Radioactivity</i>
<i>Ядерна реакція</i>	<i>Nuclear reaction</i>
<i>Квантові числа</i>	<i>Quantum numbers</i>
<i>Принцип Паулі</i>	<i>Pauly's principle</i>
<i>Правило Хунда</i>	<i>Hund's rule</i>
<i>Правило Клечковського</i>	<i>Klechkovsky's rule</i>
<i>Закон Содді-Фаянса</i>	<i>Soddy-Fajans's law</i>

3.1. Планетарна (ядерна) модель атома

У кінці XIX ст. було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів. Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 р., встановлення факту, що електрони можна вилучити з будь-якого елемента, їх випускають багато речовин під час нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінювання, а також того, що електрони є переносниками електричного струму в металах. Отже, електрони є в атомах усіх елементів.

Електрон – це елементарна частинка з найменшим негативним електричним зарядом, який тільки може існувати ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); маса електрона дорівнює $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг. Атом електронейтральний, тому крім електронів в атомах є позитивно заряджені частинки.

Значну роль у розвитку теорії будови атома відіграло відкриття явища радіоактивності, вперше виявленого в сполуках Урану французьким фізиком А. Беккерелем у 1896 р, а в 1898 р. М. Кюрі-Складовська та П. Кюрі відкрили в уранових рудах два нових радіоактивних елементи – Полоній і Радій, які мали більшу радіоактивність, ніж Уран і Торій.

Е. Резерфорд у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне – під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки: α -, β - і γ -промені. Ці промені відрізняються за проникною здатністю, а також за здатністю до взаємодії з електричним полем.

α -промені – це потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок удвічі більший, ніж заряд електрона.

***β-промені** – це потік електронів, швидкість їх руху близька до швидкості світла.*

***γ-промені** – жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгенівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність.*

Вивчення радіоактивності підтвердило складність будови атомів.

У 1903 р. англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома, та електронів, що коливаються всередині цього заряду.

Англійський фізик Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α -частинок тонкими металевими пластинками.

За Е. Резерфордом атом складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які обертаються навколо ядра, як планети навколо Сонця. За подібністю будови така модель атома була названа планетарною.

Протонне число є дуже важливою характеристикою елемента, воно виражає позитивний заряд ядра його атома. Виходячи з того, що атом електронейтральний, можна дійти висновку, що й число електронів, що обертаються навколо ядра, дорівнює протонному числу елемента.

3.2. Будова електронних оболонок атомів

Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрони під час обертання навколо ядра повинні поступово втрачати енергію і через деякий час падати на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які є досить стабільними системами. До того ж постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра має привести до утворення суцільного спектра, а не лінійчастого, який спостерігався насправді. Таким чином, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

Усунув слабкі місця гіпотези Е. Резерфорда датський фізик Н. Бор, який запропонував теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами (квантова теорія світла).

Нагадаємо, що під час пропускання світла, яке випромінюється розпеченим тілом, що перебуває в твердому або рідкому стані, крізь скляну або кварцову призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється суцільний спектр, видима ділянка якого – смуга з усіма барвами райдуги. Це пояснюється тим, що випромінювання розпеченого твердого або рідкого тіла є електромагнітними хвилями різних частот, які неоднаково заломлюються призмою і потрапляють на різні місця екрана.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр.

Природу лінійчастих спектрів пояснив Н. Бор у 1913 р., запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою німецьким фізиком М. Планком. У 1900 р. М. Планк довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – квантами. Енергія E кожної такої порції залежить від частоти випромінювання і визначається за так званим *рівнянням Планка*:

$$E = h\nu,$$

де h – стала Планка, що дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

У 1905 р. А. Ейнштейн дійшов висновку, що електромагнітна енергія існує тільки у формі квантів, а випромінювання є потоком неподільних матеріальних частинок – фотонів. Фотону властива корпускулярно-хвильова двоїстість. Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про дискретну, перервну природу світла і виходячи з лінійчастого характеру атомних спектрів, дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно.

Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- електрони можуть обертатися навколо ядра не за будь-якими, а лише за деякими певними орбітами; ці орбіти називаються *стаціонарними*;
- електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- випромінювання або поглинання енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціо-

нарної орбіти на іншу. Перехід електрона з однієї орбітали на іншу супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта енергії, що дорівнює різниці енергій атома в кінцевому і вихідному станах.

3.2.1. Двоїста природа електрона

Електронна оболонка – це сукупність електронів, що рухаються в атомі навколо ядра. Число електронів у нейтральному атомі дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва. У 1910 – 1920 рр. вважали, що електрони – це частки, що обертаються на певних орбітах навколо ядра (як планети навколо Сонця). У 1920–1930 рр. було створено сучасну теорію будови атома. Результати експериментів свідчили, що електрон має двоїсту природу – властивості частки та хвилі (маса спокою, дифракція, інтерференція, фотоелектричний ефект тощо). Електрон у атомі можна уявити як хмару з певною густиною електричного заряду в певному об'ємі простору навколо ядра.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ РОЗДУМІВ?

Електрон – це унікальна частинка, що зберігає глибокі таємниці природи. Глибина проникнення в тайни електрона визначила технічний рівень сучасної цивілізації. Усі прилади використовували досі властивості електрона як цілого, його зовнішні властивості, а про його внутрішню будову вчені до недавнього часу нічого не знали. Було відомо, що електрон – це маленька частинка, що має негативний заряд. Рух електронів створює електричний струм. Навколо електрона існує електричне та магнітне поле, а якщо він коливається, то породжує електромагнітні хвилі, що розповсюджуються зі швидкістю світла. Адже саме світло – це теж електромагнітні хвилі. Можна стверджувати, що наш світ, усі його кольори, радіохвилі, інфрачервоні та ультрафіолетові промені – все це є наслідком «діяльності» електрона.

Перед ученими й досі стоїть запитання: «Чи всі «сфери діяльності» електрона відомі нам?». Підійти до відповіді на це питання вдалося наприкінці ХХ ст. українському вченому В.П.Олейнику.

Розробка математичної моделі електрона показала, що це не повністю частка, адже частинка існує тільки у певному об'ємі простору. Електрон разом з невід'ємним від нього полем охоплює весь Всесвіт. Електрон є нескінченна частинка, яка має одночасно властивості кінцевого та нескінченного. Так можна стверджувати тому, що електрон та

його поле існують тільки разом, поле не можна відокремити, а воно йде у нескінченість. Заряд електрона теж не акумулюється в одному місці простору. Більша його частина зібрана в хмарі розміру атома, а решта заряду меншої густини розподілена у нескінченному електронному «хвості». Можна порівняти електрон з кометою на небі, яка має величезний хвіст.

Поле електрона нерозривно з ним пов'язане і тому називається власним полем електрона. Воно здатне передавати сигнали миттєво. Електромагнітне поле розповсюджується у просторі зі швидкістю світла. Наша цивілізація створена на основі відкриття та використання властивостей електромагнітного поля. Використання властивостей власного поля електрона – це вже інший світ.

Зняття заборони з миттєвих сигналів у фізиці, що здійснене В.П. Олейником, повертає нас до стародавньої ідеї про єдність Всесвіту. За теорією відносності існують такі відстані, на яких тіла взагалі не можуть впливати одне на одного, завдяки скінченності швидкості світла. Тоді поняття Всесвіту як цілого втрачає сенс. Заборона А. Ейнштейна на існування надсвітлових сигналів розсікло Всесвіт, як «світловим ножом», на непов'язані між собою острови. Останні роботи вчених з доказу реальності миттєвого передавання сигналів через власне поле електрона відновлює зв'язки у Всесвіті. Усе в природі є одним цілим, а нить, що пов'язує все – власне поле електрона.

Отже, різкої межі між живим і неживим у природі немає, а існує різна ступінь чутливості, і ця ступінь підвищується від електрона до людини.

Сучасні наукові дослідження електрона підтверджують гіпотезу, що чутливість і самоорганізація є загальною властивістю природи, і в цій властивості покладено програму ускладнення еволюції світу. Нескінченне поле електронів та інформація, що зберігається у цьому полі і розповсюджується миттєво пов'язує всі тіла у єдиний світовий організм. Поки експериментально встановлені лише деякі з цих зв'язків, але вони примушують зробити відповідні висновки.

Останнім часом академіком В.П. Казначеевим проводилися експерименти, де вивчалися інформаційні зв'язки між живими клітинами, що знаходилися на певній відстані. В одному з таких дослідів в окремих колбах вирощувалися культури живих клітин. Потім на одну з колб здійснювався негативний вплив (дія випромінювання, токсичними речовинами та ін.). Клітини другої колби, на які ніякого впливу не було, припиняли свій ріст аналогічно і одночасно з клітинами першої колби. Можливо, що подальше дослідження властивостей власного поля електрона миттєво передавати інформацію допоможе розкрити зв'язки живих істот на відстані і вплив цих зв'язків на життя та розвиток космічних і земних процесів.

Нині глибоке проникнення в природу електрона визначає новий технічний рівень цивілізації. Виявлення у електрона властивостей, споріднених живим організмам, дозволяє зробити ще один крок у розумінні глибинних зв'язків Всесвіту*.

*Лещинский А. Вселенная под микроскопом // Свет (Природа и Человек). – 1999. – №4. – С. 44 – 45.

3.2.2. Квантові числа

Яким чином описується положення електрона в атомі?

Електрон в атомі можна уявити як хмару з певною густиною від'ємного електричного заряду в певному об'ємі простору навколо ядра.

*Математична хвильова функція (φ), квадрат якої φ^2 характеризує імовірність знаходження електрона в певній області простору на певній відстані від ядра називається **атомною орбіталлю**.*

Орбіталі перебувають на певних відстанях від ядра, мають певні форму та орієнтацію в просторі. Для їх характеристики використовують набір квантових чисел: головного n , побічного l , магнітного m_l і спінового m_s . Слід зазначити, що поняття «орбіталь», «квантові числа», «енергетичні рівні», «підрівні» є математичними поняттями квантової механіки. Інтерпретація їх фізичної суті є умовною і спрощеною.

Головне квантове число – це число, що характеризує енергію орбіталі, яка перш за все залежить від відстані орбіталі від ядра. Воно може мати цілочисельні значення від одиниці до нескінченності ($n = 1, 2, \dots, \infty$). Орбіталі, що характеризуються однаковим значенням головного квантового числа, знаходяться на однаковій відстані від ядра, мають однакову енергію, отже перебувають на одному енергетичному рівні.

Енергетичний рівень – це сукупність орбіталей, які характеризуються однаковим значенням головного квантового числа n . Чим далі від ядра знаходиться орбіталь, тим більшу енергію вона має.

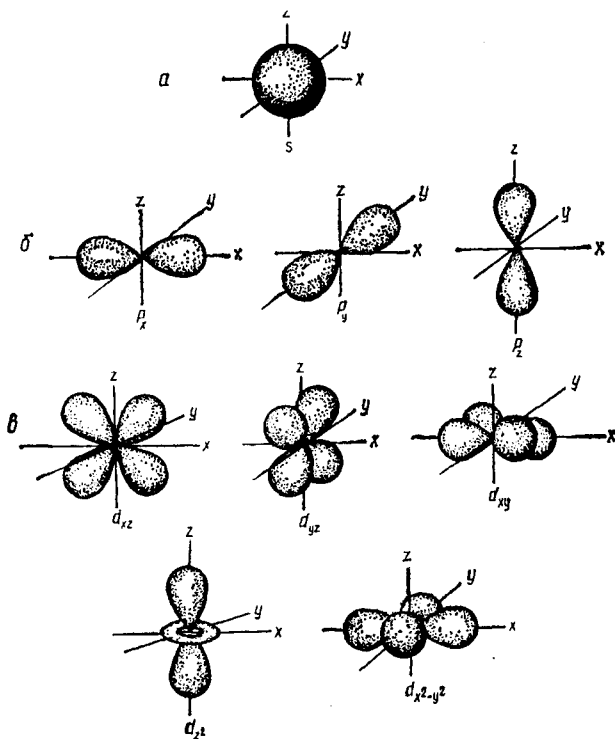


Рис. 2. Форма та орієнтація орбіталей:
а – s -орбіталей; б – p -орбіталей; в – d -орбіталей

Побічне орбітальне, або азимутальне квантове число – це число, що визначає форму орбіталі. Воно може набувати цілочисельних значень від 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$). Кожному значенню орбітального квантового числа відповідає орбіталь певної форми. Якщо $l = 0$, орбіталь незалежно від значення головного квантового числа має сферичну форму та називається s -орбіталлю. Значенню $l = 1$ відповідає орбіталь, що має форму гантелі (p -орбіталь). Зі збільшенням значення l форма орбіталей ускладнюється (рис. 1).

Разом з поняттям «енергетичний рівень» існує поняття «енергетичний підрівень» як сукупність орбіталей з певними значеннями головного та побічного квантових чисел. Кожному енергетичному рівню з певним значенням n відповідає набір енергетичних підрівнів із значеннями побічного квантового числа від 0 до $n - 1$. Розра-

хунок свідчить, що число енергетичних підрівнів на енергетичному рівні дорівнює значенню його n . Кажуть, що енергетичний рівень розщеплюється на n енергетичних підрівнів.

Магнітне квантове число – це число визначає орієнтацію орбіталі в просторі. Воно може набувати цілочисельних значень від $-l$ до $+l$ (зокрема і нуль). Розрахунок свідчить, що при певному значенні l число можливих значень магнітного квантового числа дорівнює $2l + 1$.

Набір значень магнітного квантового числа визначає число орбіталей на енергетичному підрівні.

Отже, кожний енергетичний рівень містить певний набір енергетичних підрівнів, кожний енергетичний підрівень має певні орбіталі. Орбіталь характеризується сукупністю трьох квантових чисел: головного n , побічного l та магнітного m_l .

Спінове квантове число – це число, що характеризує власний магнітний момент електрона (обертання електрона навколо власної осі). Воно може набувати тільки двох значень: $-1/2$; $+1/2$.

3.2.3. Електронні конфігурації

Атомні орбіталі можуть бути вакантними або заповненими електронами. На будь-якій орбіталі електрон можна повністю описати набором чотирьох квантових чисел:

- 1) головним квантовим числом орбіталі n ;
- 2) побічним квантовим числом l ;
- 3) магнітним квантовим числом m_l ;
- 4) спіновим квантовим числом електрона або спіном, m_s .

Будову електронних оболонок атомів відображають за допомогою електронних формул або електронних конфігурацій.

Електронні конфігурації атомів – це умовне зображення розподілу електронів по орбіталах на енергетичних рівнях і підрівнях.

За електронною конфігурацією атома можна визначити:

- число електронів, що містяться в електронній оболонці (за сумою верхніх індексів);
- заряд ядра атома – порядковий номер (тобто який це елемент – число електронів у нейтральному атомі дорівнює порядковому номеру);

- номер періоду періодичної системи, в якому знаходиться елемент (за числом енергетичних рівнів у електронній оболонці);
- у якій групі та підгрупі періодичної системи міститься цей елемент (за будовою останнього та передостаннього енергетичних рівнів);
- можливі ступені окиснення елемента.

3.2.4. Принцип Паулі, правила Хунда, Клечковського

Електронна конфігурація конкретного атома має відображати дійсну будову його електронної оболонки. Для складання електронних конфігурацій слід використовувати три правила, за якими згідно з сучасною теорією будови атома утворюються електронні оболонки атомів.

Перше правило – принцип Паулі (принцип виключення, заборона Паулі). У атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел, тобто на одній орбіталі знаходяться не більше двох електронів, які мають протилежні (антипаралельні) спіни.

Орбіталь з двома електронами, спіни яких є антипаралельними (квантова комірка), схематично показують у такий спосіб:



За принципом Паулі можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. Оскільки на одній орбіталі найбільше число електронів дорівнює двом, максимальне число електронів становитиме: на s -підрівні – два; на трьох p -орбіталях підрівня – шість. Максимальне можливе число електронів (N) на енергетичному рівні визначається формулою

$$N = 2 \cdot n^2,$$

де n – номер рівня, максимальне число орбіталей – формулою n^2 .

Друге правило – найменшого запасу енергії (правило Клечковського). Електрони заповнюють енергетичні підрівні за зростанням їх енергії, що характеризується сумою $n + l$. При цьому, якщо сума $n + l$ кількох різних підрівнів однакова, рівні заповнюються за збільшенням значень n .

Зроблено розрахунок суми $n + l$ підрівнів перших енергетичних рівнів. Одержимо послідовність підвищення енергії підрівнів, тобто заповнення їх електронами:

$n+l$	1	2; 3	3; 4; 5	4; 5; 6; 7	5; 6; 7; 8; 9
l	0	0; 1	0; 1; 2	0; 1; 2; 3	0; 1; 2; 3; 4
N	1	2	3	4	5
Послідовність заповнення підрівнів	$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\dots$				

Третє правило – правило Хунда (або Гунда), найбільшого сумарного спінового числа. Сумарне спінове число електронів не повністю заповненого підрівня має бути максимальним. Звідси такі висновки:

- під час заповнення підрівня електрони посідають різні орбіталі доти, доки це можливо;
- спіни поодиноких електронів, що перебувають на різних орбіталах, паралельні.

Завдяки правилу Хунда можна пояснити розподіл електронів у атомі Карбону ${}^6\text{C}$ саме таким чином: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (сумарний спін зовнішніх електронів дорівнює: $+\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$). Неправильним буде такий розподіл електронів: $1s^2 2s^2 2p_x^2$ (сумарний спін зовнішніх електронів: $-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$).

3.3. Періодична система хімічних елементів та електронна теорія будови атомів

Аналізуючи електронні конфігурації атомів, можна логічним шляхом одержати періодичні залежності властивостей хімічних елементів. Виявилось, що будова періодичної системи пояснюється електронною теорією будови атомів.

- У одному періоді містяться елементи, атоми яких у основному стані мають однакове число енергетичних рівнів. Так, атоми елементів першого періоду (H і He) мають один енергетичний рівень, другого періоду (Be, B, C, N, O, P, Ne) – два та ін.
- Число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим сумарним числом електронів на енергетичних підрівнях, які заповнюються електронами в цьому періоді. Так, у елементів першого періоду заповнюється перший рівень. Найбільше число електронів цього рівня становить два – перший період містить два елементи (H і He).

- У одній підгрупі містяться елементи, які мають не тільки подібні хімічні властивості, а й однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів. За будовою зовнішніх енергетичних рівнів розрізняють *s*-, *p*-, *d*-, *f*-елементи.

- Число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів головних підгруп (крім He) дорівнює номеру групи, в якій містяться елементи.

Таким чином, електронна теорія будови атома пояснила структуру періодичної системи елементів – число груп, підгруп, періодів, елементів у групах і періодах. Завдяки їй було з'ясовано положення в періодичній системі Калію, Аргону, Кобальту, Ніколю, Телуру, Йоду та ін. Отже, ця теорія підтверджує, що періодична система елементів Д. Менделєєва відображає об'єктивні зв'язки, які існують у природі.

Періодичний закон дав змогу створити теорію будови атома, яка, в свою чергу, розкрила фізичний зміст періодичного закону.

Завдяки періодичному закону було передбачено, а потім і синтезовано значну кількість елементів, які не існують у природі.

Подальший розвиток науки блискуче підтвердив слова Д.І. Менделєєва про те, що періодичному закону не загрожує руйнування, його чекає лише надбудова і розвиток.

ЯК З'ЯВИЛИСЯ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ?

Гідроген – найбільш розповсюджений елемент у Всесвіті. Організм людини також містить велику кількість Гідрогену. Згідно теорії еволюції зірок важкі елементи утворилися із більш легких. Звідси можна пояснити розповсюдження елементів у Всесвіті.

Теорія еволюції і виникнення зірок є однією з найбільш великих досягнень ХХ століття. Ця теорія створювалася в процесі спостереження зірок, що знаходилися на різних стадіях розвитку.

Окрім Гідрогену, найбільш широко представлений у Всесвіті Гелій. Густина речовини в космічному просторі між зірками дуже мала: близько один атом на один кубічний сантиметр. Для порівняння: густина земної атмосфери на рівні моря складає близько 10^{19} атомів/см³. Внаслідок низької густини атомів Гідрогену в космосі мало ймовірно, що атоми можуть з'єднуватися між собою, утворюючи молекули.

Однак, у міжзірковому середовищі є області, де густина матерії значно вища – до 100 атомів/см³ – газові хмари. Газові хмари також містять міжзірковий пил – рештки інших зірок.

Існування міжзіркового газопилового середовища обумовлено існуванням сил гравітації. У середині газових хмар існують області, де температура досягає близько 10 млн. °С. Такі температури достатні для того, щоб почалася ядерна реакція, наприклад:



Ядра Гідрогену утворюють атоми Гелію, виділяючи велику кількість енергії. Ця енергія є причиною світіння газової хмари. Завдяки високим температурам і тиску в центрі зірки перебігають ядерні реакції з утворенням більш важких, ніж Гелій елементів. На рис. 3 показано будову типової зірки-гіганту віком декілька мільйонів років, достатнім для розвитку інтенсивних ядерних реакцій.

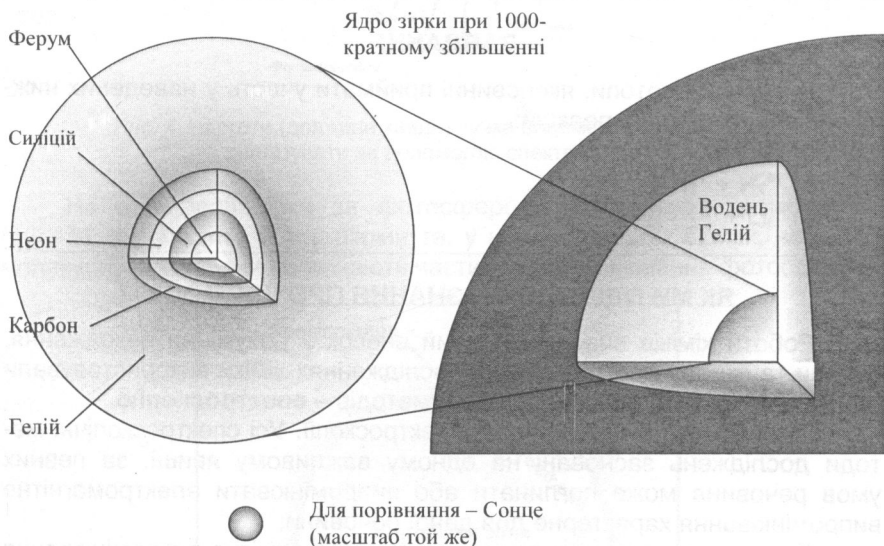


Рис. 3. Модель будови зірки-гіганту

Центр ядра зірки містить Ферум. При сполученні ядер Феруму енергія поглинається. Коли зірка-гігант досягає такої стадії, що її серцевина складається в основному з Феруму, вона стає нестійкою і вибухає. Цей процес називається спалахом нової зірки. Спалах нової зірки – надзвичайне явище в Всесвіті; осколки нової зірки вибухом розповсюджуються в космічному просторі у вигляді хмар пилу і газу, тим самим даючи початок новим космічним циклам.

Наше Сонце відноситься до зірок-карликів. Воно не таке гаряче, як більшість інших зірок, і буде існувати довше гігантів. Сонце буде ви-

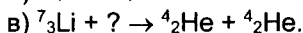
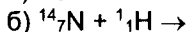
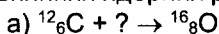
діляти енергію поки не вичерпається весь водень і ядро припинить виділяти енергію.

Після того як в результаті термоядерних реакцій згорить весь водень, Сонце перетвориться на червоного гіганта, при цьому воно на стільки збільшиться у розмірах, що його межі вийдуть за орбіти Меркурію і Венери. Наближення Сонця до нашої планети призведе до того, що океани на Землі стануть закипати; в решті решт Земля буде поглинута Сонцем. За оцінкою спеціалістів запасів водню вистачить ще на 5000 мільйонів років!

З часом червоний гігант стає все більшим, він втрачає стійкість і «скидає» зовнішню частину своєї газової оболонки. У результаті цього від зірки залишається тільки невелика сфера діаметром близько однієї соті попереднього розміру. Така зірка називається білим карликом.

ЗАВДАННЯ

Визначити ізотопи, які повинні приймати участь у наведених нижче рівняннях ядерних реакцій:



ЯК МИ ОДЕРЖУЄМО ЗНАННЯ ПРО КОСМОС?

Роботи хіміків внесли суттєвий внесок у розуміння походження, будови та складу Всесвіту. У цих дослідженнях хіміки використовували один з найбільш міцних аналітичних методів – **спектроскопію**.

Існує багато різних методів спектроскопії. Усі спектроскопічні методи досліджень засновані на одному важливому явищі: за певних умов речовина може поглинати або випромінювати електромагнітне випромінювання характерне для даної речовини.

Якщо проаналізувати одержане електромагнітне випромінювання (це може бути, наприклад, видиме світло, ультрафіолетове випромінювання, випромінювання або радіохвилі), можна одержати інформацію про речовину. Іноді ми просто хочемо знати, що це за речовина; у інших випадках є інтерес до більш детальної інформації: наприклад, яка структура сполуки або яка природа сил, що утримують атоми в цій сполуці. Рис. 4 показує, що здійснюється з видимим світлом під час проходження через спектрограф.

Зірки випромінюють світло усіх частот (довжин хвиль) від ультрафіолетової до інфрачервоної частин електромагнітного спектру. Сонце випромінює, в основному, видиме світло: його поверхня (*фотосфера*) світиться, як тіло, що нагріте до 6000 К. Деякі зірки холодніші за Сонце,

інші навпаки. Температура останніх досягає 40000 К, вони випромінюють, в основному, в ультрафіолетовій частині спектра.

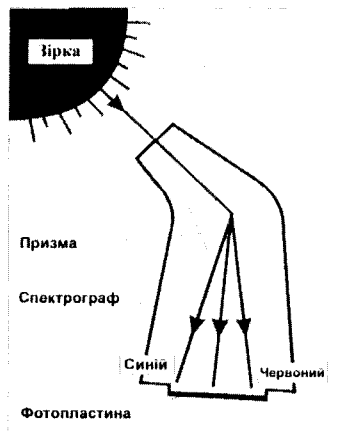


Рис. 4. Частоти (довжини хвиль) пучка видимого світла можна аналізувати за допомогою спектрографа

На периферії зірки за фотосферою знаходиться хромосфера (рис. 5), яка містить йони, атоми та, у найхолодніших зірках, невеликі молекули. Ці частинки поглинають частину випромінювання фотосфери.

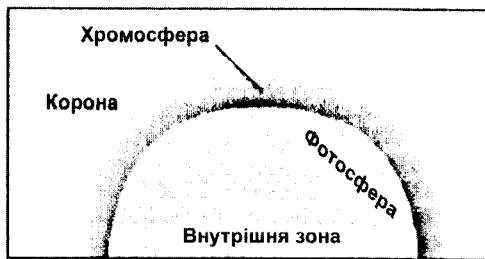


Рис. 5. Будова Сонця

β -Центавра – зірка класу В (клас дуже гарячих зірок). Спектр видимого світла, що досягло Землі від β -Центавра, іншими словами – спектр поглинання зірки у видимій області представлений на рис. 6. Для порівняння наведено спектр поглинання Сонця.

Коли атоми, молекули або йони поглинають електромагнітне випромінювання, вони переходять у більш високі енергетичні стани, збуджені стани. Збуджені частинки можуть втрачати частину енергії у вигляді випромінювання. У результаті цього процесу на Землі можна спостерігати *спектри випускання (емісійні спектри)*.

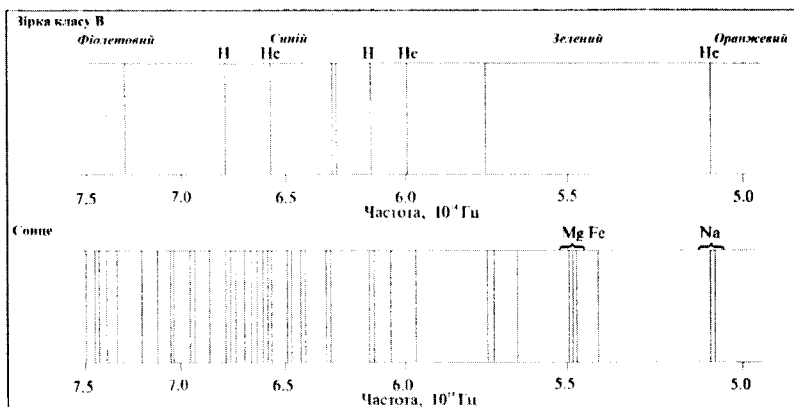


Рис. 6. Спектри поглинання зірки класу В (β -Центавра) і Сонця

Під час повного сонячного затемнення світіння фотосфери Сонця повністю закривається Місяцем, і на Землі можна спостерігати тільки світло, що випромінюється хромосферою. Тоді й виявляється присутність Гідрогену та Гелію. Лінії випромінювання атомів Гідрогену домінують в емісійному спектрі хромосфери, хоча лінії Гелію також можна спостерігати. Елемент Гелій одержав свою назву від грецького слова *helios* (Сонце). Цей невідомий раніше елемент був виявлений у хромосфері планети під час затемнення 1868 року.

Ретельне та детальне вивчення усіх видів випромінювання, що надходить до Землі, дозволяє одержати уяву про хімічний склад Всесвіту. Нещодавно з'явилася можливість додати до цієї картини відомості вимірювань, які здійснюються космічними апаратами, наприклад, такими, як «Воджер».

ЗАВДАННЯ

На рис. 7 наведено спектр світла, що надходить до Землі від зірки Сиріус (білий карлик). Порівняйте цей спектр зі спектром на рис. 6 і назвіть п'ять елементів, присутність яких на Сиріусі встановлено із структури спектру.

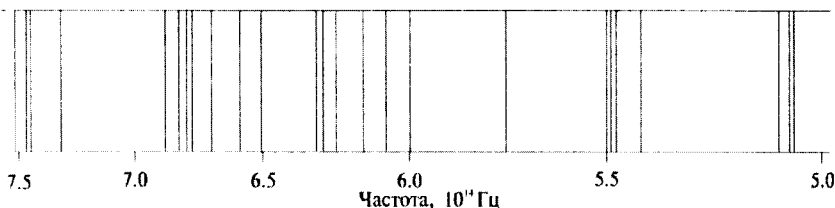


Рис. 7. Адсорбційний спектр Сиріуса

НАША СОНЯЧНА СИСТЕМА

Сонячна система утворилася з великої газової хмари, яка стиснулася під дією сил гравітації. Спочатку виникло щільне кільце з газу і пилу, яке оберталося навколо Сонця. З цього кільця почали формуватися планети.

Сонячна система складається з невеликих щільних твердих планет, що обертаються на близьких до зірки орбітах, і гігантських рідких планет, що розташовані на великих відстанях від Сонця.

Умови на різних планетах дуже сильно відрізняються, і деякі хімічні процеси, що перебігають на них є вельми незвичайними в порівнянні з тим, що спостерігається на Землі.

Наприклад, на Титані, гігантському супутнику Сатурну, є моря рідкого метану. Атмосфера Титану складається з водню. Густина Юпітеру наближається до густини води. Іо, супутник Юпітеру, часто називають найбільш «великим вуличним ліхтарем» в сонячній системі, тому що він оточений збудженими атомами Натрію. Поверхня Іо утворена озерами сірки. Температура поверхні Венери досягає 460°C завдяки сильному парниковому ефекту в її вуглецево-кислій атмосфері.

Протягом часу елементний склад Землі змінювався в результаті радіоактивних перетворень. Цей процес триває й зараз. Більш того, нині вчені навчилися синтезувати нестійкі атоми і використовувати енергію їх радіоактивного розпаду.

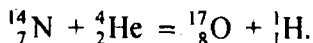
3.4. Природна радіоактивність та її джерела

Протонне число елемента є його фундаментальною характеристикою. Оскільки заряд ядра атома чисельно дорівнює протонному числу елемента, то й заряд ядра – фундаментальна характеристика елемента, тобто заряд ядра визначає індивідуальність елемента.

Незважаючи на дуже малий розмір, ядра атомів також подільні. Відкриття радіоактивності підтвердило складність будови не тільки атомів, а й їхніх ядер. У 1903 р. Е. Резерфорд і Ф. Содді запропонували теорію радіоактивного розпаду, яка докорінно змінила старі погляди на будову атомів.

Згідно з цією теорією радіоактивні елементи самочинно розпадаються з випусканням α - або β -частинок й утворенням атомів нових елементів, що хімічно різняться від вихідних. При цьому зберігається стабільність маси як вихідних атомів, так і тих, що утворилися внаслідок перебігу процесу розпаду. У 1919 р. Е. Резерфорд уперше дослідив штучне перетворення ядер. Під час бомбардування

атомів Нітрогену α -частинками він виділив ядра атомів Гідрогену (протони) й атоми нукліда Оксигену:



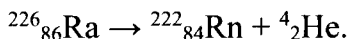
Можна дати визначення поняттю радіоактивності, використавши поняття про ізотопи: *радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок*. Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається *природною радіоактивністю*. Джерелом природної радіоактивності є – космічні промені, діяльність вулканів, деякі гірські породи (наприклад, граніт).

Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують *періодом напіврозпаду, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда*. Наприклад, період напіврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію – 1620 років, Урану – 4,5 мільярда років.

3.5. Типи радіоактивних перетворень. Закон зміщення Содді-Фаянса

Відомі такі типи радіоактивних перетворень: α -розпад, β -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням α -частинок, електронів, позитронів, γ -проміння.

У разі α -розпаду ядро атома радіоактивного елемента випускає ядро атома Гелію, внаслідок чого заряд ядра атома вихідного радіоактивного елемента зменшується на дві одиниці, а масове число – на чотири. Наприклад, перетворення атома Радію на атом Радону можна записати рівнянням:



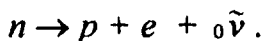
Ядерну реакцію β -розпаду, що супроводжується випусканням електронів, позитронів або захопленням орбітальних електронів, також можна записати рівнянням:



де e – електрон; $h\nu$ – квант γ -випромінювання; $\bar{\nu}$ – антинейтрино (елементарна частинка, маса спокою якої і заряд дорівнюють нулю).

Можливість β -розпаду пов'язана з тим, що, згідно з сучасними уявленнями, нейтрон може перетворюватися за певних умов на протон, випускаючи при цьому електрон та антинейтрино. Протон і нейтрон – два стани однієї й тієї самої ядерної частинки – *нуклона*. Цей процес можна зобразити схемою

Нейтрон \rightarrow Протон + Електрон + Антинейтрино, або:

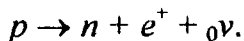


У процесі β -розпаду атомів радіоактивного елемента один із нейтронів, що входить до складу ядра атома, випускає електрон та антинейтрино, перетворюючись на протон. У цьому разі позитивний заряд ядра збільшується на одиницю. Такий вид радіоактивного розпаду називається *електронним β -розпадом*.

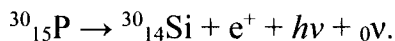
Якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну α -частинку, утворюється ядро атома нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні β -частинки – ядро нового атома з протонним числом на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому і полягає суть *закону зміщення Содді-Фаянса*.

Ядра атомів деяких нестабільних ізотопів можуть випускати частинки, що мають позитивний заряд $+1$ і масу, близьку до маси електрона. Ця частинка називається *позитроном*. Отже, можливе перетворення протона на нейтрон згідно зі схемою

Протон \rightarrow Нейтрон + Позитрон + Нейтрино, або:



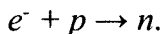
Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Наприклад:



Такий тип радіоактивного розпаду називається *позитронним β^+ -розпадом* (β^+ -розпадом).

Зменшення заряду ядра радіоактивного атома на одиницю може бути викликане не тільки β^+ -розпадом, а й електронним захватом, внаслідок чого один із електронів найближчого до ядра елект-

ронного шару захоплюється ядром. Цей електрон з одним із протонів ядра утворює нейтрон:



3.6. Будова ядра атома. Радіоактивні ряди

Теорію будови ядра атома розробили у 30-х роках ХХ ст. українські вчені Д.Д. Іваненко та Є.М. Гапон, а також німецький учений В. Гейзенберг. Згідно з цією теорією:

- ядра атомів складаються з позитивно заряджених протонів та електронейтральних нейтронів. Відносні маси цих елементарних частинок майже однакові (маса протона 1,00728, маса нейтрона – 1,00866);
- протони і нейтрони (нуклони) утримуються в ядрі дуже міцними ядерними силами. Ядерні сили діють тільки на дуже малих відстанях порядку 10^{-15} м;
- силу утримування нуклонів можна обчислити за законом Ейнштейна:

$$E = mc^2.$$

При цьому слід виходити з так званого дефекту мас, тобто зменшення маси ядра порівняно з сумою мас нейтронів і протонів, що входять до його складу.

• Енергія зв'язку нуклонів у ядрі атома дуже велика, вона в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Ось чому під час хімічних реакцій ядра атомів не змінюються. Наприклад, під час утворення ядра атома Гелію з двох протонів та двох нейтронів маса зменшується на 0,030376 і виділяється $2,7 \cdot 10^{11}$ Дж енергії. Ця кількість енергії приблизно дорівнює тій кількості, яку виробляє протягом години Дніпрогес. Отже, *енергія, що виділяється під час утворення ядра з протонів і нейтронів, називається ядерною енергією і характеризує його стабільність.*

Вважають, що в ядрах атомів нуклони розміщуються шарами, які можуть бути заповненими, і отже стійкими, і незаповненими – нестійкими. Якщо в ядерних шарах розміщено 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82 протонів або нейтронів, то такі шари називаються заповненими, а

наведені числа нуклонів – «оболонковими» або «магічними». Ядра можуть містити магічні числа протонів ${}_{28}\text{Ni}$, ${}_{50}\text{Sn}$; подвоєні магічні числа: ${}^4_2\text{He}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

Окрім оболонкової теорії, існують ще дві теорії будови ядра: краплинна, в якій ядро розглядається як краплина рідини, до якої входять менші краплини, та узагальнююча теорія, що охоплює дві попередні теорії.

Елементи, розміщені наприкінці періодичної системи елементів, не мають стабільних ізотопів. Вони зазнають радіоактивного розпаду і перетворюються на нові елементи. Якщо новоутворений елемент також радіоактивний, він розпадатиметься з утворенням третього, четвертого та ін., доки не утворяться атоми стабільного нукліда. Результатом спонтанного, самочинного поділу ядер атомів важких елементів є два і більше ядер атомів елементів, розміщених у середній частині періодичної системи.

Ряд елементів, що утворилися один з одного внаслідок такого розпаду, називається *радіоактивним рядом*. Наприклад, ряд Урану починається з ${}^{238}_{92}\text{U}$ ($T_{1/2}=4,51 \cdot 10^9$ років) і закінчується стабільним нуклідом ${}^{206}_{82}\text{Pb}$. Проміжними продуктами є: ${}^{230}_{90}\text{Th}$, ${}^{226}_{88}\text{Ra}$, ${}^{222}_{86}\text{Rn}$, ${}^{218}_{84}\text{Po}$, ${}^{210}_{84}\text{Po}$.

Відомо чотири радіоактивних ряди: ряд Торію; ряд Нептунію; ряд Урану – Радію; ряд Урану – Актинію.

3.7. Штучна радіоактивність, її джерела

Природні ізотопи – це ті, що є у природі. Штучні – це такі, що не трапляються в природі, а утворюються під час ядерних реакцій. Взагалі відомо природні ізотопи 94 природних елементів. Є штучні ізотопи всіх 126 елементів, тобто поняття «штучні ізотопи» та «штучні елементи» не завжди збігаються. У штучних елементів усі ізотопи штучні. Їх можна одержати для всіх природних елементів.

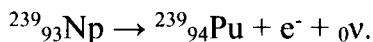
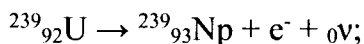
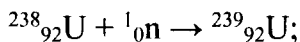
Радіоактивні – це нестійкі ізотопи, що спонтанно перетворюються на інші нукліди, виділяючи енергію. Всі штучні та частина природних ізотопів – радіоактивні. Вони називаються *радіонуклідами*. Внаслідок Чорнобильської катастрофи утворилося багато штучних радіонуклідів, дуже небезпечних для людей: Cs, Sr, I, Pu. Існує понад 2 тисяч радіонуклідів 126 елементів. Відомо 273 стабільних нуклідів природних елементів.

Джерелами радіоактивного опромінення людини, крім природної (фонові) радіації, можуть бути: природні радіоізотопи високої концентрації; радіоактивні осадки (як природного, так і антропогенного походження); викиди і відходи ядерних реакторів; випробування ядерної зброї; робота підприємств хімічної переробки ядерного палива (наприклад, уранових руд).

Радіоактивні ізотопи застосовуються в наукових дослідженнях (як мічені атоми, що дозволяють стежити за перебігом хімічних та біологічних перетворень), у промисловості, медицині, сільському господарстві.

Відомо, що, на відміну від м'яса, сало не забруднюється радіонуклідами. Тому в Англії вирощуванні свиней для одержання бекона час від часу контролюють товщину шарів сала та м'яса, даючи тваринам короткоживучі радіонукліди та вимірюючи радіоактивність м'яса тварин.

Вирішальну роль у розвитку ядерної хімії відіграло відкриття у 1939 р. поділу ядер атомів Урану.



Це відкриття започаткувало розвиток атомної енергетики. Для здійснення ядерної реакції частинка, що бомбардує ядра атомів повинна мати велику енергію. Існують спеціальні установки (циклотрони, синхрофазотрони та інші прискорювачі), що дають змогу надавати елементарним та іншим частинкам енергію, достатню для здійснення ядерних реакцій. В ядерних реакціях використовують пучки нейтронів, що виникають у процесі роботи ядерних реакторів, а також α -частинки, протони, дейтрони. Ядерні реакції можна також здійснювати, використовуючи γ -проміння.

Для атомної енергетики важливою сировиною є Уран, особливо ${}^{235}\text{U}$, вміст якого у природній урановій руді досягає 0,7%. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами. Під час цього розпаду випускаються кілька нейтронів (вторинні нейтрони), і виділяється величезна кількість енергії:

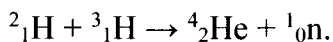


Під час розпаду 1 г Урану-235 виділяється $75 \cdot 10^9$ Дж енергії. За наявності критичної маси Урану-235 реакція набуває ланцюгового характеру. Для підтримання безперервного процесу розпаду маса шматка ${}^{235}\text{U}$ повинна бути не меншою, ніж критична маса. У невеликому шматку урану ланцюгова реакція може обірватися, оскільки вторинні нейтрони вилітатимуть за межі шматка, не встигнувши зіткнутися з ядром атом нукліда.

У разі неконтрольованого розпаду Урану ланцюговий процес може набути характеру вибуху (на цьому ґрунтується дія атомних бомб). Для керування реакцією розпаду Урану слід регулювати швидкість і число вторинних нейтронів. Для цього застосовуються спеціальні стержні, що поглинають зайві нейтрони.

Джерелом ядерної енергії для промислових цілей використовують Плутоній-239, Уран-233, Уран-235.

Джерелом енергії може бути *термоядерний синтез*:



Один грам суміші ізотопів Гідрогену виділяє $35 \cdot 10^{10}$ Дж енергії, що в 5 разів більше, ніж при поділу 1 г Урану. Проте, щоб забезпечити перебіг цієї реакції, потрібно досягти температури більше 1 млн. градусів. Нині вдалося здійснити тільки неконтрольовану термоядерну реакцію.

У багатьох країнах світу останнім часом ведуться дослідження з метою розробки керованого процесу термоядерного синтезу.

3.8. Дія радіоактивного випромінювання на живі організми. Проблеми атомної енергетики

Наслідками поглинання біологічними системами всіх перелічених вище видів радіації (α -, β - розпад, γ -проміння) є деформація електронних оболонок атомів клітин, в результаті чого атоми в клітинах йонізуються.

Визначають два типи біологічних пошкоджень, які викликані радіацією: фізичний або «кульовий» і хімічний або посередній (рис. 8).

У першому випадку вибиті електрони руйнують молекулярні зв'язки безпосередньо у структурі, де вони були вибиті. У разі опромінення така пряма, безпосередня дія електронів є головною

причиною пошкодження ДНК у ядрах клітин, що призводить до генетичних змін та порушень.

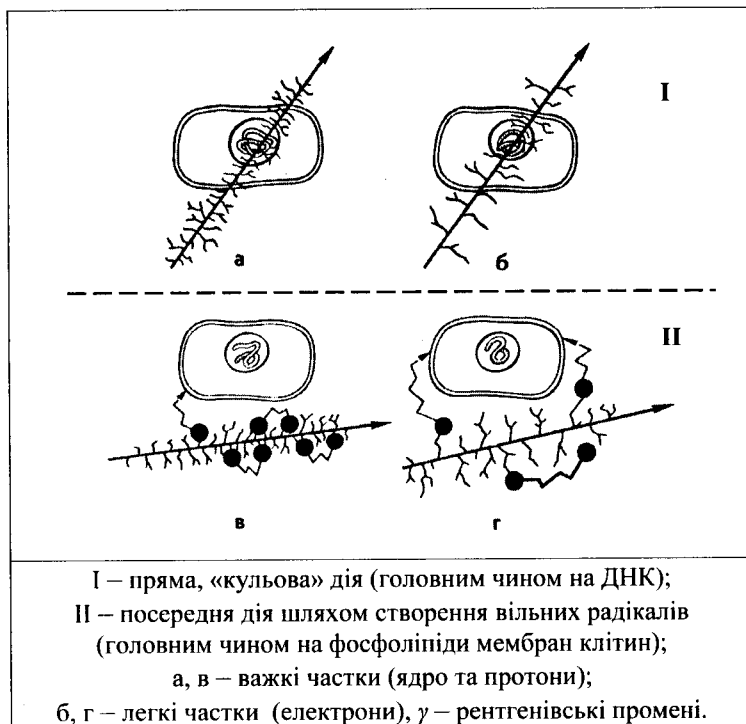


Рис. 8. Шляхи біологічної дії іонізації на живі клітини

У другому випадку біологічна структура пошкоджується реакційними частками, які утворилися поза цією структурою. Наприклад, кисень, який міститься в клітині, захоплюючи вибиті електрони, перетворюється на йон-радикал O_2^- . Цей токсичний йон-радикал здатний активно окиснювати фосфоліпиди мембран, порушуючи їх цілісність та функціонування.

За біологічною дією α -частинки у 10-30 разів небезпечніші, ніж β -, γ - або рентгенівські промені. Міжнародною комісією з радіологічного захисту (МКРЗ) радіоізотопи, які випромінюють α -частинки (Уран, Радій, Торій), визначені найтоксичнішими з усіх радіоактивних елементів.

Головна екологічна проблема, яка пов'язана із використанням атомної енергії, – це поховання радіоактивних відходів. Заслужують на увагу найбезпечніші в екологічному відношенні два методи поховання:

1. Поховання в ізольованому виді. Для цього радіоактивні відходи переводять у склоподібний стан, перемішуючи з керамікою або цементом, потім розміщують у контейнерах, котрі витримують великий тиск. Після чого їх транспортують та розміщують у спеціально відведених місцях.

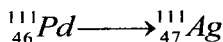
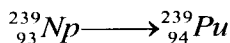
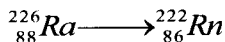
2. Поховання відходів у розведеному виді. У цьому випадку в море скидають слабоактивні відходи або розведені високоактивні відходи.

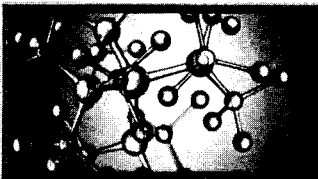
Отже, атомна енергетика крім своїх переваг має значні недоліки: по-перше, проблема поховання радіоактивних відходів, по-друге, велика небезпека в разі аварій на атомних станціях, яка пов'язана з викидами і швидким розповсюдженням радіоактивних речовин на значні відстані. Але на думку деяких вчених, атомна енергетика має майбутнє і є найбільш екологічно чистою порівняно з іншими галузями виробництва енергії.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте сутність планетарної ядерної моделі атома.
2. Що таке електрон? Яка його природа?
3. Дайте свою оцінку останнім дослідженням щодо природи електрона та можливості існування надсвітлових сигналів.
4. Яким чином електрони розміщено в атомі?
5. Сформулюйте принцип Паулі, правила Хунда і Клечковського.
6. Як електронна теорія будови атомів пояснює будову періодичної системи.
7. Напишіть електронні формули для елементів періодичної системи з атомними номерами від 1 до 30.
8. У чому полягає сутність спектроскопічного методу аналізу?
9. Яким чином здійснюється синтез нових хімічних елементів у природі?
10. Що таке радіоактивність?

11. Які джерела природної радіоактивності ви знаєте?
12. Охарактеризуйте основні види радіоактивного розпаду.
13. Сформулюйте основні положення теорії будови ядра атома.
14. У чому полягає принцип ланцюгового розпаду ядер?
15. Що таке період напіврозпаду?
16. У чому полягає сутність термоядерного синтезу?
17. Назвіть основні джерела радіоактивного випромінювання.
18. Як радіоактивні елементи діють на живі організми?
19. Сформулюйте основні переваги і недоліки атомної енергетики.
20. Який тип радіоактивного розпаду спостерігається у таких перетвореннях:





РОЗДІЛ I

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

- 4.1. Загальні положення про хімічний зв'язок.
- 4.2. Ковалентний зв'язок: механізм утворення, основні характеристики.
- 4.3. Йонний зв'язок: електронегативність, полярність молекул.
- 4.4. Водневий зв'язок: основні характеристики.
- 4.5. Металічний зв'язок: основні характеристики.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про природу хімічного зв'язку, основні види хімічного зв'язку, а саме:

- Ковалентний зв'язок.
- Йонний зв'язок.
- Водневий зв'язок.
- Металічний зв'язок.

Ви одержите нові знання, познайомившись з таким поняттям, як

- Метод валентних зв'язків (МВЗ).
- Метод молекулярних орбіталей (ММО).
- Дипольний момент.

Ключові слова

Хімічний зв'язок
Ковалентний зв'язок
Йонний зв'язок
Металічний зв'язок
Водневий зв'язок
Дипольний момент

Chemical bond
Covalent (homeopolar) bond
Ionic (heteropolar) bond
Metallic bond
Hydrogenous bond
Dipole moment

4.1. Загальні положення про хімічний зв'язок

Подумайте!

Чому атоми складаються у молекули?

Чим обумовлена стійкість хімічних сполук?

Яка природа зв'язків, що зв'язують атоми у молекула кристалу?

Відповіді на ці питання важливо знати й спеціалістам, які мають справу з живою матерією. Наприклад, ідентичність всіх молекул ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота) в організмі тварини, рослини – необхідна умова стійкості спадкових властивостей і причина генетичних змін.

Сучасного вигляду теорія хімічного зв'язку почала набувати після того, як Г. Льюїс та В. Коссель в 1916 р. відзначили, що атоми утворюють хімічний зв'язок для того, щоб доповнити свою електронну оболонку до певної «магічної» кількості електронів. Для Гідрогену це число дорівнює 2, для атомів другого періоду – 8, третього – 18. Якщо розглядати лише зовнішню електронну оболонку, то для більшості елементів це число становитиме 8 (правило октету).

Живі організми побудовано із самих різноманітних молекул. Тут більшість низькомолекулярних сполук – амінокислоти, вуглеводи, жири, неорганічні сполуки. Тут й високомолекулярні сполуки – складні молекули білків, нуклеїнових кислот, що складають основу життя.

Під хімічним зв'язком розуміють силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. Взаємодія зарядів є причиною виникнення сил, які залежно від ряду чинників призводять до притягання або відштовхування атомів, але в усіх випадках зміна відстані між атомами пов'язана із зміною потенціальної енергії системи.

Сучасна наука розглядає утворення хімічного зв'язку як процес, внаслідок перебігу якого загальна енергія системи електронів і ядер атомів, що взаємодіють, зменшується.

Унаслідок перекривання електронних хмар у разі зближення атомів у просторі між ядрами цих атомів виникає ділянка підвищеної густини негативного електричного заряду. Позитивно заряджені ядра притягуються в напрямку цієї ділянки перекривання електронних хмар, що й забезпечує стійкість молекули.

Таким чином, *хімічний зв'язок – це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи.*

Відомо декілька типів хімічного зв'язку. Основними є *ковалентний* та *йонний*. Усі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Сполучення атомів різних елементів у молекулу зумовлене їх прагненням до утворення енергетично найстійкіших електронних систем – завершених зовнішніх електронних шарів.

ЯК З'ЯВИЛИСЯ «МОЛЕКУЛИ ЖИТТЯ»?

Деякі вчені вважають, що сполуки, що зустрічаються в космосі, – це ті цеглинки, з яких в результаті хімічних реакцій утворилися молекули, що складають основу життя на Землі. Вважають, що енергія, необхідна для здійснення цих реакцій, – це енергія рентгенівського і ультрафіолетового випромінювання, енергія космічних променів, а ближче до поверхні Землі – енергія електричних грозових розрядів.

У 1950 р. американський вчений Стенлі Міллер помістив у посудину CH_4 , NH_3 , CO_2 і H_2O – всі ті молекули, що присутні у космосі. Суміш нагріли і пропустили через неї електричний розряд. Аналізуючи продукти, Міллер визначив серед них деякі амінокислоти. Відомо, що з молекул амінокислот побудовані молекули білків.

У іншому експерименті американець Леслі Оргел виготовив розчин NH_3 і HCN та залишив його на декілька днів у замороженому стані. Під час аналізу цього «льоду» у ньому знайшли амінокислоти і аденін (азотиста основа, що входить до складу нуклеїнових кислот).

Міллер і Оргел показали, що молекули, подібні космічним, можуть взаємодіяти в умовах близьких до умов ранніх стадій еволюції Землі, утворюючи «молекули життя». Їх експерименти підтверджують версію походження життя на Землі з молекул, що занесені з космосу.

ГІПОТЕЗИ ВИНИКНЕННЯ ЖИТТЯ НА ЗЕМЛІ

Поєднання нещодавно отриманих мікропалеонтологічних, біогеохімічних та ізотопних даних свідчить про те, що життя на Землі існувало стільки часу, скільки існувала і сама планета – близько 4,5 млрд. років. Земля відноситься до внутрішніх планет Сонячної системи, і перші органічні речовини зароджувались ще в космічних умовах. Всі органічні сполуки, які знайдені в метеоритах, відповідають універсальним ланкам обміну речовин відомих живих організмів – амінокислот, білковоподібних полімерів, полінуклеотидів і інших.

Згідно з теорією академіка О.І. Опаріна (1894-1980), процес виникнення життя на Землі пройшов декілька етапів.

1-й етап. Формування вуглеводних сполук та їх похідних: атоми Карбону з'єднувались між собою та утворювали ланцюги різної довжи-

ни. Це початкові ланки в еволюційній низці більш складних органічних сполук, до якої входять жири, прості вуглеводи та амінокислоти. Найпростіший представник вуглеводнів – метан. Первинна літосфера, гідросфера та атмосфера були буквально насичені вуглеводнями. Умови, які існували на Землі в той час: сильні теплові та радіоактивні процеси, ультрафіолетові випромінювання та інші, сприяли їх ускладненню.

2-й етап. Первинну атмосферу, яка складалась, головним чином, з амоніаку, метану, водню, вуглекислого газу та водяної пари (в ній не було кисню), пронизували велетенські блискавки. Під дією цих сильних електричних розрядів із суміші газів стали утворюватися амінокислоти. Дослідами багатьох вчених доказано: якщо через суміш аміаку, вуглекислого газу, водяної пари при температурі 80°C та тиску в декілька атмосфер пропускати сильні електричні розряди, утворюються гліцин та інші амінокислоти. Разом із зливними потоками амінокислоти попадали на Землю до первородного океану, яким була покрита майже вся молода планета.

3-й етап. Виникнення проклітинних структур з поліпептидів і полінуклеотидів. Важливу роль в цьому процесі відігравали коагуляти (згустки в колоїдних розчинах). Вони здатні поглинати з навколишнього середовища та накопичувати хімічні сполуки. Усередині них може здійснюватись синтез нових сполук. Під час двигіння Землі вони роздроблюються. Все це могло спричинювати «прообраз» процесів обміну речовин, росту, розмножування. Різноманітні сполучення білків та нуклеїнових кислот є причиною різноманітності життєвих форм на Землі.

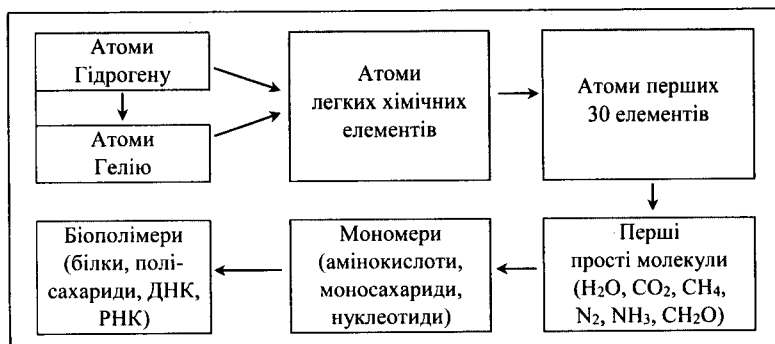


Рис. 9. Схема виникнення життя на Землі
(за акад. О.І.Опаріним)

З цього моменту на Землі зародилось життя, а геологічна та геохімічна історія Землі стає невіддільною від біологічних процесів. Ця теза складає сутність вчення про біосферу.

Більшу частину геологічного часу, з моменту появи перших водоймищ на планеті, розвиток життя проходив у воді, і тільки близько

600 млн років тому перші організми виходять на земну поверхню. Перші форми життя були представлені простими прокаріотами з одноклітинною структурою та гетеротрофним способом живлення. Першими автотрофними організмами (фотосинтезуючими) були ціанобактерії та синьо-зелені водорості.

Поява еукаріотичних одноклітинних організмів 2-1,5 млрд років тому стала переломним етапом в історії органічного світу на Землі.

У ранньому палеозої силурійському періоді – живі організми виходять на поверхню континентів. Американський геолог Д. Шухерт цей період еволюції планети назвав фанерозоєм («фанерос» – наглядний, «зое» – життя). Він охоплює геологічний проміжок часу в 570 млн років.

На межі палеозою та мезозою (близько 200-185 млн років тому) помітно змінюється газовий склад атмосфери за рахунок бурхливого розвитку деревних спорових рослин – плауноподібних, клинолистих та ін., що призвело до інтенсивного процесу фотосинтезу, зменшення ролі вуглекислого газу та проникнення до земної поверхні значно більшої кількості ультрафіолетових променів.

На межі тріасового і юрського періодів (близько 150 млн років тому) відбувається зміна вищих спорових голонасінних рослин покритонасінними (квітковими), що сприяло бурхливому розвитку комах, обплювачів і переносників насіння.

У крейдяному періоді (близько 70 млн років тому) відбувається диференціація кліматів Землі і поява холодного періоду, що стає причиною заміни гігантських рептилій птахами і ссавцями.

Вік сучасних систематичних груп організмів різноманітний. Членистоногі існують на Землі з верхнього протерозою, риби – з силуру, комах – з древонського періоду, голонасінні рослини – з пермського віку, покритонасінні – з крейди.

Нині домінують покритонасінні рослини, ссавці і птахи з наземних хребетних, червононогі молюски – з наземних і водних безхребетних. Сучасна різноманітність живих організмів пов'язана як з тривалістю їх зародження, так і мозаїчністю екологічних умов існування.

Поки немає доказів тому, що життя розвивалось за іншим шляхом. Але є багато прогалин в знаннях тонкощів цього процесу. Одним із складних моментів є перехід від «неживих» біомолекул до найпростіших живих організмів. З точки зору хіміка, навіть одноклітинна водорість побудована настільки складно, що важко уявити, як вона могла утворитися.

У 1953 р. американський хімік С. Міллер провів експеримент, котрий, як вважалося тоді, розв'язував питання про те, яким чином виникло життя на Землі. Експерименти Міллера стали також підтвердженням гіпотези російського вченого О.І. Опаріна про «білковий початок» розвитку життя на планеті.

Але дослідження деяких вчених поставили під сумнів вихідну ідею, від якої відштовхувався в своїх експериментах С. Міллер: який був склад первісної атмосфери Землі? В результаті складних дослідів та комп'ютерного моделювання стародавньої земної атмосфери (Дж. Уокер (США) та ін.) було показано, що ультрафіолетове сонячне випромінювання, яке тоді ще не стримувалось озоновим екраном, повинно було руйнувати гідрогеновмісні молекули газів. Нині передбачається, що основними компонентами первинної атмосфери були вуглекислий газ і азот. При цьому частка вуглекислого газу в атмосфері була настільки велика, що працював «парниковий ефект», під впливом якого вода в океанах майже кипіла. У подібних умовах синтез амінокислот був надто проблематичний.

Передбачається, що перші живі організми Землі могли бути гетеротрофами, тому що їм доступні були готові органічні молекули, які утворюються шляхом хімічного синтезу в первинному середовищі їх існування. З появою хемо- і фотосинтезу в атмосфері Землі з'явився і став накопичуватись кисень. Після чого почав формуватись «озоновий екран».

Яка молекула була першою – білок чи нуклеїнова кислота?

Суперечка біохіміків, еволюціоністів та інших вчених навколо цієї проблеми нагадує знайому дискусію: «Що було раніше – курка або яйце?» Як відомо, білок не може бути синтезований у живій клітині з амінокислот без контролю з боку нуклеїнових кислот, які несуть інформацію про структуру всіх білків даного виду. Разом з тим, нуклеїнові кислоти можуть реплікуватися («розмножуватися») лише за наявності білків-ферментів (полімераз, лігаз).

Згідно теорії О.І. Опаріна та роботам американських вчених С. Фокса і С. Поннамперумі першими біомолекулами були білки (коагуляти-протиноїди). Однак, опоненти відхиляють цю ідею, приводячи головний аргумент: білки та протеноїди не можуть самостійно ні самовідтворюватися, ні еволюціонувати.

У 1989 р. американські біохіміки Т. Чек і С. Альтман знайшли певний клас РНК, здатних до самокаталізу своєї реплікації (*аутосплайсинг*). Таким чином, певні види РНК, можуть виконувати подвійну функцію – гену (точніше, його копії) та каталізатору подвоєння цього гену, тобто виступати як «яйце» і як «курка» одночасно. Згідно з цими фактами виникли гіпотези, наприклад, У. Гілберта (США), що перші земні організми складались із простих молекул РНК, які самовідтворювалися. Поступово такі організми набули здібності синтезувати білки (поява яких забезпечила швидкий та ефективний рух реплікації) і ліпіди (жир), які формують разом з білками мембрану, допомогли виникнути клітинним структурам.

Деякі вчені (А. Ребек, Л. Оргел та ін.) дотримуються думки, що первинно існували гібридні молекули, які проявляли властивості і біл-

ків, і нуклеїнових кислот. Такі молекули були одержані в біохімічних лабораторіях.

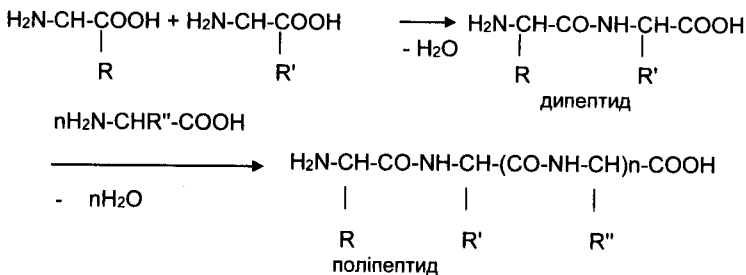
Оригінальну точку зору висловив німецький дослідник Г. Вехтершойзер. За його думкою, спочатку життя з'явилося як деяка послідовність перетворювань органічних сполук, які адсорбовані на кристалах піриту FeS₂. Принципово новим в цій гіпотезі є те, що утворення та перетворення біомолекул здійснюється на межі твердої та рідкої фаз (гетерофазне середовище), а ні в рідкофазному «первинному бульйоні».

Отже, початковою ланкою в еволюції був синтез перших елементів в пробіонти (попередники живої матерії), з яких потім був побудований весь навколишній світ. Ядерний синтез здійснювався в космічних умовах за участю протонів, альфа-частинок (ядер атомів гелію – ⁴He) і електронів. Прикладами таких реакцій є реакції утворення стабільних ядер Карбону ¹²C та Оксигену ¹⁶O:



У результаті таких процесів здійснювалось накопичення перших хімічних елементів на планеті (H, C, O, N, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe). Хімічна структура первинних найпростіших біологічних систем представлена першими 30 елементами сучасної періодичної системи елементів.

Атоми хімічних елементів, які утворились в умовах космосу взаємодіяли між собою, створюючи малі молекули. Цікаво відмітити, що і зараз, через мільйони років набір стабільних малих молекул, які формують основу біосфери, залишився колишнім. Крім того, набір мономерів (амінокислот, моносахаридів, нуклеотидів) був завжди однаковим. З близька 20 амінокислот були сформовані білки і поліпептиди:



Механізм утворення біополімерів з мономерів універсальний та єдиний для всіх клітин живих організмів. Усі біополімери формуються шляхом послідовних операцій. На кожному етапі приєднання нової

ланки до ланцюгу здійснюється виділення молекули води (реакція поліконденсації). На утворення кожного нового зв'язку потрібна порція енергії, яка постачається до організму за допомогою хімічного елементу Фосфору.

Завершуючи розгляд питання про виникнення життя на Землі, необхідно підкреслити, що життя розвивалось та розвивається за єдиними законами. Глибоке розуміння цих законів можливо лише при розгляді їх фундаментальних основ – атомно-молекулярних процесів. Основні колообіги важливих хімічних елементів є головною умовою стабільності біосфери взагалі. Вони були сформовані ще в кембрії, близько 600 млн років тому. Надзвичайне явище стаціонарного стану живих систем – від бактерії до біосфери забезпечується динамічними процесами: диханням, виділенням, обміном речовин та ін. Таким чином, стабільність та динамічність водночас виступають головними специфічними рисами життя.

Еволюція життя та середовища, яке оточує це життя відповідають девізу: «Mobiles in mobile» («Рухливий в рухливому»). Екологічні проблеми, які виникали в результаті катаклізмів в історії планети, розв'язувались природним шляхом і впливали на процес еволюції. Один з екологічних законів американського вченого Б. Коммонера говорить: «Природа знає краще». Тому сьогодні перед людством стає завдання вивчати закони природи, досягти розумом її мудрість та навчитись не суперечити їм.

4.2. Ковалентний зв'язок: механізм утворення, основні характеристики

У 1907 р. російський вчений М.О. Морозов, а в 1916 р. американський фізик-хімік Дж. Льюїс висловили припущення, що хімічний зв'язок може утворюватись, якщо виникає спільна пара електронів, що одночасно належить двом атомам. Ця ідея стала провідною для розроблення сучасної теорії ковалентного зв'язку.

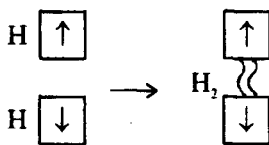
У 1927 р. В. Гейтлер і Ф. Лондон на основі квантово-механічних розрахунків довели, що під час зближення атомів, електрони яких мають однакові напрямлені спіни, збільшується сила їх відштовхування, а під час зближення атомів, електрони яких мають спіни, напрямлені в протилежні боки, наростає сила притягання, але до певного моменту, доки наступить відштовхування ядер.

Якщо під час сполучення двох атомів утворюються спільні пари електронів, що обертаються у полі ядер обох атомів, то та-

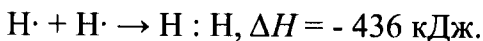
кий зв'язок називається **ковалентним**.

Ковалентний зв'язок характеризується *поляризованістю, насичуваністю та напрямленістю*. Природа ковалентного зв'язку виявляється в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, яка забезпечує утримування атомів. У цьому разі атомні орбіталі валентних електронів перекриваються, внаслідок чого густина негативно-го електричного заряду в між'ядерному просторі зростає.

Процес «спарювання» електронів під час утворення молекули водню можна подати такою схемою:



Хвилясті лінії на схемі означають, що в молекулі водню кожен електрон перебуває на орбіталях не вихідних атомів, а рухається в силовому полі, утвореному двома ядрами атомів Гідрогену. Якщо валентні електрони позначити крапками, то ковалентний зв'язок між атомами Гідрогену можна зобразити схемою:



Наближений квантово-механічний розрахунок молекули водню, зроблений В. Гейтлером і Ф. Лондоном, згодом був використаний для пояснення механізму утворення хімічного зв'язку в складніших молекулах і став відправним пунктом для розвитку теорії хімічного зв'язку, що дістала назву *методу валентних зв'язків (МВЗ)*.

Згідно з цим методом, молекулу або кристал з атомними ґратками можна уявити як сукупність атомів, сполучених між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Метод валентних зв'язків ґрунтується на припущенні, що електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків, розміщені на тих самих орбіталях, що й в ізольованих атомах.

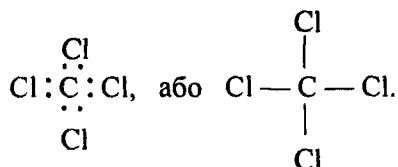
Основні положення МВЗ:

- Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам. Різні комбінації двохелектронних двоцентрових (тоб-

то локалізованих у просторі між двома ядрами) зв'язків, які відображують електронну структуру молекули, названі *валентними схемами*.

- Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

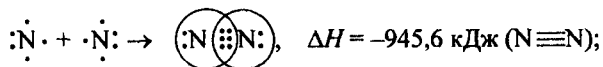
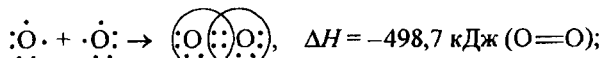
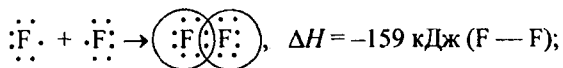
Ковалентні зв'язки можуть утворюватись також між атомами Карбону, між атомами Карбону і багатьма іншими атомами.



Під час утворення зв'язку C—Cl виділяється енергія, яка компенсує витрату енергії на збудження атомів.

- Якщо атоми в молекулі сполучені за допомогою однієї спільної пари електронів (одного зв'язку), то зв'язок носить назву *ординарного*. Коли зв'язок між атомами здійснюється за допомогою двох спільних пар електронів, він *називається подвійним*, якщо ж атоми сполучені трьома хімічними зв'язками, — *потрійним*.

Утворення ковалентного зв'язку між атомами Флуору, Оксигену й Нітрогену можна подати схемами:

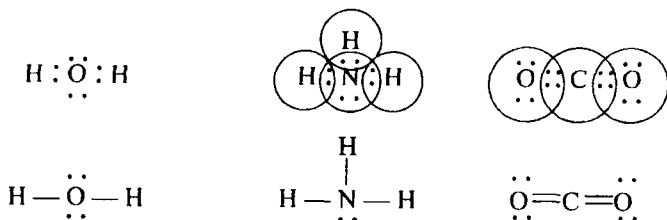


Завдяки взаємодії цих атомів, що завершується встановленням між ними ковалентного зв'язку, навколо кожного атома утворюється стійка конфігурація із восьми електронів. З наведених схем також видно, що утворення потрійного зв'язку між атомами Нітрогену супроводжується, порівняно з утворенням інших розглянутих молекул, виділенням найбільшої кількості енергії, тому молекула азоту характеризується високою стійкістю, чим і пояснюється хімічна пасивність азоту.

• Важливою характеристикою зв'язку є рівноважна між'ядерна відстань, що називається *довжиною зв'язку*.

Зіставляючи параметри ряду молекул, утворених атомами деяких елементів другого періоду (Флуор, Оксиген, Нітроген), можна зробити висновок, що із збільшенням кратності зв'язку енергія його зростає, а довжина – зменшується.

Будову молекул деяких складних речовин, наприклад води, амоніаку, карбон(IV) оксиду, можна зобразити схемами:



Ковалентний зв'язок утворюється переважно в разі сполучення атомів неметалів. Серед простих речовин і хімічних сполук із ковалентним зв'язком є тверді, рідкі та газоподібні речовини.

• *Спільна пара електронів, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок, розміщується у просторі симетрично відносно ядер обох атомів.* Такий ковалентний зв'язок називається *неполярним*, або *гомеополярним*. неполярний ковалентний зв'язок може утворитися не тільки між однаковими атомами, а й між атомами з близькими електронегативностями.

• *Полярний, або гетерополярний, зв'язок – це такий ковалентний зв'язок, що характеризується зміщенням спільної пари електронів у бік одного із сполучених цим зв'язком атомів.*

Зміщення спільної пари електронів у разі утворення полярного ковалентного зв'язку призводить до того, що середня густина негативного електричного заряду буде вищою поблизу більш електронегативного атома і нижчою – поблизу менш електронегативного.

Прикладів утворення полярних ковалентних зв'язків можна навести дуже багато. Так, під час сполучення атома Гідрогену з атомом Хлору зв'язуюча їх електронна пара зміщується в бік атома Хлору, що зумовлює виникнення на атомі Хлору часткового негативного заряду. Система двох однакових за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, що перебувають на певній відстані один від одного називається *електричним диполем*.

Полярність молекули кількісно оцінюють величиною **дипольного моменту** μ , що є добутком абсолютного значення заряду електрона на відстань між центрами позитивного і негативного зарядів у молекулі:

$$\mu = q \cdot l,$$

де q – заряд електрона; l – відстань між центрами зарядів, або довжина диполя.

Заряд електрона становить $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Дипольні моменти вимірюють у кулон-метрах або дебаях D ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Дипольний момент – величина векторна, спрямована від позитивного до негативного заряду. Тому дипольний момент багатоатомної молекули слід розглядати як векторну суму дипольних моментів зв'язків; він залежить не тільки від полярності кожного зв'язку, але й від взаємного розташування цих зв'язків.

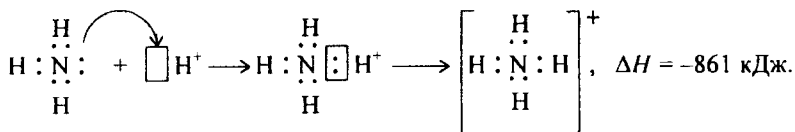
За деякими властивостями певної речовини, зокрема за її *діелектричною проникністю*, що показує, у скільки разів взаємодія між різнойменними зарядами в даному середовищі менша, ніж у вакуумі, можна експериментальне визначити дипольні моменти молекул. За значеннями дипольних моментів судять про геометричну структуру молекул.

Останнім часом дипольні моменти визначають методом, що ґрунтується на вивченні мікрохвильових спектрів. Дипольні моменти окремих зв'язків визначають, точно вимірюючи інтенсивності інфрачервоних спектрів. Полярність з успіхом використовується під час вивчення будови молекул.

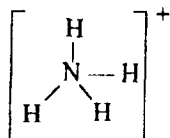
Хімічний зв'язок, що виникає між атомами в результаті узагальнення пари електронів, що належали одному з них, дістав назву ковалентного, утвореного за донорно-акцепторним механізмом.

Отже, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає внаслідок переміщення зв'язуючої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь другого атома (акцептора).

Сказане можна проілюструвати на прикладі утворення йона амонію:



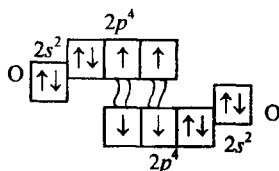
Зазначимо, що всі чотири зв'язки в йоні амонію рівноцінні, незважаючи на те, що три з них утворились як звичайні ковалентні зв'язки, а четвертий – за донорно-акцепторним механізмом.



Йони можуть приєднувати йони з протилежним зарядом або нейтральні молекули за донорно-акцепторним механізмом значно сильніше, ніж у разі електростатичної взаємодії. Донорно-акцепторний механізм утворення зв'язків характерний для комплексних сполук типу: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ і т.п.

Окрім методу валентних зв'язків існує ще інший метод – **метод молекулярних орбіталей (ММО)**.

Метод валентних зв'язків приводить до неправильних висновків про властивості молекули кисню, яка утворюється внаслідок виникнення двох спільних електронних пар:



Згідно з цією схемою, молекула кисню не має неспарених електронів. Однак встановлено, що молекулярний кисень є парамагнітною речовиною, а це свідчить про наявність в його молекулі неспарених електронів.

Отже, метод валентних зв'язків має як позитивні, так і негативні боки. Так, він пояснює здатність атомів утворювати чітко визначене число ковалентних зв'язків, причини напрямленості цих зв'язків, дає змогу задовільно описати структуру і властивості багатьох молекул, але в деяких випадках цим методом неможливо пояснити природу хімічних зв'язків або ж можна дійти неправильних висновків про властивості молекул.

Основна причина цього, мабуть, полягає в тому, що під час розрахунку молекули водню, справедливі тільки для σ -зв'язків і не справджуються для π -зв'язків. Цих недоліків позбавлений ММО,

який почали розробляти у 30-х роках нашого століття Р.С. Маллікен, Ф. Хунд, Е. Хюккель.

Згідно з ММО, молекула або комплекс розглядаються як єдине ціле. Метод молекулярних орбіталей виходить з припущення, що під час утворення молекул атомні орбіталі електронів, які не утворюють хімічних зв'язків, а також ті, що беруть в них безпосередню участь, не залишаються незмінними, а перетворюються на нові молекулярні орбіталі. Кожній молекулярній орбіталі відповідає певний набір молекулярних чисел; для молекул залишається справедливим принцип Паулі: на кожній молекулярній орбіталі може перебувати не більше двох електронів з протилежно напрямленими спінами.

ММО має такі положення:

- Кожний електрон у молекулі характеризується певною хвильовою функцією Ψ , яка визначає орбіталь електрона і називається *молекулярною орбіталлю*.

- На відміну від одноцентрових атомних орбіталей молекулярна орбіталь дво- або багатоцентрова; електронна хмара одночасно належить кільком атомним ядрам.

- Форма хвильової функції та енергія відповідного рівня (стан електронів у молекулі) визначаються чотирма молекулярними квантовими числами n, l, λ, m_s . Два перших квантових числа n і l мають такі самі особливості, що й головне і побічне квантові числа для атомних орбіталей; вони набувають таких значень: $n = 1, 2, 3, 4, \dots, n$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

Молекулярне квантове число λ може мати значення $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm n-1$, воно подібне до магнітного квантового числа і характеризує розміщення МО відносно атомних ядер. Додатному і від'ємному значенням λ відповідають дві аналогічні молекулярні орбіталі, одна з яких розміщена нижче, а друга вище від осі, що сполучає ядра атомів.

Різні МО характеризуються певними значеннями λ , що мають також літерні позначення, як і типи атомних орбіталей (s, p, d, f): σ ($\lambda=0$); π ($\lambda = \pm 1$); δ ($\lambda = \pm 2$); ϕ ($\lambda = \pm 3$).

Четверте молекулярне квантове число m_s характеризує момент власного руху електрона і здатне набувати тільки двох значень. Отже, МО не може містити більше, ніж два електрони.

- Електрони заповнюють МО згідно з принципом Паулі і правилом Хунда в міру підвищення їх енергетичного рівня.

Для знаходження хвильових функцій, що описують стан електронів на молекулярних орбіталях ММО вводить ряд припущень. Так, вважають, що орбіталь електрона у разі його зближення з якимось одним ядром піддається дії тільки цього ядра. Отже, хвильова функція в полі цього ядра нагадує хвильове рівняння для ізольованого атома, а МО поблизу кожного ядра – відповідну атомну орбіталь. Такий підхід до розгляду енергії зв'язку був умовно названий *методом лінійних комбінацій атомних орбіталей*, або скорочено *ЛКАО*. За цим методом хвильова функція Ψ , що відповідає молекулярній орбіталі МО, є лінійною комбінацією (сумою) функцій атомних орбіталей АО і може бути подана у такому вигляді:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + \dots + C_n\Psi_n,$$

де n – кількість атомів у молекулі або комплексі;

$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ – хвильові функції електронних орбіталей атомів, що взаємодіють;

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ – певні числові коефіцієнти, які вибираються, виходячи з умов мінімуму енергії.

З точки зору МО ЛКАО валентними можуть бути не лише орбіталі з неспареними електронами, а й орбіталі зовнішнього електронного шару атома, на яких розміщені спарені електрони. Наприклад, в атомі Неону валентними можуть бути $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - орбіталі.

Оскільки на молекулярній орбіталі може перебувати як два, так і один електрон, ММО дає змогу оцінити внесок в хімічний зв'язок не тільки електронних пар, а й окремих електронів.

У разі утворення йона H_2^+ кожен з атомів Гідрогену має валентну $1s$ -орбіталь. Лінійна комбінація цих орбіталей здійснюється двома способами:

$$\Psi = \psi_1 \pm \psi_2,$$

тобто додаванням і відніманням хвильових функцій. У разі додавання атомних хвильових функцій ψ_1 і ψ_2 (знаки обох функцій додатні) хвильова функція Ψ , а також Ψ^2 зростає, в просторі між ядрами з'являється ділянка підвищеної електронної густини, що стягує ядра і забезпечує хімічний зв'язок. На МО електрон матиме меншу енергію, ніж на $1s$ -орбіталі окремого атома Гідрогену. Таку МО називають *зв'язуючою*, а електрони, що перебувають на ній, – *зв'язуючими електронами*.

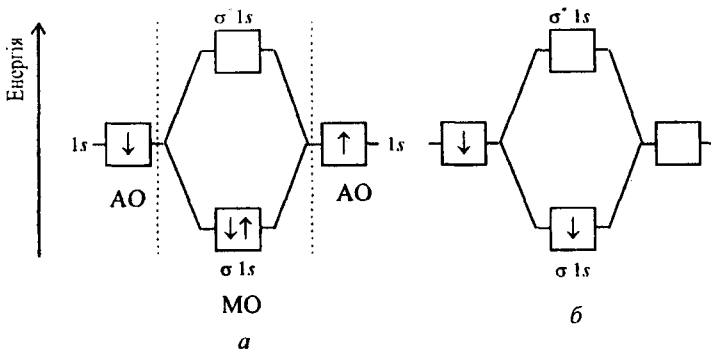
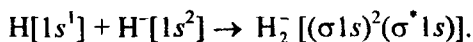
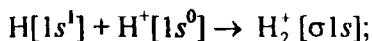
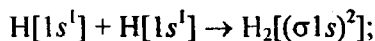


Рис. 10. Діаграма енергетичних рівнів АО та МО під час утворення молекули H_2 (а) та йона H_2^+ (б)

У разі віднімання хвильових функцій Ψ_1 і Ψ_2 (знаки функцій різні) електронна густина між ядрами атомів зменшується, що зумовлює відштовхування останніх. МО, що виникає при цьому, має вигляд роз'єднаних кульок. Енергія електрона на МО в цьому разі вища, ніж енергія ізольованого атома на атомній орбіталі. Така МО називається *розпушуючою*, а електрони, що перебувають на ній, – *розпушуючими електронами*. Отже, комбінація двох атомних орбіталей призводить до утворення двох МО – зв'язуючої і розпушуючої. Для зіставлення енергій молекулярних і атомних орбіталей їх зображують на діаграмі, розмішуючи валентні атомні орбіталі з боків (рис. 10).

Утворення різних молекулярних орбіталей схематично зображено на рис. 11. Молекулярні орбіталі, утворені *s*-атомними орбіталями, позначаються σ ; σ -орбіталі, утворені *p_z*-атомними орбіталями, – σ_z (для двохатомних молекул прийнято вісь *z* вважати такою, що проходить через ядра атомів); π -орбіталі, утворені *p_x*- і *p_y*-атомними орбіталями, – відповідно π_x і π_y . Розпушуючі орбіталі позначають зірочкою (σ_z^* , π_x^*). Часто МО позначають також, зазначаючи ті атомні орбіталі, з яких утворилась МО, наприклад, $\sigma 1s$, $\pi 2p_x$.

Процес утворення молекули H_2 та йонів H_2^+ і H_2^- , можна подати у такий спосіб:



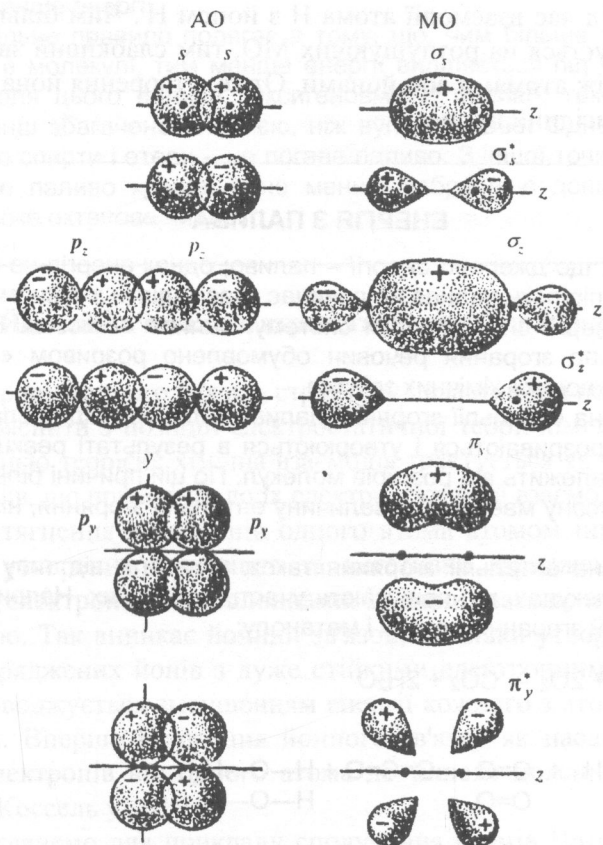


Рис. 11. Схема утворення молекулярних орбіталей з атомних

Із схеми видно, що в молекулі водню із двох $1s$ -атомних орбіталей утворюється одна зв'язуюча молекулярна орбіталь, на якій розміщено два зв'язуючі електрони, що відповідають одному хімічному зв'язку.

У йоні H_2^+ з $1s$ -атомної орбіталі утворюється одна зв'язуюча молекулярна σ -орбіталь, де перебуває один електрон. Цей йон повинен бути парамагнітним. Молекула водню діамагнітна, оскільки на зв'язуючій орбіталі розміщено електрони з протилежно напрямленими спінами. В обох випадках на розпушуючій МО немає електронів (рис. 9).

Розпушуючі МО заповнюються тільки після заповнення відповідних зв'язуючих МО. Це й спостерігається в разі утворення йона

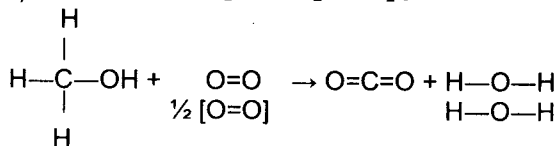
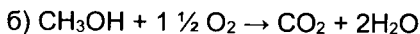
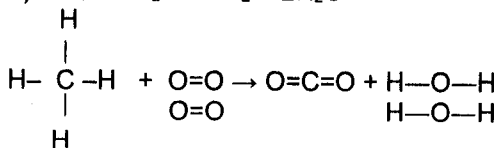
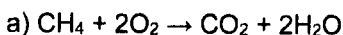
H_2^- , тобто під час взаємодії атома Н з йоном H^- . Чим більше електронів скупчується на розпушуючих МО, тим слабкіший зв'язок, що утворився між атомами або йонами. Отже, утворення йона H_2^- енергетичне не вигідний процес.

ЕНЕРГІЯ З ПАЛИВА

Відомо, що джерело енергії – паливо; однак енергія не вивільнюється до тих пір поки паливо не починає взаємодіяти з киснем. Тому під джерелом енергії слід розуміти систему: паливо – кисень. Виділення енергії під час згорання речовин обумовлено розривом «старих» і утворенням «нових» хімічних зв'язків.

Величина ентальпії згорання палива залежить від числа хімічних зв'язків, що розриваються і утворюються в результаті реакції. А це в свою чергу залежить від розмірів молекул. По цій причині більш велика молекула гексану має більшу величину ентальпії згорання, ніж молекула метану.

Величина ентальпії згорання також залежить від типу хімічного зв'язку в молекулах, що приймають участь в реакціях. Наприклад, рівняння реакцій згорання метану і метанолу:



В обох випадках продукти реакцій однакові; принципова різниця полягає в тому, що в молекулі метанолу є зв'язок О-Н. Тобто один зв'язок за участю Оксигену вже утворений, на відміну від метану, де всі нові зв'язки з Оксигеном повинні бути утворені в процесі реакції згорання.

Енергія, яка виділяється під час згорання, вивільнюється під час утворення зв'язків з Оксигеном. Метанол вже має такий зв'язок, тому під час згорання утворюється менша кількість означених зв'язків і віді-

ляється менше енергії.

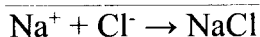
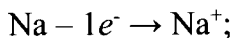
Загальне правило полягає в тому, що, чим більше число атомів Оксигену в молекулі, тим менше енергії виділяється під час згоряння одного моля цього палива. Оксигеновмісне паливо, таке як спирти, етери, менш збагачено енергією, ніж вуглеводневе. Однак, не можна казати, що спирти і етери – це погане паливо. З іншої точки зору, оксигеновмісне паливо краще: воно менше забруднює довілля та має більш високе октанове число.

4.3. Йонний зв'язок: електронегативність, полярність молекул

Природу йонного зв'язку, структуру і властивості йонних сполук можна пояснити з позицій електростатичної теорії хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, хімічна взаємодія трактується як процес утворення йонів, що приводить до їх електростатичної взаємодії.

Притягнення електронів одного атома атомом іншого приводить до утворення позитивно та негативно заряджених йонів із стійкими електронними оболонками. Ці йони взаємно притягуються між собою. Так виникає йонний зв'язок, оскільки утворення протилежно заряджених йонів з дуже стійкими електронними оболонками супроводжується зменшенням енергії кожного з атомів, що сполучилися. Вперше утворення йонного зв'язку як наслідок переміщення електронів від одного атома до іншого пояснив німецький фізик В. Коссель у 1916 р.

Розглянемо для прикладу сполучення атомів Натрію і Хлору. Атом Хлору має 7 електронів розміщено в зовнішньому електронному шарі. Атом Натрію має лише 1 електрон у зовнішньому електронному шарі. Отже, щоб утворились енергетичне вигідні стійкі електронні оболонки в обох атомах, атому Натрію легше віддати свій один електрон, ніж приєднати 7 чужих електронів. Тому атом Натрію легко утворює позитивно заряджений йон віддаючи електрон, а атом Хлору з тієї самої причини приєднує один електрон і перетворюється на йон Cl^- із стійкою електронною оболонкою:



Здатність атомів елементів утворювати прості йони зумовлена їхньою електронною структурою, яку можна оцінити за величиною потенціалів йонізації та спорідненості до електрона. Зрозуміло, що катіони легше утворюють елементи, для яких характерні малі значення потенціалів йонізації, тобто лужні та лужноземельні метали. Утворення катіонів інших елементів за звичайних умов майже виключено, оскільки це пов'язано з затратою великої кількості енергії.

Навіть у типових йонних сполуках (NaCl , KCl) не відбувається повне розділення негативного і позитивного зарядів, тобто повний перехід електрона від одного атома до іншого. Так, у кристалі NaCl заряди йонів Cl^- і Na^+ становлять лише по 0,85 заряду електрона. Тому йонний зв'язок слід розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку.

Характерною особливістю йонного зв'язку є його *ненасичуваність і ненапрявленість*.

Взаємодію двох різнойменне заряджених йонів не можна звести до повної компенсації силових полів. Тому однойменне заряджені йони можуть притягати до себе будь-яку кількість йонів з протилежним знаком, тобто йонний зв'язок характеризується ненасичуваністю.

Здатність атома хімічного елемента притягувати до себе електронні пари називається електронегативністю (χ). Чисельні значення χ знаходяться у спеціальних довідниках. Чим більша $\Delta\chi$, тим більша ступінь йонності сполуки. Вважається, якщо $\Delta\chi = 2,1$, то ступінь йонності досягає близько 50%. Таким чином, зв'язки вважають йонними, якщо $\Delta\chi > 2,1$.

4.4. Водневий зв'язок: основні характеристики

Під час сполучення атома Гідрогену з електронегативним елементом (Флуором, Оксигеном, Нітрогеном тощо) може утворитись ще один додатковий зв'язок – водневий. Цю здатність атома Гідрогену вперше помітили М.О. Ільїнський та М.М. Бекетов ще в 80-х роках XIX ст. Енергія водневого зв'язку невелика (8–40 кДж/моль), але, оскільки для нього характерна напрямленість і насичуваність, його слід вважати різновидом ковалентного зв'язку.

Водневий зв'язок утворюється між атомами Гідрогену й атомами електронегативних елементів молекул однієї і тієї самої речовини, які мають неподілені пари електронів.

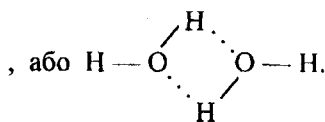
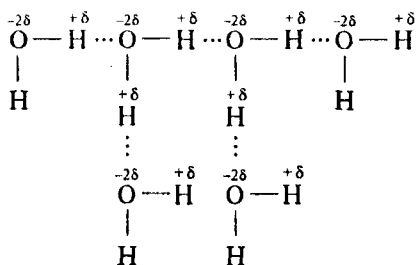
Механізм утворення водневого зв'язку значною мірою зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, при цьому донором є атом електронегативного елемента, акцептором – атом Гідрогену (протон).

Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома партнера і чим менші його розміри, тому водневий зв'язок характерний для сполук Гідрогену з Флуором, Оксигеном, меншою мірою – з Нітрогеном, Хлором, Сульфуром. Не ослаблюючи зв'язку з атомом елемента, з яким він утворює полярний ковалентний зв'язок, атом Гідрогену притягує електрони електронегативного елемента від іншої молекули сполуки. Цю здатність атома Гідрогену можна пояснити його малим розміром і здатністю проникати в електронні оболонки інших атомів.

Асоціація молекул у рідинах часто зумовлена наявністю водневих зв'язків. Окрім води, явище асоціації такого типу вивчено для органічних кислот. Форміатна, ацетатна, монохлорацетатна кислоти утворюють асоціати двох видів: ланцюгові і циклічні димери.

Водневі зв'язки позначають трьома крапками.

Вода є рідиною з асоційованими молекулами, цим можна пояснити високу температуру її кипіння:



Вода, амоніак, спирти та інші рідини відрізняються здатністю до асоціації. Асоціацією зумовлено підвищення температур плавлення, кипіння і теплоти пароутворення речовин, зміна їх розчинності тощо.

Виникнення водневих зв'язків, яке полегшує переміщення протонів, має велике значення для кислотно-основного каталізу, окисно-відновних реакцій, таутомерних перетворень тощо.

Усі розглянуті приклади стосувались міжмолекулярного водневого зв'язку.

Трапляються випадки, коли водневим зв'язком сполучаються

атоми однієї й тієї самої молекули. Такий зв'язок називається *внутрішньомолекулярним водневим зв'язком*. Найчастіше він виникає в молекулах органічних сполук, наприклад, білків, нуклеїнових кислот, що містять гідроксильні групи та аміногрупи.

Важливу роль водневі зв'язки відіграють у структурі води і льоду. Так, у кристалі льоду кожен атом Оксигену оточений чотирма іншими атомами Оксигену так, що утворюється тетраедр.

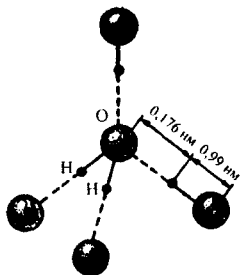


Рис. 12. Структурний фрагмент льоду

Утворюється ажурна структура, чим і пояснюється невелика густина льоду. Під час танення льоду водневі зв'язки частково руйнуються, відстань між молекулами води зменшується, тому густина води зростає. Під час нагрівання води, з одного боку, збільшується її об'єм, а з другого – руйнуються водневі зв'язки, що зумовлює зменшення об'єму води. Внаслідок цього максимальну густину вода має за температури 4°C. Водневий зв'язок має велике значення для процесів розчинення. Розчинність речовини залежить від її здатності утворювати з розчинником водневі зв'язки.

4.5. Металічний зв'язок: основні характеристики

Природу хімічного зв'язку в металах можна пояснити, виходячи з двох характерних особливостей металів, які відрізняють їх як від ковалентних, так і від йонних сполук. Метали, по-перше, порівняно з іншими речовинами виявляють високі електро- і теплопровідність, по-друге, за звичайних умов вони є кристалічними речовинами з високими координаційними числами. З першої особливості металів можна зробити висновок, що частина електронів може переміщуватись по всьому зразку металу, з другої – що атоми металу не сполучені один з одним локалізованими двоелектронними зв'язками, оскільки валентних електронів атома металу недостатньо для утворення подібних зв'язків з усіма сусідніми атомами.

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних ґратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих ґратках, кожний з його атомів оточений у кристалі ві-

сьмома іншими. Для утворення двохелектронних зв'язків у подібній структурі атоми Літію повинні були б віддати по вісім електронів, що неможливо, оскільки вони мають лише по одному валентному електрону.

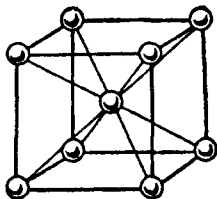


Рис. 13. Розташування атомів у кристалі літію

Це свідчить про те, що на відміну від ковалентних і йонних сполук у металах невелика кількість електронів одночасно сполучає велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщуватись у металах. Отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, сполучених один з одним спільними електронами (електронним газом).

Міцність металічного зв'язку визначається за енергією атомізації металу (енергія, потрібна для переведення металу з твердого стану в поодинокі атоми).

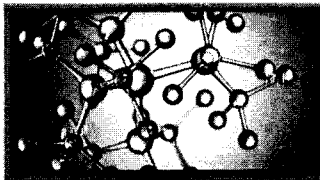
Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який сполучає два атоми, металічний зв'язок сполучає всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів – пластичність.

У вузлах кристалічних ґраток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється звичайний ковалентний зв'язок. Під час переходу від лужних і лужноземельних металів до перехідних здатність до сублимації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами.

Саме тому, що в металах завжди якась частка валентних електронів локалізована, металічний зв'язок іноді розглядають як різновид ковалентного зв'язку, що здійснюється мігруючими електронними парами.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте основні типи хімічного зв'язку.
 2. Яка природа хімічного зв'язку?
 3. Назвіть особливості ковалентного.
 4. Опишіть специфіку утворення йонного зв'язку.
 5. Яким чином утворюється водневий зв'язок?
 6. Яка природі металічного зв'язку?
 7. Поясніть зміну кислотних властивостей сполук $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$.
 8. Яким чином можна пояснити магнітні властивості молекули O_2 ?
 9. Поясніть за допомогою метода молекулярних орбіталей (ММО) механізм утворення молекули H_2 , йонів H_2^+ і H_2^- .
 10. Поясніть за допомогою ММО інертність молекули азоту N_2 .
 11. Чому вода – рідина, а сірководень – газ?
 12. Вкажіть тип хімічного зв'язку в молекулах H_2 , Cl_2 , HCl .
- Наведіть схему перекривання електронних хмар.
13. Поясніть неможливість існування стійких молекул Be_2 і He_2 .
 14. Чому HF змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, а HCl і NH_3 характеризуються обмеженою розчинністю у воді?
 15. Чим пояснюється електро- і теплопровідність металів?



РОЗДІЛ І

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§5. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

- 5.1. Основні термодинамічні функції. Перше начало термодинаміки. Закон Гесса і термодинамічні розрахунки.
- 5.2. Ентропія і друге начало термодинаміки. Енергія Гіббса та напрямленість процесів. Закон максимізації енергії.
- 5.3. Швидкість хімічної реакції та чинники, що впливають на неї (закон дії мас, правило Вант-Гоффа).
- 5.4. Ланцюгові реакції.
- 5.5. Каталіз і каталізатори.
- 5.6. Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про природу перебігу хімічних процесів, а саме:

- перше і друге начала термодинаміки;
- енергетика та кінетика хімічних перетворень;
- напрямленість хімічних процесів;
- швидкість хімічних процесів;
- каталіз і каталізатори;
- ланцюгові реакції;
- рівновага хімічних процесів.

Ви одержите нові знання, познайомившись з таким поняттями, законами і правилами:

- ентальпія;
- ентропія;
- внутрішня енергія системи;
- енергія Гіббса;

- хімічний потенціал;
- перше і друге начала термодинаміки;
- закон дії мас;
- правило Вант-Гоффа;
- рівняння Арреніуса;
- принцип Ле Шательє;
- закон максимізації енергії.

Ключові слова

<i>Ентальпія</i>	<i>Enthalpy</i>
<i>Ентропія</i>	<i>Entropy</i>
<i>Внутрішня енергія</i>	<i>Internal energy</i>
<i>Енергія Гіббса</i>	<i>Gibbs's energy</i>
<i>Хімічний потенціал</i>	<i>Chemical potential</i>
<i>Енергія активації</i>	<i>Activation energy</i>
<i>Хімічна термодинаміка</i>	<i>Chemical thermodynamics</i>
<i>Хімічна кінетика</i>	<i>Chemical kinetics</i>
<i>Швидкість хімічної реакції</i>	<i>Chemical reaction speed</i>
<i>Закон Гесса</i>	<i>Gess's law</i>
<i>Закон дії мас (закон Гульдберга-Вааге)</i>	<i>Law of mass action (Guldberg-Waage's law)</i>
<i>Правило Вант-Гоффа</i>	<i>Van't Hoff's law</i>
<i>Принцип Ле Шательє</i>	<i>Le Chatelier's law</i>
<i>Рівняння Арреніуса</i>	<i>Arrhenius's equation</i>
<i>Закон максимізації енергії</i>	<i>Law of maximizing energy</i>

5.1. Основні термодинамічні функції. Перше начало термодинаміки. Закон Гесса і термодинамічні розрахунки

Поняття про які піде мова вивчає розділ хімії – хімічна термодинаміка. *Хімічна термодинаміка* – це наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу; енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні та фізичні процеси; можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу. Поряд із ученням про будову речовини термодинаміка становить теоретичну основу сучасної неорганічної хімії.

У хімічній термодинаміці користуються, так званими, термодинамічними функціями (характеристиками), які дають змогу охарактеризувати стан системи і зміни, що відбуваються в ній. Це –

- внутрішня енергія U ,
- ентальпія H ,

- ентропія S ,
- енергія Гіббса G .

Хімічні процеси можуть відбуватися з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається, – *ендотермічними*. Так, реакції горіння, нейтралізації кислот лугами супроводжуються виділенням значної кількості теплоти. Виділення теплоти під час взаємодії речовин свідчить про те, що вони мають певний запас енергії у прихованому вигляді.

Так реакція утворення лейцил-гліцину (ЛейГлі), одного з дипептидів на етапі синтезу білка в організмі, з амінокислот лейцину (Лей) і гліцину (Глі) супроводжується поглинанням теплоти, тобто цей процес – ендотермічний.

Енергія, яка прихована в речовинах і вивільняється під час хімічних і деяких фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини. Для будь-якого процесу справедливий закон збереження енергії:

$$Q = \Delta U + A.$$

Співвідношення між величинами Q , A , ΔU складає зміст *1-го начала термодинаміки*:

Теплота, що підводиться до системи витрачається на зміну її внутрішньої енергії плюс роботу, яка здійснюється системою в цьому процесі.

У біологічних системах теплота як правило віддається системою в зовнішнє середовище, а робота здійснюється системою за рахунок зменшення внутрішньої енергії. Тому математичний запис першого начала термодинаміки можна подати у вигляді:

$$-\Delta U = -Q - A$$

Під внутрішньою енергією системи U слід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, крім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Під величиною A розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля тощо).

Приклад. Відомо, що максимальна механічна робота, яка може бути здійснена людиною в результаті окиснення 1 г глюкози киснем (з урахуванням ККД живого організму), дорівнює 6,5 кДж/моль. При цьому виділяється теплота 9,5 кДж/г. Яка маса глюкози повинна окиснитися у м'язах, для того, щоб людина могла підняти вантаж масою 20 кг на висоту 2 м 25 разів?

Так, механічна робота з підймання вантажу:

$A = n m g h$, де n – число піднімань, отже $A = -10$ кДж.

Таким чином, для здійснення цієї роботи у м'язах окиснюється:

$10 \text{ кДж} : 6,5 \text{ кДж/г} = 1,5$ г глюкози і виділяється теплота

$Q = -9,5 \text{ кДж/г} \cdot 1,5 \text{ г} = -14,3$ кДж.

На основі першого початку термодинаміки зміна внутрішньої енергії організму в результаті окиснення глюкози складає $\Delta U = -14,3$ кДж – 10 кДж = $-24,3$ кДж.

Цей простий приклад вказує на те, що на основі I-го начала термодинаміки за допомогою нескладних розрахунків можна одержати важливі відомості про процеси обміну речовин і енергії в організмі.

Спостерігаючи процеси життєдіяльності у живих організмах, німецький вчений Ю. Афер вперше сформулював I-е начало термодинаміки. Вихідними роботами, які стали основою використання цього закону щодо хімічних перетворень, є дослідження російського вченого Г. Гесса (1840), а остаточно його підтвердженням дослідження англійського фізика Д. Джоуля (1850).

Перше начала термодинаміки відносять до числа фундаментальних законів природи. Його справедливість підтверджують чисельні експерименти, зокрема невдалі спроби побудувати вічний двигун першого роду, тобто таку машину, яка змогла би як завгодно довго здійснювати роботу без підводу енергії зовні. Перше начало є кількісним виразом одного з важливіших законів природи: вічності матерії та її руху.

Залежно від умов перебігу процесу в системі використовують різні функції стану, які виводять з I-го начала термодинаміки.

Суму внутрішньої енергії і добутку об'єму речовини на зовнішній тиск називають *ентальпією* і позначають літерою H :

$$H = U + PV.$$

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

$$A = P\Delta V.$$

Звідси можна записати:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \Delta U = \Delta H - P\Delta V.$$

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять за сталого тиску. Так, під час нагрівання речовини зміну її ентальпії визначають за теплоємністю цієї речовини за сталого тиску:

$$\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де n – кількість молів речовини; C_p – мольна теплоємність речовини за сталого тиску.

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. *Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається **тепловим ефектом реакції***. Теплові ефекти хімічних процесів вивчає *термохімія*.

Внутрішня енергія, що виділяється лише під час перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною*, під час вивільнення вона перетворюється на інші форми. Так, хімічна енергія сірки та кисню під час утворення сульфур(IV) оксиду виділяється у вигляді теплоти і світла, тобто хімічна енергія перетворюється на теплову і світлову. Перетворення хімічної енергії на електричну має місце у гальванічних елементах. Під час вибуху хімічна енергія перетворюється на механічну, теплову, світлову. Таким чином, хімічна енергія може перетворюватись на теплову, світлову, електричну, механічну і, навпаки, всі види енергії можна перетворити на хімічну. Величезне значення має перетворення світлової енергії на хімічну для життєдіяльності рослин (фотосинтез).

Процеси життєдіяльності на Землі обумовлені накопичуванням сонячної енергії у біогенних речовинах – білках, жирах, вуглеводах та подальшим перетворенням цих речовин у живих організмах.

Розуміння взаємозв'язку хімічних перетворень і енергетичних процесів в живих організмах було усвідомлено після робіт у 1780–1784 рр. А. Лавуазьє і П. Лапласа. Вони прямими калориметричними вимірюваннями показали, що енергія, яка виділяється в процесі життєдіяльності живих організмів визначається окисненням продуктів живлення киснем повітря.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів рі-

зних реакцій, термoxiмічні розрахунки слід робити відносно 1 моля речовини за температури 25°C (298,15 K) і тиску 101 кПа (1 атм). Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають *стандартними*.

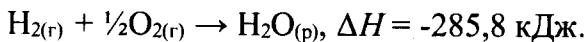
Теплові ефекти можна зазначати поряд з рівняннями хімічних реакцій. Рівняння, де зазначені теплові ефекти, називають *термoxiмічними*. Величину теплового ефекту записують справа від рівняння із знаком «мінус», якщо реакція екзотермічна, і зі знаком «плюс» – якщо ендотермічна.

А. Лавуазьє і П. Лаплас довели, що *теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак* – це *перший закон термoxiмії*. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання.

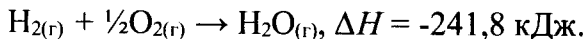
Слід розрізняти поняття «стандартні умови», що включає стандартну температуру (25°C) і тиск (101 кПа), і «стандартний стан речовини» – за тиску 101 кПа і будь-якої сталої температури.

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, ромбічна сірка, кристалічний йод тощо) дорівнюють нулю. У термoxiмічних рівняннях зазначають стан речовини.

Термoxiмічне рівняння реакції утворення води в рідкому стані можна записати так:

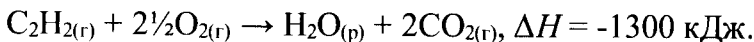


Теплота утворення водяної пари становить -241,8 кДж/моль; відповідне термoxiмічне рівняння має вигляд:



Різниця між теплотами утворення води в рідкому (-285,8 кДж/моль) і пароподібному стані (-241,8 кДж/моль) є теплотою випаровування 18 г (1 моль) води за температури 25°C.

Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня *питома теплота згоряння*, яку теж прийнято визначати відносно 1 моль речовини. З термoxiмічного рівняння видно, що теплота згоряння одного моля ацетилену дорівнює 1300 кДж.



Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, від їх агрегатного стану, а також від температури і тиску.

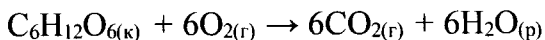
В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським ученим Г. Гессом у 1840 р. Цей закон формулюється так: *тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу*. Цей закон називають *другим законом термохімії*. Закон Гесса справедливий лише за умови сталого тиску або об'єму.

Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо.

Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два **важливих наслідки**:

- *стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення ΔH_f продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин;*
- *стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння ΔH_z вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.*

Перший наслідок має загальне значення, другий важливий для органічних сполук. Так, для реакції:



тепловий ефект реакції визначається залежністю:

$$\Delta H_{\text{реак}} = [6\Delta H_{\text{CO}_2} + 6\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}] - \Delta H_{\text{глюкози}}$$

Згідно з табличними даними тепловий ефект цієї реакції становить:

$$\Delta H_{\text{реак}} = [6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-286)] - (-1260) = -2800 \text{ кДж/моль}$$

5.2. Ентропія і друге начало термодинаміки. Енергія Гіббса та напрямленість процесів

Більшість процесів супроводжується передачею енергії та зміною упорядкованості частинок у системі. Частинки (молекули, атоми, йони) перебувають у безперервному хаотичному русі і безперервно змінюють свій стан – зміщуються, розсіюються, дифундують. Це означає, що система намагається перейти з менш невпорядкованого стану в більш невпорядкований стан. *Кількісною мірою невпорядкованості системи є ентропія S .*

Чим більша ентропія, тим вищий ступінь невпорядкованості даної системи. Згідно з *постулатом Планка*, ентропія ідеального кристала індивідуальної речовини за температури 0°K наближається до нуля. У разі переходу речовини з твердого стану у рідкий, і тим паче в газоподібний, ентропія її зростає.

Стан системи можна охарактеризувати двоюко:

- по-перше, зазначити безпосередньо виміряні властивості речовини, наприклад такі, як температура, тиск, об'єм, тобто характеристики макростану речовини;
- по-друге, зазначити миттєві характеристики кожної частинки – її положення в просторі, швидкість і напрямок переміщення, тобто характеристики мікростану речовини.

Певному макростану відповідає величезне число різних мікростанів речовини, оскільки за незмінного стану речовини, наприклад температури, положення частинок і швидкість їх руху безперервно змінюються.

Число мікростанів, що відповідає даному макростану речовини, називається *термодинамічною ймовірністю її стану w* . Таким чином, величина w – *це число різних способів реалізації даного стану речовини*. Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю таким співвідношенням (*формула Больцмана*):

$$S = \frac{R}{N_a} \ln w,$$

де R – універсальна газова стала; N_a – число Авогадро.

На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можна визначити експериментально. Для оцінки порядку величини S слід знати величину w .

Ентропія за цих умов позначається літерою з індексом S° і називається *стандартною ентропією*. Слід зазначити, що величина S (S°) кожної речовини збільшується з підвищенням температури.

Закономірності зміни ентропії:

- Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії. Наприклад:

$$S_{298}^{\circ}(\text{O}) = 161; S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205; S_{298}^{\circ}(\text{O}_3) = 239 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

- Чим більша твердість речовини, тим менша її ентропія.
- Ентропія речовин, що перебувають в аморфному або склоподібному стані, більша, ніж кристалічних речовин.
- У межах даної підгрупи елементів періодичної системи ентропія простих речовин зростає.
- Ентропія простих речовин і сполук елементів – це періодична властивість.

Зміна ентальпії системи ΔH відображує в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення, а зміна ентропії ΔS – протилежну тенденцію: прагнення до неупорядкованості частинок. Перехід системи в стан з мінімальною енергією можливий лише тоді, коли $\Delta S = 0$; якщо $\Delta H = 0$, то система самовільно переходить у найбільш неупорядкований стан. Кожна з цих протилежних тенденцій залежить від природи речовини та умов перебігу процесу.

У стані рівноваги, коли ентальпійний ΔH і ентропійний $T\Delta S$ чинники компенсують один одного, справедлива рівність:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S.$$

У механіці велике значення має принцип прагнення потенціальної енергії системи до мінімуму.

Хімічні процеси також характеризуються своїми певними потенціалами. Подібно до механічних потенціалів вони зменшуються в процесах, які відбуваються самочинно. *Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються за $P, T = \text{Const}$, називають енергією Гіббса G* на честь американського вченого Дж. Гіббса, який ввів у термодинаміку цю функцію, а також *ізобарно-ізотермічним потенціалом*, або вільною енергією за сталого тиску. Зміна енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі,

яку система виконує в цьому процесі:

$$-\Delta G = A_{max}.$$

Корисною роботою називають всю роботу, виконану в ході процесу, за винятком роботи проти сил зовнішнього тиску.

Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку, є нерівність, яка відображує математичний запис другого начала термодинаміки:

$$\Delta G_{p, T} < 0.$$

Іншими словами, за умови сталості температури і тиску реакції відбуваються самочинно у бік зменшення енергії Гіббса.

Нерівність $\Delta G > 0$ означає принципову неможливість перебігу процесу.

Хімічні реакції, під час перебігу яких здійснюється зміна енергії Гіббса системи ($\Delta G < 0$) і здійснюється робота, називаються *екзергонічними*. Реакції, в результаті яких енергія Гіббса збільшується ($\Delta G > 0$) і над системою здійснюється робота, називаються *ендергонічними*.

Приклад.

Окиснення глюкози киснем супроводжується зменшенням енергії Гіббса $\Delta G = -2880$ кДж/моль, тобто цей процес екзергонічний. Саме в результаті цієї реакції здійснюються різні види роботи в організмі тварин і людини. За допомогою рівняння можна визначити коефіцієнт корисної дії:

$$\eta_{max} = \Delta G / \Delta H = -2880 / -2880 = 1,0$$

На практиці η_{max} дорівнює 0,4, тобто близько 60% енергії, яка прихована в глюкозі і розсіюється у вигляді теплоти.

У клітинах живого організму реакція окиснення глюкози киснем здійснюється через низьку послідовних стадій. Виходячи з закону Гесса, зміна енергії Гіббса реакції дорівнює сумі змін енергій Гіббса всій проміжних стадій процесу:

$$\Delta G_{reak} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \dots + \Delta G_n$$

Цей висновок підтверджується експериментальними даними та ілюструється діаграмою Гіббса (рис. 14).

На цій діаграмі показані рівні енергії Гіббса, що відповідають вихідним реагентам – глюкозі і кисню, а також проміжним продуктам – інтемедіатам: фруктозофосфату, лактату, пірувату та ін.

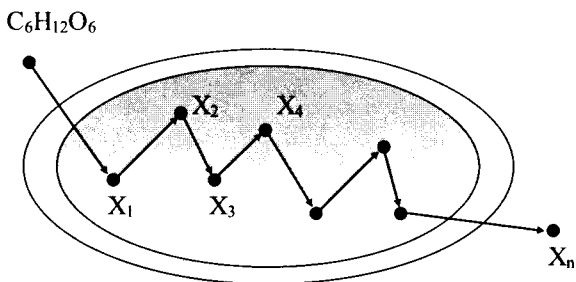
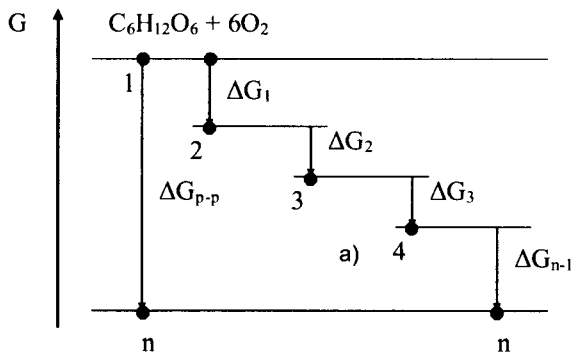


Рис. 14. Діаграма змін енергій Гіббса (а) у послідовних стадіях біоокиснення глюкози в клітині (б)

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції за сталих тиску і температури дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

тобто зміна енергії Гіббса відображає сумарний ефект двох протилежних тенденцій у процесах, що відбуваються за сталих температури і тиску.

Значення ΔG реакції обчислюють за методом, аналогічним методу обчислення ΔH і ΔS реакції. Перебігу процесів сприяють умови:

$$\Delta H < 0; \quad \Delta S > 0.$$

За низьких температур множник T малий, тоді:

$$\Delta G \approx \Delta H.$$

Отже, за низьких температур ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH .

Зокрема, за звичайних температур:

$$T\Delta S < \Delta H.$$

Тому за таких температур екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються самочинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) – вимушено. За цих умов напрямок процесу визначається за різницею міцності хімічних зв'язків у продуктах реакції і вихідних речовинах.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|,$$

тому в цьому разі:

$$\Delta G \approx -T\Delta S.$$

Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилує ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

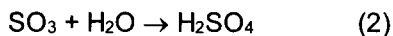
Наведені вище наближені рівності показують, що критерієм напрямку самочинного перебігу реакції за низьких температур може бути знак теплового ефекту реакції, а за високих – знак зміни ентропії, тобто за низьких температур самочинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а за високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

У разі проміжних температур між високими і низькими на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

Так, за допомогою термодинамічних закономірностей можна пояснювати можливість перебігу хімічних процесів, які перебігають в атмосфері під час утворення кислотних дощів.

Визначено, що причиною утворення кислотних дощів є збільшення концентрації в атмосфері сульфур і нітроген оксидів (SO_x) (NO_x). Джерелом надходження сульфур і нітроген оксидів у великих промислових містах є викиди теплоелектростанцій та хімічних підприємств. Так сучасна ТЕС спалює 10 – 50 тис т палива на добу. При цьому тільки димові викиди складають 1,5 – 2 тис т, сірчистий газ (SO_2) – 500 – 800 т. Викид газів здійснюється на висоту 180 – 230 м. У радіусі 15 – 20 км осідає 3,5 – 10 % сульфур оксидів. Решта включається у циркуляцію атмосферного повітря та розноситься на сотні та тисячі кілометрів. У середньому у викидах сучасних ТЕС міститься: сірчистий газ (SO_2) – 60%, нітроген оксиди (NO_x) – 15%, карбон оксиди – 5%, вуглеводні – 5%, тверді частинки – 15%. Речовини – забруднювачі, потрапляючи до атмосфери можуть знаходитися там тривалий час, перетворюючись на інші сполуки. Наприклад, тривалість «життя» сірчистого газу – 3 - 5 діб, нітроген(IV) оксиду – 5 діб, нітроген (I) оксиду – 150 років.

Хімізм утворення кислотних дощів у зволоженому повітрі можна представити схемами:



Процес окиснення SO_2 на SO_3 та NO на NO_2 каталізують фотони сонячного випромінювання, домішки оксидів та солей металів у повітрі у вигляді пилу, альдегіди та більш складні похідні.

Напрявленість самочинних перебігів хімічних реакцій визначається сумісною дією таких чинників, як: тенденцією до переходу системи до стану з найменшою внутрішньою енергією, що визначається зміною ентальпії (ΔH) та тенденцією до збільшення безладдя або ентропії (ΔS) системи.

У разі переходу речовин з початкового стану в кінцевий зміни ентальпії та ентропії виражаються рівняннями:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{кин} - \sum \Delta H_{вых} \quad (5)$$

$$\Delta S = \sum S_{кин} - \sum S_{вых} \quad (6)$$

Функцією стану, яка одночасно відображає вплив згаданих вище тенденцій на спрявленість перебігу хімічних реакцій є енергія Гіббса або ізобарно-ізотермічний потенціал. Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції за сталих тиску і температури зв'язана з ентальпією і ентропією співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Крім того, як й у випадку ΔH і ΔS , зміна енергії Гіббса ΔG під час перебігу хімічної реакції дорівнює:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{кін}} - \sum \Delta G_{\text{вих}} \quad (8)$$

Для визначення напрямленості процесів важливо пам'ятати загальну закономірність для всіх реакцій, яка полягає в тому, що реакція завжди самочинно відбувається у бік зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$).

Визначемо можливість перебігу процесів утворення кислотних дощів (рівняння 1 – 4) з точки зору термодинамічних закономірностей, використовуючи значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса.

Для реакції (1) перетворення SO_2 на SO_3 :

$$\Delta H_{\text{реак}} = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{SO}_3} - (2 \cdot \Delta H^0_{\text{SO}_2} + \Delta H^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta H_{\text{реак}} = 2 \cdot (-395,85) - (2 \cdot (-296,90) + 0) = -197,90 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot S^0_{\text{SO}_3} - (2 \cdot S^0_{\text{SO}_2} + S^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot 256,69 - (2 \cdot 248,07 + 205,04) = -187,80 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{SO}_3} - (2 \cdot \Delta G^0_{\text{SO}_2} + \Delta G^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 2 \cdot (-371,17) - (2 \cdot (-300,21) + 0) = -141,92 \text{ кДж}.$$

Для реакції (2) утворення сульфатної кислоти:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Delta H^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (\Delta H^0_{\text{SO}_3} + \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$\Delta H_{\text{реак}} = -813,99 - (-395,85 + (-241,81)) = -176,33 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = S^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (S^0_{\text{SO}_3} + S^0_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 156,90 - (256,69 + 188,72) = -288,51 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Delta G^0_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (\Delta G^0_{\text{SO}_3} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = -690,14 - (-371,17 + (-228,61)) = -90,36 \text{ кДж}.$$

Якщо $\Delta H < 0$ та $\Delta S < 0$, то реакція можлива за умовою, якщо чинник ΔH у рівнянні для енергії Гіббса (7) більше за абсолютним значенням, ніж чинник $T\Delta S$, тобто $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Ця умова відбувається за досить низькими температурами. За низькими температурами найбільш ймовірний перебіг екзотермічних реакцій, навіть при зменшенні ентропії системи. Критерієм є ентальпійний фактор. Отже, самочинний перебіг реакцій (1) і (2) в прямому напрямку (перетворення SO_2 на SO_3 та утворення сульфатної кислоти) з точки зору зміни термодинамічних функцій ймовірний за достатньо низькими температурами, а також за 298°K та атмосферному тиску.

Для реакції (3) перетворення NO на NO₂:

$$\Delta H_{\text{реак}} = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{NO}_2} - (2 \cdot \Delta H^0_{\text{NO}} + \Delta H^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta H_{\text{реак}} = 2 \cdot 34,19 - (2 \cdot 91,26 + 0) = - 114,14 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot S^0_{\text{NO}_2} - (2 \cdot S^0_{\text{NO}} + S^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot 240,06 - (2 \cdot 210,64 + 205,04) = - 146,20 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}_2} - (2 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}} + \Delta G^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 2 \cdot 52,29 - (2 \cdot 87,52 + 0) = - 70,46 \text{ кДж}.$$

Для реакції (4) утворення нітратної кислоти:

$$\Delta H_{\text{реак}} = 4 \cdot \Delta H^0_{\text{HNO}_3} - (4 \cdot \Delta H^0_{\text{NO}_2} + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta H_{\text{реак}} = 4 \cdot (-173,00) - (4 \cdot 34,19 + 2 \cdot (-241,81) + 0) = - 345,14 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 4 \cdot S^0_{\text{HNO}_3} - (4 \cdot S^0_{\text{NO}_2} + 2 \cdot S^0_{\text{H}_2\text{O}} + S^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 4 \cdot 156,16 - (4 \cdot 240,06 + 2 \cdot 188,72 + 205,04) = - 437,96 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 4 \cdot \Delta G^0_{\text{HNO}_3} - (4 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}_2} + 2 \cdot \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = 4 \cdot (-79,90) - (4 \cdot 52,29 + 2 \cdot (-228,61) + 0) = - 71,54 \text{ кДж}.$$

Отже, показано, що самочинний перебіг реакцій (3) і (4) також як й для реакцій (1) і (2) ймовірний за температурою 298°K та за достатньо низькими температурами, чому сприяє й той чинник, що на висоті, де формуються дощові хмари температура атмосферного повітря значно знижується.

Енергія Гіббса системи може бути визначена як сума енергій Гіббса компонентів системи. Для таких розрахунків використовують *хімічний потенціал системи*.

Хімічним потенціалом речовини X в даній системі називається величина, яка визначається енергією Гіббса, що приходить на моль цієї речовини при даних умовах:

$$\mu(X) = G(X)/n(X)$$

де $\mu(X)$ – хімічний потенціал речовини X, Дж/моль;

$G(X)$ – енергія Гіббса речовини X в системі, Дж;

$n(X)$ – кількість речовини X в системі, моль.

Якщо речовина X знаходиться в розчині, хімічний потенціал

цієї речовини залежить від концентрації і природи розчинника. Аналіз експериментальних даних показує, що ця залежність має логарифмічний характер:

$$\mu(X) = \mu^{\circ}(X) + RT \ln c(X)$$

де $\mu(X)$ – хімічний потенціал речовини X, Дж/моль;

$\mu^{\circ}(X)$ – стандартний хімічний потенціал, стала для даної речовини X величина, не залежить від концентрації;

$c(X)$ – концентрація речовини X, моль/л.

Властивості хімічного потенціалу споріднені зі властивостями електричного потенціалу. Із фізики відомо, що при переносі електричного заряду g із точки з потенціалом ϕ_1 в точку з потенціалом ϕ_2 система здійснює роботу $-A = g(\phi_1 - \phi_2)$, якщо $\phi_1 > \phi_2$. Аналогічно при переносі кількості речовини $n(X)$ із розчину з хімічним потенціалом $\mu_1(X)$ в розчин з хімічним потенціалом $\mu_2(X)$ система здійснює роботу $-A = n(\mu_1 - \mu_2)$. Крім того, речовина самовільно дифундує з області з більшим хімічним потенціалом μ_1 (концентрація більша) в область з меншим хімічним потенціалом μ_2 (концентрація менша). Також самочинно рухається позитивний заряд в електричному полі від більшого потенціалу до меншого.

Щодо направленості процесів у природі, то необхідно зазначити про існування закону максимізації енергії (Г. Одум і Е. Одум). Цей закон наголошує, що *серед різних систем виживає (зберігається) та, яка найкращим чином сприяє накопиченню енергії і ефективно використовує максимальну її кількість*. З цією метою система:

- 1) створює накопичувачі (сховища) високоякісної енергії;
- 2) витрачає певну кількість накопичувальної енергії на надходження нової енергії;
- 3) забезпечує колообіг різноманітних речовин;
- 4) створює механізми регулювання, які підтримують стійкість системи та її здатність пристосовуватися до змінних зовнішніх умов;
- 5) налагоджує з іншими системами обмін, необхідний для забезпечення енергією окремих компонентів системи.

Зауважимо, що цей закон справедливий і відносно інформації: *найкращими шансами на самозбереження має та система, яка у найбільшій степені сприяє надходженню, збереженню і ефектив-*

ному використанню енергії і інформації. Максимальна кількість речовини, що надходить до системи не гарантує стійкості системі у конкурентній боротьбі з іншими аналогічними системами.

5.3. Швидкість хімічної реакції та чинники, що впливають на неї (закон дії мас, правило Вант-Гоффа)

Розглянемо деякі поняття, що вивчає розділ хімії – хімічна кінетика. *Хімічна кінетика вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій.* Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. *Гомогенними* називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад в газоподібній суміші або в рідкому розчині. *Гетерогенними* називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій – в одиниці об'єму, для гетерогенних – на одиниці площі поверхні поділу фаз. Швидкість реакцій характеризується зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу. Швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

$$v = \pm dc/dt,$$

Швидкість хімічної реакції залежить від:

- природи реагуючих речовин;
- концентрації реагуючих речовин;
- температури;
- від наявності каталізатора, інгібітору тощо.

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (йони) достатньо зближаться в якійсь точці, тобто зіткнуться, тому швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число таких зіткнень прямо пропорційне загальній кількості молекул, тобто їх концентрації, або добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, швидкість реакції:



дорівнює:

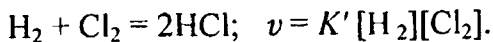
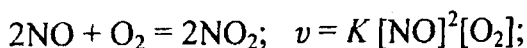
$$v = K[A] \cdot [B],$$

де $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації вихідних речовин; K – коефіцієнт пропорційності, що називається *константою швидкості реакції*.

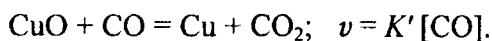
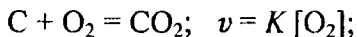
Константа швидкості реакції відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речовин була встановлена видатним російським фізико-хіміком М. Бекетовим, а також норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому нині як *закон дії мас: швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам*.

Закон дії мас справедливий для ідеальних газових систем та розбавлених розчинів для хімічних реакцій, у рівняннях яких сума стехіометричних коефіцієнтів реагуючих речовин не перевищує чотирьох. Для складних реакцій, в яких бере участь велика кількість молекул і паралельно або послідовно відбуваються кілька процесів, зміна швидкості загальної реакції буде складнішою, ніж за законом Гульдберга–Вааге.



Для гетерогенних реакцій у вираз їх швидкості концентрація твердих речовин не входить, оскільки для гетерогенних систем інтенсивність взаємодії реагуючих речовин зумовлена величиною площі поверхні. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і входить у константу швидкості. Наприклад, для реакцій горіння вугілля, відновлення купрум(II) оксиду закон дії мас записується так:



З точки зору хімічної кінетики хімічні реакції часто класифікують за так званою молекулярністю та порядком. Класифікація хімічних реакцій за числом молекул, що одночасно взаємодіють між собою була дана Вант-Гоффом у 1884 р.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Наприклад:

реакція $I_2 \rightarrow 2I$ – мономолекулярна;

реакція $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ – бімолекулярна;

реакція $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ – тримолекулярна.

Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул малоймовірне, реакції, в яких бере участь більше трьох молекул реагуючих речовин, відбуваються в кілька стадій. Ось чому практично не існує реакцій з молекулярністю вищою, ніж три.

Порядок реакції визначається експериментально. Формально *порядок реакції* визначається сумою показників степенів концентрацій у виразі закону дії мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються. Наприклад, реакція $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ є бімолекулярною реакцією першого порядку, оскільки характеризується кінетичним рівнянням

$$v = K [H_2].$$

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голландський учений Я. Вант-Гофф у 1884 р.: *при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази. Правило Вант-Гоффа* можна виразити співвідношенням:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{10},$$

Зростання швидкості реакції з підвищенням температури прийнято характеризувати температурним коефіцієнтом швидкості реакції, що показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції в разі підвищення температури системи на кожні 10°C.

Подібно до нагрівання швидкість багатьох реакцій зростає під впливом опромінення. Реакції синтезу, що відбуваються під впливом освітлення, називаються *фотосинтезом*, реакції розкладу спо-

лук під впливом світлових променів – фотолізом.

Необхідною умовою більшості хімічних реакцій є зіткнення молекул. Однак, підрахунки числа зіткнень, що були зроблені на основі кінетичної теорії, показали, що не кожне зіткнення веде до реакції.

С. Арреніус висказав думку про те, що здатність реагувати мають не всі, а тільки активні молекули. Активними, за Арреніусом, є молекули, що мають надлишок енергії (у порівнянні зі середньою для даної температури) рівний або більший енергії активації.

Таким чином, енергія активації E_a є надлишком енергії, яким мають володіти молекули для того, щоб між ними здійснилася хімічна взаємодія.

Енергія активації створює так званий потенційний бар'єр між вихідним та кінцевим станами хімічної системи. Чим більша енергія активації, тим повільніше за даної температури перебігає реакція.

Відомо, що під час грози азот і кисень повітря можуть реагувати, утворюючи відповідні оксиди: NO і NO₂; у подальшому з них утворюється азотна кислота HNO₃. Однак, азотна кислота утворюється у повітрі тільки під час розрядів блискавки. Розряд надає молекулі азоту надлишкові енергію, що допомагаю їй подолати потенційний бар'єр на шляху реакції з киснем (у молекулі азоту під дією блискавки руйнуються зв'язки і атоми Нітрогену у вигляді окремих активних часток починають прискорено реагувати з киснем).

Потенційні енергетичні бар'єри обмежують розвиток реакцій; завдяки цьому багато ймовірних реакцій гальмується або зовсім не здійснюється. Так, деревина, папір, керосин, різні тканини здатні окиснюватися та горіти на повітрі. Рис. 15 пояснює ці уявлення. На рисунку по вертикалі відкладена енергія хімічної системи молекул, а по горизонталі – координата (хід) реакції.

У 1889 р. С. Арреніус дослідним шляхом визначив залежність константи швидкості реакції від температури:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ (інтегральна форма),}$$

де E_a – енергія активації (енергія, яку треба надати молекулам, щоб перевести їх у збуджений стан);

K – константа швидкості реакції;

T – абсолютна температура;
 R – універсальна газова стала.

Це рівняння дозволяє визначити аналітичним шляхом енергію активації реакції E_a , знаючи константи швидкості її (K_1 і K_2) при температурах (T_1 і T_2).

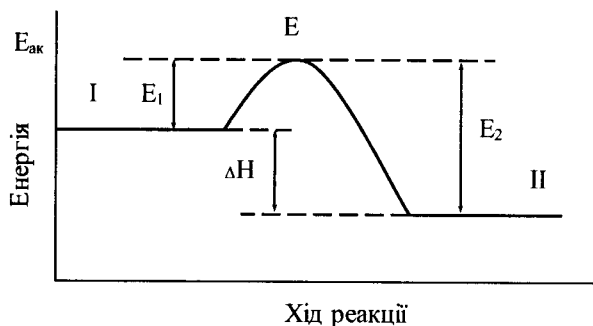


Рис. 15. Енергія активації реакції

I – середній рівень енергії вихідних молекул;
II – середній рівень енергії продуктів реакції;
 E_1 – енергія активації прямої реакції;
 E_2 – енергія активації зворотної реакції;
 ΔH – тепловий ефект реакції;
 E – рівень енергії, яким мають володіти молекули реагуючих речовин для того, щоб їх зіткнення призвели до хімічної взаємодії.

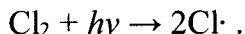
5.4. Ланцюгові реакції

Теорію ланцюгових реакцій розробили російський учений М. Семенов та англійський дослідник С. Хіншелвуд, які у 1956 р. за свої праці в цій галузі були удостоєні Нобелівської премії.

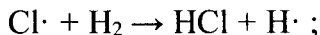
Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлене наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні.

Розрізняють реакції з нерозгалуженим і з розгалуженим ланцюгом.

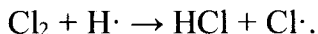
Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів (активних центрів):



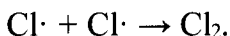
Взаємодія радикалу хлору з молекулою водню породжує радикал водню і молекулу хлороводню:



Радикал водню взаємодіє з молекулою хлору, утворюючи молекулу HCl і радикал хлору:



Обривається ланцюг внаслідок реакції рекомбінації:



Обривання ланцюга спричинюється швидким зменшенням кількості активних молекул, його розгалуження – наростанням кількості радикалів з кожною новою стадією.

Під час перебігу розгалужених ланцюгових реакцій, які виникають при вибухах, кількість активних молекул завжди наростає швидше, ніж зникає.

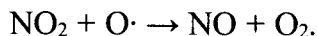
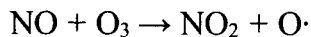
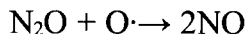
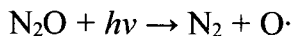
Ланцюгові реакції є основою хімізму руйнування молекул озону в стратосфері під дією атомарного хлору, що викидається в атмосферу твердопаливними ракетами або надходить з вулканічними газами.

Проблема стратосферного озону має глобальне значення. Стратосферний озон регулює потік УФ-квантів, затримуючи найбільш шкідливу частину радіації Сонця. Окрім того, екзотермічний розклад озону призводить до нагріву стратосфери, виникненню інверсійного шару, який стримує охолодження нижніх шарів атмосфери. Озон відносять до малих газових компонентів атмосфери і в найбільшій ступені підлягає впливу людської діяльності.

Розкладання озону може відбуватися не тільки за хлорним циклом, але й за азотним та іншими циклами.

В азотному циклі приймає участь нітроген(I) оксид, джерелом якого є надзвукова авіація, діяльність деяких ґрунтових організмів та ін. Припущення про участь нітроген(I) оксиду в розкладі озону було виказане у 1971 р. американцями Крутценом і Джонсоном.

Ланцюгова реакція розкладу озону за азотним циклом має вигляд:



Розгалужені та нерозгалужені ланцюгові реакції відбуваються також під час вибухів, при крекінгу нафти, полімеризації, окисненні різних речовин.

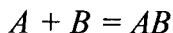
5.5. Каталіз і каталізатори

Швидкість реакції можна змінити введенням в реакційну суміш спеціальних речовин. Речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу, називаються *каталізаторами (позитивними каталізаторами)*. Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються *стабілізаторами, або інгібіторами (негативними каталізаторами)*.

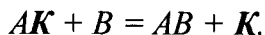
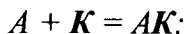
Іноді доводиться мати справу з явищем *автокаталізу*, коли каталізатором є один із продуктів реакції.

Розрізняють *гомогенний* і *гетерогенний* каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній і тій самій фазі, що й реагуючі речовини, то каталіз називається гомогенним, якщо в різних – гетерогенним. Гетерогенний каталіз зумовлений каталітичною дією поверхні твердого тіла (каталізатора). Такими каталізаторами часто бувають перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки. Каталізаторами гомогенно-го каталізу найчастіше є кислоти, основи і солі.

Механізм дії каталізатора може бути різним, але найчастіше каталізатор вступає у взаємодію з однією з реагуючих речовин з утворенням проміжних сполук і цим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.



За наявності каталізатора K ця реакція проходить в дві стадії з достатньою швидкістю:



Речовини, що знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються *каталітичними отрутами*, а речовини, що підвищують активність каталізаторів, – *проторами*.

Відомо багато негативних каталізаторів (інгібіторів). Інгібітори сповільнюють хімічні реакції. Так, щоб послабити дію кислоти на сталі конструкції, додають деякі органічні речовини (наприклад, уротропін), які є інгібіторами корозії.

Значну роль відіграє каталіз у біологічних процесах. Більшість реакцій, що відбуваються в організмах людини і тварин, є каталітичними реакціями; біологічні каталізатори називаються *ферментами*. Ферменти – це прості або складні білки. В організмі людини міститься близько 30000 різних ферментів, кожний з яких є каталізатором відповідної реакції. Наприклад, фермент пепсин, що є у шлунку, каталізує розщеплення білків на амінокислоти тощо.

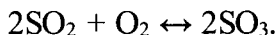
5.6. Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. *Необоротні реакції* відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. *Оборотні реакції* відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому, так і в зворотному напрямках.

Наприклад, реакція розкладу перманганату калію є необоротною:



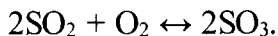
Реакція взаємодії сульфур(IV) оксиду з киснем за наявності каталізатора є оборотною:



Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

Стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якої швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається хімічною рівновагою. У стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має рухомий, динамічний характер.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа. Розглянемо це на прикладі взаємодії сульфур(IV) оксиду з киснем:



Швидкість прямої реакції, згідно з законом дії мас, дорівнює:

$$v_1 = K_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2],$$

швидкість зворотної реакції:

$$v_2 = K_2 [\text{SO}_3]^2.$$

У момент встановлення хімічної рівноваги:

$$K_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = K_2 [\text{SO}_3]^2,$$

або

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}.$$

Відношення K_1/K_2 , є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

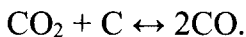
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}.$$

Отже, в момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин є сталою величиною. Ця величина називається *константою хімічної рівноваги*.

Рівноважні концентрації – це концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги показує, що за умови рівноваги концентрації всіх речовин пов'язані між собою: в разі зміни концентрації будь-якої з реагуючих речовин змінюються концентрації всіх інших речовин.

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому для реакції:



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим повніше взаємодіють речовини. Повнота перебігу процесу залежить від концентрації реагентів. Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин, температури і не залежить від тиску (в разі не дуже високого його значення), концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції та від наявності або відсутності домішок.

Каталізатор однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакції і тим самим сприяє швидшому досягненню стану рівноваги.

Термодинаміка дає універсальне співвідношення між стандартною зміною енергії Гіббса і величиною константи хімічної рівноваги:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K.$$

Стан хімічної рівноваги залишається незмінним доти, доки не зазнають зміни зовнішні умови (температура, тиск, концентрація).

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву *принципу Ле Шательє* (1884 р.), або *принципу рухомої (динамічної) рівноваги*: *якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію*. Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідатиме новим умовам.

Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

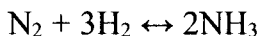
Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, введення в систему, що перебуває в стані рівноваги,

додаткової кількості будь-якої з реагуючих речовин викликає зміщення рівноваги у тому напрямку, в якому її концентрація зменшується. Додавання до системи однієї з вихідних речовин спричинює зміщення рівноваги вправо, а додавання продуктів реакції – вліво.

Отже, в разі збільшення концентрації однієї з реагуючих речовин у системі, що перебувала в стані рівноваги, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини, а в разі зменшення її концентрації – в бік утворення цієї речовини.

Вплив тиску на стан рівноваги. Для газових систем на стан хімічної рівноваги впливає тиск, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація газових компонентів у даній системі. Отже, згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Для реакції утворення амоніаку:



$$v_1 = K_1 [\text{N}_2][\text{H}_2]^3;$$

$$v_2 = K_2 [\text{NH}_3]^2.$$

Підвищення тиску вдвічі (за сталої температури) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин в два рази.

$$v'_2 = K_1 \cdot 2[\text{N}_2](2[\text{H}_2])^3 = 16K_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16v_1;$$

$$v'_2 = K_2 \cdot (2[\text{NH}_3])^2 = 4K_2[\text{NH}_3]^2 = 4v_2.$$

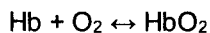
Отже, підвищення тиску вдвічі приведе до зростання швидкості прямої реакції в 16 разів, а зворотної тільки в 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона знову лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакцій.

Із сказаного вище можна зробити висновок, що в разі підвищення тиску рівновага зміщується в бік зменшення числа молекул газів, тобто в бік зниження тиску, а в разі зниження тиску – в бік збільшення числа молекул газів, тобто в бік підвищення тиску.

Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежно напрямлених процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу, який супроводжується виділенням теплоти. Отже, нагрівання сприяє перебігу ендотермічного, а охолодження – екзотермічного процесу.

Приклад.

Розглянемо вплив парціального тиску кисню на процес переносу кисню в організмі тварин і людини. В основі дихання людини і ссавців є рівновага між гемоглобіном Hb і оксигемоглобіном:



Венозна кров поступає в легені завдяки підвищеному тиску кисню. Згідно з принципом Ле Шательє рівновага процесу зміщується вправо, у бік утворення HbO₂. Кров насичується киснем. Артеріальна кров, що поступає в тканини, має знижувати парціальний тиск кисню. За принципом Ле Шательє рівновага зміщується в бік Hb. Отже, кров віддає кисень тканинам.

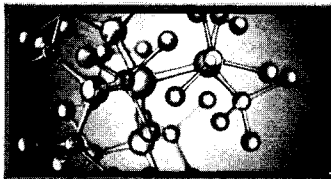
Значення принципу Ле Шательє в хімії дуже велике, оскільки він дає змогу передбачити напрямок реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакцій.

Для більшості біохімічних реакцій характерна зворотність, оскільки у стані хімічної рівноваги система досягає мінімально можливого значення енергії Гіббса. Інша особливість біохімічних процесів полягає в їхній багатостадійності, оскільки імовірність перебігу зворотного процесу окремої стадії значно вище, ніж усього процесу загалом. Зворотність окремих стадій біохімічних процесів дозволяє живому організму легко регулювати синтез сполук і таким чином підтримувати стаціонарний стан. Стаціонарний стан для живого організму характеризується сталістю його термодинамічних величин і незмінністю у часі швидкостей постачання та вилучення речовин і енергії. Біологічний розвиток організму можливий тільки в системі, що знаходиться у стаціонарному стані, але далекому від рівноважного.

Вивчення рівноважних процесів має також і філософське значення. Це наочна ілюстрація діалектичного закону єдності і боротьби протилежностей – одночасно виявляються два боки одного й того самого явища (пряма і зворотна реакції).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Назвіть основні термодинамічні функції, які описують стан системи.
2. Сформулюйте перше та друге начала термодинаміки.
3. Як ви розумієте поняття «ентропія»? У чому полягає фундаментальне значення формули Больцмана?
4. Які критерії напряму самочинного процесу?
5. Яке значення має константа рівноваги при 298°K, якщо $\Delta G=0$?
6. Для процесу $2C_{(r)} + O_{2(r)} \rightarrow 2CO_{(r)}$; $\Delta H=-221$ кДж, $\Delta G=-275$ кДж дайте відповідь: чи сприяє ентропійний чинник самовільному перебігу процесу?
7. Яку роботу можна одержати під час повного окиснення 9 г глюкози?
8. Яку роботу виконує людина масою 80 кг, яка піднімається по сходам на висоту 1 м (сила земного тяжіння $F=mg$).
9. У живому організмі в результаті метаболізму утворюється гліцерин $(CH_2OH)_2CHOH$, який далі перетворюється на $CO_{2(r)}$ і $H_2O_{(p)}$. Визначите ΔG реакції, якщо $\Delta G_{гліцерину}=17$ кДж/моль.
10. При спалюванні метану об'ємом 1 м^3 (н.у.) виділяється 39800 кДж теплоти. Визначите стандартну теплоту згоряння метану (кДж/моль).
11. Для реакції:
 $H_3PO_4 + \text{аденозин} \leftrightarrow \text{АМФ} + H_2O$; $\Delta G^\circ=14$ кДж/моль
Визначите у якому напрямі реакція відбувається самовільно (н.у.)?
12. Що таке швидкість хімічної реакції? Як ви розумієте поняття «молекулярність» та «порядок реакції»?
13. У чому полягає принцип дії каталізаторів?
14. Покажіть схеми розкладу озону за хлорним і азотним циклами.
15. Сформулюйте закон максимізації енергії за Г. і Е. Одумами.
16. Які системи мають більше шансів на самозбереження і стійкість?
17. Як трактується закон максимізації енергії відносно інформації.



РОЗДІЛ І

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 6. ВОДА. РОЗЧИНИ

- 6.1. Вода та її значення для життя на Землі.
- 6.2. Колообіг води та її баланс на планеті.
- 6.3. Джерела забруднення Світового океану та внутрішніх вод.
- 6.4. Хімічне забруднення природних вод.
- 6.5. Вода: методи очищення, фізичні, хімічні властивості, діаграма стану води.
- 6.6. Енергетика процесів розчинення. Закон Генрі, Дальтона, Сеченова.
- 6.7. Кількісні вирази складу розчинів.
- 6.8. Закони Рауля для розчинів неелектролітів.
- 6.9. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про природу розчинів, а саме:

- розчин та його компоненти;
- енергетику процесів розчинення;
- дифузію;
- кількісні вирази складу розчинів (масова частка, молярність, нормальність, титр, молярність);
- розчини неелектролітів і електролітів.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями, законами і правилами:

- закон Генрі, Дальтона, Сеченова;
- закони Рауля;
- осмос, осмотичний тиск, закон Вант-Гоффа.

Ключові слова

<i>Вода</i>	<i>Water</i>
<i>Гідросфера</i>	<i>Hydrosphere</i>
<i>Колообіг води</i>	<i>Water circulation</i>
<i>Розчин</i>	<i>Solution</i>
<i>Розчинність</i>	<i>Solubility</i>
<i>Закон Генрі, Дальтона, Сеченова</i>	<i>Henry's, Dalton's, Sechenov's principle</i>
<i>Осмоз, осмотичний тиск</i>	<i>Osmosis, osmosis pressure</i>
<i>Закони Рауля</i>	<i>Raoult's principles</i>
<i>Дифузія</i>	<i>Diffusion</i>
<i>Закон дифузії Фіка</i>	<i>Diffusion Fiek's principle</i>
<i>Структурована вода</i>	<i>The structured water</i>

6.1. Вода та її значення для життя на Землі

Життя на Землі зародилось у воді. Вона стала первинним середовищем для еволюції органічного світу і входить до складу всіх живих істот. За хімічним складом морська вода, де розвивалось первинне життя, дуже близька до складу людської крові (табл. 5).

Таблиця 5

Хімічний склад води Світового океану і крові людини

Хімічний елемент	Частка (%) від суми розчинених солей	
	у воді Світового океану	у крові людини
Хлор	55,0	49,3
Натрій	30,6	30,0
Оксиген	5,6	9,9
Калій	1,1	1,8
Кальцій	1,2	0,8

Отже, *гідросфера* – водна оболонка Землі, яка уявляє собою сукупність океанів, морів, поверхневих вод суші і льодів, які становлять разом близько 71% земної поверхні, а також підземних вод. Основна маса гідросфери (близько 94% обсягу) зосереджена у морях і океанах, друге місце займають підземні води, третє сніг і лід. Води суші складають частку відсотка від загального обсягу гідросфери.

Вода входить у великій або малій кількості до складу всього живого. Будь-який організм не може існувати без неї. Організм лю-

дини, наприклад, вміщує близько 65% води, хребетних – 60-65%, риб – близько 80%, водоростей – 95-99%, рослин суші – 50-75 %.

Вода – це не тільки середовище, але й активний учасник процесів життєдіяльності. Якщо організм людини втрачає 20% води, то в клітинах відбуваються незворотні зміни, і людина гине. Потреба у воді дорослої людини складає 35 г в день на 1 кг маси тіла, а грудної дитини – в 3-4 рази більше.

Значення води, як однієї з основ буття, розуміли вавилонці, єгиптяни, перси, фінікійці та греки. У багатьох філософських системах стародавності вода називалась первинним елементом, початком всіх починань.

Важливе значення води в історії розвитку землеробства. Зрошення і обводнення були надійною основою для виробництва сільськогосподарських культур, що, в свою чергу, сприяло формуванню потужних державних утворень стародавності. Недаремно значні стародавні цивілізації виникли близько великих річок.

Вода – не тільки елемент природного середовища, а й активний геологічний і географічний чинник. Вона є носієм механічної і теплової енергії, транспортує речовини, здійснює роботу. Вода, завдяки своїй рухливості, відіграє важливу роль в обміні речовин і енергії між геосферами та різними географічними районами.

Універсальна роль води в природі пояснюється її своєрідними та багату в чому аномальними фізичними і хімічними властивостями. Завдяки цим властивостям вода визначає не тільки всі процеси у водних об'єктах, але й багато особливостей кліматичних та метеорологічних процесів на Землі.

Академік В.І. Вернадський підкреслював, що воді відводиться особлива роль в історії нашої планети. Немає природного тіла, яке б могло порівнятися з нею за впливом на хід основних геологічних процесів. Немає земної речовини – мінералу, гірської породи, живого тіла, яка б її не вимагала.

Основні екологічні проблеми Світового океану:

1. Видобування визначених видів біологічних ресурсів та їх вплив на колообіг органічної речовини в океані та порушення зв'язків, що склалися. Переважна більшість найбільш цінних риб все життя або більшу його частину проводять у прибережних водах. Забруднення моря, особливо в прибережних зонах, призводить не тільки до зменшення видів і популяцій, а й до захворювань риби.

2. Експлуатація мінеральних ресурсів у шельфі. Будівельні, наливні роботи призводять до зниження і деградації природних ландшафтів.

3. Вплив гідробудівництва на річки, які впадають у море, океан.

4. Вплив інтенсивного судноплавства.

5. Вплив плаваючих бурових установок.

6. Розвиток рекреаційних комплексів.

7. Екологічні проблеми, пов'язані з війнами та впливом військово-промислового комплексу.

6.2. Колообіг води та її баланс на планеті

На планеті здійснюється постійне переміщення води з одного міста до іншого, у масштабі всієї планети, головним чином між океаном і сушею. При цьому змінюється агрегатний стан води, що дозволяє підтримувати рівновагу між сумарним випаруванням і випадінням осадів на планеті. Вода з речовинами, які містяться в ній випарується і повітряними течіями переноситься на десятки, сотні та тисячі кілометрів. Випадаючи у вигляді осадів, вона сприяє руйнуванню гірських порід, робить їх доступними для рослин та мікроорганізмів, розмиває поверхневий ґрунтовий шар і відходить разом із розчиненими органічними частками в океани та моря. Підраховано, що з поверхні Землі тільки за 1 хвилину випарується 1 млрд т води і стільки ж випадає у вигляді осадів.

Загальна кількість води у поверхневих оболонках Землі, земної кори, за даними акад. О.П. Виногорова, становить 1 трлн 600 млрд т. Кількість води, яка захоплюється фотосинтезуючими організмами складає 837 млрд т на рік. Період повного оберту всієї води у процесі утворення живої речовини 1,9 млн років.

Водний баланс Землі дозволяє кількісно уявити, що величезний процес колообігу води є первинною основою для оцінки ресурсів планети. Для океанічної частки колообігу найбільш характерне випарування вологи, у процесі якого безперервно відновлюється вміст водяної пари в атмосфері. Більше 86% вологи надходить до атмосфери за рахунок випарування з поверхні океану і менш як 14% – за рахунок випарування з суші.

Важлива риса океанічної частки колообігу води – перенесення великих мас морських вод. При цьому кількість води, яка щорічно

переноситься течіями чотирьох океанів, характеризує інтенсивність внутрішнього океанічного водообміну під впливом течій. Є дані про те, скільки років в середньому необхідно для того, щоб всі води кожного з океанів змінились. У Світовому океані для цього потрібно близько 60 років; найменш інтенсивний водообмін Тихого океану (більш 100 років), для Атлантичного океану потрібно близько 50 років, для Атлантичного і Північного Льодовитого океану – 40 років.

Зовсім інша активність обміну, на 3-5 порядків вище, характерна для прісних вод. Особливо інтенсивний водообмін у річках. Обмін руслових річкових вод здійснюється кожні 0,031 роки, тобто 11 діб, або 32 рази на рік. Якщо врахувати, що з річками зв'язані більша частина озер і всі водосховища, загальна активність обміну поверхневих вод суші буде близько 7 років. Висока активність обміну річкових вод – дуже важлива властивість, завдяки якій забезпечуються основні потреби людства у воді.

Зміна всього обсягу атмосферної вологи в середньому здійснюється кожні 10 діб, або 36 разів протягом року.

Що стосується ґрунтової вологи, то оскільки вона найбільш пов'язана із атмосферними процесами і, головним чином, підлягає сезонним коливанням, її зміна відбувається протягом року.

Циркуляція води між Світовим океаном і сушею – важлива частка в підтримці життя організмів на Землі; є основною умовою взаємодії рослин і тварин із неживою природою. Крім того, вода в геологічному колообігу – величезна трансформуюча сила, яка призводить до поступового руйнування літосфери, переносу її складових частин у моря і океани.

На основі колообігу води з розчиненими в ній мінеральними речовинами, а також компонентів атмосфери закономірно виникла жива речовина, а з нею – біологічний (біотичний) кругообіг. В екологічній літературі його називають також великим біосферним обертотом біотичного обміну, який уявляє собою безупинний планетарний процес закономірного циклічного, нерівномірного за часом і простором перерозподілу речовини, енергії та інформації.

6.3. Джерела забруднення Світового океану та внутрішніх вод

Джерел і каналів забруднення океану дуже багато. Вони поділяються за місцем виникнення, а також на наземні, атмосферні і морські, за часовою ознакою – на постійні (такі як випарування і вимивання забруднених речовин із атмосфери, скид із суші, експлуатаційні скиди з суден та ін.) і випадкові (внаслідок аварій танкерів і інших суден, катастрофічних розливів при добуванні нафти, в результаті військових дій). Вони поділяються на точкові (надходять від колекторів стічних вод, морських суден і платформ, в результаті аварій) і зливні (від сільськогосподарських угідь, урбанізованих територій).

Залежно від поширення розрізняють локальні забруднення (радіусом приблизно 10 км), субрегіональні (радіусом приблизно 100 км), регіональні, які охоплюють море або значну частину океану (радіусом приблизно 1000 км) і глобальні (охоплюють весь Світовий океан).

Забруднення океану важкими металами, перш за все Меркурієм, Плюмбумом, Кадмієм, відбувається через атмосферу і з річковими стоками. Меркурій і Плюмбум надзвичайно токсичні, погіршують обмін речовин, викликають нервові розлади і смерть тварин. Кадмій негативно впливає на печінку, пригнічуючи дію імунної функції організму.

На увагу заслуговує забруднення океану нафтовими вуглеводами – сировою нафтою і нафтопродуктами. Небезпека нафтового забруднення полягає в тому, що нафта є токсичною сполукою, яка негативно впливає на всі групи морських організмів: планктон, нектон, бентос. Розлита на поверхні океану нафта порушує процеси тепло-, водо-, газообміну на межі океану і атмосфери. Нафтова плівка заважає випаруванню вологи, порушує колообіг води, змінює радіаційні властивості на поверхні океану.

Добування нафти на шельфі є більш «екологічно чистим» видом господарської діяльності, ніж її перевезення. Щорічно відбувається 2-3 випадки викиду нафти із свердловин або розриву підводних трубопроводів. Велика кількість забруднювачів, в тому числі пестицидів, виноситься комунально-побутовими стічними водами. Вони вміщують побутові нечистоти, харчові відходи, головним чином фосфорні та нітратні сполуки.

До господарсько-побутових стічних вод додаються забруднювачі, що поступають з поверхні урбанізованих територій у результаті зливів, танення снігу, поливання вулиць. Забруднюють море і стоки, що утворюються у лісовому, сільському господарстві.

Велику тривогу викликає радіоактивне забруднення океану. Значну небезпеку для океану становить теплове забруднення, яке пов'язане зі скидами теплої води, використаної для охолодження реакторів АЕС. Підвищення температури води призводить до різкого збільшення активності бактерій.

Швидко зростає забруднення океану твердим сміттям. Щорічно з усіх суден в океан скидається близько 6800 тис. металічних, 640 тис. паперових, пластмасових і 430 тис. скляних предметів.

Серед джерел забруднення водних об'єктів головне місце займають скиди міст і промислових підприємств. За останні роки в багатьох регіонах з ними конкурують скиди тваринницьких комплексів і води, що поступають із зрошувальних полів. Наприклад, в Україні у водні об'єкти скидається близько 3198,6 млн м³ стоків, у тім числі 470,2 млн м³ неочищених.

У багатьох регіонах світу забруднення вод більше пов'язують з атмосферними опадами. Значну роль у погіршенні якості води відіграють зміни режиму річок і озер. Забруднення водозбірних площ, закачування промислових стоків у підземні горизонти, фільтрація й витікання води з різноманітних відстійників і накопичувачів веде до забруднення підземних вод.

Як наслідок порушується функціонування екосистем, знижується їхня біопродуктивність; у багатьох випадках зникають цінні види флори і фауни, погіршується стан здоров'я людини.

В Україні основним забруднювачем є комунальне господарство населених пунктів, частка його становить більше 48%. У складі комунальних скидів є фекальні води, які особливо небезпечні для здоров'я людини, адже в їхньому складі є яйця гельмінтів, а також мікроби і віруси, що сприяють виникненню багатьох хвороб.

Частка промисловості у забрудненні поверхневих вод складає 38%. Найпоширенішим шкідливим джерелом забруднення води є нафтопродукти. У стічних водах хімічних підприємств знаходиться багато фенолів. Скиди багатьох підприємств, а також шахтні води вміщують значну кількість важких металів. Теплові й атомні електростанції споживають велику кількість води і скидають у водойми

підігріті води, що веде до теплового забруднення водоймищ, порушуючи термічний, гідрохімічний та гідробіологічний режим водних об'єктів.

Сільське господарство є також основним забруднювачем вод. Його частка складає 10%. Основними складовими сільськогосподарського забруднення вод є частинки ґрунту, органічні речовини, амоніак, пестициди, шкідливі мікроорганізми.

Отже, ми тільки коротко перерахували основні джерела і види забруднення гідросфери. Далі ми більш детально розглянемо питання про різні види хімічних забруднювачів води, а також питання охорони водних ресурсів.

6.4. Хімічне забруднення природних вод

Будь-яке водоймище або водне джерело пов'язано із доквіллям. На них впливають умови формування поверхового або підземного стоку, різноманітні природні явища, промислове і комунальне будівництво, транспорт, господарська і побутова діяльність людини. Крім вище названих видів забруднення водного середовища, виділяють ще хімічне, фізичне і біологічне забруднення.

Хімічне забруднення становить собою зміну природних хімічних властивостей води за рахунок збільшення в ній шкідливих домішок як неорганічної (мінеральні солі, кислоти, луги та ін.), так і органічної природи (нафта та нафтопродукти, органічні залишки, поверхнево-активні речовини, пестициди та ін.).

Основними неорганічними (мінеральними) забруднювачами прісних і морських вод є різноманітні хімічні сполуки, які токсичні для мешканців водного середовища. Це сполуки Арсену (As), Плюмбуму (Pb), Кадмію (Cd), Меркурію (Hg), Хрому (Cr), Купруму (Cu), Флуору (F) та ін. Важкі метали поглинаються фітопланктоном, а потім передаються по харчовому ланцюгу більш високоорганізованим організмам. Токсичний ефект деяких найбільш розповсюджених забруднювачів водного середовища представлений у таблиці 6.

Крім того, до токсичних речовин можна віднести неорганічні кислоти та основи, які обумовлюють широкий діапазон рН промислових скидів (1,0-11,0) і здатні змінювати рН водного середовища до значень нище 5,0 або вище 8,0, тоді як риба в прісній та морській воді може існувати тільки в інтервалі 5,0-8,5.

Моря та океани забруднюються переважно водами річок, які щороку вносять до них понад 320 млн т заліза, 6,5 млн т фосфору та інших речовин. Багато забруднювачів потрапляє до океану з атмосфери. На поверхню Світового океану щорічно випадає 200 тис т свинцю, 1 млн т вуглеводнів, 5 тис т ртуті. Половина кількості пестицидів, яка знаходиться в океані проникає в нього із повітря. Сучасні дані забруднення Світового океану річними та атмосферними перенесеннями відображені у табл. 7.

Серед основних джерел забруднення гідросфери мінеральними речовинами та біогенними елементами слід згадати підприємства харчової промисловості та сільського господарства. Використання мінеральних добрив у сільському господарстві суттєво змінило та продовжує змінювати масу біогенних елементів, які поступають з річковим стоком. Близько 1/3 внесених мінеральних добрив вимивається з ґрунтів і виноситься в моря та океани. Природне та антропогенне постачання Нітрогену і Фосфору в океан складає 62 млн т/рік. Сполуки цих елементів викликають надмірне розростання водної рослинності, особливо в невеликих прісних водоймах, що призводить до зменшення вмісту кисню у воді, «цвітінню» водоймищ, загибелі риби, погіршенню якості води.

Зі зрошуваних земель щорічно вимивається близько 6 млн т солей. На початку ХХІ ст. можливо збільшення цієї маси до 12 млн т (щорічне використання пестицидів та значних доз мінеральних добрив збільшує мінералізацію та забруднення води).

Відходи, що вмістять Меркурій, Плюмбум, Купрум локалізовані в окремих районах біля берегів, однак деяка частина їх виноситься далеко за межі територіальних вод. Забруднення Меркурієм знижує первинну продукцію морських екосистем, пригнічуючи розвиток фітопланктону. Тому її ГДК для водоймищ прийнята не більше 0,005 мг/л. Фактичний вміст Меркурію у водах річок промислових розвинутих країн перевищує ГДК у 2-4 рази, у зв'язку з чим вміст цього елемента в тканинах риб часто перевищує в 100-200 разів її вміст у «чистих» природних водах.

Викиди, що містять Меркурій, як правило, накопичуються в донних відкладеннях річок. Подальша їх міграція супроводжується нагромадженням метилового Меркурію та включенням їх до трофічних ланцюгів водних організмів (особливо крабів і риб).

**Ступінь токсичності деяких забруднювачів
для ряду водних організмів**

Речовина	Планктон і інвертовані личинки	Ракоподібні	Молюски	Риби
Солі важких металів				
Купрум	+++	+++	+++	+++
Плюмбум	-	+	+	+++
Цинк	+	++	++	++
Меркурій	++++	+++	+++	+++
Кадмій	-	++	++	++++
Неорганічні речовини				
Хлор	-	+++	++	+++
Роданід	-	++	+	++++
Цjanід	-	+++	++	++++
Флуор	-	-	+	++
Сульфід	-	++	+	+++
Примітка:	Ступінь токсичності:			
		-	відсутня	
		+	дуже слабка	
		++	слабка	
		+++	сильна	
		++++	дуже сильна	

Таблиця 7

Природне та антропогенне забруднення Світового океану, т/рік

Забруднювач	Загальний стік		Стік з суші	Атмосферний перенос
	природний	антропогенний		
Плюмбум	$1,8 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$	$(1,0-20,0) \cdot 10^5$	$(2,0-20,0) \cdot 10^5$
Меркурій	$3,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	$(5,0-8,0) \cdot 10^3$	$(2,0-3,0) \cdot 10^3$
Кадмій	$1,7 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$(1,0-20,0) \cdot 10^3$	$(5,0-140) \cdot 10^2$
Сульфур	$1,3 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^7$

Винесення в океан органічної речовини оцінюється в 300-380 млн т/рік. Стічні води, які вмістять суспензії органічного походження згубно замулюють дно та затримують розвиток або повністю припиняють життєдіяльність донних організмів, які приймають участь в процесі самоочищення водоймищ. Під час гниття рештків утворюється сірководень (H_2S). Наявність суспензій перешкоджає проникненню світла у водоймища та затримує процеси фотосинтезу.

Одним з основних санітарних вимог до якості води є вміст в ній розчиненого кисню. Шкідливу дію чинять всі забруднювачі, які сприяють зменшенню кількості кисню у воді (ПАР, феноли, нафта, нафтопродукти, інші органічні речовини). Аеробні бактерії за допомогою кисню окиснюють у воді органічні речовини. Останні слугують їм їжею та задовольняють їх енергетичні потреби. У наслідок процесів окиснення органічні рештки перетворюються на окисненні форми – CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Однак іноді ці окиснювальні реакції настільки знижують кількість розчиненого у воді кисню, що аеробні бактерії вже не можуть існувати в такому середовищі. Тоді окиснювальні реакції здійснюються за допомогою анаеробних бактерій. Останні розкладають органічні речовини до CH_4 , NH_3 , H_2S , PH_3 (рис. 16). Продукти розкладу в цьому випадку токсичні для гідробіонтів і мають неприємний запах.

Кількість розчиненого кисню, яка необхідна для перетворення всіх органічних рештків у воді називають *біологічним споживанням кисню (БСК)*. Цей показник характеризує навантаження води органічними забруднювачами. П'ятидогова проба БСК (БСК_5) – це стандартна проба в гідрологічних лабораторіях на якість води. БСК_5 – це маса кисню, яка витрачається на окиснення органічних речовин (як правило, БСК_5 складає $3/4$ повної БСК). БСК_5 питної води не більше 0,0015 г кисню на 1 л води, в каналізаційних стічних водах БСК_5 від 0,1 до 0,5 г/л.

Джерелами значного забруднення органічними речовинами водоймищ служать неочищені води підприємств харчової та легкої промисловості (табл. 8). Великі тваринницькі господарства, річкові та морські судна, а також поверховий стік, який приносить у водоймища до 15% органічних забруднювачів.

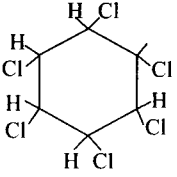
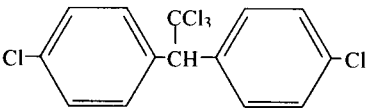
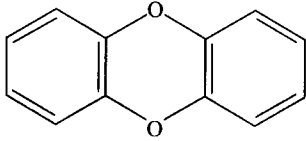
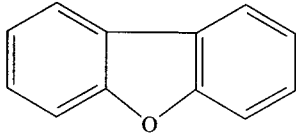
Пестициди потрапляють у водоймища із дощовими та талими водами після авіа- та наземної обробки сільськогосподарських угідь, лісів, із стічними водами підприємств, які виробляють ці речовини.

Маючи кумулятивну та мутагенну дію на водні організми (особливо на мальків риб), ці речовини помітно впливають на біологічну продуктивність Світового океану. Постійне накопичення у воді найбільш токсичних пестицидів (хлорорганічних) є серйозною загрозою як для життя гідробіонтів, так і для людей. Існує певна залежність між рівнем забруднення води хлорорганічними речовинами та їх вмістом у жирових тканинах риб і морських ссавців.



Рис. 16. Аеробні та анаеробні процеси в воді

З хімічної точки зору органічні сполуки Хлору, які забруднюють біосферу можна поділити на декілька груп.

1. Хлоропохідні циклоalkanів і циклоалкадієнів	 <p style="text-align: right;">Гексахлороциклогексан (гексахлоран)</p>
2. ДДТ та його похідні	 <p style="text-align: center;">p,p'-дихлородифенілтрихлоретан (ДДТ)</p>
3. Хлоропохідні діоксину	 <p style="text-align: right;">Діоксин</p>
4. Хлоропохідні дибензофурану	 <p style="text-align: right;">Дибензофуран</p>

Усі хлорорганічні сполуки надзвичайно шкідливі завдяки тому, що:

- високотоксичні;
- мають велику біологічну активність поліфункціонального характеру;
- надзвичайно стійкі у довкіллі і живих організмах;
- здатні до накопичення в харчових ланцюгах;
- характеризуються значним часом утримання;
- утворюють стабільні і токсичні продукти розкладу або трансформації.

Наприклад, найпоширеніший у 70-х рр. ХХ ст. інсектицид ДДТ знайдений зараз на всіх рівнях біосфери (навіть в жирових тканинах пінгвінів в Антарктиці!). Його період напіврозпаду декілька років, ГДК у воді 0,1 мг/л. Виробництво та використання ДДТ у пострадянських країнах заборонено з 1972 року, однак наслідки його шкідливої дії ще довго будуть проявлятися.

Поліхлорполіциклічні сполуки (ПХПС) ще небезпечніші, тому що, навіть перебуваючи в організмі в мізерних концентраціях, вони пригнічують імунну систему й адаптаційні можливості, а в більш високих концентраціях є канцерогенними. Вони порушують передачу нервових імпульсів і деякі генетичні механізми. Сьогодні ПХПС – найсильніші ксенобіотики, дія яких на біосферу поліфункціональна і ще далеко повністю не визначена.

Таблиця 8

Ступінь забрудненості органікою

промислових стічних вод в еквівалентах побутових скидів

Виробництво	Добова продукція або кількість переробленої сировини	Еквівалент скидів від населення, чисельністю людей
Молокозавод	1000 л молока	30-80
Молокосировозавод	1000 л молока	100-250
Бойня	1 голова крупної рогатої худоби	70-200
Цукровий завод	1 т цукрового буряку	120-400
Пивоварний завод	1000 л пива	300-2000
Спиртовий завод	1 т пшениці	1500-2000
Крохмальний завод	1 т пшениці або кукурудзи	800-1000
Шкіряний завод	1 т шкіри	1000-4000

Виробництво	Добова продукція або кількість переробленої сировини	Еквівалент скидів від населення, чисельністю людей
Вовнодійня	1 т вовна	2000-3000
Льонокомбінат	1 т льону	750-1150
Деревообробний комбінат	1 т деревної стружки	50-80
Целюлозна фабрика	1 т целюлози	4000-6000
Паперовий комбінат	1 т паперу	100-300
Завод з виробництва штучного волокна	1 т синтетичного матеріалу	500-700
Фабрика-пральня	1 т брудної білизни	700-2300

6.5. Вода: методи очищення, фізичні, хімічні властивості, діаграма стану води

Вода в природі існує в трьох агрегатних станах: газоподібному (пара), рідкому і кристалічному (лід). Природна вода завжди містить різні домішки, здебільшого це розчинені у воді солі, гази, інколи кислоти; часто у воді є речовини, які в ній не розчиняються, а перебувають у вигляді суспензії.

Очищення стічних вод – це руйнування або вилучення з них окремих забруднюючих речовин. Існує велика кількість способів очищення стічних вод і різні види їх класифікації.

Очищення стічних вод включає три стадії обробки – *первинну, вторинну, третинну* (іноді).

Первинна обробка включає такі стадії очищення стічних вод.

1. *Проціджування*, яке призначено для виділення великих нерозчинних домішок розміром до 25 мм, а також дрібніших волокнистих забруднювачів, які в процесі дальшої обробки стоків перешкоджають нормальній роботі очисних споруд. Проціджування стічних вод здійснюється пропусканням через решітки і волокновловлювачі.

2. *Відстоювання* засноване на особливостях процесу осідання твердих частин у рідинах.

Метод відділення твердих частин у полі дії відцентрових сил й фільтрування здійснюється у відкритих або напірних гідроциклонах і центрифугах. Відкриті гідроциклони застосовують для відділення з стічних вод великих твердих частин зі швидкістю осадження більш як 0,02 м/с.

3. *Фільтрування* стічних вод призначене для очищення їх від

тонкодисперсних твердих домішок з незначною концентрацією. Метод фільтрування застосовується також після фізико-хімічних і біологічних методів очищення, так як деякі з цих методів супроводжуються виділенням в очисну рідину механічних забруднювачів.

Якщо води не направляють на вторинну очистку, то, перед тим як скинути їх до природних водойм, здійснюють додаткову стерилізацію (частіше всього за допомогою хлору). Показник БСК води після первинної обробки знижується на 35%.

Вторинна обробка здійснюється за допомогою біологічних і хімічних методів.

Суть біологічного очищення на полях полягає в тому, що при фільтруванні стічної води через шар ґрунту в ньому адсорбуються мул і колоїдні речовини, які з часом утворюють в щілинах ґрунту мікробіологічну плівку. Ця плівка адсорбує і окиснює органічні речовини, перетворюючи їх на мінеральні сполуки.

Очищення стічних вод від органічних сумішей здійснюється головним чином біологічними методами, які реалізуються в природних і штучних спорудах.

Для цілодобового та цілорічного очищення стічних вод, які призначені для зрошення та удобрення сільськогосподарських культур, використовують поля зрошення. На полях зрошення дозволяється вирощувати технічні, зернові, кормові та силосні культури, однолітні та багатолітні трави, овочі, які вживаються в їжу після термічної обробки (буряк, кабак, баклажани та ін.). Забороняється вирощувати овочеві культури, які вживаються в їжу без термічної обробки (морква, петрушка та ін.), баштанні культури, ягоди.

Для очистки рідкої фази стічних вод використовують поля фільтрації. Вибираючи території для полів фільтрації, користуються такими ж правилами, як і при відборі територій для полів зрошення. Для полів фільтрації найчастіше вибирають піски та пісковини.

Суттєвим чинником забруднення довкілля є рідкі стоки тваринницьких ферм. Кожна тонна цих стоків вміщує до 10 кг Нітрогену, 2,5 кг Калію, 1 кг Фосфору.

Розроблено метод раціонального використання рідких стоків, в основі якого є окиснювальні контактні стабілізаційні ставки (БОКС-ставки). Стічну воду у таких ставках заселяють мікроводоростями, які використовують біогенні елементи, інтенсивно продукуючи кисень. У результаті основна маса домішок руйнується й окиснюється.

Процес очищення скидів тваринницьких ферм у БОКС-ставках відбувається в 4 рази швидше, ніж у проточних ставках.

Окрім методів біологічної очищення існує великий спектр ефективних хімічних способів вилучення забруднювачів. Наведемо деякі з них.

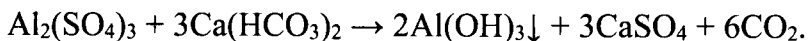
1. *Сорбція* широко застосовується для очищення стічних вод від розчинних сумішей. Як сорбенти використовують практично всі дрібнодисперсні речовини (попіл, торф, стружки, шлаки, глина), але найбільш ефективним сорбентом є активоване вугілля. Вугілля попередньо прогартовують до 950°C. Найкраще сорбуються ароматичні сполуки, а також органічні сполуки з розгалуженим ланцюгом і функціональними аміно-, карбокси-, сульфо- або нітрогрупами.

2. *Нейтралізація* стічних вод призначена для виділення зі стічних вод кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4), лугів (NaOH , KOH), а також солей металів на основі указаних кислот і лугів. Суть нейтралізації полягає в об'єднанні йонів Гідрогену H^+ і гідроксильної групи OH^- в молекулу води.

Нейтралізація може бути здійснена такими способами:

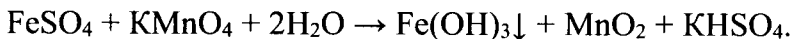
- змішування кислих та лужних стічних вод;
 - додавання спеціального реагенту (використовують розчини кислот, негашене вапно CaO , каустик NaOH , розчин амоніаку та ін.);
 - фільтрування через нейтралізуючі матеріали (доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, вапняк і крейда CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , обпечений магнезит MgO та ін.);
 - обробка димовими газами, які містять CO_2 , SO_2 , NO_x та ін. Таким чином здійснюється й очистка промислових газів.

3. *Коагуляція* – це процес вилучення дрібних часток шляхом співосадження їх з великими. Останні генерують, наприклад, вводячи в стічні води речовини $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.



Великі пластівці гідроксиду алюмінію захоплюють дрібні частинки забруднювачів та утягують їх донизу.

Крім $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, як коагулянт використовують такі сполуки: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , NaAlO_2 , CuSO_4 , а також суміші солей.



Ферум(III) гідроксид сприяє утворенню пластівців, а надлишок

перманганату окислює органічні забруднювачі.

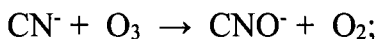
4. *Осадження та йонний обмін.* Для йонообмінних методів очищення стічних вод використовують йоннообмінні смоли, які необхідні для очищення від багатьох сумішей, в тому числі і від шестивалентного хрому. Ці методи дозволяють забезпечити високу ефективність очищення, а також отримати виділені зі стічної води метали у вигляді відносно чистих і концентрованих солей.

Осадження також використовують для вилучення зі стічних вод металів. Наприклад, для осадження йону Hg^{2+} додають надлишок хлорид-йонів. Для осадження Cd^{2+} , Pb^{2+} і Zn^{2+} додають надлишок сульфід-йонів S^{2-} .

5. *Екстракція* – процес перерозподілу суміші стічних вод у суміш двох взаємно нерозчинних рідин (стічної води і екстрагента). Цей метод застосовується для очищення стічних вод від фекалій. Окрім того, для багатьох токсичних металів одержані ефективні екстрагенти. Наприклад, Купрум добре витягують за допомогою четвертинних амінів $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$.

6. *Стерилізація.* Стерилізацію здійснюють за допомогою хлору або гіпохлорит-йонів ClO^- , УФ-випромінювання, озонування.

Озонування – процес обробки стічних вод озоном застосовується для очищення від важких металів, ціанідів, сульфідів і іншої розчинної суміші.



Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4°C максимальна і дорівнює $1,00 \text{ г/см}^3$. Із зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Точка замерзання води за тиску 101 кПа (1 атм) становить 0°C , точка кипіння $+100^\circ\text{C}$. Вода має аномально високу теплоємність: $4,17 \text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$; теплота танення льоду за температури 0°C дорівнює $333,98 \text{ Дж/г}$, теплота випаровування за температури 100°C – 2253 Дж/г .

Завдяки аномально високим теплоті танення льоду, теплоті випаровування і теплоємності води вона є регулятором температури на Землі.

Молекули води мають кутову будову. Атоми, що входять до складу молекули, розміщені у формі рівнобедреного трикутника, в основі якого розміщені два протони, а у вершині – ядро атома Оксигену.

Високий дипольний момент молекули води (1,82 D) і здатність утворювати чотири водневих зв'язки: два – як донор протонів і два – як акцептор, не тільки збільшують здатність води, як розчинника, але й сприяють формуванню певних структур водних асоціатів у самій воді, а також молекул біополімерів у водних розчинах.

За стандартних умов, близько 30% усіх молекул води знаходиться у вигляді окремих молекул, а 70% входить до складу асоціатів. Серед них 40% припадає на стабілізовані асоціати з певною структурою, тобто на «структуровану» воду, а 30% – на випадкові асоціати, які не мають певної структури. Сукупність випадкових асоціатів і окремих молекул води складає «деструктуровану» воду (близько 60%). У структурованій воді час життя молекул води в асоціатах більший ($>\tau=10^{-9}$ с), ніж час їх життя у воді в цілому. У деструктурованій воді цей показник, навпаки, менший. Отже, звичайна чиста вода є складною динамічною системою.

На стан рівноваги у водному середовищі впливають багато чинників: температура; акустичні, магнітні і електричні поля, а також наявність йонів H^+ і OH^- , які виникають за рахунок дисоціації води, або радикалів, що утворюються у процесі радіаційного впливу на воду.

Збільшенню вмісту «структурованої» води сприяють:

- плавлення льоду (тала вода) з подальшою підтримкою низької температури (нижче $10^{\circ}C$);
- довгий контакт з поверхнею нерозчинних у воді мінералів: апатиту, кальциту, кварцу; шунгіту; кремнезему; кременю; глини та деяких інших, що призводить до утворення джерельної води;
- розчинення у воді речовин, для йонів або молекул яких характерна позитивна гідратація;
- дія вібрації і різних полів з певними характеристиками: акустичного, магнітного, електричного;
- дія надкритичних температур і тиску.

Вода з підвищеним вмістом «структурованої» води, що має льодоподібну структуру, корисна для живих організмів і тому часто називається «живою» водою. Така вода краще засвоюється організмами оскільки без суттєвої перебудови використовується для гідра-

тації тканин, білків і інших біосубстратів.

Наявність у воді різних асоціатів, які мають різну структуру і різний час життя, дозволяє обґрунтувати ще одну особливість води – структурно-інформаційну пам'ять. Ця специфічність води є в основі її фізико-хімічних, біологічних і фізіологічних функцій під час дії астрогеліогеографічних факторів або після обробки екстрасенсами, а також дії гомеопатичних засобів. Здатність переходу у різні структурно-інформаційні стани притаманна не тільки чистій воді, але і її водним системам у живих організмах.

Молекулярна маса H_2O , яка перебуває в пароподібному стані, дорівнює 18, що відповідає найпростішій формулі води. Експериментальним визначенням молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Саме цим можна пояснити високі температури кипіння та велику густину води. Утворенням найщільніших асоціатів води за температури $4^{\circ}C$ пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за $4^{\circ}C$, густина води зменшується.

У разі зниження температури від $4^{\circ}C$ утворюються пухкіші, хоч і складніші, асоціати, і густина води також зменшується.

Молекули води в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить $0,9 \text{ г/см}^3$.

Рентгеноструктурним аналізом води встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду.

Саме наявністю елементів кристалічних ґраток, а також значним дипольним моментом молекул води зумовлене дуже велике значення відносної діелектричної проникності води ϵ : за температури $25^{\circ}C$ вона дорівнює 79,5. Завдяки цьому всі йонні сполуки дисоціюють у водних розчинах; взаємодія між зарядженими частинками у водному середовищі приблизно у 80 разів слабкіша, ніж у вакуумі.

Відомо, що вода здатна випаровуватись за будь-яких температур. Цей процес може тривати доти, доки встановиться рівновага (простір стає насиченою парою). Кожній температурі відповідає певний частковий тиск (пружність) утвореної над водою пари незалежно від того, який газ перебуває над водою.

Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа, рис. 16, крива *OA*); при цьому вода закипає (100°C).

Під час кипіння випаровування відбувається не тільки з поверхні, а й з усієї маси води. Якщо вода перебуває під тиском нижчим, ніж атмосферний, вона закипає за нижчої температури.

Із зниженням температури спостерігається зниження пружності пари над льодом (рис. 16, крива *OB*). Температура танення льоду залежить від тиску (крива *OC*). Точка *O*, якій відповідає рівновага трьох агрегатних станів води, називається *потрійною*. Діаграма, що відображає стан речовини залежно від умов, називається *діаграмою стану*. Діаграма стану води (рис. 17) розділена на три частини: рідка вода, лід, пара. Діаграма показує стани води, які термодинамічне стійкі за певних значень температури і тиску.

З хімічної точки зору вода є дуже стійкою сполукою. Водяна пара починає розкладатись на водень і кисень за температури, вищої від 1000°C; цей процес (термічна дисоціація) відбувається із поглинанням великої кількості теплоти.

Навіть за температури 2000°C ступінь термічної дисоціації води становить лише 2%.

Вода досить хімічно активна. Вона реагує з активними металами з виділенням водню, з оксидами багатьох металів і неметалів з утворенням основ і кислот, з деякими активними неметалами з утворенням оксигеновмісних і безоксигенних кислот:

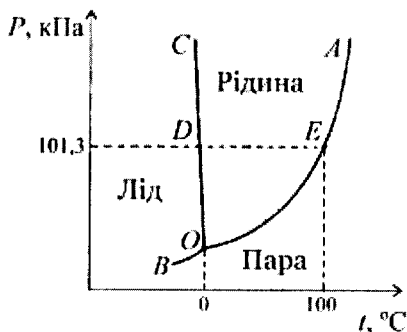
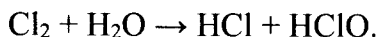
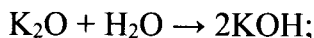
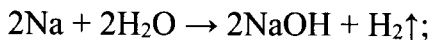


Рис. 17. Діаграма стану води



Під час взаємодії деяких кислот, основ, солей з водою можуть утворюватися кристалогідрати.

Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, кристалізаційну та гігроскопічну воду.

Конституційна вода входить до складу речовин, які в разі зневоднення змінюють свою хімічну природу. Так, у разі зневоднення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється нова речовина – CaO .

Внаслідок відщеплення *кристалізаційної води* хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ змінюється тільки його забарвлення.

Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її із сполуки не викликає жодних хімічних змін.

У природній воді міститься всього 0,02 % важкої води; щоб добути 1 кг її, потрібно розкласти близько 170 т звичайної води. Для добування важкої води крім електролізу застосовують метод багатоступінчастої перегонки природної води, а також метод (сучасний) каталітичного ізотопного обміну між воднем і водяною парою. Найефективнішим методом є збагачення природної води Дейтерієм за рахунок деяких інших гідрогеновмісних сполук.

Важка вода широко застосовується в атомній енергетиці. Вона є також джерелом Дейтерію для наукових досліджень.

Солі у важкій воді розчиняються гірше, ніж у звичайній, тому хімічні і біологічні процеси в ній сповільнюються. Останнім часом важку воду застосовують як уповільнювач нейтронів у ядерних реакторах.

Найрозповсюдженим розчинником на нашій планеті є вода. Тіло середньої людини масою 70 кг містить близько 40 кг води. При цьому близько 25 кг води приходить на рідину усередині клітин, а 15 кг складає міжклітинна рідина. У тваринних і рослинних організмах вода складає близько 50%, а в ряді випадків вміст води досягає 90–95%.

Вода є кінцевим продуктом біологічного окиснення речовин, зокрема глюкози. Утворення води в результаті цих процесів супроводжується виділення великої кількості енергії – близько 21 – 29 кДж/моль.

6.6. Енергетика процесів розчинення. Закон Генрі, Дальтона, Сеченова

Багато хімічних процесів перебігають лише за умов, що речовини знаходяться у розчиненому стані. Вчення про розчини є для природознавців особливим, оскільки важливі біологічні рідини – кров, лімфа, сеча, слина та інші є розчинами білків, вуглеводів, ліпідів у воді. Живлення рослин, засвоєння їжі пов'язано зі переходом речовин живлення у розчинний стан. Біохімічні реакції у живих організмах перебігають у розчинах.

Біорідини беруть участь у транспорті елементів живлення (жирів, амінокислот, кисню), лікарських препаратів до органів і тканин, а також при виведенні із організму метаболів (сечовини, білірубину, вуглекислого газу та ін.).

Плазма крові є середовищем для клітин – лімфоцитів, еритроцитів, тромбоцитів.

У рідких середовищах живих організмів підтримується сталість кислотності, концентрації солей і органічних речовин. Така сталість називається *концентраційним гомеостазом*.

Вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. Адже хімік і агроном, біолог і інженер повсякденно стикаються з різними розчинами. Процеси засвоєння їжі живими організмами пов'язані з переведенням поживних речовин у розчин. Розчини використовуються майже в усіх виробництвах.

Розчинами називаються *гомогенні термодинамічне стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів*. Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими.

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину, прийнято вважати *розчинником*. Якщо ж розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердої речовини з твердою, розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і фізичним процесами. Склад розчинів у деякому інтервалі концентрацій,

температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'єми й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин, наближають розчини до хімічних сполук.

Перші праці з вивчення властивостей розчинів належать М. Ломоносову.

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається *розчиненням*. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму.

Дифузія – *самочинний процес вирівнювання концентрації речовини у розчині*.

З точки зору термодинаміки причиною дифузії є перебіг речовини в об'ємі від більш високого хімічного потенціалу до низького: $\mu(C_1) > \mu(C_2)$ при $C_1 > C_2$.

У 1855 р. А. Фік, вивчаючи дифузійні процеси, встановив *закон дифузії: швидкість дифузії речовини пропорційна площі поверхні, через яку переноситься речовина, і градієнту концентрації цієї речовини*.

Дифузія відіграє важливу роль переносу речовин у біологічних системах. Переміщення елементів живлення, продуктів обміну у фізіологічних рідинах здійснюється за рахунок дифузії. У багатьох випадках швидкість фізико-хімічних процесів у живих організмах визначається швидкістю дифузії реагуючих речовин.

Будь-яка клітина оточена мембраною, яка служить для захисту і регуляції внутріклітинного середовища. Речовини проходять через мембрани двома основними механізмами: шляхом звичайної дифузії (пасивний транспорт) і енергетично активного переносу (активний транспорт).

У 80-х рр. ХІХ ст. Д.І. Менделєєвим було розроблено відому *гідратну теорію*, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняється, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються *сольватами* (якщо роз-

чинником є вода – *гідратами*).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси: зв'язок між частинками (молекулами, атомами, йонами) у речовині, яка розчиняється, та розчиннику руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти; одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота; далі відбувається розподіл сольватованих частинок речовини, яка розчиняється, в розчиннику, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним залежно від того, що переважатиме: тепловий ефект сольватації частинок, чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками речовини, яка розчиняється.

Процес розчинення речовини міг би тривати до повного розчинення будь-якої її кількості, коли б одночасно не відбувався зворотний процес – *кристалізація*. У зв'язку з перебігом процесу кристалізації процес розчинення відбувається доти, доки встановиться динамічна рівновага, за якої за одиницю часу розчиняється стільки молекул речовини, скільки їх кристалізується з розчину.

Розчин, що перебуває в стані рівноваги з надлишком речовини, яка розчиняється, називається *насиченим*. У практиці здебільшого використовують ненасичені розчини.

До *ненасичених розчинів* належать такі, в яких розчинена речовина, що добавляється, може ще розчинитися. Насиченим розчином називають також такий, в якому розчинена речовина за даних умов більше не розчиняється.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину.

Розчинність різних речовин у воді різна. Якщо у 100 г води розчиняється більш ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менш ніж 1 г – малорозчинна, а якщо менш ніж 0,01 г речовини – практично нерозчинна.

Розчинність речовин часто виражають масою речовини, що міститься в 100 масових частках розчинника. Наприклад, розчинність натрій хлориду за температури 18°C дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Часто розчинність виражають числом одиниць маси безводної речовини, що насичує за певних умов 100 одиниць маси розчинника, і називають цю величину *коефіцієнтом розчинності*.

Розчин, в якому розчиненої речовини міститься більша кількість,

ніж її може розчинитися за даних умов, називають *пересиченням*.

На розчинність речовин впливає температура. З підвищенням температури тверді речовини розчиняються краще, а гази, як правило, гірше. Рідини займають проміжне положення. Такі кристалічні речовини, розчинність яких з підвищенням температури зменшується, трапляються рідко. Зокрема, це стосується гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так, починаючи з 35°C з підвищенням температури розчинність гіпсу у воді зменшується.

Розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску.

Взаємна розчинність рідин з підвищенням температури збільшується доти, доки буде досягнута температура, за якої обидві рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях. Це стосується рідин, для яких характерна обмежена розчинність (бензол з водою, діетиловий ефір з водою тощо). Температура, за якої обмежена взаємна розчинність рідин переходить у безмежну, називається *критичною*.

Взаємна розчинність рідин мало залежить від тиску і помітно зростає лише в разі дуже високих тисків.

На розчинність газів у воді значною мірою впливає температура. Процес розчинення газів у воді екзотермічний, тобто з підвищенням температури розчинність газів зменшується. Трапляються випадки, коли розчинення газів в органічних розчинниках супроводжується поглинанням теплоти; в цьому разі з підвищенням температури розчинність газів зростає.

Найсильніше впливає на розчинність газів тиск. Залежність розчинності газу від тиску виражається **законом Генрі: маса газу, що розчиняється за сталої температури в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу**. Закон Генрі математично можна записати так:

$$C = k \cdot p,$$

де c – масова концентрація газу в насиченому розчині; p – парціальний тиск; k – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі).

Закон Генрі є частковим випадком загального **закона Дальтона**. Якщо мова йде про розчинність не одного компонента, а суміші газів, то розчинність кожного компонента підпорядковується закону Дальтона:

Розчинність кожного з компонентів газової суміші при сталій температурі пропорційна парціальному тиску компоне-

нта над рідиною і не залежить від загального тиску суміші та природи інших компонентів.

Вивчаючи розчинність газів у рідинах за наявності електролітів, російський фізіолог І. Сеченов встановив закономірність (**Закон Сеченова**):

розчинність газів в рідинах за наявності електролітів знижується: здійснюється висалювання газів.

Закони Генрі – Дальтона і Сеченова мають велике практичне значення як в хімії, так і в біології. Зміна розчинності газів в крові при зміні тиску може викликати важкі захворювання.

Кесонна хвороба водолазів – це прояв закону Генрі. На глибині, наприклад, 40 м нижче рівня моря загальний тиск підвищується приблизно в 4 рази і складає близько 400 кПа. Розчинність азоту в плазмі крові при такому тиску у відповідності із законом Генрі у 4 рази більша, ніж на поверхні моря. Якщо підняти водолаза на поверхню досить швидко, то тиск у легенях різко знижується і, відповідно знижується розчинність газів у плазмі крові. Наслідком цього є те, що частина газів виділяється із крові у вигляді бульбашок. Ці бульбашки газів закупорюють дрібні судини в різних органах і тканинах, що може привести до важкого враження тканин і навіть до загибелі людини.

Прояв закону Генрі – Дальтона є утворення сильної піни при відкупорюванні пляшок шампанського або газованої води. Тут має місце зниження розчинності і виділення вуглекислого газу при зниженні його парціального тиску.

У відповідності із законом Сеченова не тільки електроліти, але й білки, ліпіди та інші речовини, вміст яких може змінюватися в крові, впливають на розчинність кисню і вуглекислого газу в крові.

6.7. Кількісні вирази складу розчинів

Основним параметром стану розчину крім температури і тиску є його склад. Склад розчину можна кількісно виразити кількома способами. Згідно з рекомендацією ІЮПАК, *концентрацією розчиненої речовини (не розчину!)* називають *відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину*; концентрацію виражають у молях на літр або у грамах на літр.

Концентрація – це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад відношення маси розчи-

неної речовини до маси розчину, називається *часткою*.

Отже, склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

Масова частка – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину. Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %) і позначають літерою w (омега):

$$w = [m_{p-ни}/m_{p-ну}] \cdot 100\%,$$

де $m_{p-ни}$ – маса розчиненої речовини, $г$;

$m_{p-ну}$ – маса розчину, $г$.

Молярна концентрація – це відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. *Молярність* виражають у молях на літр і позначають літерою C_M :

$$C_M = n/v = m/(Mv),$$

де n – кількість моль розчиненої речовини, *моль*;

v – об'єм розчину, $л$;

m – маса розчиненої речовини, $г$;

M – молярна маса розчиненої речовини, $г/моль$.

Молярна концентрація еквівалента – це відношення еквівалентної кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Молярну концентрацію еквівалента виражають у молях на літр, а в формулах для обчислення позначають – C_H .

$$C_H = n_{екв} / v = m/(Ev),$$

де $n_{екв}$ – кількість моль еквівалентів розчиненої речовини, *моль*;

v – об'єм розчину, $л$;

m – маса розчиненої речовини, $г$;

E – молярна маса еквівалента розчиненої речовини, $г/моль$.

Кількісний склад розчину можна виражати через *моляльність* – число молів розчиненої речовини, що міститься в 1000 $г$ розчинника.

$$m = m_2 \cdot 1000 / (M_2 \cdot m_1),$$

де m_2 – маса розчиненої речовини, $г$;

M_2 – молярна маса розчиненої речовини, $г/моль$;

m_1 – маса розчинника, $г$.

Іноді (на виробництві) склад розчину виражають через його

густину. Для розчину кожної речовини, що має певну густину, характерний певний вміст цієї речовини. Густина розчину наближено визначають спеціальним приладом – ареометром. Знаючи густину розчину, за спеціальними таблицями можна встановити масову частку розчиненої речовини у відсотках.

Склад розчину можна також виражати титром. *Титром* називають кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину.

Між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$V_1 \cdot C_{ек2} = V_2 \cdot C_{ек1}.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, потрібні для проведення реакцій, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

6.8. Закони Рауля для розчинів неелектролітів

Властивості розчинів відносно властивостей розчинника: зниження тиску пари, збільшення температури кипіння, зниження температури замерзання, осмотичний тиск називають *колігативними* (колективними), тобто пов'язаними один з одним, оскільки вони обумовлені загальними причинами і залежать від загального числа часток.

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна властивостей зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого – зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини.

Розбавлені розчини наближаються до ідеальних. Їхні властивості описуються простішими рівняннями, ніж властивості концентрованих розчинів.

Розглянемо деякі властивості розбавлених розчинів: тиск пари над розчинами, температури замерзання і кипіння розчинів та осмотичний тиск у розчині.

Тиск пари над розчином. Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування від-

бувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага. Рівноважний стан системи рідина – пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина – пара порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу (введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, тиск пари розчинника над розчином p менший, ніж над чистим розчинником p_o . Різницю між цими величинами називають зниженням тиску пари над розчином.

Відношення величини зниження тиску пари над розчином до тиску насиченої пари над розчинником називають відносним зниженням тиску пари над розчином:

$$\frac{p_o - p_1}{p_o} = \frac{\Delta p}{p_o}$$

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше в розчин внесено нелеткої речовини.

Залежність зниження тиску пари нелетких розчинів над розчинами від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф.Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають **законом Рауля: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини**. Позначивши мольну частку розчинника N_1 , а мольну частку розчиненої речовини N_2 , закон Рауля можна виразити рівнянням

$$\frac{p_o - p_1}{p_o} = N_2$$

Вимірявши величину зниження тиску пари над розчином з відомою концентрацією, можна обчислити молекулярну масу розчиненої речовини:

$$\Delta p = p_0 \frac{m}{N}, \text{ звідки } M = \frac{p_0 \cdot m}{\Delta p N}.$$

Температури замерзання і кипіння розчинів прямо пропорційно залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. *Температура кипіння* рідини – це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає при 0°C і кипить при +100°C.

Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для встановлення рівноваги в системі рідина – пара потрібно підвищити температуру розчину. З підвищенням температури тиск насиченої пари досягне початкового рівня (наприклад, зрівняється з атмосферним). Отже, температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння чистого розчинника.

Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчинника). Внаслідок кристалізації розчинника концентрація розчину зростає. Зростання концентрації розчину, в свою чергу, спричинює ще більше зниження температури замерзання (підвищення температури кипіння). Отже, розчин замерзає і кипить не за певної температури, а в деякому інтервалі температур. Температури початку кристалізації і початку кипіння розчину називають відповідно його температурою замерзання і температурою кипіння.

Залежність підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину подано на діаграмі стану (рис.18). З діаграми видно, що для визначення температури замерзання розчину слід продовжити криву bb_1 , що відображує зміну пружності пари над розчином порівняно з пружністю пари над водою (крива aa_1), до перетину з кривою пружності пари над льодом ac . Отже, температура замерзання розчину нижча, ніж температура замерзання води ($T_3 < T_0$).

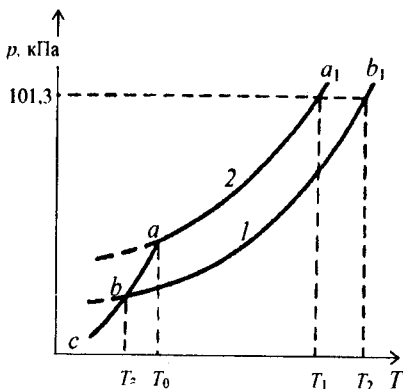


Рис. 18. Зміна тиску водяної пари:
1 – розчин; 2 – вода

Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння води ($T_k > T_0$). Різниця між температурами кипіння розчину T_k і розчинника T_0 називається підвищенням температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_k - T_0.$$

Різниця між температурою замерзання розчинника T_0 і розчину T_3 називається зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T_{\text{зам}}.$$

Досліджуючи температури кипіння та температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль виявив, що еквімолярні кількості різних речовин, розчинених в одній і тій самій кількості даного розчинника, знижують температуру замерзання і підвищують температуру кипіння розчинів на одне й те саме число градусів. Свої висновки він сформулював у вигляді закону: **підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні моляльній концентрації розчину:**

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m;$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m.$$

де m – моляльність розчину;

E і K – відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, що не залежать від природи розчиненої речовини, а залежать тільки від природи розчинника.

Вимірявши зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчину та знаючи криоскопічну й ебуліоскопічну сталі розчинника, за моляльною концентрацією розчиненої речовини можна обчислити її молекулярну масу:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m_2 \cdot 1000 / (M_2 \cdot m_1),$$

де m_2 – маса розчиненої речовини, г;
 M_2 – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;
 m_1 – маса розчинника, г.

Методи визначення молекулярної маси розчиненої речовини за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння її розчину називаються відповідно *криоскопічний* і *ебуліоскопічний* і широко використовуються в хімії.

6.9. Осмос. Осмотичний тиск у розчині. Закон Вант-Гоффа

Якщо в колбу з водою внести розчинну речовину, то молекули цієї речовини будуть спричинювати тиск на стінки колби. Цей тиск можна виявити за допомогою напівпроникних перетинків. Напівпроникні перетинки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати частинки розчиненої речовини. Напівпроникними перетинками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки. Таку перетинку можна виготовити з неглазуваної глини.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перетинку називається осмосом.

На рис. 19 подано схему явища осмосу. Система, що утворилась, нерівноважна. Внаслідок цього в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у розчин цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини в трубці збільшиться, і розчин почне підійматись. Щоб припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викличе зворотний процес – вихід молекул розчинника з розчину. *Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається осмотичним тиском.*

Явище осмосу було відкрито у 1748 році абатом Ноле, який спостерігав, що вода перетикає у трубку, що містить розчин цукру, через тваринну перетину (свинячий пузир).

У 1867 р. Траубе одержав штучні напівпроникні мембрани (молекулярні сита). Матеріалом для виготовлення таких мембран була комплексна сполука, складу: $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.

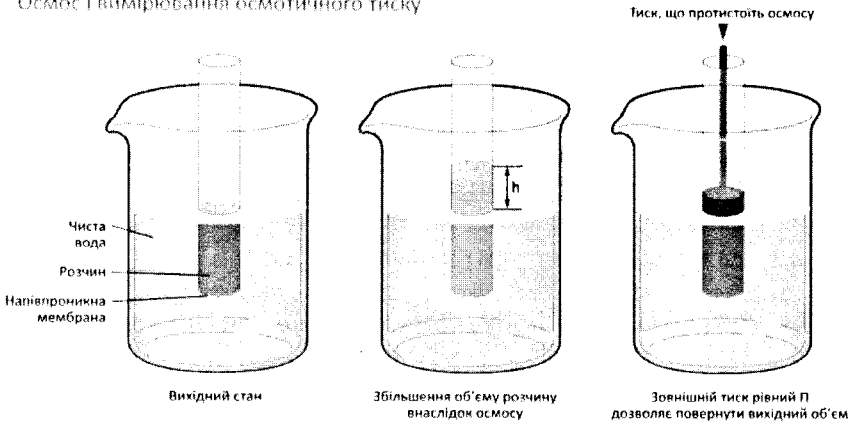


Рис. 19. Явище осмосу

Ботанік Пфeфeр у 1877 р. Дослідним шляхом визначив, що осмотичний тиск за сталої температури пропорційний концентрації розчиненої речовини.

У 1884 р. Я. Вант-Гофф встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться в розчині, і збільшується пропорційно концентрації розчиненої речовини C_M і абсолютній температурі T . Коефіцієнт пропорційності R – це універсальна газова стала:

$$P_{осм} = C_M RT.$$

Це рівняння виражає **закон осмотичного тиску Вант-Гоффа: осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації та температурі.**

Молярність розчину C_M – це відношення числа молів розчиненої речовини до об'єму розчину.

$$p_{осм} \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Оскільки наведене рівняння за формою збігається з рівнянням стану ідеального газу, це привело Я. Вант-Гоффа до такого висновку: осмотичний тиск розчину дорівнює такому газовому тиску, який мала б розчинена речовина в тому разі, коли б була переведена в га-

зовий стан і займала такий самий об'єм, як розчин. Вимірявши осмотичний тиск розчину, за кількістю m речовини, що міститься у розчині за певної температури T , можна обчислити молярну масу (і відносну молекулярну масу) розчиненої речовини.

Осмос відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається по капілярах у стеблах рослин на значну висоту. Це підтверджується таким дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітин напружаться і рослина набуде попереднього вигляду. Пружність клітин (*тургор*), що забезпечує еластичність тканин і збереження певної форми органів, обумовлена осмотичним тиском. Тваринні та рослинні клітини мають оболонки або поверхневий шар протоплазми, який має властивості напівпроникних мембран.

Розчини, які мають однаковий осмотичний тиск, називають ізотонічними.

Якщо два розчину мають різний осмотичний тиск, то розчин з більшим осмотичним тиском є *гіпертонічним* по відношенню до другого, а другий – *гіпотонічним* по відношенню до першого.

Якщо помістити клітини в ізотонічний розчин, клітини зберігають свій розмір і нормально функціонують.

Якщо помістити клітини у гіпотонічний розчин, вода із розчину переходить усередину клітин, що призводить до їх набухання, а потім до розриву оболонки і витіканню вмісту клітини. Таке порушення клітин називають *лізисом*.

Якщо помістити клітини у гіпертонічний розчин, вода із клітин переходить у більш концентрований розчин і спостерігається висушування клітин. Таке явище називають *плазмолізом*.

Біологічні рідини тварин, людини – кров, лімфа – це водні розчини неорганічних сполук NaCl , KCl , CaCl_2 , високомолекулярних сполук – білків, полісахаридів, нуклеїнових кислот та компонентів крові – еритроцитів, лейкоцитів, тромбоцитів. Їх сумарною дією обумовлений осмотичний тиск біологічних рідин.

Осмотичний тиск біологічних рідин у різних тваринних організмах неоднаковий. Так, деякі морські тварини мають осмотичний тиск крові вищий, ніж у людини. Це пов'язано із мешканням цих тварин у середовищі з високим вмістом солей. Осмотичний тиск крові жаб нижчий, ніж у людини.

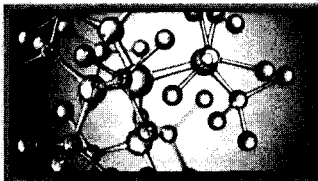
Явище осмосу широко використовують у медицині і ветеринарії. Так, використовують гіпертонічні пов'язки (марля, змочена у гіпертонічному розчині 10% NaCl), які кладуть на гнійні рани. За законом осмосу відтік рідини рани спрямовуються назовні, в результаті рани очищується від патогенних мікроорганізмів, продуктів розпаду.

Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище *оберненого осмосу*, тобто виведення води з рослин у ґрунт.

У промисловості, техніці використовують обернений осмос з метою очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Назвіть основні екологічні проблеми світового океану.
2. Яке значення води для життя на Землі?
3. Перелічіть основні джерела забруднення Світового океану.
4. Назвіть основні хімічні забруднювачі гідросфери.
5. Що таке БСК?
6. Які сполуки утворюються під час аеробного та анаеробного окиснення стічних вод?
7. Які методи очищення стічних вод ви знаєте?
8. Проаналізуйте діаграму стану води.
9. Опишіть особливості води. Що таке «структурована» вода?
10. Які процеси сприяють збільшенню вмісту «структурованої» води?
11. Сформулюйте закон Генрі, Дальтона, Сеченова.
12. На основі закону Генрі, Дальтона, Сеченова поясніть у чому полягає небезпека швидкого підняття водолазів з глибини на поверхню водоймищ.
13. Яка роль процесів дифузії в живих організмах?
14. Дайте визначення основним видам концентрації розчиненої речовини.
15. Які властивості розчинів називають колігативними? Чому?
16. Сформулюйте закони Рауля для розчинів неелектролітів.
17. Опишіть явище осмосу.
18. Яке значення осмосу в природі?
19. Сформулюйте закон Вант-Гоффа для осмотичного тиску.
20. У чому полягає явище лізису і плазмолізу у живих клітинах?



РОЗДІЛ І

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

§ 7. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

- 7.1. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, ступінь дисоціації. Роль електролітів у процесах життєдіяльності організмів.
- 7.2. Закон розбавлення Оствальда, йонна сила розчину.
- 7.3. Йонний добуток води, водневий показник (рН).
- 7.4. Буферні розчини, значення їх в природі.
- 7.5. Гідроліз водних розчинів солей.
- 7.6. Добуток розчинності, умови розчинення та осадження осадів.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про природу розчинів електролітів, а саме:

- теорію електролітичної дисоціації Арреніуса;
- водневий показник (рН);
- буферні розчини;
- гідроліз солей;
- добуток розчинності.

Ви одержите нові знання, познайомившись з таким поняттями, законами і правилами, як:

- закон розведення Оствальда;
- йонна сила Дебая-Хюккеля;
- буферна система і буферна ємність;
- показник кислотності.

Ключові слова

Електролітична дисоціація	<i>Electrolytic dissociation</i>
Ступінь дисоціації	<i>Power of dissociation</i>
Закон Освальда	<i>Ostwald's principle</i>
Йонна сила	<i>Ionic power</i>
Водневий показник	<i>Hydrogenous index</i>
Буферний розчин	<i>Buffering solution</i>
Гідроліз солей	<i>Hydrolysis of salts</i>
Добуток розчинності	<i>Product of solubility</i>

7.1. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса, ступінь дисоціації. Роль електролітів у процесах життєдіяльності організмів

Рівняння для розрахунку осмотичного тиску і рівняння законів Рауля для розбавлених розчинів усіх речовин, у тім числі розчинів солей, кислот і основ мають такий вигляд:

$$P_{осм} = icRT;$$

$$\Delta t_{кит} = iEm; \Delta t_{зам} = iKm;$$

$$\frac{P_o - P_1}{P_o} = iN_2.$$

Додається, так званий, *ізотонічний коефіцієнт*. Для розчинів солей, кислот і основ $i > 1$. Значення цього коефіцієнта залежить від природи розчину та його концентрації.

Шведський фізик-хімік С. Арреніус визначив, що ті солі, кислоти, основи, для яких $i > 1$, утворюють розчини, які проводять електричний струм. Він також встановив, що подібно до зміни еквівалентної електропровідності для розчинів цих речовин коефіцієнт i збільшується з розбавленням розчину.

Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.

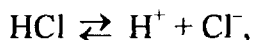
Оскільки електричний струм можуть переносити лише електричне заряджені частинки – позитивні (катіони) або негативні (аніони), то в розчинах електролітів перебувають йони, утворені внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту.

Остаточно теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізико-хімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887–1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення: молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на йони – позитивно і негативно заряджені частинки.

Багато доповнень і змін до початкового варіанта теорії С. Арреніуса вніс Д. Менделєєв, створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником. Так молекули води полярні. Кожен йон електроліту притягує до себе дипольні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен йон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки.

• *Електролітична дисоціація* – це розщеплення молекул електроліту на йони під впливом молекул полярного розчинника. Внаслідок дисоціації утворюються власне не йони, а комплекси йонів з молекулами розчинника (гідрати йонів). Наприклад, йон Гідрогену завжди в розчині сполучається з однією молекулою води, утворюючи йон гідроксонію H_3O^+ Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих йонів.

Одночасно з йонізацією йде процес молярізації:



тобто процес дисоціації є оборотним.

Електроліти різною мірою дисоціюють на йони. *Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації* α , який дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на йони, до загального числа молекул у розчині. Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %). Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, від температури та концентрації розчину.

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні та слабкі. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30%, слабкими – ступінь дисоціації

ції яких у 0,1 н водному розчині менший за 3%. До сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄ тощо), до слабких – більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти (H₂S, H₃BO₃, HCN тощо).

З розбавлянням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає. Розчини сильних електролітів з концентрацією меншою ніж 0,001 н майже повністю дисоціюють. Досі ми розглядали дисоціацію тільки електролітів у водних розчинах. Проте крім води є й інші розчинники, наприклад форміатна кислота, спирт, ацетон, в яких електроліти також дисоціюють, хоч і значно меншою мірою. Такі розчинники називаються йонізуючими. Молекули їх, як і молекули води, полярні. Йонізуюча здатність різних розчинників підтверджується їхніми відносними *діелектричними проникностями*.

Діелектричною проникністю ϵ називається величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі.

Молекули електролітів у неполярних і малополярних розчинниках (бензол, етер) не дисоціюють на йони.

Розглянемо детальніше процес дисоціації розчинів солей, кислот, основ.

Солі – сильні електроліти, дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:



Кислоти дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену та аніонів кислотного залишку. Отже, згідно з теорією електролітичної дисоціації, *кислоти* – це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням йонів Гідрогену. Наявністю у розчині йонів Гідрогену зумовлені загальні властивості кислот. Процес дисоціації сильної кислоти можна записати рівнянням:



Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасте, тобто з поступовим відщепленням йонів Гідрогену:



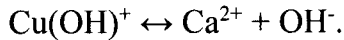


За першим ступенем дисоціація відбувається завжди повніше, ніж за другим.

Молекули основ у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів металу і гідроксильних груп. Таким чином, згідно з теорією електролітичної дисоціації, *основи* – це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням гідроксид-йонів:



Багатоокислотні основи, як і багатоосновні кислоти, дисоціюють ступінчасте:



РОЛЬ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ПРОЦЕСАХ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Біологічні рідини і тканини містять багато різних електролітів: NaCl, KCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, NaHCO₃ та ін. Стійкість біологічних високомолекулярних сполук та швидкість багатьох біохімічних реакцій в значній мірі залежить від природи і концентрації електролітів, що присутні в тканинах. Поведінка йонів у складних біологічних системах, якими є живі організми, визначається закономірностями, які викладені у цьому розділі.

Організм тварини, або людини постійно втрачає воду: частково з потом, частково через легені, але в основному шляхом виділення сечі. При цьому із сечею і потом втрачається значна кількість електролітів (в основному, неорганічних солей). Концентрація йонів у тканинах підтримується приблизно постійною (*йоний гомеостаз*). Тому прийом та виділення солей тісно пов'язані з обміном води.

При тривалій спразі об'єм внутріклітинних тканин зменшується за рахунок зменшення кількості води. Це призводить до зменшення концентрації йонів. Для компенсації підвищення осмотичного тиску з сечею вилучаються йони Na⁺, Cl⁻. Якщо в подальшому вода не поступає до організму, у сечі з'являються йони K⁺. Це вказує на скорочення внутріклітинного простору, слідством чого є віддача клітинами своїх йонів. Паралельно зменшується об'єм плазми крові, концентрація електролітів збільшується, та здійснюється «згущення» крові.

Кислотно-лужна рівновага крові і біорідин визначається вмістом слабких і сильних електролітів: Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, H₂CO₃, NaHCO₃ та ін. Для розуміння механізму дії цих сполук необхідне знання їх констант дисоціації.

7.2. Закон розбавлення Оствальда, йонна сила розчину

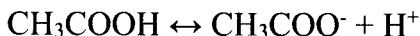
Відомо, що процес дисоціації є оборотним. Тому процеси дисоціації молекул розчинених речовин на йони описують за загальними законами рівноваги. Наприклад, для процесу:



константу рівноваги можна записати рівнянням

$$K = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Цю константу називають константою йонізації, або константою дисоціації. Для процесу дисоціації такого слабкого електроліту, як ацетатна кислота:



константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде дана сполука.

Якщо загальна концентрація електроліту становить c , а ступінь дисоціації α , то концентрація недисоційованих молекул дорівнює $c - \alpha c$, а концентрація катіонів і аніонів, що утворились під час дисоціації, - αc . Тоді рівняння константи дисоціації, наприклад для ацетатної кислоти, має вигляд:

$$K_d = \frac{(\alpha c)^2}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)},$$

або

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом *закону розбавлення Оствальда*.

Для більшості слабких електролітів ступінь дисоціації не перевищує 1%, тому вищенаведене рівняння можна спростити (порівняно з одиницею α є дуже малою величиною):

$$K_d \approx \alpha^2 c, \text{ звідки } \alpha \approx \sqrt{K_d/c}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації: із збільшенням концентрації розчину електроліту ступінь його дисоціації зменшується, і, навпаки, розбавлення розчину призводить до підвищення ступеня дисоціації, оскільки розбавлення розчину не заважає дисоціації, а тільки ускладнює зворотний процес – утворення молекул з йонів.

Особливості розчинів сильних електролітів зумовлені тим, що йони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється із збільшенням концентрації розчину, тобто із зменшенням відстані між йонами електроліту. У цьому разі кожен йон у розчині утворює навколо себе оболонку з йонів протилежного заряду, так звану йонну атмосферу. Електростатична взаємодія йонів з їх йонними атмосферами впливає на властивості електроліту.

Ефект цієї взаємодії залежить від величини радіуса йонної атмосфери та **йонної сили розчину**, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів йонів на їх концентрацію:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

де c_1, c_2, \dots – концентрації, а z_1, z_2, \dots – заряди відповідних йонів.

Отже, всі властивості не дуже розбавленого розчину електроліту, що залежать від концентрації йонів, виявляються дещо слабкіше і вказують на зменшення ефективної концентрації електроліту. Тому для характеристики властивостей розчинів електролітів користуються поняттям не концентрації йонів, а їх **активності**. Це поняття було введено у 1907 р. американським вченим Дж. Льюїсом. Активність йонів – це величина, у разі підставлення якої замість концентрацій йонів у рівняння закону дії мас останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій розчину електроліту. Іншими словами, **активність йонів – це їхня ефективна, умовна концентрація**. Активність йона пропорційна його фактичній концентрації:

$$a = fc,$$

де f – коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності f вносить поправку на взаємодію даного йона з навколишнім середовищем. Коефіцієнти активності йонів визначаються за теорією сильних електролітів, створеною П. Дебаєм і Е. Хюккелем у 1923 р. За П. Дебаєм і Е. Хюккелем, величина коефіцієнта активності йонів залежить від йонної сили розчину, яка є мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між йонами. Знаючи йонну силу розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих йонів за рівнянням:

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I}.$$

7.3. Йонний добуток води, водневий показник (рН)

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює:



Застосувавши до рівняння дисоціації води закон дії мас, маємо:

$$K_{\text{дн}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

Оскільки молекул води, які продисоціювали надзвичайно мало, порівняно із загальною кількістю молекул води, ними можна знехтувати. Отже, концентрацію недисоційованих молекул води можна вважати сталою величиною, яку легко обчислити. Для цього слід масу 1 л води поділити на її молярну масу:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л},$$

і тоді

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 \approx 10^{-14}; I_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}.$$

Отже, добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів за сталої температури є сталою величиною. Ця величина називається *йонним добутком води*. У чистій воді концентрація йонів Гідро-

гену дорівнює концентрації гідроксид-іонів, а, наприклад, у 0,001 М розчині хлоридної кислоти концентрація гідроксид-іонів змінюється:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{I_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}, \text{ звідки}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Значно зручніше оперувати не справжнім значенням концентрації іонів Гідрогену, а логарифмом цієї величини. Виразити концентрацію іонів Гідрогену за показником степеня, тобто як логарифм концентрації іонів Гідрогену, взятий з протилежним знаком, і позначити цю величину символом рН (так званий водневий показник) було запропоновано на початку ХХ ст. Математично це записується так:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів також виражають за показником степеня їх концентрації – рОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Водні розчини бувають кислі, нейтральні та лужні. У нейтральному водному розчині рН = 7; у кислому рН < 7; у лужному – рН > 7.

Практично рН розчинів найчастіше визначають за індикаторами. Індикаторний метод ґрунтується на тому, що різні індикатори змінюють своє забарвлення за різних значень рН: метилоранж за рН=4,4, лакмус – за рН=7, фенолфталеїн – за рН=9 тощо. Водневий показник визначають також і потенціометричним методом. Цей метод ґрунтується на вимірюванні електродних потенціалів водневого, хінгідронного та скляного електродів, які перебувають у стані рівноваги з йонами Гідрогену. Для цього використовуються прилади, які називаються рН-метрами.

ІНТЕРВАЛИ ЗНАЧЕНЬ pH ДЛЯ РІЗНИХ РІДИН ОРГАНІЗМУ ТВАРИН І ЛЮДИНИ

Однією з цікавіших властивостей живих організмів є кислотно-лужний гомеостаз – сталість pH біологічних рідин, тканин і органів.

У табл. 9 подано значення pH деяких біологічних об'єктів. З даних таблиці видно, що pH різних біологічних рідин коливається в дуже широких межах в залежності від їх місцезнаходження. Так, наприклад, pH сироватки крові 7,4, тоді як pH шлункового соку – 1.

Таблиця 9

Значення pH різних біорідин і тканин організму

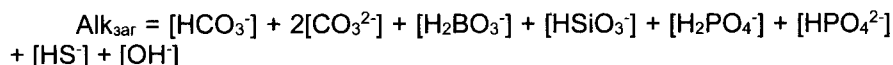
Біорідина	pH (в нормі)
Сироватка крові	7,4
Слина	6,35 – 6,85
Чистий шлунковий сік	0,9 – 1,1
Сеча	4,8 – 7,5
Сік передшлункової залози	7,5 – 8,0
Молоко	6,6 – 6,9

Активність ферментів, а в деяких випадках і специфіка реакцій, що перебігають у тканинах, пов'язані із вузьким інтервалом значень pH. Наприклад, оптимальна активність пепсину – ферменту шлункового соку, який розщеплює пептидні зв'язки у білках при pH ~ 1,5. Ферменти кишкового соку передшлункової залози – трипсин і хімотрипсин, що каталізують гідроліз білків і пептидів, мають максимальну активність у слабколужному середовищі. Фермент слини – амілаза, під дією якого крохмаль і глікоген розкладаються до мальтози має оптимальну активність при pH 6,7, що відповідає pH слини.

Зміщення значення pH крові в кислу область від норми, називається *ацидозом*, а в лужну область – *алкалозом*.

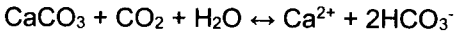
Велике значення має клінічне обстеження на кислотність шлункового соку: активну (обумовлена вмістом соляної кислоти, молотної кислоти, кислих фосфатів, муцину та ін.) і резервну (різність загальної і активної кислотності).

Водневий показник – важливий чинник, який визначає стан об'єктів довкілля. Наприклад, pH морської води більше 7, тобто має лужну реакцію. Загальна лужність морської води (число мілімолей HCl, яке необхідно для нейтралізації 1 л води) визначається співвідношенням:



При достатньо високій концентрації вуглекислого газу карбонати і

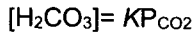
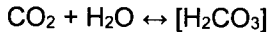
сілікати кальцію розчиняються з утворенням гідрокарбонатів:



З наведених рівнянь видно, що Світовий океан є буферною системою, яка регулює вміст CO_2 в атмосфері. Про буферні системи буде розказано нижче.

ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ ТА ЗАГАЛЬНИЙ БАЛАНС АТМОСФЕРНИХ ОПАДІВ

Дощева вода майже у віддалених від антропогенних джерел забруднення може мати рН, яка значно відрізняється від 7. Це пов'язано з наявністю у повітрі компонентів природнього походження, які впливають на концентрацію в ній йонів Гідрогену. Розчинення CO_2 у краплях атмосферної води визначається законом Генрі:



де P_{CO_2} – парціальний тиск CO_2 , K – константа Генрі, залежить від температури.

Реально водневий показник дождевої води, відібраної у різних районах світу, лежить у межах $2 \leq \text{pH} \leq 9$. Нейтралізація кислотних дощів може здійснюватися при захопленні краплями дощу деяких видів аерозолей – часток карбонатних порід або морських аерозолей (морська вода завдяки своєму йонному складу має лужну реакцію). На рис. 20 показані компоненти, які визначають рН опадів. Безумовно рН атмосферних опадів значно впливає на водний показник ґрунтів.

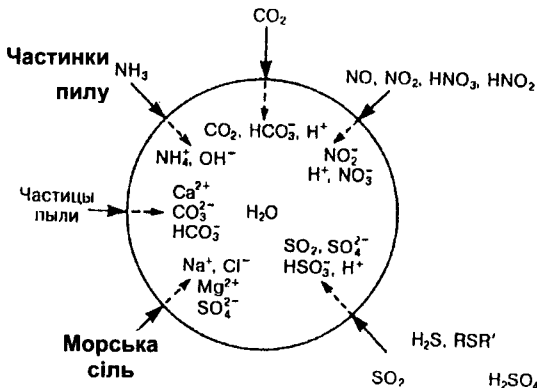


Рис. 20. Компоненти, які визначають рН атмосферних опадів (Морган, 1982)

7.4. Буферні розчини, значення їх в природі

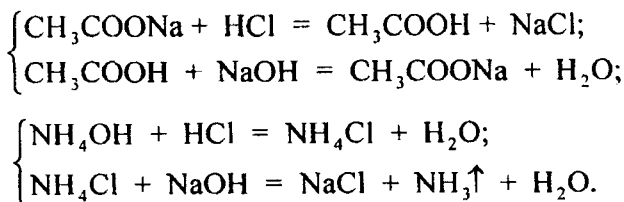
У хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві для перебігу тих або інших процесів часто потрібно забезпечувати сталість значень рН, в ході ж реакцій йони Гідрогену можуть зв'язуватись або виділятись. Щоб процес відбувся за сталого значення рН, у розчин вводять так звані буферні розчини, які здатні зв'язувати йони Гідрогену або гідроксид-іони і підтримувати рН розчину практично незмінним.

Буферні розчини відіграють важливу роль у живих організмах. До числа властивостей живих організмів відносять їх властивість зберігати сталість рН. Ця сталість обумовлена наявністю деяких буферних систем, що входять до складу живих організмів.

Буферні розчини – це суміші розчину слабкої кислоти (або слабкої основи) та її солі, наприклад, суміш ацетатної кислоти й ацетату натрію $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, суміш гідроксиду і хлориду амонію $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ тощо. До буферних систем належать аніони кислоти і середньої солі або двох кислих солей. Наприклад, карбонатна буферна система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в розчині Na_2CO_3 і NaHCO_3 . Фосфатна буферна система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в розчині Na_2HPO_4 і NaH_2PO_4 .

До буферних систем також належать амінокислотні і білкові системи у неізоелектричному стані.

У разі добавляння до буферних розчинів розчину сильної кислоти або сильної основи відбуваються такі реакції:



Отже, під дією на буферний розчин розчину сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація розчину слабкої кислоти або слабкої основи. Проте рН буферного розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота або слабка основа взагалі мало дисоціює, а за наявності однойменних йонів її солі дисоціація відбувається ще меншою мірою. Тому рН буферного розчину під дією сильної основи або сильної кислоти практично за-

лишається сталим.

Не змінюється рН буферного розчину й під час розбавлення, оскільки його *рН залежить лише від співвідношення концентрації солі та кислоти і не залежить від ступеня розбавлення*, що підтверджується формулою *Гендерсона-Гассельбаха*, за якою обчислюють рН буферного розчину:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \lg \frac{c_{\text{с}}}{c_{\text{к}}}$$

За формулою:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{о}} + \lg \frac{c_{\text{с}}}{c_{\text{о}}}$$

можна обчислити рОН буферного розчину, що складається з розчину слабкої основи та її солі.

Для фосфатної буферної системи $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ рН можна розрахувати за формулою:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Буферні розчини часто використовують у хімічній промисловості в якісному та кількісному аналізах, коли потрібно провести реакцію за певного значення рН.

У хімічному аналізі використовують також і інші буферні розчини, такі як суміш боратної кислоти і борату натрію, гідроген- і дигідрогенфосфатів калію, тартратної кислоти та її солі, цитратної кислоти та її солі тощо.

Кожен буферний розчин має певну *буферну ємність*. Буферною ємністю називається здатність буферного розчину зберігати сталю величину рН у разі добавлення до нього розчинів кислот або лугів. *Буферна ємність визначається кількістю еквівалентних мас кислоти (або луку), яку слід додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилась на одиницю.*

БУФЕРНІ СИСТЕМИ КРОВІ

Особливо велике значення буферні системи мають у підтримці кислотно-лужної рівноваги організмів. Біорідини всіх живих організмів характеризуються сталим значенням рН, яке підтримується за допомо-

гою різних буферних систем. Значення рН більшої частини внутріклітинних рідин знаходиться в інтервалі від 6,8 до 7,8.

Нормальне значення рН плазми крові складає близько 7,4 за раунок наявності різних електролітів – HCO_3^- , H_2CO_3 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , білкі, амінокислоти.

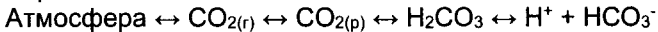
Карбонатна буферна система $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ складається з карбонатної (вугільної) кислоти і спряженої основи HCO_3^- . Це найбільш важлива буферна система крові. Її особливість в тому, що при взаємодії розчинного у плазмі CO_2 з водою:



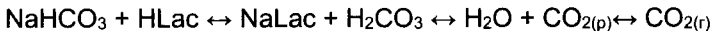
Константа рівноваги цієї реакції:

$$K_p = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]$$

Між CO_2 в альвеолах і карбонатним буфером в плазмі крові, що перебігає через капіляри легень, встановлюється ланцюг рівноважних перетворень:

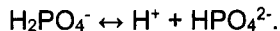


Карбонатна система діє як ефективний фізіологічний розчин при рН 7,4. Завдяки тому, що концентрація NaHCO_3 в крові значно перевищує концентрацію H_2CO_3 , буферна ємність цієї системи значно вища за кислоту. Іншими словами, карбонатна система особливо ефективно компенсує дію речовин, які збільшують кислотність крові. До числа таких речовин можна віднести молочну кислоту HLac , надлишок якої утворюється в результаті інтенсивного фізичного навантаження. Цей надлишок компенсується завдяки ланцюгу перетворень:



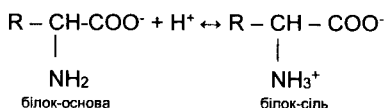
Таким чином ефективно підтримується нормальне значення рН крові при слабому зміщенні рН, який обумовлений ацидозом.

Фосфатна буферна система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ складається з слабкої кислоти H_2PO_4^- і спряженої основи HPO_4^{2-} . В основі її дії кислотно-основна рівновага:



Фосфатна буферна система приймає участь у нейтралізації як кислих, так й основних продуктів метаболізму. Фосфатна буферна система відіграє в клітинах крові більш важливу роль, ніж у плазмі крові. Це пов'язано з більшим вмістом у еритроцитах неорганічних фосфатів. Крім того, велике значення у підтримці сталості рН мають естери фосфорних кислот, головним чином, фосфоліпіди, які складають основу мембран еритроцитів.

Буферну дію також має білкова система, яка складається з «білка-основи» і «білка-солі». У живих організмах підтримується кислотно-лужна рівновага:



7.5. Гідроліз водних розчинів солей

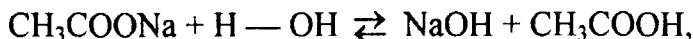
Взаємодія речовин з водою, яка приводить до сполучення складових частин речовини із складовими частинами води, називається *гідролізом*. Гідролізувати можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, естери, жири тощо.

У неорганічній хімії найчастіше доводиться стикатися з гідролізом солей, тобто з обміном йонів солі і води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується.

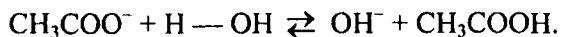
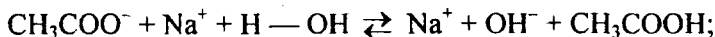
Гідроліз є результатом поляризаційної взаємодії йонів солі з їхніми гідратними оболонками. Гідроліз у перекладі означає «розкладання водою».

Гідроліз неорганічних сполук важливий для оцінки їх токсичності. Гідроліз органічних сполук використовують для одержання цінних продуктів з деревини, жирів, естерів та ін., але найважливішу роль відіграє гідроліз у життєдіяльності живих організмів. Про це буде розказано нижче.

Солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, легко гідролізують, у результаті гідролізу утворюються вільні гідроксид-йони. Розчини таких солей мають *слабколужну реакцію*. За величиною рН можна судити про ступінь гідролізу. Під час гідролізу таких солей солі одноосновних кислот утворюють кислоти, а солі багатоосновних кислот утворюють кислі солі. Наприклад, гідроліз ацетату натрію відбувається за таким рівнянням:

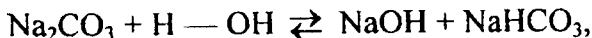


або в йонному вигляді:

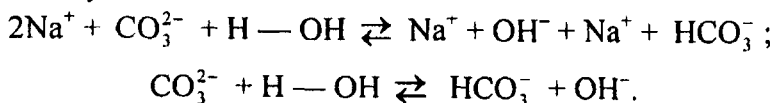


У цьому разі концентрація вільних гідроксид-іонів зростає, що й зумовлює лужну реакцію розчину.

Гідроліз карбонату натрію відбувається за рівнянням



або в йонному вигляді:

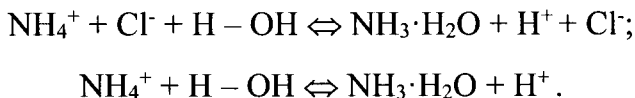


Друга стадія гідролізу відбувається значно меншою мірою.

Солі, утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізують з утворенням основ (однокислотних) або основних солей. Наприклад, хлорид амонію гідролізує за рівнянням:

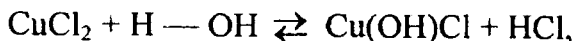


або в йонному вигляді:

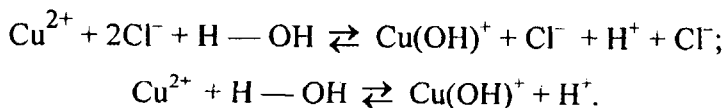


Причиною гідролізу є наявність у розчині катіонів слабкої основи, які мають велику спорідненість з гідроксид-йонами. Під час реакції утворюється слабка основа і вивільнюються йони Гідрогену, які й зумовлюють кислу реакцію розчину; рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде тим меншим, чим слабкіша основа і вища концентрація солі.

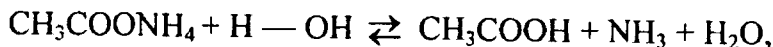
Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні катіони, майже повністю припиняється на перших стадіях. У цьому разі утворюються основні солі, наприклад:



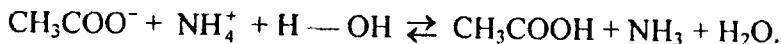
або в йонному вигляді:



Солі, утворені слабкими кислотами і слабкими основами, піддаються двосторонньому гідролізу: з водою реагують і катіони, і аніони солі. Реакція гідролізу, наприклад ацетату амонію, відбувається за рівнянням

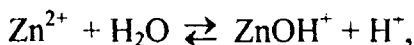


або в йонному вигляді:



Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти й основи, які утворилися. Розчин ацетату амонію має нейтральну реакцію, оскільки ступені дисоціації ацетатної кислоти і гідроксиду амонію майже однакові.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. *Ступінь гідролізу* – це відношення числа молей солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молей солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. З розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу солі зростає. Повніше характеризує гідроліз константа гідролізу, яка є константою рівноваги відносно реакції гідролізу. Наприклад, для ZnCl_2 , гідроліз якого відбувається за рівнянням



згідно з законом дії мас, можна записати константу гідролізу K_r у такому вигляді:

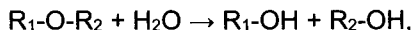
$$K_r = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

За принципом Ле Шательє в разі добавлення кислоти рівновага реакції гідролізу зміститься вліво, а в разі добавлення води – вправо.

РОЛЬ ГІДРОЛІЗУ БІООРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ПРОЦЕСАХ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Роль гідролізу у біохімічних процесах важко переоцінити. Перш за все необхідно відмітити ферментативний гідроліз, завдяки якому три основних компонента їжі жири, білки, вуглеводи – у шлунко-кишковому

тракті розкладаються водою на більш дрібні фрагменти. В загальному вигляді гідроліз компонентів живлення можна представити у вигляді:



де R_1, R_2 – фрагменти біоорганічної молекули, пов'язані через кисень.

Без цього процесу не було б можливо засвоєння продуктів живлення живими організмами. Наприклад, засвоєння полісахаридів і дисахаридів можливо лише після повного їх гідролізу ферментами до моносахаридів.

Для росту і нормального функціонування всім живим організмам необхідна енергія, яка одержується за рахунок багатостадійного процесу окиснення їжі – білків, вуглеводів, жирів, та й за рахунок гідролізу деяких естерів, амідів, пептидів і глікозидів. Однак головним джерелом енергії для багатьох біологічних процесів – біосинтезу білка, йонного транспорту, скорочення м'язів, електричної активності нервових клітин – є аденозинтрифосфат (АТФ).

АТФ належить до біонеорганічних сполук, тому, що складається з органічної частини – аденозину і неорганічної частини – трьох зв'язаних у ланцюг фосфатних груп.

Енергія, необхідна для життєдіяльності, вивільнюється внаслідок гідролізу АТФ. При $pH > 7,4$ АТФ існує у вигляді йону ATP^{4-} , тобто всі фосфатні групи йонізовані. Гідроліз АТФ можна записати у вигляді кислотно-основної рівноваги:



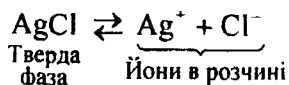
де ADP^{3-} – аніон аденозиндифосфату.

Реакція супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Гідроліз може відбуватися й далі до утворення аденозинмонофосфату (АМФ) та, в решті решт, до аденозину.

Вивільнення значної енергії під час гідролізу дало підставу ввести спеціальний термін для фосфорорганічних речовин – *макроергічні*.

7.6. Добуток розчинності, умови розчинення та осадження осадів

Застосуємо закон дії мас до стану йонної рівноваги в насиченому розчині важкорозчинної солі. Як сильні електроліти ці солі в розчинах повністю розщеплюються на йони, і тому в насиченому розчині такої важкорозчинної сполуки, як аргентум хлорид, містяться тільки окремі йони, які перебувають у стані рівноваги з твердою фазою $AgCl$:



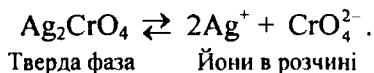
Згідно з законом дії мас, константа рівноваги цієї реакції буде

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]},$$

$$K[\text{AgCl}] = K', \text{ а значить і } [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K'.$$

Отже, добуток концентрацій відповідних йонів у насиченому розчині речовини за сталих температури й тиску є сталою величиною. Цю величину називають *добутком розчинності* і позначають ДР. ДР кількісно характеризує здатність електроліту розчинятися.

Якщо електроліт містить два або кілька однакових йонів, концентрації цих йонів у разі обчислення добутку розчинності електроліту слід піднести до відповідного степеня. Наприклад, насичений розчин аргентум хромату характеризується такою рівновагою:



Добуток розчинності аргентум хромату становитиме:

$$\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Правило сталості добутку концентрацій наближене, оскільки рівновага між осадом і розчином характеризується складнішою залежністю.

Сталою величиною є не добуток концентрацій йонів, а добуток їх активностей. Тому правило добутку активності слід формулювати так: *у насиченому розчині важкорозчинної сполуки добуток активностей йонів за сталих температури і тиску є сталою величиною*. Математичний запис цієї залежності матиме такий вигляд:

$$a_{\kappa}a_{\alpha} = \text{ДА}.$$

Величина ДА називається *добутком активності*; вона не залежить від концентрації сторони йонів у розчині (на відміну від ДР).

$$DР = DA/f^2.$$

Умовою осадження осаду є перевищення добутку концентрацій йонів малорозчинної сполуки над його добутком розчинності.

Умовою розчинення осаду малорозчинної сполуки є перевищення значення добутку розчинності над добутком концентрацій йонів малорозчинної сполуки.

Приклад.

Розчинність CaCO_3 при 35°C дорівнює $6,9 \times 10^{-5}$ моль/л. Визначити добуток розчинності цієї солі.

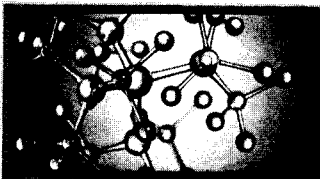
Розв'язок: Під час розчинення 1 моля CaCO_3 у розчин переходить 1 моль Ca^{2+} і 1 моль CO_3^{2-} . Таким чином у насиченому розчині CaCO_3

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$DР_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (6,9 \times 10^{-5} \text{ моль/л})^2 = 4,8 \times 10^{-9}.$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.
2. Що таке слабкі і сильні електроліти? Наведіть приклади слабких і сильних електролітів.
3. Сформулюйте закон розведення Освальда.
4. Що таке йонна сила розчину?
5. Яка роль електролітів в процесах життєдіяльності живих організмів?
6. Що таке йонний добуток води?
7. Що таке рН розчинів?
8. Охарактеризуйте процеси кислотно-основний гомеостазу у живих організмах.
9. Що називають буферними системами, буферною ємністю?
10. Який механізм дії буферних розчинів?
11. Напишіть рівняння Гендерсона-Гассельбаха для визначення рН буферних розчинів.
12. Наведіть приклади буферних систем в живих організмах.
13. Охарактеризуйте основні випадки гідролізу солей.
14. Яка роль гідролізу для технологічних процесів?
15. Яка роль гідролізу в процесах життєдіяльності живих організмів?
16. Що таке добуток розчинності?
17. Які умови осадження і розчинення осадів?



РОЗДІЛ II

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

§1. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

- 1.1. Окисно-відновні реакції. Найпоширеніші окисники і відновники.
- 1.2. Методи складання окисно-відновних реакцій. Вплив рН на перебіг окисно-відновних реакцій.
- 1.3. Типи окисно-відновних реакцій.
- 1.4. Приклади реакцій, які здійснюються під час очищення стічних вод і викидів газів.
- 1.5. Біологічне значення окисно-відновних процесів.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про окисно-відновні реакції, а саме:

- поняття про окисно-відновні реакції;
- процеси окиснення і відновлення;
- окисники і відновники;
- ступінь окиснення

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими правилами:

- методи електронного та йонно-електронного балансу;
- умови самовільного перебігу окисно-відновних реакцій.

Ключові слова

Окисно-відновна реакція

Ступінь окиснення

Окисник

Відновник

Фотосинтез

Оксидоредуктаза

Oxidation-reduction reaction

Degree of oxidation

Oxidant

Reductant

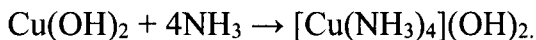
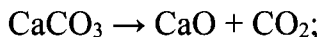
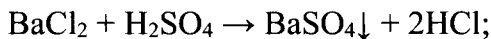
Fotosynthesis

Oxidoreductase

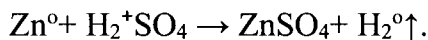
1.1. Окисно-відновні реакції. Найпоширеніші окисники і відновники

Разом з кислотно-основною взаємодією, в основі якої є обмін протоном (H^+) між реагентами, в природі широко розповсюджено окисно-відновна взаємодія, яка характеризується перерозподілом електронів між реагентами. За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділяються на дві групи.

До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. Це реакції подвійного обміну, або витіснення, комплексоутворення, деякі реакції розкладу, реакції ізомеризації, полімеризації, асоціації тощо, наприклад:



До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються *окисно-відновними*, наприклад:



У процесі цієї реакції ступінь окиснення Цинку змінюється від 0 до +2, а Гідрогену – від +1 до 0.

Окисно-відновні реакції – одне з найважливіших теоретичних питань, знання якого необхідне для вивчення основних розділів загальної, неорганічної, органічної, аналітичної, фізичної і колоїдної хімії. Більшість реакцій, що відбуваються навколо нас належать до окисно-відновних.

Окисно-відновні реакції мають величезне значення, особливо для підтримування життєдіяльності біологічних систем. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це ланцюги окисно-відновних реакцій.

Теорія окисно-відновних реакцій вперше була запропонована російськими та українськими вченими С. Даїном, Л. Писаржевським, Я. Михайленком, М. Шиловим.

Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій потрібно визначити, скільки електронів приєднує окисник і скільки їх віддає відновник.

Умовно прийнято вважати, що під час окиснення відновник віддає електрони, а під час відновлення – окисник їх приєднує, тобто до уваги не береться будова частинок, природа хімічного зв'язку і механізм процесу.

Хоча поняття про ступінь окиснення є формальним і не завжди характеризує стан атомів у сполуках, ним зручно користуватися під час розгляду окисно-відновних реакцій та під час класифікації різних речовин.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в речовині, який виник би на атомі за умови, що спільні електронні пари повністю змістилися б до більш електронегативного атома (тобто атоми перетворилися на йони).

Щоб скласти рівняння окисно-відновної реакції, потрібно знати хімічні формули вихідних речовин і продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментально; іноді їх можна передбачити, врахувавши властивості вихідних речовин. Якщо реакція відбувається в розчині, то в ній може брати участь вода.

Найпоширеніші два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: *метод електронного балансу та йонно-електронний метод*. Обидва методи ґрунтуються на положенні, що в окисно-відновних процесах загальне число електронів, які віддає відновник, дорівнює загальному числу електронів, які приєднує окисник. Отже, будь-яка окисно-відновна реакція являє собою єдність двох протилежних перетворень – окиснення і відновлення.

Речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення, називаються *окисниками*. До окисників належать кисень, вільні галогени, сірка. Окисниками є також різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 . До активних окисників належать також нітратна (азотна) кислота, концентрована сульфатна (сірчана) кислота, солі металів із вищими ступенями окиснення (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), пероксиди (Na_2O_2 , K_2O_2), оксиди металів з вищими ступенями окиснення (PbO_2 , Mn_2O_7).

Речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення, називаються

ваються *відновниками*. До відновників належать вільні метали, оскільки вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим активнішим відновником він є. Серед сполук металів відновниками є ті, в яких той або той метал виявляє нижчий ступінь окиснення. Так, відновниками можуть бути $FeSO_4$, $CuCl$, $SnCl_2$, тощо.

Відновні властивості виявляють також галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів дорівнює -1 за винятком HF .

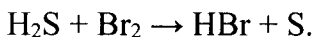
Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення, можуть бути як окисниками (у разі взаємодії з активнішим, ніж вони, відновником), так і відновниками (у разі взаємодії з активнішим, ніж вони, окисником).

Процеси окиснення завжди супроводжуються процесами відновлення. Один процес не може відбуватися без другого, оскільки вони пов'язані лише з переміщенням матеріальних частинок – електронів, а не з їх знищенням або створенням. Таким чином демонструється один з законів діалектики єдності та боротьби протилежностей.

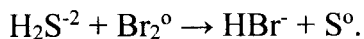
1.2. Методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Вплив рН на перебіг окисно-відновних реакцій

Складаючи рівняння окисно-відновних реакцій, насамперед, слід визначити ступені окиснення кожного з елементів, що входить до складу вихідних речовин і продуктів реакції, а потім зазначити ті атоми або йони, ступінь окиснення яких змінюється, зазначити окисник і відновник (а в разі потреби і середовище). Після цього потрібно підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, пам'ятаючи, що загальне число відданих електронів повинно дорівнювати загальному числу приєднаних.

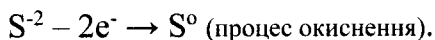
Простим прикладом окисно-відновної реакції може бути взаємодія сірководню з бромною водою, внаслідок якої утворюється вільна сірка і бромоводень. Спочатку записують схему рівняння реакції:



Потім визначають ступені окиснення атомів елементів до реакції і після неї; ступені окиснення змінюються у Бромі і Сульфурі:

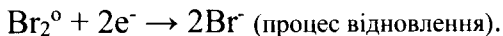


Ступінь окиснення Сульфору змінюється від -2 до 0:



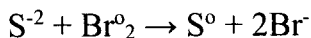
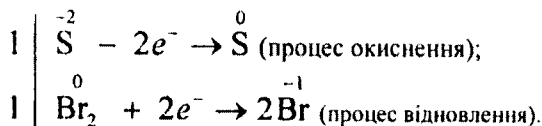
Процес віддавання електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента, називається *окисненням*.

Електрони, які віддає Сульфур, приєднуються до атомів Брому, ступінь окиснення Брому в цьому разі змінюється від 0 до -1:



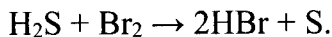
Процес приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента, називається *відновленням*.

Наступний етап – підбирання стехіометричних коефіцієнтів для сполук, атоми яких змінюють ступені окиснення. Для цієї реакції електронний баланс такий:

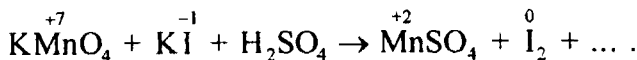


Враховуючи те, що кількість відданих відновником електронів повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних окисником, знаходять спільний множник для двох електронних рівнянь.

Знайдені коефіцієнти підставляють у схему рівняння реакції і стрілку замінюють на знак рівності:



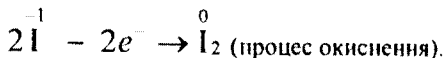
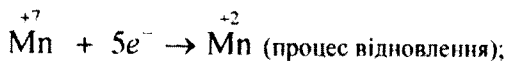
Під час взаємодії перманганату калію з калій йодидом за наявності сульфатної кислоти малиновий розчин знебарвлюється і виділяється вільний йод. Ця реакція відбувається за схемою



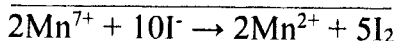
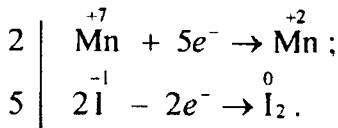
Встановлюємо, що ступінь окиснення Мангану змінився від +7 до +2, а Йоду – від -1 до 0, тобто Манган відновився (перманганат

калію – окисник), а Йод – окиснюється (калій йодид – відновник).

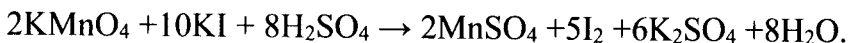
Щоб розрахувати коефіцієнти перед окисником і відновником, потрібно скласти рівняння електронного балансу:



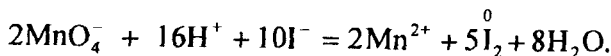
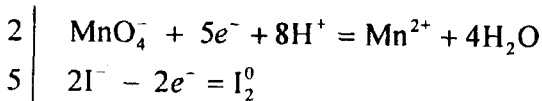
Враховуючи те, що кількість електронів, відданих Йодом, повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних Манганом, знаходимо спільний множник для цих двох рівнянь. Ця рівність буде дотримана в тому разі, коли 10 йодид-іонів віддадуть 10 електронів, а два йони Мангану приєднають їх:



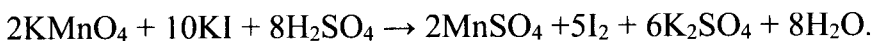
Отже, множники 2 і 5 є коефіцієнтами відповідно біля йонів Мангану та Йоду в рівнянні окисно-відновної реакції. Ці коефіцієнти проставляємо в молекулярному рівнянні біля відповідних сполук як основні. Розглянуту реакцію можна записати так:



Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій також застосовують *йонно-електронний* метод. Так, для розглянутої вище реакції йонно-електронні рівняння матимуть вигляд:



Ці рівняння реакції можна подати також і в молекулярному вигляді:



Отже, під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно дотримуватись послідовності дій, наведених нижче.

- Скласти схему рівняння реакції і зазначити вихідні речовини і продукти реакції.

- Визначити ступені окиснення елементів, що входять до складу сполук у лівій і правій частинах схеми рівняння; виділити елементи, ступені окиснення яких змінюються.

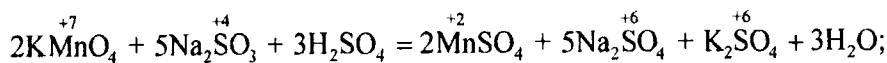
- Скласти йонно-електронні рівняння напівреакцій окиснення і відновлення; підібрати коефіцієнти до окисника і відновника для двох напівреакцій, зрівнюючи кількості відданих і приєднаних електронів.

- Додати рівняння процесів окиснення і відновлення з урахуванням підібраних коефіцієнтів.

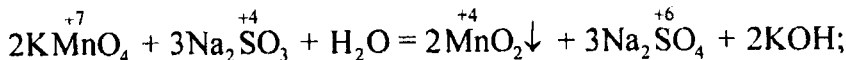
На процес окиснення – відновлення значною мірою впливають *концентрації окисника і відновника*. Із збільшенням концентрації окисника або зменшенням концентрації відновника окиснювальна здатність окисника зростає.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу іноді залежить від *реакції середовища*. Це можна проілюструвати рівняннями реакцій:

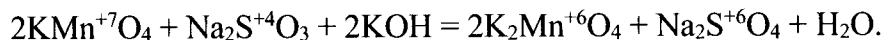
у кислому середовищі йон MnO^- , відновлюється натрій сульфідом до Mn^{2+} :



в нейтральному середовищі – до оксиду MnO_2 :



у сильнолужному середовищі – до аніона MnO^{2-} :



Вплив середовища на перебіг зазначених реакцій можна пояснити тим, що в кислому середовищі йони Гідрогену спричинюють сильну деформацію перманганат-йонів, послаблюють зв'язок між атомами Мангану й Оксигену, здатні відщеплювати атоми Оксигену

й утворювати з ними молекули води. Внаслідок цього відновник реагує активніше.

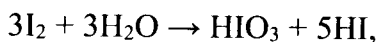
У нейтральному середовищі аніони MnO_4^- , деформуються значно менше, оскільки поляризаційна дія молекул води значно слабкіша, ніж йонів H^+ .

Гідроксид-йони, навпаки, навіть сприяють зміцненню зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$.

Для створення кислого середовища, як правило, використовують розбавлений розчин сульфатної кислоти.

Для створення лужного середовища використовують водні розчини калій гідроксиду або натрій гідроксиду.

Інколи вплив середовища настільки значний, що зумовлює зміну напрямку процесу. Так, реакція, що описується рівнянням:

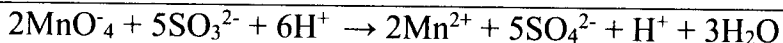
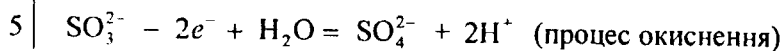
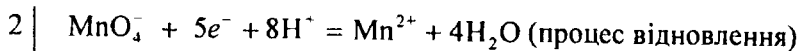
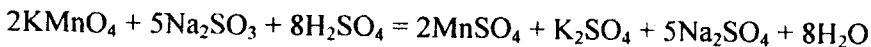


у лужному середовищі перебігає в прямому напрямку, а в кислому – у зворотному.

У стехіометричних розрахунках для окисно-відновних процесів користуються молярними масами еквівалента окисника і відновника.

Молярна маса еквівалента речовини в реакціях окиснення – відновлення дорівнює молярній масі цієї речовини, поділеній на число електронів, які приєднує чи віддає окисник або відновник.

Так, молярна маса еквівалента калій перманганату у реакції:



дорівнює

$$E_{\text{mKMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158,6 \text{ г/моль}}{5} = 31,6 \text{ г/моль},$$

а молярна маса еквівалента натрій сульфїту –

$$E_{m\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M}{2} = \frac{103 \text{ г/моль}}{2} = 51,5 \text{ г/моль.}$$

Можливість перебігу окисно-відновного процесу можна визначити, виходячи з другого початку термодинаміки. Існує зв'язок між стандартною енергією Гіббса реакції $\Delta G^\circ_{\text{р-ції}}$ і стандартною електрорушійною силою реакції $E^\circ_{\text{р-ції}}$, що виражається рівнянням *Нернста*:

$$\Delta G^\circ_{\text{р-ції}} = -zF E^\circ_{\text{р-ції}},$$

де z – число електронів, що віддаються відновником під час окисно-відновної реакції; F – стала Фарадея (96500 Дж/В).

З рівняння видно, що $\Delta G^\circ_{\text{р-ції}} < 0$, якщо $E^\circ_{\text{р-ції}} > 0$, тобто $\varphi^\circ_{\text{Ox1/Red1}} > \varphi^\circ_{\text{Ox2/Red2}}$. Таким чином, можливість самовільного перебігу реакції визначається позитивним значенням $E^\circ_{\text{р-ції}}$.

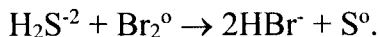
В якості окисника виступає окисно-відновна пара з більшим значенням $\varphi^\circ_{\text{Ox/Red}}$, а відновником – окисно-відновна пара з меншим значенням $\varphi^\circ_{\text{Ox/Red}}$.

1.3. Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій:

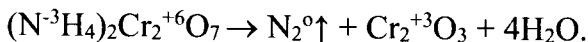
- міжмолекулярні реакції,
- внутрішньомолекулярні реакції,
- реакції самоокиснення-самовідновлення (диспропорціонування).

Міжмолекулярні реакції відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів у різних молекулах, вони становлять найбільшу групу окисно-відновних реакцій, наприклад:

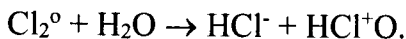


Під час перебігу міжмолекулярних реакцій обмін електронами відбувається між атомами, що входять до складу різних молекул.

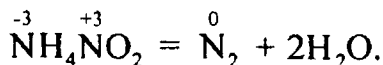
Під час перебігу внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій відбувається зміна ступеня окиснення атомів різних елементів, що входять до складу однієї й тієї самої молекули. До цих реакцій належать окисно-відновні реакції термічного розкладання, наприклад:



Реакції *самоокиснення-самовідновлення* відбуваються з одночасним збільшенням і зменшенням ступеня окиснення атомів одного й того самого елемента. Такі реакції можуть відбуватися лише між такими сполуками, в молекулах яких є атоми з проміжним ступенем окиснення, тобто такі сполуки можуть бути як окисниками, так і відновниками, наприклад:



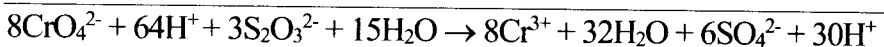
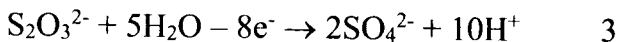
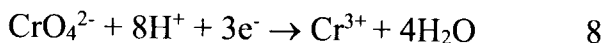
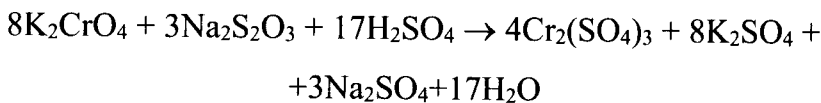
Існують деякі складні речовини, які за певних умов зазнають внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення; у цьому разі одна складова частина речовини є окисником, а друга – відновником. Під час перебігу реакцій внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення відбувається вирівнювання ступеня окиснення атомів одного й того самого елемента, тобто ці процеси можна назвати контрдиспропорціонуванням (контрдисмутацією), наприклад:



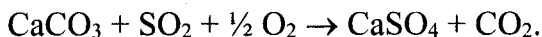
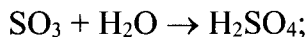
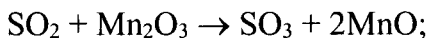
Такі процеси відбуваються значно рідше, ніж реакції диспропорціонування.

1.4. Приклади реакцій, які здійснюються під час очищення стічних вод і викидів газів

Наприклад, для очищення стічних вод від сполук Хрому здійснюють реакцію: хромати перетворюють на йони Cr^{3+} за допомогою натрій тіосульфату:



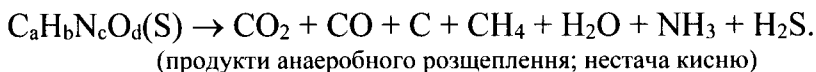
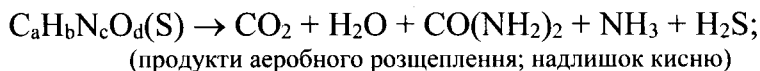
Очищення димових газів від сірчистого газу здійснюється за допомогою окисно-відновних процесів:



1.5. Біологічне значення окисно-відновних процесів

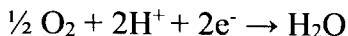
Найважливішими процесами у живих організмах є реакції ферментативного окиснення речовин: вуглеводів, жирів, аміно-кислот. В результаті цих процесів організми одержують велику кількість енергії. Наприклад, близько 90% всієї потреби дорослої людини в енергії покривається за рахунок енергії, яка виділяється в тканинах під час окиснення вуглеводів і жирів. Решта енергії ~ 10% виділяється за рахунок розщеплення амінокислот. Усі біохімічні окисно-відновні процеси, швидкість і глибина яких контролюється організмом, відбуваються за наявності ферментів із загальною назвою *оксидоредуктази*. До складу оксидоредуктаз завжди входять *кофактори* або *коферменти*. Кофакторами є катіони перехідних металів (як правило, залізо, мідь, марганець, молібден), які утворюють з білком фермента комплексну сполуку. Коферменти – складні органічні сполуки, які достають міцно зв'язані з білком фермента. Основна особливість кофакторів і коферментів полягає в їх здатності бути і окисниками, і відновниками. Отже, оксидоредук-тази виявляють окисно-відновні властивості за рахунок кофакторів або коферментів.

Склад кінцевих продуктів розкладу складних органічних сполук за аеробними та анаеробними умовами суттєво відрізняються:



Біологічне окиснення здійснюється за складними механізмами за участю великого числа ферментів. У мітохондріях окиснення

здійснюється в результаті переносу електронів від органічних субстратів до кисню за реакцією:



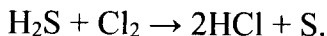
Переносниками електронів у дихальному ланцюзі мітохондрій є різні білки, функціональні групи яких призначені для переносу електронів. В результаті перебігу електрони втрачають вільну енергію. На кожну пару електронів, які передаються по дихальному ланцюгу кисню, синтезується три молекули АТФ. Вільна енергія, яка вивільнюється при переносі двох електронів на кисень складає 220 кДж/моль.

На синтез одного моля АТФ в стандартних умовах витрачається 30,5 кДж. Ясно, що достатньо значна частина енергії, яка виділяється при переносі однієї пари електронів, приховується в молекулах АТФ. Більша частина енергії (220 кДж), що виділяється при переносі однієї пари електронів до кисню, розбивається на ряд порцій, що відповідають окремим стадіям окиснення. На трьох таких стадіях кількість енергії, що виділяється приблизно відповідає енергії, яка необхідна для синтезу одного моля АТФ.

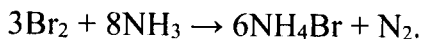
Основою багатьох методів аналізу є окисно-відновні реакції (метод редоксиметрії). Так, наприклад, за допомогою цього методу визначають біологічне споживання кисню (БСК) води, хімічне споживання кисню (ХСК) води, наявність хлору в воді та інші показники.

Багато сильних окисників: калій перманганат KMnO_4 , гідроген пероксид H_2O_2 , розчин йоду, хлорне вапно CaClOCl , а також хлор і озон (для хлорування і озонування води) широко використовуються, як антибактерицидні засоби.

Токсична дія нітроген оксидів, озону, бромю, нітратів, нітритів, хроматів і біхроматів пов'язана з їх окисними властивостями. Під час отруєння окисниками або відновниками для їх нейтралізації використовуються окисно-відновні реакції. Так, під час отруєння сірководнем (сильний відновник) постраждалому дають подихати хлорним вапном; при цьому перебігає реакція:

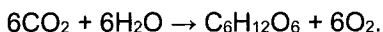


Під час отруєння парами бромю (сильний окисник) дають подихати парами амоніаку:



СОНЯЧНЕ СВІТЛО І ФОТОСИНТЕЗ

У зелених рослинах, які містять хлорофіл на світу здійснюється реакція фотосинтезу, яка належить до окисно-відновних реакцій:



Вуглеводи – це паливо, так що під час фотосинтезу здійснюється накопичування сонячної енергії. Сьогодні сільськогосподарські культури здатні перетворювати сонячну енергію на хімічну з ефективністю тільки у 2 – 3%.

Яким чином можна покращити ситуацію?

Один з шляхів – це підвищення росту рослин. Інший шлях – спробувати створити хімічні системи, які б імітували процес фотосинтезу. Для цього потрібно чітко розуміння хімічної природи цього процесу.

ЗАВДАННЯ

Підраховано, що як би уся енергія, що надходить до поверхні Землі від Сонця за 1 день, повністю перетворювалася під час фотосинтезу на хімічну енергію вуглеводів, то синтезованих вуглеводів було б достатньо для того, щоб нагодувати людство протягом року.

Назвіть причини, по яким тільки невелика частина сонячної енергії перетворюється рослинами на вуглеводи.

Процес фотосинтезу схематично представлено на рис. 21.

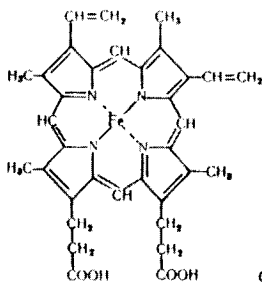
Сонячне світло, що досягає поверхні Землі, – це випромінювання різної довжини хвиль. Частина цього випромінювання сприймається оком як видиме світло різних кольорів. Для фотосинтезу необхідне видиме світло. Однак не всі кольори видимого світла однаково ефективні під час фотосинтезу.

Нещодавні дослідження дали можливість зрозуміти, що здійснюється на першій стадії фотосинтезу.

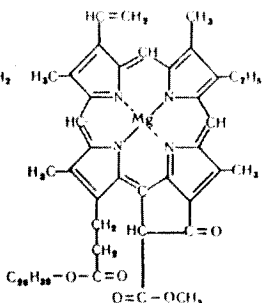
У рослинах присутні молекули різних пігментів. Найбільш розповсюджений природний пігмент, – це хлорофіл *a*.

До складу хлорофілу *a* входить атом Магнію, оточений чотирма атомами Нітрогену. Характер зв'язку між ними такий же, як між йонами Купруму і лігандами амоніаку у комплексному йоні $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Чотири атоми Нітрогену – це частина складної порфіринової структури. У крові тварин є подібна структура – гемоглобін:



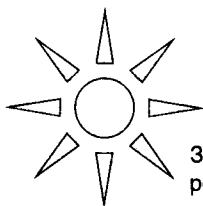
Гемін



Хлорофіл а

Завдяки переходам електронів з одного енергетичного стану на інший у головній частині молекули, хлорофіл здатний сильно поглинати світло, до надає йому інтенсивний зелений колір.

Молекули хлорофілу *a* діють колективно. Їх участь у фотосинтезі двояка. Більша частина молекул діє як *збирачі випромінювання*: вони поглинають світло і передають енергію від однієї молекули хлорофілу *a* до іншої, поки збудження не досягне *реакційного центру*. Реакційний центр має належним чином розташовану пару молекул хлорофілу *a*, де починаються реакції фотосинтезу. Цей специфічний димер хлорофілу *a* називають «спеціальною парою» молекул хлорофілу *a*. Збирачі світла і реакційний центр разом утворюють *ядро фотосинтезу*.



Для фотосинтезу необхідно сонячне світло

Зелена субстанція рослин – це хлорофіл

Фотосинтез здійснюється у зелених рослинах



CO₂ поглинається листями рослин

O₂ виділяється

Утворюється глюкоза, що перетворюється на крохмаль, який накопичується у рослинах

Вода потрапляє у тканини рослин з ґрунту через кореневу систему

Рис. 21. Фотосинтез

Ці процеси здійснюються у структурах клітини – хлоропластах. Кожна клітина має декілька хлоропластів. На рис. 22 показано ядро фотосинтезу, вбудоване у мембрану усередині хлоропласту. Світлозбирачі хлорофілу *a* діють як антена, спрямовуючі світло у реакційний центр.

У світлозбираючій антені молекули хлорофілу *a* розташовані дуже близько один від одного, і передача енергії між ними здійснюється дуже швидко, приблизно у 10 000 разів швидше, ніж під час флуоресценції. Щільний ряд молекул пігменту забезпечує швидкий і постійний приток енергії до реакційного центру.

Реакційний центр має особливу пару молекул хлорофілу *a*: дві молекули хлорофілу *a* вбудовані у білкову структуру і точно орієнтовані для реакції



Навколо реакційного центру розташовані молекули-світлозбирачі. Молекули-світлозбирачі містять близько 300 молекул хлорофілу *a*, які поглинають світло і транспортують енергію до реакційного центру.

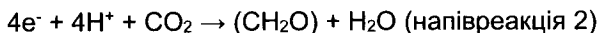
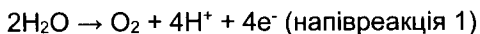
Рис. 22. Ядро фотосинтезу: показані світлозбираюча антена і реакційний центр

У реакційному центрі хлорофіл *a* використовує енергію для того, щоб ініціювати хімічну реакцію.

Процес фотосинтезу можна поділити на три стадії:

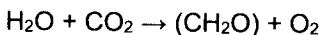
- поглинання та транспортування сонячної енергії;
- використання енергії сонячного світла для ініціювання фотохімічних окисно-відновних реакцій;
- відновлення вуглекислого газу до $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Хлорофіл *a* приймає участь у перших двох стадіях. Фотосинтез – це окисно-відновна реакція. Сумарну реакцію між водою і вуглекислим газом можна записати у вигляді рівнянь двох напівреакцій:



Розклад води у першій напівреакції – це окиснення. Перетворення вуглекислого газу на вуглевод у другій напівреакції – це відновлення. Ці дві реакції здійснюються у різних частинах хлоропласту.

Склавши рівняння 1 і 2, одержимо сумарне рівняння фотосинтезу:



Реакції, які здійснюються у двох реакційних центрах схематично показано на рис. 23.

Існують два різних реакційних центра: їх називають фотосистемою I і фотосистемою II. Кожний з них оточений власною групою збирачів випромінювання. Обидва реакційних центра діють однаково, але поглинають світло різних довжин хвиль. Обидва реакційних центра вбудовані у мембрану і пов'язані між собою ланцюгом перетворень, за яким здійснюється переніс електронів від системи II до системи I.

Реакції починаються тоді, коли одна з молекул хлорофілу *a* у реакційному центрі переходить у збуджений стан і втрачає електрон. Починається ланцюг реакцій переносу електрона. Механізм цих ланцюгових перетворень вельми складний. Рис. 23 показує, як утворення кисню у фотосистемі II пов'язано з утворенням агента A^{\cdot} у фотосистемі I. Перетворення CO_2 на (CH_2O) – це тільки початок великої кількості різних реакцій. Вуглевод, що утворюється окиснюється з виділенням енергії (процес дихання) або служить вихідним матеріалом для синтезу цілого ряду органічних речовин: жирів, білків тощо.

Табл. 10 показує, як швидко перебігають розглянуті нами процеси під час фотосинтезу:

Таблиця 10

Тривалість процесів під час фотосинтезу

Поглинання фотону; утворення збудженої молекули хлорофілу	10^{-15} с
Реакції переносу електрону	$10^{-12} - 10^{-3}$ с
Відновлення CO_2 і утворення продуктів фотосинтезу	$10^{-3} - 1$ с
Використання продуктів фотосинтезу рослинами	$1 - 10^3$ с

Кінцеві продукти фотосинтезу забезпечують людство їжею і теплом.

Фотосинтез

Біомаса	Викопне паливо
<ul style="list-style-type: none"> • їжа; • біогаз; • торф; • деревина; • олії; • спирти 	<ul style="list-style-type: none"> • вугілля; • нафта; • природний газ

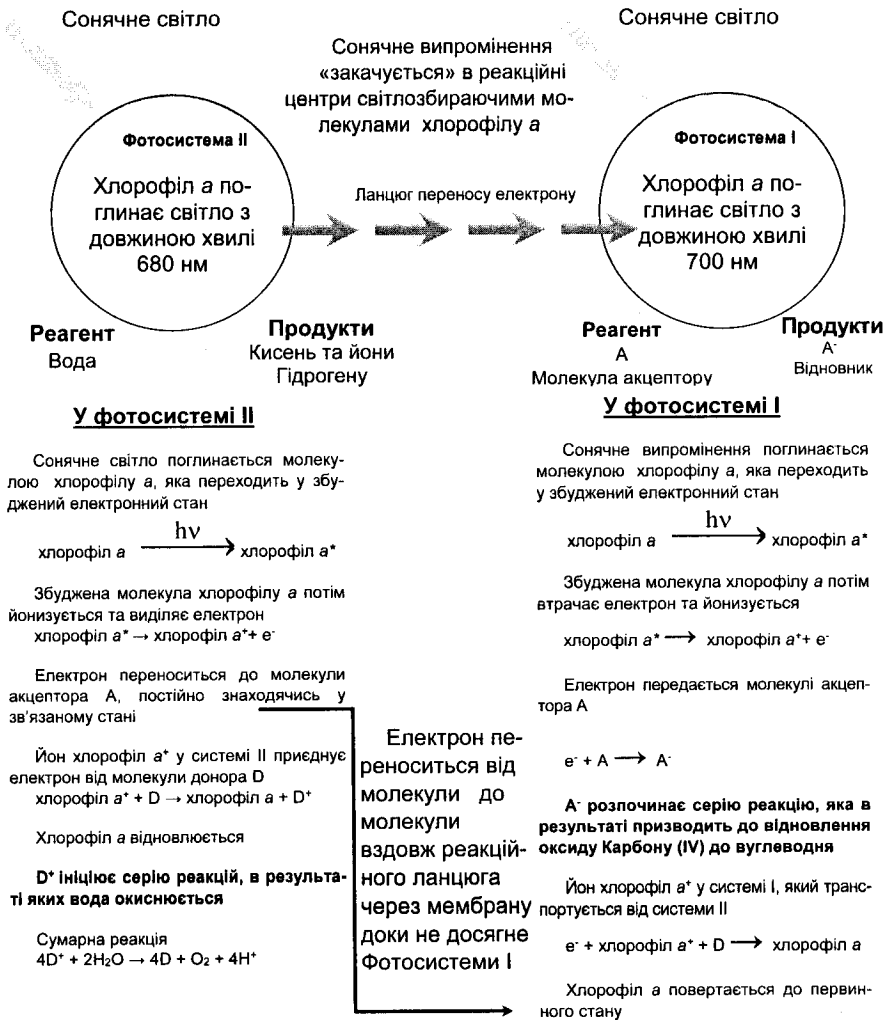


Рис. 23. Схема ініціювання фотосинтезу у зелених рослинах

На фотосинтез витрачається тільки невелика частина сонячної енергії, що досягає поверхні Землі: всього 0,03%. А що здійснюється з рештою?

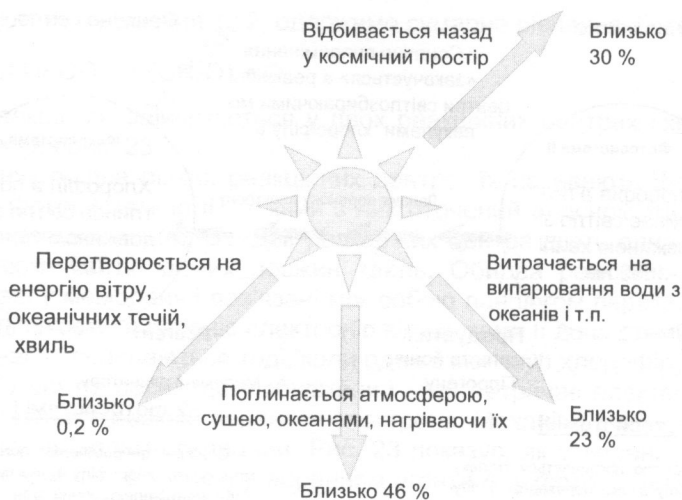


Рис. 24. Що здійснюється з енергією, що надійшла до Землі від Сонця і не бере участь у фотосинтезі



Рис. 25. Ви подякували сьогодні дереву?

ЗАВДАННЯ

Людина вже навчилася різними способами використовувати енергію Сонця.

Подивись на рис. 24. Які прямі та посередні способи використання сонячної енергії ви можете назвати?

Отже, окисно-відновні процеси відіграють важливу роль, постачаючи живому організму енергію та необхідні метаболіти, а також беруть участь у регуляторних механізмах життєдіяльності. Завдяки нейрогуморальній регуляції досягається виключна збалансованість між вмістом окисників, відновників і продуктів їхньої взаємодії у живих організмах, забезпечуючи стан окисно-відновного гомеостазу.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які реакції називають окисно-відновними?
2. Що таке окисник і відновник?
3. Наведіть приклади типових окисників і відновників.
4. Що таке ступінь окиснення?
5. Які з перелічених нижче часток можуть бути відновниками: Na^+ , Cl^- , Cl_2 , SO_4^{2-} ?
6. Опишіть методи складання окисно-відновних реакцій.
7. Окресліть умови самовільного перебігу окисно-відновних реакцій.
8. Наведіть приклади окисно-відновних реакцій, що відбуваються в промисловості і техніці.
9. Наведіть приклади окисно-відновних реакцій, що відбуваються у природі.
10. Яка біологічна роль окисно-відновних реакцій у живому організмі?
11. Складіть рівняння розчинення ферум(II) сульфід у концентрованій нітратній кислоті за методом електронного балансу.
12. Визначіть ступені окиснення елементів у речовинах: H_2SO_4 , FeSO_4 , NH_4NO_3 , N_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O , SiO_2 , NO , NO_2 , N_2O_5 , CO , NaHCO_3 .
13. У водному розчині можна провести такі реакції:
$$\text{MnSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4;$$
$$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{MnO}_3;$$
$$\text{H}_2\text{MnO}_3 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2;$$
$$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}.$$
- Які з перелічених реакцій належать до окисно-відновних? Складіть до останніх електронний баланс, визначіть окисники і відновники.
14. Сечовина $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ – кінцевий продукт метаболізму білків у тварин – може потрапляти як забруднювач у водойми, де розкладається під дією аеробних бактерій:
$$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^-.$$
- Визначіть ступені окиснення елементів.
15. Наведіть приклади використання окисників і відновників.



РОЗДІЛ II

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

§2. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

- 2.1. Окисно-відновні процеси у гальванічних елементах. Рівняння Нернста.
- 2.2. Ряд електрохімічних потенціалів металів.
- 2.3. Визначення ЕРС гальванічного елемента.
- 2.4. Акумулятори, паливні елементи.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про окисно-відновні реакції, а саме:

- поняття про гальванічні елементи;
- процеси окиснення і відновлення у гальванічних елементах;
- стандартний електродний потенціал;
- електрохімічний ряд потенціалів металів.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- елемент Якобі-Даніеля;
- ЕРС гальванічного елемента;
- стандартний водневий електрод;
- рівняння Нернста;
- паливні елементи.

Ключові слова

Гальванічний елемент

Стандартний електродний потенціал

Рівняння Ернста

Акумулятор

Паливний елемент

ЕРС

Galvanic element

Standard electrode potential

Nernst's equation

Accumulator

Fuel element

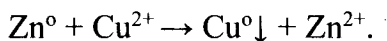
EMF electromotive force

2.1. Окисно-відновні процеси у гальванічних елементах. Рівняння Нерста

Під час зіткнення двох хімічно або фізично різнорідних матеріалів виникає різниця потенціалів. Наприклад під час контакту двох різних металів, металу та розчину солі металу. Зміна потенціалу під час переходу через межу здійснюється різко, тому говорять про скачок потенціалу.

Виникнення стрибка потенціалу пояснюється різними причинами, що залежать від природи контактуючих матеріалів. Головною причиною є обмін зарядженими частинками, в результаті створюється надлишок носіїв електрики певного знаку з одного боку та їх нестача з іншого боку розділу фаз. Обмін заряджених частинок призводить до виникнення подвійного електричного шару. Подвійний електричний шар подібний зарядженому конденсатору з певною різницею потенціалів між обкладками.

Здатність різних металів віддавати електрони оцінюють за реакціями витіснення цих металів з їхніх солей іншими металами. Так, якщо цинкову пластинку занурити в розчин купрум(II) сульфату, то відбудеться окисно-відновна реакція:



Роботу хімічного джерела струму можна розглянути на прикладі елемента Якобі-Даніеля (рис. 26). У цьому елементі цинкову пластинку (один електрод) занурено у розчин цинк сульфату, а мідна (другий електрод) – у розчин купрум(II) сульфату. Сполучають цинковий та мідний електроди з гальванометром і з'єднують розчини U-подібною трубкою, заповненою розчином електроліту KNO_3 .

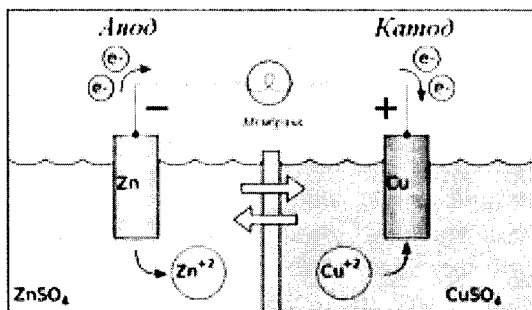
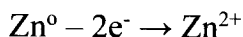


Рис. 26. Гальванічний елемент Якобі-Даніеля

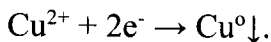
Після встановлення у гальванічному колі контакту стрілка гальванометра відхиляється у напрямку до мідного електрода. Це свідчить про те, що під час роботи гальванічного елемента електрони рухаються від цинкового електрода до мідного.

Гальванічний елемент – це прилад, що служить для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну. У гальванічному елементі електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а по провіднику електричного струму – по зовнішньому колу. Цей напрямлений потік електронів і є електричним струмом.

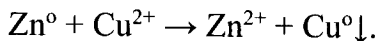
На цинковому електроді елемента Якобі–Данієля відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів на йони, тобто процес окиснення:



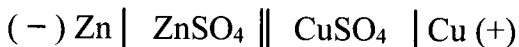
а вивільнені електрони по провіднику переходять на мідний електрод, де відбувається розрядження катіонів Купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді:



Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої у колі виникає електричний струм, матиме вигляд:



Схематично гальванічний елемент Якобі–Данієля зображують так:



Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом**, а електрод, на якому відбувається процес відновлення, – **катодом**. У мідно-цинковому елементі анодом є цинковий електрод, а катодом – мідний.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому колу гальванічного елемента, здатний виконувати певну корисну роботу. Величина роботи, яку можна виконати внаслідок перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції, що відбувається в гальванічному елементі, залежить від величини струму, який виникає в цьо-

му елементі.

У разі збільшення опору зовнішнього кола виділятиметься лише «некорисна» теплота, а корисна робота не виконуватиметься.

За сталих температури і тиску максимальна робота, яку може виконати реакція, дорівнює зміні енергії Гіббса цієї реакції ΔG , взятій з протилежним знаком (знак «мінус» означає, що процес може відбуватися самочинно).

Робота електричного струму, який виникає в гальванічному елементі, що має різницю потенціалів E , внаслідок відновлення та окиснення n еквівалентів речовини, дорівнюватиме:

$$- \Delta G = nFE,$$

де F – 96500 Кл/моль – число Фарадея; E – ЕРС гальванічного елемента.

Електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС) називається максимальне значення напруги гальванічного елемента, що відповідає перебігу реакції в прямому і зворотному напрямках. Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів між його електродами. Стрибок потенціалу, що виникає на межі розділу метал – розчин його солі, називається *електродним потенціалом ϕ* .

Робота хімічної реакції, що відбувається в гальванічному елементі за стандартних умов, дорівнюватиме

$$- \Delta G^\circ = nFE^\circ,$$

де E° – ЕРС гальванічного елемента за умови, що всі реагенти перебувають у стандартному стані – стандартна ЕРС.

Оскільки стандартна зміна енергії Гіббса хімічної реакції пов'язана з константою її рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

можна дістати рівняння, яке зв'яже стандартну ЕРС гальванічного елемента з константою рівноваги реакції, яка відбувається в ньому:

$$RT \ln K = nFE^\circ.$$

Величину E° можна обчислити за різницею стандартних електродних (окисно-відновних) потенціалів. Так, для реакції, що відбу-

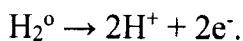
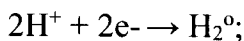
вається в елементі Якобі–Даніеля:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}.$$

Для обчислення E від величини потенціалу катода слід відняти величину потенціалу анода. У гальванічному елементі катодом є позитивно заряджений електрод, анодом – негативно заряджений (під час електролізу – навпаки).

Якщо стандартна ЕРС гальванічного елемента E° має додатну величину ($\Delta G^\circ < 0$), то це означає, що дана реакція йде в прямому напрямку, а якщо від'ємну – у зворотному.

Виміряти абсолютні значення E° неможливо, оскільки в будь-якому гальванічному елементі одночасно відбуваються дві електродні реакції, і його напруга дорівнює різниці електродних потенціалів. Тому на практиці користуються відносними електродними потенціалами. Електродом порівняння є стандартний водневий електрод, потенціал якого умовно прийняли таким, що дорівнює нулю при будь-якій температурі. **Стандартний водневий електрод** – це платинова пластинка, насичена воднем при 25°C і тиску водню $101,325 \text{ кПа}$, занурена в розчин кислоти, в якому активність йонів Гідрогену дорівнює одиниці. На водневому електроді може відбуватися процес приєднання електронів до йонів Гідрогену або процес відщеплення електронів і перехід водню в йонний стан:



залежно від того, надходять електрони до електрода чи відходять від нього.

Конструкція водневого електрода дуже складна і його потенціал залежить від факторів, які важко контролюються. Тому на практиці використовують більш прості електроди, потенціали яких відомі і постійні. Такі електроди називають електродами порівняння. Найчастіше застосовують хлоросрібний і каломельний електроди порівняння.

Окисно-відновним електродним потенціалом, або редокс-потенціалом, системи називають різницю потенціалів між електродом, зануреним у дану хімічну систему, і стандартним водневим електродом.

Отже, редокс-потенціал системи можна оцінити за електрорушійною силою гальванічного елемента, один з електродів якого занурений у суміш окисненої (*Ox*) та відновленої (*Red*) форм досліджуваного елемента, що містяться в розчині, а другим є стандартний водневий електрод.

Стандартний електродний потенціал – це значення потенціалу за стандартних умов і активностей окисненої та відновленої форм елемента, що бере участь у реакції, які дорівнюють одиниці.

Якщо активності речовин у розчині, що досліджується, не дорівнюють одиниці, то ЕРС гальванічного елемента, який складається з водневого і досліджуваного електродів, наприклад електрода $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

де φ° – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; n – число електронів, що беруть участь у процесі; F – число Фарадея; a_{ox} і a_{red} – активності відповідно окисненої і відновленої форм елементів, що беруть участь у процесі.

Потенціал металевого електрода, зануреного в розчин солі того самого металу з активністю a , можна обчислити за рівнянням Нернста, яке в цьому разі має вигляд:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

Підставивши в це рівняння значення сталих величин за стандартних умов матимемо:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}].$$

За стандартними електродними потенціалами можна визначити напрямок перебігу окисно-відновних реакцій. Визначальним чинником у цьому разі, як і для будь-якої хімічної реакції взагалі, є знак зміни енергії Гіббса реакції. Під час роботи гальванічного елемента електрони самочинно переміщуватимуться від негативно за-

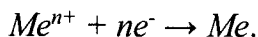
рядженого електрода елемента до позитивно зарядженого, тобто від електрохімічної системи з нижчим значенням електродного потенціалу до системи з вищим його значенням. Це означає, що в гальванічному елементі окисно-відновна реакція може самочинно відбуватися в такому напрямку, за якого електрохімічна система з вищим значенням електродного потенціалу є окисником.

У разі безпосередньої взаємодії речовин можливий напрямок реакції збігається з її напрямком у гальванічному елементі.

Під час перебігу окисно-відновних реакцій концентрації вихідних речовин зменшуються, а концентрації продуктів реакції збільшуються. Це приводить до зміни величини потенціалів обох напівреакцій. Електродний потенціал окисника зменшується, а електродний потенціал відновника – зростає. Стан хімічної рівноваги настає тоді, коли потенціали обох процесів зрівнюються.

2.2. Ряд електрохімічних потенціалів металів

Явище витіснення одних металів іншими металами з їхніх солей вперше було вивчене видатним російським вченим М. Бекетовим у 1865 р. Розмістивши всі метали в порядку ослаблення хімічної активності, він встановив так званий «витіскувальний ряд», який тепер називається *рядом електрохімічних потенціалів*. Положення кожного металу в ряду електрохімічних потенціалів точно визначається за величиною стандартного електродного потенціалу процесів, що описуються загальним рівнянням

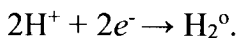


Усі електродні процеси, які відповідають цьому загальному рівнянню, утворюють ряд електрохімічних потенціалів металів.

Положення того чи іншого металу в ряду електрохімічних потенціалів є характеристикою його здатності до окисно-відновних реакцій за стандартних умов. Йони металів є окисниками, атоми металів – відновниками. Чим далі від початку розміщується метал у ряду електрохімічних потенціалів, тим сильнішим окисником у водному розчині є його йони. Чим ближче знаходиться метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляють його атоми.

Усі активні метали, розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, здатні витіснити його з кислот-неокисників.

Потенціал електродного процесу



при $p\text{H} = 7$ становить

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Оскільки φ° стандартного водневого електрода дорівнює нулю, в нейтральному середовищі:

$$\varphi = -0,059 \text{ рН}.$$

Отже, Гідроген із води здатні витіснити тільки активні метали, стандартний потенціал яких значно нижчий, ніж $-0,41$ В (це метали початку ряду електрохімічних потенціалів: *Li – Mg*). Метали, розміщено між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити Гідроген із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки. Магній витісняє Гідроген тільки з гарячої води.

Ряд електрохімічної активності металів:

Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H₂ Cu Hg Ag Pt Au

2.3. Визначення ЕРС гальванічного елемента

Розв'яжемо таку задачу:

Задача: Гальванічний елемент складається з металічного цинку, зануреного у 0,1 М розчин цинк нітрату, та металічного свинцю, зануреного у 0,02М розчин плюмбум(II) нітрату. Визначити ЕРС елемента, написати рівняння електродних процесів, скласти схему елемента.

За табличними даними знаходимо значення стандартних електродних потенціалів:

$$\varphi^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}; \varphi^\circ(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13 \text{ В}.$$

- Розраховуємо значення електродних потенціалів за рівнянням Нернста:

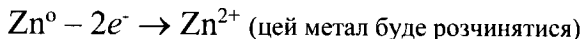
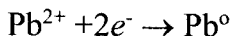
$$\varphi_{\text{zn}} = -0,76 + 0,059/2 \lg 0,1 = -0,79 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{pb}} = -0,13 + 0,059/2 \lg 0,02 = -0,18 \text{ В}.$$

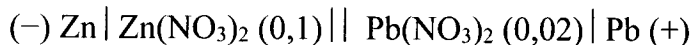
- Знаходимо значення ЕРС гальванічного елемента:

$$E_{PC} = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В.}$$

Оскільки $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, то свинцевий електрод є катодом (+), а цинковий електрод є анодом (-).



- Схема гальванічного елемента:



Електрони будуть перебігати по зовнішньому ланцюгу від аноду (-) до катоду (+).

2.4. Акумулятори, паливні елементи

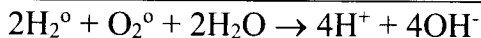
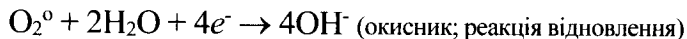
Одним із видів гальванічних елементів є *паливні елементи*. У цих елементах електрична енергія утворюється за рахунок окиснення палива (наприклад, водню). Окисник і відновник (паливо) безперервно подаються в систему зовні.

Широке розповсюдження набули воднево-кисневі паливні елементи. У цих елементах використовуються нікелеві електроди, занурені в розчин КОН, до електродів постійно подаються водень H_2 і кисень O_2 .

Схема такого паливного елемента:



Електронні напівреакції:



Паливні елементи мають високу ефективність, однак суттєвим недоліком є незручність транспортування та збереження палива (особливо водня).

Як джерело постійного струму ефективні та зручні в експлуатації *електричні акумулятори* (один з видів гальванічних елементів).

Акумулятори отримали широке розповсюдження для живлення електрообладнання транспортних засобів як стартерні автомобільні батареї, для живлення переносної радіо і телефонної апаратури; як тягові батареї глибокого заряду-розряду в електричних транспортних засобах; для живлення стаціонарних приладів. Загалом, в автомобілях використовуються батареї напругою 12 В постійного струму, в той час як у вантажівках та автобусах, як правило, – 24 В. Ємність акумулятора вимірюється в ампер-годинах (Ah). Свинцево-кислотну батарею було винайдено у 1859 р. французьким фізиком Гастоном Планте. Свинцево-кислотний акумулятор є найстарішими типом акумулятора.

Будова свинцевого акумулятора. Він складається із зануреного в розчин сірчаної кислоти свинцевого електрода та електрода із свинцю, який покритий шаром плюмбум(IV) оксиду PbO_2 (окисник) (рис. 27).

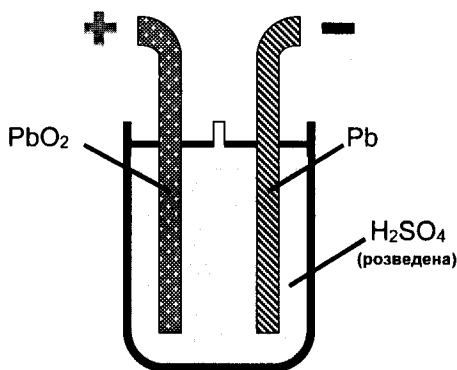
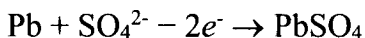
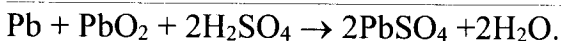
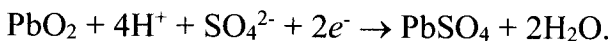


Рис. 27. Будова свинцевого акумулятора

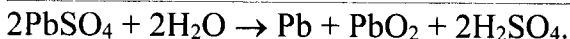
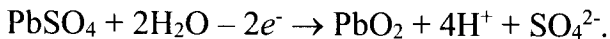
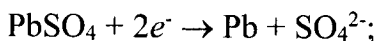
Під час роботи акумулятора на електроді без покриття:



на електроді з окисником:



Пропускаючи електричний струм через відработаний акумулятор, можна його знов повністю регенерувати. Процес зарядки складається з таких стадій:



Під час процесу зарядки акумулятора PbSO_4 вилучається з електродів, і вони набувають вихідної форми.

Щорічне виробництво свинцю складає 3 млн. т., з яких 40% використовують для виробництва акумуляторних батарей.

Пари свинцю швидко конденсуються, окиснюються і перетворюються на аерозоль. Концентрація аерозолю свинцю в робочих приміщеннях збільшується з підвищенням температури нагріву.

Свинець має низку цінних властивостей. Він відрізняється тягучістю, еластичністю, ковкістю, низькою температурою плавлення, стійкий до дії лугів та органічних кислот, в рідкому стані розчиняє майже всі метали. Металевий свинець застосовується окрім для виготовлення різної апаратури, акумуляторів, свинцевої фольги, типографічних сплавів, тощо й для захисту від рентгенівських та інших іонізуючих випромінювань, в гончарному, керамічному виробництві, для виготовлення поливи, для виробництва куль і дробу, кришталю.

За умов виробництва сполуки Плюмбуму потрапляють в організм частіше за все через органи дихання у вигляді аерозолю, рідше через шлунково-кишковий тракт при недотримванні правил особистої гігієни – при вживанні їжі в цехах забрудненими руками та при палінні, коли цигарки також беруть брудними руками. Слід також відмітити про можливість побутового сатурнізму під час вживання харчових продуктів, що зберігались в глиняному посуді, покритому зсередини поливою, до складу якої входить свинець. Можливе також отруєння питною водою та продуктами, забрудненими свинцем.

Неорганічні сполуки Плюмбуму порушують обмін речовин і є інгібіторами ферментів, у дітей викликають розумову відсталість, хвороби мозоку. Потрапляючи до клітин, плюмбум дезактивує ферменти (реакція йде по сульфідним групам). Плюмбум здатний заміщувати кальцій у кістках, викликаючи отруєння організму. Так 1 г свинцю здатний забруднити на рівні ГДК ~ 1400000 м³ повітря.

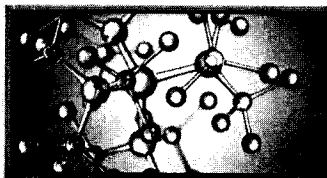
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Опишіть будову елемента Якобі-Даніеля.
2. Що таке стандартний електродний потенціал?
3. Як визначається ЕРС гальванічного елемента?
4. Визначити ЕРС гальванічного елемента:



У якому напрямі будуть переміщуватися електрони по зовнішньому ланцюгу під час роботи цього елемента?

5. За яким принципом розміщуються метали в ряду електрохімічних потенціалів металів?
6. Опишіть будову і хімізм процесів паливних елементів.
7. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б катодом, а в іншому – анодом. Напишіть рівняння реакцій, що перебігають під час роботи цих елементів та визначить значення стандартних ЕРС.
8. Які переваги та недоліки воднево-кисневого паливного елемента?
9. Опишіть будову свинцевого акумулятора та принцип його дії?
10. Які екологічні проблеми пов'язано з виробництвом та використанням свинцевих акумуляторів?
11. Викиди автомобілів, що працюють на етилованому бензині є джерелом забруднення довкілля свинцем. Побудуйте схему переміщення свинцю у довкіллі та спрогнозуйте наслідки такого переміщення.



РОЗДІЛ II

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

§3. ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗПЛАВІВ ТА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

- 3.1. Електроліз розплавів.
- 3.2. Електроліз водних розчинів.
- 3.3. Закони Фарадея.
- 3.4. Застосування електролізу в промисловості.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про окисно-відновні реакції, а саме:

- поняття про електроліз;
- процеси окиснення і відновлення під час електролізу розплавів;
- процеси окиснення і відновлення під час окиснення водних розчинів;

- інертний і активний анод.

Ви одержите нові знання, познайомившись із законами Фарадея.

Ключові слова

Електроліз

Закони Фарадея

Інертний та активний анод

Electrolysis

Faraday's principles

Passive and active anode

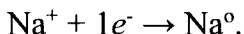
3.1. Електроліз розплавів

Сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються на електродах унаслідок пропускання постійного електричного струму від зовнішнього джерела через систему, що складається з двох електродів і розплаву або розчину електроліту, називають електролізом.

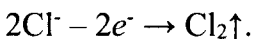
Процес відновлення катіонів, який відбувається на катоді, що має негативний потенціал, називають *катодним* процесом, а процес окиснення аніонів, який відбувається на аноді, що має позитивний потенціал, – *анодним*. Перебіг цих процесів залежить від багатьох чинників: природи окисника і відновника, концентрації йонів, температури, природи електродів, розчинника тощо.

Електролізу можна піддавати як водні розчини електролітів, так і їх неводні розчини, зокрема розплави. Майже всі активні метали, наприклад, натрій, калій, кальцій тощо, добувають електролізом їхніх розплавлених солей або основ.

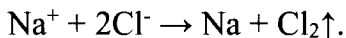
Під час проходження електричного струму крізь розплав NaCl катіони Na^+ перебігають до негативно зарядженого електрода, де відновлюються, взаємодіючи з електронами, що надходять по зовнішньому колу:



Аніони Cl^- рухаються до позитивно зарядженого електрода, де окиснюються, віддаючи надлишкові електрони:



Отже, сумарне рівняння окисно-відновної реакції, що відбувається під час електролізу розплаву NaCl, матиме вигляд:



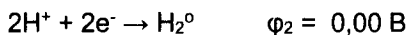
Енергія, необхідна для перебігу цієї реакції, надходить від зовнішнього джерела струму.

Процес електролізу не може відбуватися самочинно, для його проведення потрібна енергія електричного струму, який підводять ззовні. Під час роботи гальванічного елемента, навпаки, енергія хімічної реакції, що відбувається в ньому самочинно, перетворюється на електричну. Тому електроди під час проведення електролізу мають протилежні знаки зарядів, ніж під час роботи гальванічного елемента: під час електролізу катод заряджений негативно, а анод – позитивно.

ЗАВДАННЯ

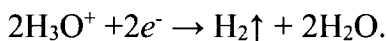
Спробуйте визначити, які з катіонів будуть відновлюватися біля катода під час електролізу кислого водного розчину солі ніколю при стандартних концентраціях (або, точніше, активностях) йонів H^+ і Ni^{2+} ($[\text{H}^+] = [\text{Ni}^{2+}] = 1$ моль/л).

Можливий перебіг таких процесів:



Іншим буде катодний процес під час електролізу водного розчину солі ніколю ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л). Тут потенціал водневого електрода $\varphi_3 = -0,41$ В. У цьому випадку при концентрації Ni^{2+} 1 моль/л $\varphi_1 > \varphi_3$ на катоді виділятиметься метал.

З кислих розчинів під час електролізу відновлюються, насамперед, йони гідроксонію:

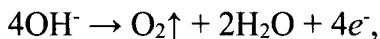


Значимо, що під час електролізу матеріал анода може окислюватись, тому розрізняють електроліз з інертним і з активним анодом.

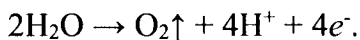
Анод, матеріал якого не окиснюється під час електролізу, називається *інертним*. Найчастіше інертні аноди виготовляють із графіту, вугілля, платини. Анод, матеріал якого здатний окиснюватись під час електролізу, називається *активним*.

Під час електролізу водних розчинів лугів, оксигеновмісних кислот та їхніх солей, фторидної кислоти і фторидів на інертному аноді відбувається процес окиснення води з виділенням кисню. Залежно від рН середовища цей процес відбувається по-різному.

Так, у лужному середовищі окиснюються гідроксид-йони з утворенням молекулярного кисню і води:

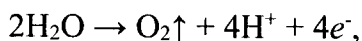


а у кислому або нейтральному молекули води розкладаються на молекулярний кисень та йони Гідрогену:



Оксигеновмісні аніони (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} тощо) або взагалі не здатні до окиснення, або потребують дуже високих потенціалів. Наприклад, стандартний потенціал окиснення йона SO_4^{2-} до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ становить 2,010 В, що набагато перевищує стандартний потенціал окиснення молекул води (1,228В). Отже, у розглянутому випадку електрохімічне окиснення води енергетичне вигідніший процес.

Під час електролізу водних розчинів безокисненних кислот та їхніх солей (за винятком фторидної кислоти і фторидів) на аноді розряджаються аніони. Потенціал розрядження йонів, як зазначалось раніше, залежить від їхньої концентрації. Тому за достатньо високої або низької концентрації йонів послідовність потенціалів їх розрядження може змінюватися. Наприклад, у водному розчині, що містить йони Хлору, на аноді за достатньої концентрації йонів Хлору відбувається їх окиснення, а за недостатньої концентрації йонів Хлору – окиснюються молекули води з утворенням молекулярного кисню та йонів Гідрогену:



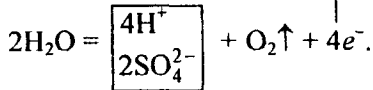
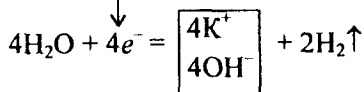
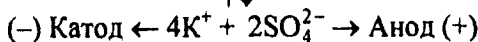
причому кисень на аноді виділяється внаслідок окиснення молекул води тільки в кислому, нейтральному і слабколужному середовищах, а в лужному середовищі – внаслідок окиснення гідроксид-йонів.

Якщо анод виготовлений з активного металу (активний анод), то на ньому може відбуватися один із трьох окиснювальних процесів: окиснення молекул води з виділенням кисню, розрядження аніонів і електрохімічне окиснення металу анода (анодне розчинення металу).

Якщо стандартний електродний потенціал металу анода має більше негативне значення, ніж потенціали електрохімічних систем окиснення води і розрядження аніона, то відбуватиметься анодне розчинення металу, тобто відбуватиметься енергетичне вигідніший процес.

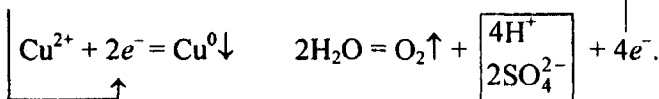
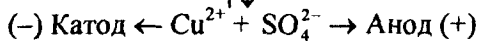
Приклади типових процесів електролізу водних розчинів наведено нижче у вигляді схем.

Електроліз водного розчину K_2SO_4 (анод інертний):

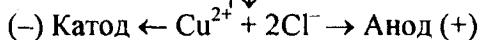


На катоді виділяється водень, а в катодному просторі нагромаджуються йони OH^- , на аноді виділяється кисень, а в анодному просторі нагромаджуються йони H^+ . Нагромадження біля електродів продуктів електролізу (біля платинових електродів водню і кисню) приводить до того, що ці речовини самі спричинюють виникнення електрорушійної сили, оскільки вони здатні до йонізації. Платина, насичена воднем, веде себе як водневий електрод, а насичена киснем – як кисневий; відповідна цьому ЕРС напрямлена протилежно зовнішній ЕРС. Це явище називається *хімічною поляризацією*.

Електроліз водного розчину $CuSO_4$ (анод інертний):



Електроліз водного розчину $CuCl_2$ мідним анодом (анод розчинний):



Електроліз із застосуванням розчинного анода застосовують для добування металів високої чистоти, а також для покриття одного металу шаром іншого.

3.3. Закони Фарадея

Закони електролізу вперше були сформульовані англійським фізиком М. Фарадеєм у XIX ст. М. Фарадей висловив нові ідеї щодо природи струму і магнетизму, механізму провідності у різних середовищах. Учений уперше запропонував уявлення про електричне та магнітне поля. Намагаючись встановити кількісні співвідношення між різними видами електрики, Фарадей розпочав дослідження електролізу, впровадив термінологію, що збереглася в цій галузі досі. У 1840 р., ще до відкриття закону збереження енергії, М. Фарадей висловив думку про єдність різних видів енергії та їхнє взаємне перетворення. У 1832 р. він висловив думку про те, що поширення електромагнітних взаємодій є хвильовим процесом, який відбувається зі скінченною швидкістю.

Згідно з *першим законом Фарадея*, маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин електроліту.

За *другим законом Фарадея*, однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин. Це означає, що відношення мас різних речовин, виділених внаслідок проходження однієї й тієї самої кількості електрики, до їхніх еквівалентів є сталими величинами.

У разі пропускання крізь електроліт 96500 кулонів електрики виділяється один еквівалент будь-якої речовини. Цю кількість електрики називають фарадеєм і позначають буквою F .

$$m = EIt/F$$

де m – маса речовини, що утворюється або виділяється;

E – молярна маса еквівалента, що виділяється;

I – сила струму, А;

F – стала Фарадея (96500 Кл/моль);

t – час, протягом якого здійснюється електроліз, сек.

За другим законом Фарадея здійснюють різні обчислення для електрохімічних виробництв, а також безпосередньо визначають еквіваленти різних елементів.

Вивчення електролізу дало змогу порівнювати сполуки за стійкістю. Стійкі сполуки важче піддаються електролізу, ніж сполу-

ки зі слабкими зв'язками між атомами. Досить зручно зіставляти міцність зв'язку між складовими частинами електродів за напругою їх розкладання. Так, за величинами напруг розкладання цинк хлориду (2,12 В) і магній хлориду (2,92 В) можна зробити висновок, що $MgCl_2$ міцніша сполука, ніж $ZnCl_2$.

Приклад.

Струм силою 2,5 А, проходячи через розчин електродів за 30 хвил виділяє з розчину 2,77 г металу. Знайти молярну масу еквівалента металу.

Розв'язок. Розв'яжемо рівняння закону Фарадея відносно молярної маси еквівалента металу і підставимо в нього данні завдання ($m=2,77$ г, $I = 2,5$ А, $t=30$ хвил = 1800 сек):

$$E = mF/(It) = 2,77 \cdot 96500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ г/моль.}$$

3.4. Застосування електролізу в промисловості

Електроліз застосовують в промисловості для одержання високочистих металів. Наприклад, розглянемо деякі моменти технології виробництва і очищення міді. Наприкінці ХІХ ст. необхідність у значних кількостях міді почала зростати, у зв'язку з початком «ери електрики». Існуючих сховищ міді не вистачало, тому почали розробляти сховища з вмістом міді всього 0,5–1 %.

Одним з таких сховищ, розробка якого стала економічно доцільною, був Бінгем-Каньон у США. Бінгем-Каньон розташований поблизу Великого Соленого озера у штаті Юта. Мідь добувають тут з 1896 року. Хоча вміст Купруму у руді невеликий, загальні запаси руди величезні.

Постала необхідність розробити процес для переробки низькоякісної сировини з метою вилучення мідного колчедану. З початку розробки цього сховища перероблено вже 5 000 000 000 тон породи. Було розроблено технологію *пінної флотації*, яка зробила можливим відокремлення колчеданових «голок» від пустої породи. Після цього сховище у Бінгем-Каньоні стало рентабельним.

На рис. 28 схематично зображений процес, що використовується у Бінгем-Каньоні. Він охоплює чотири стадії: добування, збагачення, виплавка та електролітичне рафінування (очистка). Масштаби робіт величезні.

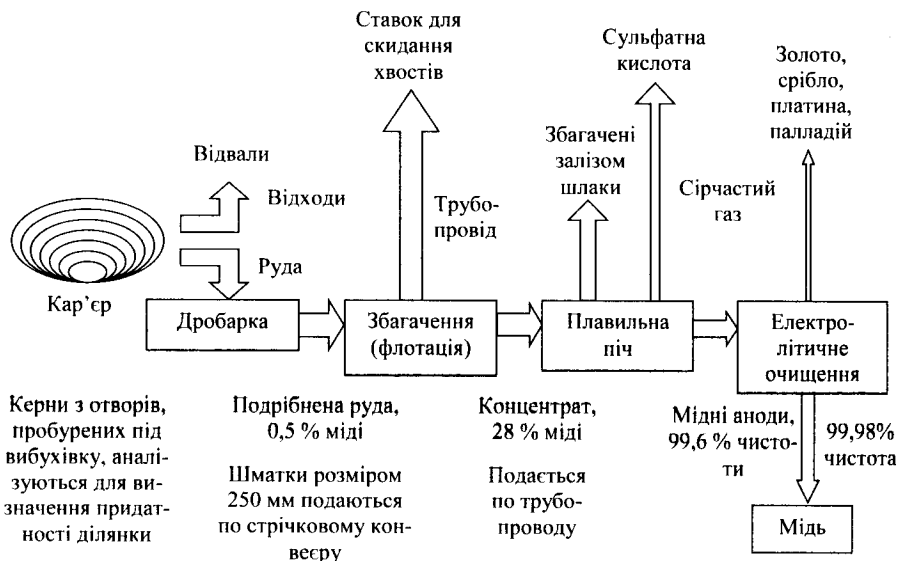
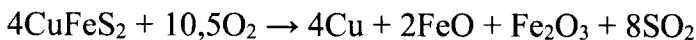


Рис. 28. Схема виробництва у Бінгем-Каньйоні

Виробництво міді з мідного колчедану здійснюється у плавильних пічках в одну стадію:



Оксиди феруму за наявності кремнезему (SiO_2), який поступає у плавильну піч, взаємодіють між собою з утворенням шлаку – легкої корки на поверхні розплаву.

У мідному розплаві плавильної пічки міститься 1%–2% сірки, яку вилучають у вигляді оксиду шляхом продувки. При цьому утворюється деяка кількість купрум оксиду, який відновлюють метаном. Потім з міді відливають електроди, які готові для процесу *електричного рафінування* (очищення) (рис. 29).

У мідно-плавильних печах утворюється багато SO_2 , що при відсутності контролю може призвести до серйозного забруднення довкілля. Сірчистий газ викликає захворювання дихальних шляхів. Він відповідальний також за кислотні опади. Кислотні опади призвели до погіршення стану багатьох озер у Європі, Скандинавії та

Північній Америці і до захворювань та іноді загибелі дерев на значній території у цих районах.

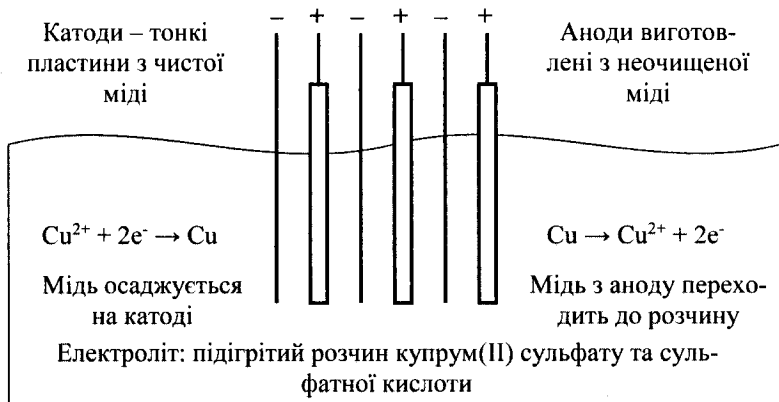


Рис. 29. Рафінування міді

ЗАВДАННЯ

а) Нижче поданий список екологічних порушень, які можуть бути пов'язані з добуванням та переробкою корисних копалин:

- шум;
- пил та дим;
- шкідливі гази;
- тверді відходи;
- забруднення води.

Побудуйте таблицю, у п'ять горизонтальних строк якої помістіть екологічні порушення, а в три вертикальні – три процеси: добування руди, збагачення і виплавка.

Визначите у таблиці, при яких процесах здійснюються ці порушення.

ЗАВДАННЯ

Це завдання примусить вас замислитися про відходи, які щоденно утворюються в Бінгем-Каньоні. Компанія виробляє за день 200 000 тон руди середньою густиною $2,5 \text{ т/м}^3$. У середньому руда містить 0,5% (мас.) міді.

1) Який об'єм руди виробляється кожного дня?

- 2) Який приблизно об'єм відходів, включаючи хвости флотації, утворюється щоденно?
- 3) Яка з стадій: добування, збагачення або виплавка – дає найбільшу кількість відходів?

ЗАВДАННЯ

Це завдання стосується процесу флотації, в результаті якого одержують концентрат що містить 28% (мас.) міді у вигляді мідного колчедану CuFeS_2 .

- а) Визначите масову частку Купруму у чистому хальпириті.
- б) Визначите масову частку мідного колчедану у концентраті, що одержують під час флотації.
- в) Що можна сказати про ефективність флотаційного методу?

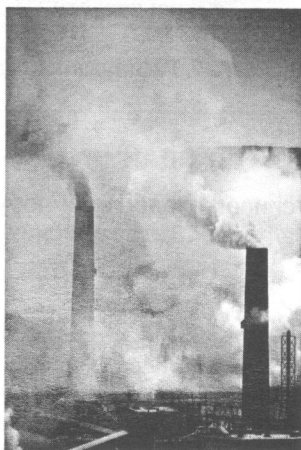


Рис. 30. При ранніх спробах боротися з сірчистим газом були побудовані високі димові труби. В результаті змогли зменшити локальну дію цих викидів, але відбувався переніс забруднень на великі відстані. Нині діють обмежуючі норми на викиди SO_2 промисловістю

Електроди, які виготовлені з міді, мають чистоту майже 99,6%, що недостатньо для використання міді в якості провідника електрики. Заклучна очистка міді здійснюється за допомогою електролізу. На рис. 31 показано, як це здійснюється.

Електроліз триває близько двох тижнів, і за цей час маса катодів збільшується з 5 до 120 кг. Деякі з нерозчинних домішок, що містяться у неочищеній міді, є цінними (такі, як срібло, золото), та їх вилучають зі шламів, що утворюються під час електролізу. Розчинні домішки забруднюють розчин електроліту, і по закінченні процесу електролізу розчин замінюють.

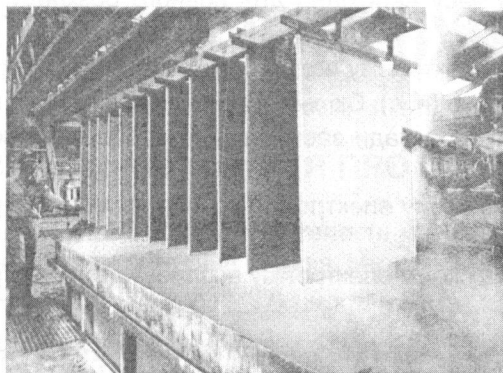


Рис. 31. Промисловий електролізер для електролітичного рафінування міді

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Що називають електролізом?
2. Опишіть катодні і анодні процеси під час електролізу.
3. У чому полягає сутність процесу електролізу розплавів?
4. У чому полягає сутність електролізу водних розчинів?
5. У чому полягає відмінність процесів електролізу із застосуванням інертних і активних анодів.
6. Сформулюйте закони Фарадея.
7. Складіть рівняння процесів, що перебігають під час електролізу розплавів NaOH і NiCl_2 з інертними електродами.
8. Складіть схеми електролізу водного розчину цинк хлориду, якщо а) анод цинковий; б) анод вугільний.
9. Які екологічні проблеми пов'язано з використанням процесів електролізу у промисловості?
10. Під час проходження через розчин солі трьохвалентного металу струму силою 1,5 А протягом 30 хвил на катоді виділилося 1,071 г металу. Визначите атомну масу металу.

11. Яка кількість електрики необхідна для виділення з розчину:
а) 2 г водню; б) 2 г кисню?
12. Складіть схему процесів, що відбуваються на мідних електродах під час електролізу водного розчину калій нітрату.
13. Неочищена мідь містить домішки срібла та цинку. Що відбудеться з цими домішками під час електролітичного рафінування міді?
14. Скільки часу необхідно для повного розкладу 2 молей води струмом силою 2 А?
15. Під час електролізу водного розчину їдкого натру на аноді виділилося 2,8 л кисню (н.у.). Скільки водню виділилося на катоді?
16. Наведіть приклади застосування процесів електролізу в промисловості і техніці.
17. Складіть схему електролізу розплаву і водного розчину натрій броміду.
18. Складіть схему електролізу розплаву і водного розчину натрій сульфату.
19. Складіть схему електролізу розплаву і водного розчину натрій гідроксиду.
20. Під час сріблення виробу на катоді утворилося срібло масою 4,56 г. Визначити силу струму під час електролізу.



РОЗДІЛ II

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

§4. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО КОРОЗІЮ

- 4.1. Загальна характеристика металів та методів їх добування.
- 4.2. Хімічна і електрохімічна корозія. Механізм перебігу корозії.
- 4.3. Методи захисту металів від корозії.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про окисно-відновні реакції, а саме:

- методи добування металів;
- поняття про корозію металів (іржавіння);
- процеси окиснення і відновлення під час корозії металів;

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими процесами:

- методи захисту металів від корозії;
- несумісність металів у мікросхемах.

Ключові слова

Корозія металів

Хімічна корозія

Електрохімічна корозія

Corrosion of metals

Chemical corrosion

Galvanic (electrochemical) corrosion

4.1. Загальна характеристика металів та методів їх добування

Із 126 хімічних елементів періодичної системи 104 є метали. Елементи першої – третьої груп (окрім Гідрогену та Бору), а також елементи побічних підгруп четвертої – восьмої груп – метали.

Метали у твердому стані – кристалічні речовини з металічним типом зв'язку. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним.

Загальні фізичні і хімічні властивості металів зумовлені подібністю будови їхніх атомів і природи їхніх кристалічних ґраток.

Атоми металів виявляють спорідненість до електрона близьку до нуля або негативну. Саме тому метали є відновниками, оскільки вони легко віддають електрони.

Для пояснення загальних властивостей металів учені А. Зоммерфельд, Е. Фермі, Ф. Блох, Л. Брілюєн та інші розробили *теорію металічного стану*. Згідно з цією теорією у кристалі металу валентні електрони перебувають в іншому стані, ніж у вільних атомах. Під час взаємодії однакових атомів замість енергетичне рівноцінних вихідних атомних орбіталей утворюються молекулярні орбіталі, що відповідають різним рівням енергії. Ці молекулярні орбіталі делокалізовані, вони однаковою мірою належать усім атомам, що взаємодіють.

Із зростанням числа атомів зростає число дозволених енергетичних рівнів і зменшуються відстані між сусідніми енергетичними рівнями. У разі великого числа атомів сусідні стани відрізняються настільки мало, що утворюється практично спільна енергетична зона.

Отже, електро-, та теплопровідність металів зумовлені здатністю валентних електронів вільно переміщуватися по кристалу з верхніх рівнів валентної зони на нижні рівні зони провідності.

З підвищенням температури електропровідність типових металів падає. Це пояснюється тим, що під час нагрівання атоми металу починають інтенсивніше коливатись навколо положень їх рівноваги, що ускладнює переміщення електронів. Електропровідність напівпровідників під час нагрівання зростає, оскільки інтенсивніше відбувається перехід електронів з валентної зони у зону провідності.

Окрім електропровідності і теплопровідності всі інші властивості металів і напівпровідників зумовлені наявністю делокалізованих валентних електронів.

Характерною властивістю металів є їхня здатність лише віддавати електрони й утворювати вільні позитивно заряджені йони. Для металів не характерне утворення сполук, в яких вони мають негативний ступінь окиснення. Метали здатні заміщувати Гідроген у кислотах і утворювати солі. Отже, метали можуть бути тільки відновниками.

Найактивніші метали мають малі значення потенціалів йонізації. Атоми активних металів мають великі радіуси і незначну кі-

лькість електронів на зовнішньому енергетичному рівні. За величиною потенціала йонізації можна порівняти активність металів у розрідженому газовому середовищі. На повітрі, й особливо у воді, активність металів об'єктивніше характеризується стандартним електродним потенціалом, який визначає, наскільки легко утворюються позитивно заряджені йони з нейтральних атомів за наявності води. **Стандартний потенціал** – це напруга, що виникає між металом і розчином його солі за активності йонів цього металу, що дорівнює одиниці. Величини стандартних потенціалів відносні. Здатність металів легко утворювати вільні позитивно заряджені йони виявляється в реакціях взаємного витіснення металів або під час взаємодії деяких із них з кислотами-неокисниками.

Ряд електрохімічних потенціалів ґрунтується на кількісних значеннях стандартних потенціалів. Всі активні метали, які здатні витіснити Гідроген з кислот-неокисників, стоять у ряду електрохімічних потенціалів до водню. Благородні метали мають позитивні значення стандартних потенціалів і розміщуються за воднем. Зіставивши величини стандартних потенціалів, можна зробити висновок, який з металів витіснить інший метал із розчину його солі.

Положення металу в ряду електрохімічних потенціалів характеризує його здатність до окисно-відновних перетворень за стандартних умов. Чим ближче метал розміщений до початку ряду електрохімічних потенціалів, тим сильніші відновні властивості його атомів і тим слабкіші окиснювальні властивості його йонів у водному розчині.

Більшість металів у земній корі перебуває у вигляді сполук з іншими елементами – оксидів (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), сульфідів (ZnS , PbS , FeS_2), сульфатів (CaSO_4 , BaSO_4), хлоридів (NaCl , KCl), карбонатів (CaCO_3 , ZnCO_3), фосфатів ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) і нітратів (KNO_3 , NaNO_3). У самородному стані трапляються тільки благородні метали, які характеризуються високими потенціалами йонізації і в ряду електродних потенціалів знаходяться праворуч від водню (мідь, золото, платина, платинові метали, частково срібло і ртуть).

Усі метали, крім ртуті і францію, за звичайної температури – це тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре відбивають світло і тому не прозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій і срібло, тому їх використовують для виробництва дзеркал у прожекторах і рефлек-

кторах. Майже всі метали (за винятком золота і міді) мають білий або сірий колір з різними відтінками. Найкращі провідники електричного струму та теплоти – міль і срібло.

Метали – пластичні речовини. Пластичність – це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Найбільш пластичний метал – золото.

За густиною метали поділяють на легкі, густина яких не перевищує 5000 кг/м^3 (літій, натрій, магній, алюміній), і важкі з густиною понад 5000 кг/м^3 (цинк, залізо, мідь, ртуть та ін.). За температурами плавлення розрізняють легкоплавкі та тугоплавкі метали. Найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-38,87^\circ\text{C}$), найвищу – вольфрам (3410°C). За твердістю метали поділяють на тверді та м'які. Найтвердішими є хром і вольфрам, найм'якішими – натрій, калій та індій.

Розрізняють також чорні (залізо, марганець, хром) і кольорові (усі інші) метали; рідкісні (літій, рубідій, цезій, берилій, молібден, вольфрам, цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тантал та ін.); рідкісноземельні (лантан і лантаноїди); розсіяні (галій, індій, талій і германій); лужні (літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій); лужноземельні (кальцій, магній, стронцій, барій, радій); благородні (золото, срібло, платина, паладій, родій, іридій, рутеній та осмій); радіоактивні (технецій, прометій, полоній, францій, радій, актиній та актиноїди).

Мінерали або їх суміші, придатні для промислового добування металів, називаються *рудами*. Рудами є суміші благородного металу або його сполуки з різними силікатами. *Пустою породою* називаються домішки, що супроводжують метал або його сполуку в руді.

Найчастіше в земній корі трапляються малорозчинні у воді та стійкі проти окиснення мінерали.

Досить стійкими і малорозчинними є сульфіді багатьох металів. Іноді сульфіді трапляються разом з арсенідами (руди Co та Ni). Сульфідні руди, що містять цинк, свинець, срібло, мідь, бісмут з домішками рідкісних металів (германій, реній, індій), називаються *поліметалічними рудами*. Сульфідів активних металів у земній корі не виявлено, оскільки вони нестійкі.

Лужноземельні метали і рідкісноземельні елементи в природі трапляються у вигляді нерозчинних у воді карбонатів, фторидів,

фосфатів. Кальцій, стронцій і барій входять до складу сульфатних мінералів, лужні метали – до складу подвійних силікатів. Для натрію і калію поширеними є хлоридні мінерали, які утворилися в результаті кристалізації розчинів під час висихання озер і морів.

Добуванням металів з руд займається галузь промисловості – металургія.

Для збагачення руд застосовують методи магнітної та гравітаційної сепарації, пінної флотації.

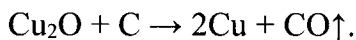
Магнітну сепарацію можна застосовувати лише тоді, коли потрібний компонент руди виявляє магнітні властивості, і руди, притягуючись до магніту, переносяться ним у збірник руди.

Методом *гравітаційної сепарації* здійснюється відокремлення мінералу, який потрібно вилучити з руди, від домішок за допомогою важких розчинів, що мають проміжну густину (між густиною мінералу і домішок). Частки легкого компонента спливають на поверхню.

Флотація ґрунтується на різній розчинності у воді пустої породи і мінералу. Часточки компонента, який змочується водою, поглинаються, а часточки, що не змочуються, спливають на поверхню.

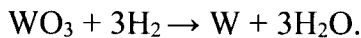
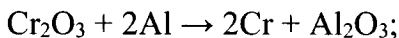
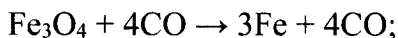
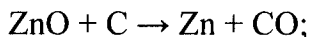
Для добування металу з його сполуки, що міститься у руді, потрібно його відновити.

Найважливішим методом добування металів із руд є *відновлення* їхніх оксидів вуглецем або карбон(II) оксидом. Цим методом добувають чорні метали, а також бісмут, олово, свинець, цинк, мідь:

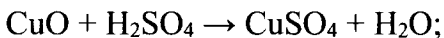


Усі промислові способи одержання металів засновані на окисно-відновних реакціях.

Пірометалургійні способи полягають у відновленні металів з оксидів за високих температур за допомогою вуглецю, карбон(II) оксиду, алюмінію, кремнію або водню:



Гідрометалургійні способи засновані на реакціях переведення сполук металів у розчин і відновлення з них металів без застосування високих температур за допомогою електролізу або інших металів:



Гідрометалургійними способами одержують золото, срібло, цинк, уран тощо.

Електротермічні способи засновані на реакціях відновлення металів електролізом розплавів їх солей, оксидів або гідроксидів. Цими способами одержують лужні та лужноземельні метали, алюміній тощо.

4.2. Хімічна і електрохімічна корозія. Механізм перебігу корозії

Багато металів, включаючи залізо, присутні у земній корі у вигляді оксидів. Перетворення металу на оксид – енергетично вигідніший процес, іншими словами, оксиди більш стійки сполуки, чим метали. Для того, щоб провести зворотній процес і вилучити метал з руди, необхідно витратити велику кількість енергії. Тому стає зрозумілим те, що залізо має тенденцію перетворюватися на оксид, тобто іржавіти, або кородувати.

*Хімічне руйнування металів під впливом навколишнього середовища називається **корозією**.* Внаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і втрачає характерні для нього механічні властивості. *Корозія – це хімічний окисно-відновний процес.*

Розрізняють кілька видів корозії, головні з них *газова корозія*, яку викликають агресивні гази, і *корозія в розчинах електролітів (електрохімічна)*.

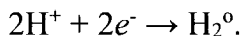
Якщо корозія відбувається в атмосфері сухого газу, то вона називається газовою, або просто хімічною. Так, у багатьох випадках на повітрі на поверхні активного металу утворюється оксидна плівка, яка за звичайної температури захищає метал від подальшої корозії.

Корозія посилюється за наявності розчинника, зокрема води. Корозія в розчинах – це електрохімічна корозія. Електрохімічний вид корозії є найпоширенішим.

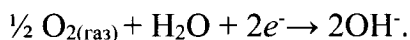
Теорію електрохімічної корозії розробили російські вчені В. Кістяківський, В. Акимов та ін. Згідно з цією теорією, найлегше руйнуються метали за наявності електролітів та інертних домішок (карбіди, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента.

Внаслідок електрохімічної корозії активніша складова частина руйнується, перетворюючись на оксид, гідроксид, або розчинний електроліт, а на поверхні інертної домішки виділяється водень.

У воді є йони Гідрогену, здатні до відновлення:

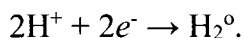


Окрім того, у воді є також розчинений кисень, який теж здатний до відновлення:



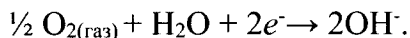
Отже, найважливішими окисниками, що спричинюють електрохімічну корозію, є розчинений кисень та йони Гідрогену.

Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу:



у нейтральному середовищі дорівнює $-0,41$ В, то йони Гідрогену, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окиснювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за $-0,41$ В, тобто метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію. Проте число металів, які здатні окиснюватися йонами Гідрогену в нейтральному середовищі, практично менша, оскільки на поверхні кадмію і подібних до нього металів є захисна оксидна плівка.

Розчинений у воді кисень здатний окиснювати ті метали, потенціал яких менший за $+0,40$ В, оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу:



Отже, розчинений у воді кисень може окиснювати метали, потенціал яких менше $+0,40$ В.

дню, який виділяється, скупчується на поверхні металу і захищає його від подальшого руйнування.

Якщо метал містить домішки, то корозія його в розчинах електродолів виникає як результат дії невеликих місцевих (локальних) гальванічних елементів. У цьому випадку, як і в звичайному гальванічному елементі, водень накопичується на поверхні пасивних домішок, які ведуть себе як катод гальванічного елемента. Анодом гальванічного елемента стає активніший метал, який руйнується.

Так, у разі корозії алюмінію, що перебуває в контактi з ртуттю, анодом є алюміній, який віддає свої електрони ртуті. Ртуть стає катодом, на якому відбувається розрядження йонів Гідрогену. Якщо кисень не надходить до катода, то він швидко поляризується, тобто його потенціал стає негативним за рахунок наявності адсорбованого водню. Поляризація може привести до зниження ЕРС гальванічного елемента до нуля і як наслідок – до припинення корозії.

Іржавіння оцинкованого і лудженого заліза в місцях тріщин, дефектів відбувається по-різному. Як найактивніший метал в оцинкованому залізі руйнується цинк: він віддає електрони і переходить у гідроксид, а на поверхні заліза виділяється водень і захищає метал від подальшої корозії. Крім того, цинк може утворювати стійку захисну оксидну плівку, що захищає метал від руйнування.

У лудженому залізі залізо руйнується швидше (тут залізо є анодом), крім того, залізо за цих умов не утворює захисної плівки.

Електрохімічну корозію крім інертних домішок можуть викликати електричні струми сторонніх джерел (мандрівні струми). Мандрівний струм, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходить по ній; та частина конструкції, в яку входить струм, відіграє роль катода, а протилежна частина конструкції зазнає корозії (вона анод).

4.3. Методи захисту металів від корозії

Проблема захисту металів від корозії – одна з найважливіших проблем хімії. Іржавіння сталі – проблема, знайома всім автомобілістам. Більше половини автомобілів, що десять років тому покинули цеха заводів, вже знадяться на звалищах металолому. Адже щорічно близько 10% виплавлених металів йде на поповнення втрат від корозії.

Автомобілі іржавіють тому, що сталь, з якої вони зроблені, реагують з киснем і водою повітря. Під час іржавіння заліза або сталі утворюються, як було сказано у попередньому параграфі, гідратні форми ферум(III) оксиду різного складу ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Оксид проникний для повітря і води та не утворює захисного шару на поверхні металу. Так корозія триває і під шаром іржі.

Залізо і сталь іржавіють завжди, коли знаходяться у контакті з вологим повітрям, але на швидкість іржавіння впливає ряд чинників, такі, як: наявність домішок у металі; наявність кислот або інших електrolітів у розчинах, контактуючих з поверхнею заліза; вміст у цих розчинах кисню.

Як боротися із корозією?

Існує кілька методів боротьби з корозією. Одним із них є *захист поверхні металу*, яку вкривають лаками, олійними фарбами, мастилом, іншими металами, використовуючи для цього гальванотехніку. Таким чином здійснюється ізоляція металу від атмосферного повітря.

Сьогодні все ширше використовують захисні покриття з органічних полімерів. Покриття можна робити різних кольорів, і це велими гнучке розв'язання проблеми корозії. Адже поверхневий погляд на оточуючі нас у побуті речі дає масу прикладів подібного рішення: холодильник, велосипед та ін.

Іноді залізо покривають тонким шаром іншого металу. Деякі виробники виготовляють кузови автомобілів із сталі з гальванічним цинковим покриттям. При такій обробці утворюється міцний шар оксиду цинку, і якщо гальванічне покриття не зруйноване, він добре захищає від іржавіння.

Навіть якщо таке покриття має дефекти, сталевий корпус захищений від швидкого руйнування, тому, що в системі переважно кородує цинк, а ні залізо. Цинк тут «приносять у жертву».

Одне з самих перших пропозицій щодо використання «жертвоних» металів було зроблено у 1824 р. для захисту від корозії металічної обшивки корпусів морських суден.

У наші дні цинкові блоки використовують для захисту від корозії нафтодобуваючих платформ у Північному морі.

Ви можете зрозуміти причину такого ефекту, порівняв електродні потенціали залізної і цинкової напівкомірок. Будь-який метал,

який має більш негативний потенціал, може бути використаний як «жертвний». Описаний метод носить назву *протекторного*.

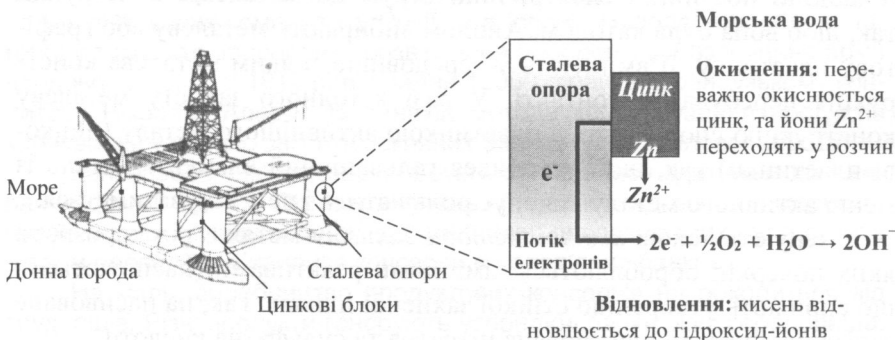


Рис. 33. «Жертвопринесення» для захисту сталених опор на нафтопереробних платформах: переважно відбувається окиснення закріплених на опорах цинкових блоків

ЗАВДАННЯ

Використовуючи величини стандартних електродних потенціалів, поясніть, чому магній і цинк, а ні олово, можуть бути використані, як «жертвні» метали для захисту сталі від корозії. У морській воді умови далекі від стандартних, але співвідношення між електродними потенціалами цих реакцій зберігається.

Напівреакція	E^0, V
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg^0$	-2,37
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$	-0,44
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn^0$	-0,14

Для боротьби з газовою корозією за високих температур до складу металу вводять алюміній, хром, берилій, магній або наносять на його поверхню шар алюмінію (*алітування*).

Методом боротьби з корозією є *обробка корозійного середовища*: видалення кисню з відповідних розчинів, застосування інгібіторів корозії. Інгібіторами можуть бути деякі органічні речовини (аміни, альдегіди тощо), які, адсорбуючись на поверхні металу, захищають його від руйнування.

Досить часто користуються *електрохімічний захистом* металів – катодний захист з накладеним струмом. У разі *катодного захисту* підводять постійний електричний струм до металевої конструкції так, щоб вона була катодом. Анодом вибирають металеву або графітову пластинку. Її вміщують у середовище, з яким металева конструкція перебуває в контакті. У разі катодного захисту металеву конструкцію сполучають з пластинкою активнішого металу (цинкові пластинки) так, щоб утворився гальванічний елемент. Деталь із менш активного металу виконує роль катода і не руйнуватиметься.

Існують також *хімічні методи захисту* металів від корозії, за яких поверхні обробляються хімічними реагентами (пасивуються), що сприяють утворенню стійкої захисної плівки. Так, на пасивоване залізо не діють концентрована нітратна та сульфатна кислоти.

На поверхню металу наносять також захисні неметалічні покриття (*фосфатування*). Стальні деталі фосфатують сумішшю ферум(II) та манган дигідрогенфосфатів $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; та $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

НЕРЖАВІЮЧА СТАЛЬ – ІДЕАЛЬНЕ РІШЕННЯ?

Багато сталених виробів, що використовуються у побуті, наприклад, кухонний посуд, ложки, вилки, ножі, бак пральної машини та ін., виготовлені з нержавіючої сталі, що не потребує додаткового захисту.

Нержавіючу сталь розробив у 1913 р. американський хімік Гаррі Бріарлі. Він досліджував швидке зношення збройних стволів і вирішив спробувати сталь з високим вмістом хрому.

Як правило, під час проведення аналізу зразок розчиняли в кислоті, а тут Бріарлі зустрівся з несподіваними труднощами. Його сталь з високим вмістом хрому не розчинялася. Він також зауважив, що залишені у лабораторії зразки зберігали первинний блиск. Бріарлі зрозумів, що знайшов сталь, яка не підлягає корозії!

Нержавіюча сталь не підлягає корозії тому, що на її поверхні утворюється плівка хром(III) оксиду – Cr_2O_3 . На відміну від іржі, на цей оксид вода не діє, і він міцно з'єднаний з металевою поверхнею. Маючи товщину всього декілька нанометрів, оксидна плівка не скриває природний блиск металу. При цьому вона не проникна для повітря і води та захищає метал.

Так що ж, нержавіюча сталь – це ідеальне вирішення проблеми? На жаль, нержавіюча сталь дорого коштує, і ми вимушені приймати це до уваги.

ЩО ВІДБУВАЄТЬСЯ В «ОЛОВ'ЯНИЙ» БАНЦІ?

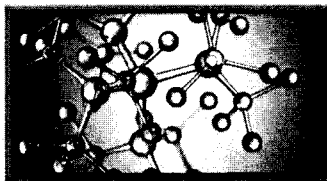
Наполеон на початку XIX ст. зауважив, що «армію штовхає шлунок». Дві його армії знаходилися далеко одна від одної, вони брали участь у військових компаніях у Росії та в Іспанії. Наполеон пообіцяв нагороду тому, хто запропонує розв'язання проблеми забезпечення армії продовольством. У 1812 р. він видав 12000 франків французькому кондитеру Ніколасу Аперту за винахід метода консервування продуктів харчування у щільно закритих скляних банках після теплової обробки.

Консервовані м'ясо, овочі, фрукти залишалися здатними до вживання довгий термін. Пізніше англієць Пітер Дюранд почав використовувати замість скляних банок залісні банки, поверхня яких була вкрита шаром олова. Так з'явилися консерви в «олов'яних банках».

На жаль, виробництво продуктових консервів не обходиться від труднощів. Різні продукти генерують усередині банки різні середовища, які по-різному впливають на метал і можуть викликати корозію. Наприклад, боби містять багато білку, до складу якого входить сульфур. Під час стерилізації, деякі білки можуть руйнуватися з виділенням сірководню. Сірководень може взаємодіяти з оловом і залізом, утворюючи сульфіди. Сульфіди мають темний колір, нерозчинні, але нетоксичні.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте загальні методи добування металів.
2. Опишіть загальні властивості металів.
3. Чим обумовлена добра електро- і теплопровідність металів?
4. У чому полягає сутність процесу іржавіння заліза?
5. Як відбувається іржавіння оцинкованого і лудженого заліза у місцях тріщин?
6. Опишіть способи, які використовують в автомобільному будівництві для захисту сталі від корозії.
7. У чому полягає сутність протекторного способу захисту металів від корозії?
8. Які метали входять до складу нержавіючої сталі?
9. Для виготовлення консервних банок Пітер Дюран використовував листове залізо, яке занурював у розплавлене олово. Яке призначення олова?
10. Назвіть умови, коли не можна використовувати цинк замість олова при виготовленні консервних банок.



РОЗДІЛ III

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

§1. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН – ФУНДАМЕНТАЛЬНИЙ ЗАКОН ПРИРОДИ

- 1.1. Основні положення періодичного закону.
- 1.2. Загальний огляд хімічних елементів за групами і періодами.
- 1.3. Розповсюдженість хімічних елементів у природі.
- 1.4. Закономірності розподілу біогенних елементів у періодичній системі.
- 1.5. Гідроген і водень: загальна характеристика.
- 1.6. Загальна характеристика елементів VII-A підгрупи.

Про що ви узнаете в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про періодичну систему елементів, а саме дізнаєтесь про сучасні положення періодичного закону – фундаментального закону природи. Ви одержите такі нові знання:

- положення вчення В.І. Вернадського про біосферу;
- закономірності розповсюдження хімічних елементів у біосфері;
- закономірності розподілу біогенних елементів за s-, p-, d-, f-блоками періодичної системи;
- характеристики таких елементів, як Гідроген, галогени та їх сполуки.

Ключові слова

Періодичний закон
Період, група
Біогенні елементи
Учення В. Вернадського
про біосферу
Органоген(и)
Гідроген
Галогени

The Periodic Law
Period, group
Biogene elements
The Vernadsky's doctrine
about biosphere
Organogen(s)
Hydrogen
Halogens

Всесвіт увесь від «А» до «Я»,
 Земля й небо, ти та я,
 Трава, пісок і снігопад,
 Та ядер атомних розпад,
 Та Сонця світ, та блиск Луни
 В таблиці цій помічені.
 І складність в ній, і простота,
 Всесвіту нашого краса.
 І в кожній клітці та повсюди:
 Чому?... Для чого?... Що та Де?...

Ю. Ефимовський («Ракета и травинка», Л.: 1984)

1.1. Основні положення періодичного закону

У природі існує 92 елемента. Учені завжди намагались знайти принцип упорядкування елементів у межах єдиної логічної схеми. Так, у 1865 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс розмістив елементи у порядку зростання їх відносних атомних мас, зауваживши, що восьмий елемент схожий на перший, дев'ятий – на другий. Він розташував їх стовбцями, вони отримали назву октави Ньюлендса, а сам закон учений назвав *законом октав*:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

У 1864 р. німецький учений Ю. Мейер розмістив 27 елементів у порядку збільшення атомних мас, а потім розділив цю послідовність на дев'ять груп по три елемента у кожній, так звані, тріади Мейера. Ю. Мейер спочатку висунув ідею упорядкування хімічних елементів за ступенем окиснення. Потім, у 1864 р. запропонував таблицю з елементів, розташованих і згрупованих за валентністю. Паралельно з німецьким ученим свою версію запропонував російський хімік Д.І. Менделєєв. Між ученими виникла дискусія про пріоритет щодо відкриття періодичного закону. Хоча Ю. Мейером це було зроблено за п'ять років до Д.І. Менделєєва, німецький учений визнавав пріоритет російського хіміка у відкритті періодичного закону. Разом з тим, у 1882 р. Лондонське королівське товариство присудило золоті медалі Деві з формулюванням «За відкриття періодичних співвідношень атомних ваг» спільно Д.І. Менделєєву і Ю. Мейеру.

У 1869 р. Д.І. Менделєєв сформулював *періодичний закон* так: *властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг¹ елементів.*



Рис. 34. Д.І. Менделєєв – один із засновників Періодичного закону

Розміщуючи всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, Д.І. Менделєєв дійшов висновку, що подібні елементи чергуються через правильні інтервали, іноді розміщуються поряд. Для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природному ряду. Учений розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Саме це дало йому змогу виявити закономірний характер зміни властивостей як подібних, так і відмінних за хімічною природою елементів у їх загальному ряду.

Після відкриття електрона, створення теорії будови атома змінились погляди на сутність формулювання періодичного закону. Основною фундаментальною характеристикою хімічного елемента є заряд його ядра!

Сучасне формулювання періодичного закону:

Властивості хімічних елементів та їх сполук знаходяться у періодичній залежності від заряду ядер елементів.

Заряд ядра атома відповідає атомному номеру елемента у періодичній системі.

Періодичний закон не можна звести до короткої формули. Зміст його виражається такими **положеннями**:

- Усі види речовин складаються з хімічних елементів – різних типів атомів.

- Хімічні елементи можна розмістити в ряд, у якому кожний елемент характеризується тільки йому властивим протонним числом, і в якому всі елементи перебувають у безпосередньому взаємозв'язку і взаємозалежності.

- Знаючи місце хімічного елемента у природному ряду, можна описати його властивості, визначити валентність, атомну масу, передбачити синтез нових сполук, до складу яких входять ті чи інші елементи.

- Із збільшенням протонних чисел хімічних елементів їхні властивості змінюються періодично. Через певне число номерів (не завжди одне й те саме) повторюються валентності елементів, загальні формули їхніх хімічних сполук то що.

- Подібні елементи, крім періодично віддалених, можуть розміщуватись поряд. Знаючи послідовність розподілу елементів і характер подібності між ними, можна передбачати існування нових елементів, прогнозувати їхні властивості.

- Періодичний закон конкретизовано виражений у вигляді періодичної системи елементів (періодичної таблиці).

Кожне з цих положень є важливим для правильного розуміння значення відкриття періодичного закону.

1.2. Загальний огляд хімічних елементів за групами і періодами

Періодична система хімічних елементів – це конкретизований (табличний) вираз періодичного закону. Відомо багато варіантів періодичної системи.

Часто користуються так званим «довгоперіодним» варіантом, де великі періоди не поділяються на парний і непарний ряди, а записуються в один ряд. Існує також, так званий, короткий варіант періодичної системи елементів.

Слід зазначити, що варіант періодичної системи, який запропонував Д.І. Менделєєв виявився найбільш довговічним і досконалим, охоплював не тільки відомі елементи, а й ті, що ще мали бути відкриті в майбутньому.

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА

ПЕРІОД	РЯД	Г Р У П П А								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
I	1							(H)	He	
II	2	Li ЛІТІЙ	Be БЕРИЛІЙ	B БОР	C КАРБОН (Вуглець)	N НІТРОГЕН (азот)	O ОКСИГЕН (кисень)	F ФТОР (фтор)	Ne НЕОН	Ca КАЛЬЦІЙ
III	3	Na НАТРІЙ	Mg МАГНІЙ	Al АЛЮМІНІЙ	Si СИЦІЙ (кремій)	P ФОСФОР	S СІЛЬФУР (сірка)	Cl ХЛОР	Ar АРГОН	Kr КРИПТОН
IV	4	K КАЛІЙ	Ca КАЛЬЦІЙ	Sc СКАНДІЙ	Ti ТИТАН	V ВАНАДІЙ	Cr ХРОМ	Mn МАНГАН	Fe ЖЕЛІЗО	Ni НІКЕЛЬ
V	5	Cu МІДЬ	Zn ЦИНК	Ga ГАЛІЙ	Ge ГЕРМАНІЙ	As АРСЕН (миш'як)	Se СЕЛЕН	Br БРОМ	Kr КРИПТОН	Pd ПАЛАДІЙ
	6	Rb РУБІДІЙ	Sr СТРОНЦІЙ	Y ІНДІЙ	Zr ЦЕРКОНІЙ	Nb НИОБІЙ	Mo МОЛІБДЕН	Tc ТЕХНІЦІЙ	Ru РУТЕНІЙ	Rh РОДІЙ
	7	Ag СІРЧЕВИЙ	Cd КАДМІЙ	In ІНДІЙ	Sn СТАРОН ОЛОВО	Sb СТІВІЙ	Te ТЕЛУР	I ІОД	Xe КСЕНОН	Pt ПЛАТИНА
VI	8	Cs ЦЕЗІЙ	Ba БАРИЙ	Tl ТАЛІЙ	Pb СВІНЦЬ	Bi ВІСМУТ	Po ПОЛОНІЙ	At АСТАТ	Rn РАДОН	
	9	Au ЗОЛОТО	Hg РІТУГЕР	Pt ПЛАТИНА	Au ЗОЛОТО	Pt ПЛАТИНА	Pt ПЛАТИНА	Pt ПЛАТИНА	Pt ПЛАТИНА	Pt ПЛАТИНА
VII	10	Fr Францій	Ra Радій	Ac Актиній	Rf Рифм	Db Дубній	Sg Сгангвей	Bh Бергштрей	Hs Ганс	Mt Міттер
	11	Uu Унунуній	Uu Унундвій	Uu Унунтрій	Uu Унункват	Uu Унунп'ять	Uu Унуншість	Uu Унунсім	Uu Унундев'ять	Uu Унундесять
ВИЩІ ОКСИДИ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄	
ДЕЯКІ СОЛЮКИ ВІДПОВІДНО					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR		
* ЛАНТАНОЇДИ										
* АКТИНОЇДИ										

Рис. 35. Короткоперіодний варіант періодичної системи.

Існує дві основні структурні одиниці періодичної системи: *період* і *група*.

Період – це ряд хімічних елементів, розміщених за зростанням їхніх протонних чисел і який розпочинається з лужного металу (перший період – з Гідрогену) і закінчується інертним газом. Існує сім періодів: перший найменший (складається з двох елементів – Гідрогену і Гелію), другий і третій – два малих (по вісім елементів), четвертий і п'ятий – два великих (по вісімнадцять елементів), шостий період найбільший (32 елементи), а останній період – незакінчений.

У періодах простежується поступове послаблення металічних

властивостей елементів та наростання неметалічних з переходом до інертних газів, що наочно можна показати на прикладі елементів другого періоду. Період розпочинається з Літію – одновалентного елемента з властивостями металу, що енергійно розкладає воду з утворенням лугу та водню. За Літієм розміщений Берилій – двовалентний елемент з властивостями металу, що повільно розкладає воду за звичайної температури. За Берилієм іде Бор – тривалентний елемент із слабо вираженими неметалічними властивостями, а далі розміщуються Карбон – чотиривалентний неметал. Нітроген – елемент з досить різко вираженими неметалічними властивостями, Оксиген – типовий неметал, Флуор – найактивніший з неметалів періодичної системи. Період закінчується інертним газом – Неоном.

Порівнюючи елементи великих періодів, можна помітити деяку непослідовність зміни їхніх властивостей: спочатку їхні металічні властивості послаблюються, потім дещо наростають і знову послаблюються з переходом до елементів неметалічної природи. Так, у п'ятому періоді металічні властивості, які різко виявлено в Рубідію, послаблюються від елемента до елемента і найпасивніші метали цього періоду – Рутеній, Родій, Паладій за пасивністю нагадують інертні елементи. Елементи цього періоду, що розміщені за Паладієм (Аргентум, Кадмій, Індій, Станум), виявляють вищу металічну активність; від Кадмію до Телуру металічні властивості елементів значно послаблюються; Телур – неметал. Йод – активний неметал, період закінчується інертним газом Ксеноном.

Отже, п'ятий період (як і всі великі періоди) поділяється на два ряди: один починається з Рубідію і закінчується Паладієм, інший починається з Аргентуму і закінчується інертним газом – Ксеноном. Причому у другому ряду чіткіше, ніж у першому, виявляється поступовий перехід від металу через неметали до інертного газу.

Другою важливою структурною одиницею періодичної системи є *група* – ряд (вертикальний стовпчик) подібних елементів, що належать до різних періодів. Кожна група є родиною типових елементів. Всього в періодичній системі є вісім груп елементів.

До кожної групи входять по одному елементу з малих періодів, по два елементи – з великих, оскільки великий період складається з двох рядів, і з кожного з них до тієї чи іншої групи повинен входити один елемент. Кожна група складається з двох підгруп: головної і побічної. Це можна пояснити тим, що елементи, які входять

до даної групи з двох рядів (парного і непарного) одного й того самого періоду, не цілком подібні за своїми властивостями.

До головної підгрупи належать типові елементи і подібні до них елементи великих періодів. Решта елементів даної групи належить до побічної підгрупи. Так, до головної підгрупи першої групи належать типові елементи – Літій, Натрій і подібні до них Калій, Рубідій, Цезій, Францій (всі вони є лужними металами); до побічної підгрупи першої групи належать Купрум, Аргентум, Аурум.

Крім груп і підгруп у періодичній системі є ряди подібних елементів, які розміщені в одній і тій самій групі і в одному періоді (за винятком платинових металів). Ці ряди елементів називаються *родинами*. Так, до родини Феруму належать Ферум, Кобальт і Нікол; до родини лантаноїдів – елементи з протонними числами 57–71, які дуже подібні між собою, родина актиноїдів містить чотирнадцять елементів з протонними числами 90–103, що йдуть за Актинієм і дуже подібні між собою за властивостями.

Лантаноїди та актиноїди здебільшого виносять у самостійні ряди, які розміщують унизу періодичної таблиці елементів.

Встановлюючи місце елемента в періодичній таблиці, Д.І. Менделєєв керувався всією сукупністю його властивостей. Хоча у своїх працях він прямо не говорив про атомний номер як фундаментальну характеристику хімічного елемента, але це відчувалось у кожній його праці, де йшлося про періодичний закон. Пізніші дослідження показали, що розміщення Д.І. Менделєєвим елементів у періодичній системі є правильним і відповідає будові їхніх атомів.

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у певній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначити його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

1.3. Розповсюдженість хімічних елементів у природі

Хімічний склад Землі, закони розповсюдження і розподілу, шляхи міграції і перетворення хімічних елементів на Землі вивчає геохімія. Ця наука тісно пов'язана з геологією, мінералогією. Вона спирається на хімічні закони і має велике практичне значення для прогнозування місцезнаходження у земній корі корисних копалин. У розвиток геохімії великий внесок внесли американський дослід-

ник Ф. Кларк та вчені В.І. Вернадський і А.Є. Ферсман.

Розділ геохімії, який вивчає хімічні процеси у земній корі за участю живих організмів, називають *біогеохімією*. Частину земної оболонки, яка зайнята рослинними і тваринними організмами, називають *біосферою*.

За В.І. Вернадським, біосфера – це певним чином організоване середовище, перероблене живими організмами і космічними випромінюваннями та пристосована до життя. Її верхня межа (тропосфера) знаходиться на висоті 12–15 км, а нижня (літосфера) – на глибині до 5 км. Таким чином, біосфера охоплює нижню частину атмосфери, всю гідросферу і верхню частину літосфери.

Розповсюдженість хімічних елементів у земній корі різна. Невелика кількість елементів складає земну кору. Близько 50% маси земної кори приходить на Оксиген, близько 25% – на Силіцій. Такі елементи, а їх вісімнадцять, як: Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Натрій, Калій, Магній, Гідроген, Титан, Карбон, Хлор, Фосфор, Сульфур, Нітроген, Манган, Флуор, Барій складають 99,8% маси земної кори.

За В.І. Вернадським, живі організми приймають активну участь у перерозподілу хімічних елементів у земній корі. Мінерали, природні хімічні речовини утворюються у біосфері завдяки діяльності живої речовини.

Прикладом геохімічної ролі живої речовини є кальцієва функція, характерна для всіх організмів, які мають кальцій-фосфатний (карбонатний) ланцюг. Концентруючи Кальцій у своїх тілах, живі організми енергійно вилучають його з навколишнього середовища. Іншим прикладом геохімічної ролі живої речовини є утворення гірських порід, наприклад, залізних руд в результаті діяльності мікроорганізмів.

Дослідження хімічного складу земної кори, ґрунту, морської води, рослин, тварин, людини показали, що у живих організмах, зокрема людині, можна знайти майже усі елементи земної кори і морської води. Тобто існує ідентичність у хімічному складі земної кори і живих організмів.

Вміст елементів, ковалентно пов'язаних з органічною частиною біомолекул, зменшується з ростом заряду ядра атомів у даній групі періодичної системи у III-A – VI-A-групах, наприклад, $w(O) > w(S) > w(Se) > w(Te)$. Вміст елементів, що знаходяться в органі-

змі у вигляді йонів (*s*-елементи I-A – II-A-груп, *p*-елементи VII-A-групи), зі зростанням заряду ядра атома елемента у групі збільшується до елемента з оптимальним йонним радіусом, а потім зменшується. Наприклад, у II-A-групі при переході від Берилію до Кальцію вміст елементів в організмі збільшується, а при подальшому переході від Барію до Радію знижується. Аналогічно й у VII-A групі: при переході від Флуору до Хлору вміст елементу в організмі збільшується, а потім зменшується.

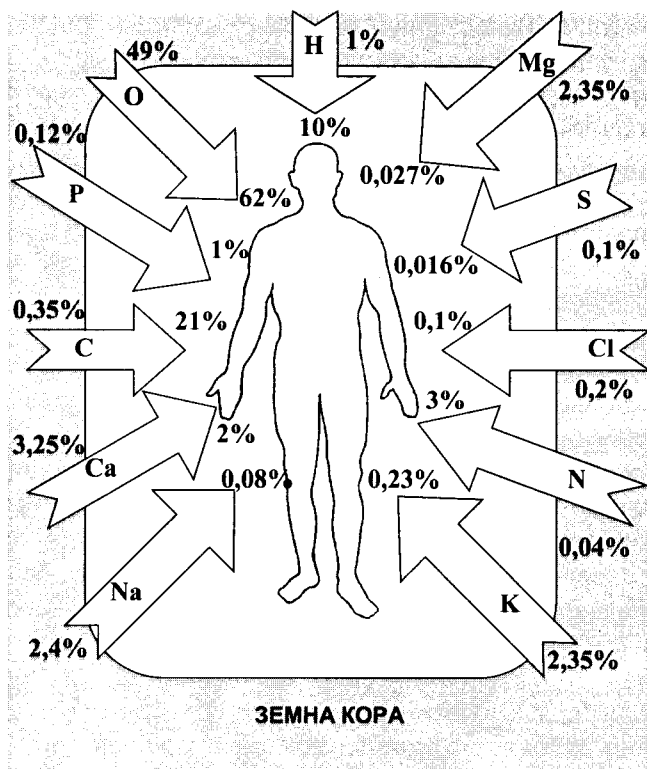


Рис. 36. Вміст хімічних елементів у земній корі та організмі людини

У процесі еволюції від неорганічних речовин до біоорганічних основою використання хімічних елементів під час утворення біосистем є природний відбір. У табл. 10 наведено відомості про вміст хімічних елементів у земній корі, морській воді, рослинних, тваринних

організмах.

З табл. 10 видно, що більшу частку речовини живих організмів складають елементи, що мають достатньо високу розповсюдженість у земній корі (рис. 33). Однак, ця закономірність виконується не завжди. Так, у земній корі вміст Силіцію (27,6%), а у живих організмах його мало. Аналогічно й для Алюмінію, що у великих кількостях міститься у земній корі (7,45%) і у незначних ($1 \cdot 10^{-50}$) – у живих організмах.

Таблиця 10

Вміст хімічних елементів (масова частка, %) у земній корі, ґрунті, морській воді, рослинах, тваринах (за О.П. Виноградовим)

Елемент	Земна кора	Ґрунт	Морська вода	Рослини	Тварини
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5 \cdot 10^{-5}$	0,15	10^{-5}
Al	7,45	7,12	10^{-6}	0,02	10^{-5}
Fe	5,0	3,8	$5 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,002	18	21
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Ti	0,6	0,46	10^{-7}	10^{-7}	$10^{-6} - 10^{-5}$
N	0,02	0,1	10^{-5}	0,3	3,1
H	1,0	—	10,72	10	9,7
P	0,08	0,08	$5 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4 \cdot 10^{-7}$	10^{-3}	10^{-5}
Zr	0,04	0,62	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Sr	0,04	0,03	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}
Ba	0,04	0,04	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	10^{-5}
Cr	0,02	0,019	—	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}
F	0,027	0,02	10^{-4}	10^{-5}	$10^{-5} - 10^{-4}$
V	0,03	0,01	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-4}	10^{-5}
Cl	0,048	0,01	1,89	10^{-2}	0,08
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Ni	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}
Cu	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Co	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-5}$
Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	10^{-4}
Pb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-5}	10^{-6}

Елемент	Земна кора	Грунт	Морська вода	Рослини	Тварини
B	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-5}
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-1}$	10^{-6}	10^{-5}	$10^{-5} \cdot 10^{-4}$
Mo	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6} \cdot 10^{-5}$
As	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6} \cdot 10^{-5}$
Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	—	10^{-4}
Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	10^{-6}	10^{-4}
W	—	10^{-4}	—	—	—
U	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-7}$	—	10^{-8}
Se	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	—
Bi	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	—	$2 \cdot 10^{-6}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	—	$4 \cdot 10^{-10}$	—	10^{-7}
Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	10^{-14}	10^{-14}	10^{-12}
Ag	10^{-5}	—	10^{-9}	—	$3 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-6}$

Непропорційний вміст елементів в організмі і навколишньому середовищі пов'язаний з розчинністю природних сполук у воді. Спостерігається й зворотня картина, наприклад, Карбон у незначних кількостях міститься у земній корі (0,35%), а за вмістом у живих організмах займає друге місце (21%). *Збільшений вміст елементу в організмі порівняно з навколишнім середовищем називають біологічним концентруванням елементу.*

У результаті природного відбору основу живих систем складає тільки шість елементів: Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Сульфур, Фосфор, які одержали назву *органогени*. Ці елементи складають в організмі 97,4%.

Органогеном номер 1 є Карбон. Він здатний утворювати стійкі ковалентні зв'язки. Оксиген і Гідроген є носіями окисних і відновних властивостей органічних сполук Карбону. Співвідношення Оксигену і Гідрогену у біомолекулах визначає тенденцію цих сполук до диспропорціонування і взаємодії їх з водою — середовищем живих організмів.

1.4. Закономірності розподілу біогенних елементів у періодичній системі

Хімічний склад живих організмів, як було показано нижче, знаходиться у взаємозв'язку із хімічним складом земної кори. Академік О.П. Виноградов встановив, що кількісний вміст хімічних

елементів в організмі зворотно пропорційний їх атомним номерам, оскільки основу організму складають елементи перших трьох періодів періодичної системи. Основою для вивчення властивостей елементів, зокрема їх біологічної ролі є періодичний закон. Фізико-хімічні властивості, і відповідно, їх фізіологічна роль визначається положенням цих елементів у періодичній системі.

Завдяки природному відбору основу живих організмів складають такі елементи: Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур, які одержали назву *органогени*. Масова частка їх в організмі людини складає 97,3%.

Як правило, зі збільшенням заряду ядра атомів збільшується токсичність елементів даної групи та зменшується їх вміст у організмі. Зменшення вмісту можна пояснити тим, що елементи довгих періодів завдяки великим атомним та йонним радіусам, високого заряду ядра, складності електронних конфігурацій, малої розчинності сполук важко засвоюються живими організмами. В організмі у значних кількостях містяться легкі *s*- і *p*-елементи.

До мікроелементів відносять *s*-елементи першого (Гідроген), третього (Натрій, Магній) і четвертого (Калій, Кальцій) періодів, а також *p*-елементи другого (Карбон, Нітроген, Оксиген) і третього (Фосфор, Сульфур, Хлор) періодів. Решта *s*- і *p*-елементів перших трьох періодів фізіологічно активні. *s*- і *p*-Елементи великих періодів рідко відіграють роль незамінних, за виключенням, Йоду, Калію, Кальцію. До фізіологічно активних відносять деякі *s*- і *p*-елементи четвертого і п'ятого періодів – Стронцій, Арсен, Селен, Бром.

Серед *d*-елементів життєво необхідні в основному елементи четвертого періоду: Манган, Ферум, Цинк, Купрум, Кобальт. Останнім часом встановлена фізіологічна роль і деяких *d*-елементів цього періоду: Титану, Хрому, Ванадію. *d*-Елементи п'ятого і шостого періодів, за виключенням Молібдену, не проявляють вираженої позитивної фізіологічної активності. Молібден входить до складу ряду окисно-відновних ферментів (наприклад, альдегідоксидази) і відіграє велику роль у перебігу біохімічних процесів.

Деякі *f*-елементи (лантанойди і актиноїди) у низьких кількостях містяться в організмі тварин, людини, наявність багатьох поки не встановлена. Як правило, вони високотоксичні, утворюють стійкі сполуки з комплексонами та іншими полідендатними лігандами.

Спорідненість та різниця біологічної дії елементів пов'язана із

електронною будовою атомів та йонів. Близькі значення атомних радіусів, енергій йонізації, координаційних чисел та ін. Обумовлюють ефекти заміщення елементів у біологічних системах. Таке заміщення йонів може здійснюватися як посиленням (*синергізм*), так й з пригніченням активності (*антагонізм*) заміщеного елементу. Наприклад, схожість фізико-хімічних характеристик Be^{2+} і Mg^{2+} обумовлюють їх взаємозамінність. Це пояснює факт інгібування магнієвмісних ферментів під час надходження в організм Берилію, тобто Берилій – антагоніст Магнію. Кальцій за своїми властивостями близький до Стронцію і Барію, тому ці йони можуть заміщувати один одного у біосистемах. При цьому спостерігається як випадки синергізму, так й антагонізм.

Для *d*-елементів більш характерно горизонтальна схожість, ніж вертикальна. Йони двохвалентних Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколю, Купруму, Цинку мають схожі фізико-хімічні характеристики: електронну структуру, близькі радіуси йонів, координаційні числа 4 і 6, близькі значення констант нестійкості. Така схожість характеристик цих елементів обумовлює їх взаємозамінність і тотожність біологічної дії. Наприклад, перелічені елементи, за виключенням Цинку, стимулюють процес кровотворення. Усі вони посилюють обмін речовин, впливають на біосинтез.

Синергізм *3d*-елементів проявляється також у тому, що при введенні у раціон тварин солей Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} збільшується продуктивність і збільшується кількість молока.

Синергізм і антагонізм елементів вивчений ще недостатньо. Дослідження цього питання дуже важливо, тому, що дозволяє розкрити біологічну роль елементів, створювати нові лікарські препарати. Взаємозв'язок між фізико-хімічними характеристиками елементів та їх біологічною дією дозволяє прогнозувати результат надходження різних сполук цих елементів до живих організмів.

1.5. Гідроген і водень: загальна характеристика

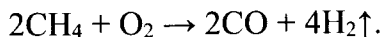
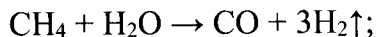
Гідроген належить до найбільш поширених елементів Всесвіту. У земній корі масова частка Гідрогену становить близько 1%. В атмосфері вміст Гідрогену, що перебуває у вигляді простої речовини – водню, становить близько 0,00001 % (за масою). Близько 30% (за об'ємом) вільного водню входить до складу вулканічного газу.

Основним джерелом поповнення вмісту водню в атмосфері є виділення його під час виверження вулканів, з бурових свердловин. Близько половини маси Сонця та інших зірок припадає на Гідроген. Він входить також до складу міжзоряного газу, міститься в космічних туманностях.

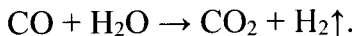
На Землі основна кількість Гідрогену перебуває в зв'язаному стані. Гідроген входить до складу води (11%), всіх тваринних і рослинних організмів, кам'яного і бурого вугілля, нафти, природного газу, багатьох мінералів. Концентрування Гідрогену в організмі людини – близько 10% (7 кг) порівняно з його вмістом у земній корі (1%), що свідчить про значну роль Гідрогену у біологічних процесах. На 100 атомів Гідрогену в організмі людини приходить всього 58 атомів інших елементів.

Основна особливість атома Гідрогену полягає в тому, що на відміну від інших атомів його валентний електрон безпосередньо знаходиться у полі дії атомного ядра, відсутні проміжні електронні оболонки. Інша відмінність Гідрогену – йон Гідрогену є елементарною частинкою дуже малих розмірів (10^{-15} м).

Водень добувають, здебільшого, з природного газу. Під час нагрівання до 1000°C суміші природного газу з водяною парою і киснем за наявності каталізатора відбуваються реакції:



Ці процеси називають *пароводяною* та *кисневою конверсією метану*. Потім CO каталітично окиснюють водяною парою (конверсія карбон(II) оксиду):



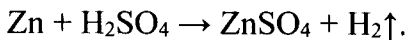
Сучасним методом добування водню високого ступеня чистоти є електроліз води, за яким добувають близько 20 % всього водню.

Промисловим методом добування водню є низькотемпературне охолодження коксового газу. За цим методом добувають близько 25% водню.

Водень транспортують у сталевих балонах під підвищеним тиском.

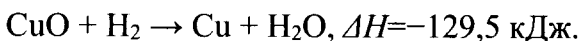
У лабораторних умовах водень добувають в апаратах Кіппа,

діючи розчином хлоридної або розбавленим розчином сірчаної (сульфатної) кислоти на цинк:

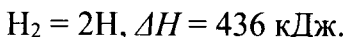


Водень – безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх відомих газів. За нормальних умов маса 1 л водню становить 0,09 г.

Під час нагрівання водень здатний відновлювати оксиди багатьох металів, наприклад:



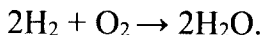
Під дією на водень за низького тиску тихого електричного розряду утворюється атомарний водень:



Атомарний водень, стикаючись із стінками посудини, легко переходить у молекулярний стан з виділенням великої кількості теплоти, яка використовується у спеціальних водневих пальниках.

Атомарний водень може існувати близько 1 с. Ця велика стійкість зумовлена тим, що зіткнення двох атомів Н не призводить до утворення молекули H_2 . Для цього потрібне зіткнення трьох атомів, щоб енергія, яка виділяється під час утворення молекули, передавалась третьому атому.

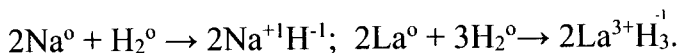
У хімічних реакціях водень поводить себе як неметал. Він горить в атмосфері кисню або повітря, хоч сам не підтримує горіння речовин, які горять у кисні. Внаслідок спалювання водню в кисні утворюється найстійкіша сполука цих речовин – вода:



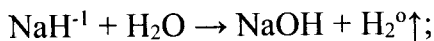
Суміш водню з киснем у співвідношенні об'ємів, близькому до 2 : 1, у разі підпалювання вибухає. Така суміш називається *гримучим газом*. Під час горіння водню виділяється велика кількість теплоти; температура водневого полум'я може досягати 2800°C , тому водень використовують під час зварювання та різання металів, у двигунах космічних кораблів тощо.

Водень у реакціях з активними металами виступає як окисник, а ступінь окиснення його в сполуках з металами становить - 1. У цих випадках водень веде себе як типовий галоген, утворюючи спо-

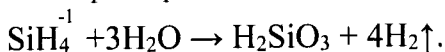
луки – гідриди:



Ці процеси відбуваються значно важче, ніж взаємодія водню з галогенами і киснем.



натрій гідрид



силіцій гідрид

Отже, під час гідролізу основні гідриди утворюють луки, а кислотні – кислоти.

Водень як проста речовина у великих кількостях застосовується в хімічній промисловості, зокрема для синтезу хлороводню, амоніаку, метанолу тощо, у харчовій промисловості, у металургійній для відновлення металів із руд (добування вольфраму, молібдену, кобальту, нікелю тощо), для гідрогенізації органічних речовин.

Водень має найбільшу питому теплоту згоряння з усіх відомих видів палива. Зріджений водень використовують у ракетній техніці, атомарний водень – під час обробки тугоплавких металів тощо.

Водень застосовують для добування його сполук з металами – гідридів, які використовують як компонент ракетного палива.

У наукових дослідженнях широко використовують нуклід Гідрогену – Дейтерій. Відомо, що важка вода є ефективним сповільнювачем нейтронів в ядерних реакторах.

Використання водню має велике майбутнє. Водень може стати універсальним джерелом енергії. Одночасно вирішиться проблема охорони довкілля, оскільки під час згоряння водню утворюється тільки вода – атмосфера не забруднюється. Водень успішно можна використовувати як паливо для автотранспорту та в авіації. Нині розробляються різні варіанти «водневої енергетики».

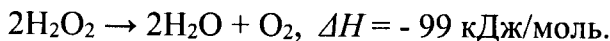
Біологічна роль найважливіших сполук Гідрогену. Вода – одна з найважливіших і розповсюджених сполук Гідрогену. Вода займає 75% поверхні Землі. У організмі дорослої людини міститься – 65 – 67% води, у ембріонів – 94%. Усі хімічні реакції в живому організмі здійснюються у водному середовищі. Життя без води не

можливе. Важку воду використовують для вивчення руху води в рослинах та швидкості всмоктування води у живих організмах. Використання D₂O дозволило виявити, що у тканинах деяких рослин вода рухається зі швидкістю 14 м/год, а вода, випита людиною, за 2 години повністю розподіляється по органах та тканинах організму, і лише через два тижні повністю виводиться з нього.

Гідроген пероксид H₂O₂ є важливим побічним продуктом метаболізму.

Ступінь окиснення Оксигену у H₂O₂ дорівнює - 1, тобто має проміжне значення між ступенем окиснення Оксигену у воді (-2) та у молекулярному кисні (0). Отже, гідроген пероксид може проявляти як властивості окисника, так й відновника.

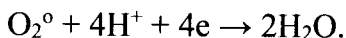
Чистий гідроген пероксид термодинамічно нестійкий і при постійній розкладається з вибухом на воду і кисень з виділенням великої кількості теплоти:



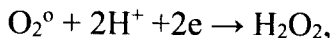
Такий розклад H₂O₂ є реакцією диспропорціонування (самоокиснення – самовідновлення).

Водні розчини гідроген пероксиду більш стійки, у прохолодному місті вони зберігаються тривалий час. У продаж гідроген пероксид поступає у вигляді 30 % водного розчину – пергідролу.

У мітохондріях атоми Гідрогену, що відщеплені від субстратів дегідрогеназами, передають свої електрони через ланцюг переносників кисню, який відновлюється до води:



Для клітини дуже важливо, щоб, приєднавши 4 електрони, молекула кисню відновлювалася до двох молекул води. При неповному відновленні кисню, наприклад у випадку приєднання 2 електронів, утворюється гідроген пероксид:



а під час приєднання 1 електрона – надпероксидний (супероксидний) радикал O₂⁻.

Проміжні продукти відновлення молекулярного кисню – гідроген пероксид і суперпероксидний радикал дуже токсичні для клі-

тини. Токсичність пов'язана з тим, що H_2O_2 , O_2^- взаємодіють з ліпідним шаром клітинних мембран, порушуючи їх.

Аеробні клітини можуть захистити себе від шкідливої дії пероксиду гідрогену і пероксид-радикалу за допомогою ферментів каталази і супероксиддисмутази.

У медичній практиці пероксид гідрогену використовують як зовнішній бактерицидний засіб. Дія H_2O_2 основане на його окисної здатності та нешкідливості продукту його відновлення – води.

1.6. Загальна характеристика елементів VII-A підгрупи

До VII-A групи належать галогени: *Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I, Астат At.*

У цю групу часто включають Гідроген, однак властивості його суттєво відрізняються від властивостей галогенів, і тому хімічні властивості водню доцільно розглядати окремо.

На валентних орбіталях атомів галогенів знаходиться по сім електронів – два на *s*- і п'ять на *p*-орбіталях. До завершення електронної оболонки галогенам не вистачає одного електрона. Тому галогени мають велику спорідненість до електрону і є сильними окисниками.

Властивість до приспінання електронів характеризує галогени як типові неметали. Галогенід-йони, особливо Cl^- , стійкі у біосередовищах.

Молекулярні галогени – речовини загальної формули GaI_2 , тобто складаються з двох атомів. Утворення двохатомних молекул галогенів з нейтральних атомів супроводжується виділенням значної кількості енергії.

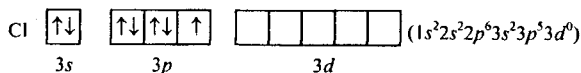
Молекулярні галогени, як неполярні сполуки, погано розчинюються у воді. При 20°C розчинність Cl_2 – 0,091 моль/л, Br_2 – 0,22 моль/л, I_2 – 0,001 моль/л.

Флуор та його сполуки знаходять широке застосування. Велику кількість фтору переробляють на уран гексафторид, який використовують для розділення ізотопів Урану. Багато фтору йде на фторування органічних сполук, синтез різних холодоагентів (фреонів), добування фторопластів, зокрема тефлону. Суміш зріджених фтору, кисню та озону (до 60% O_3) є енергійним окисником ракетних палив.

Плавикову (фторидну) кислоту (HF) використовують для травлення скла, для розкладання різних силікатів, у хімічному аналізі. Більш розгорнуто розглянемо властивості хлору та його сполук.

Хлор у природі. Добування і властивості Хлору

Електронна формула та схема електронної будови атома Хлору:



Хлор – типовий неметал. Як для сильно електронегативного елемента для Хлору характерний ступінь окиснення -1 (HCl, NaCl, KCl тощо). У сполуках із більш електронегативними елементами – Флуором, Оксигеном, Нітрогеном–Хлор виявляє позитивні ступені окиснення: +1, +3, +5, +7.

Хлор належить до досить поширених елементів (0,02 %). Трапляється він у зв'язаному стані у вигляді хлоридів – солей соляної (хлоридної) кислоти. Найпоширенішими мінералами Хлору є кам'яна сіль NaCl (галіт), сильвін KCl, сильвініт KCl·NaCl. Велика кількість хлоридів міститься в морській воді, входить до складу живих організмів.

Хлор – елемент, необхідний для підтримки життєдіяльності живих організмів. Хлорид-йони присутні в організмі у макрокількостях. Натрій хлорид NaCl входить до складу плазми крові, соляна (хлоридна) кислота відіграє значну роль у травленні.

Шлунковий сік (рН від 1 до 3) містить катіон H⁺ та аніони Cl⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻. Однак концентрація хлорид йонів значно перевищує концентрацію інших йонів. Тому говорять, що соляна кислота міститься у шлунковому соку та її масова частка складає близько 0,2%.

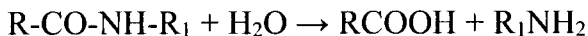
ЗАВДАННЯ

У шлунковому соці людини масова частка хлоридної кислоти складає 0,2% ($\rho = 1,010$ г/мл). Визначите рН шлункового соку людини. Скільки молей хлоридної кислоти поступає у шлунок за рік, якщо за добу виробляється 1,5 кг шлункового соку.

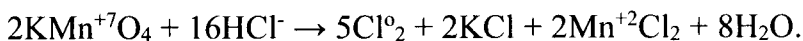
Для виробітки соляної кислоти у шлунку необхідний NaCl – кухонна сіль. Виділення соляної кислоти з клітин слизистої оболонки шлунку можна описати таким рівнянням:



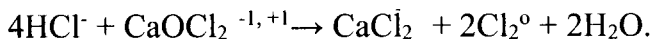
Соляна кислота шлункового соку необхідна для переходу ферменту пепсину в активну форму. Пепсин забезпечує засвоєння білків шляхом гідролітичного розщеплення пептидних зв'язків (звідси й назва ферменту):



У промисловості хлор як просту речовину добувають електролізом водного розчину натрій хлориду. Невеликі кількості хлору можна добути в лабораторних умовах, окиснюючи хлороводень або хлориди за наявності кислоти. Здебільшого окисниками є оксиди або солі металів у вищих ступенях окиснення:



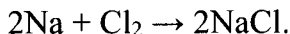
Хлор у лабораторних умовах добувають в апараті Кіппа з хлоридної кислоти і хлорного вапна (як окисника):



Хлор – жовто-зелений газ з різким запахом.

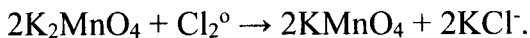
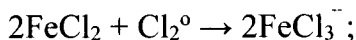
Хлор – активний окисник. Він енергійно взаємодіє з металами і більшістю неметалів, легко окиснює різні складні сполуки. Відновні властивості виявляє лише під час взаємодії з фтором.

Реакція сполучення хлору з металами супроводжується виділенням великої кількості теплоти:



Сухий хлор не взаємодіє з залізом, тому його зберігають у сталевих балонах. Після попереднього нагрівання у середовищі хлору загоряється навіть мідь.

Нижче наведено рівняння реакцій, в яких хлор виявляє властивості окисника:



Хлор вступає також у реакції самоокиснення-самовідновлення, перебігові яких сприяє лужне середовище:

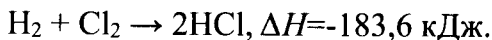


За кімнатної температури без освітлення хлор з воднем не взаємодіє, а в разі освітлення чи нагрівання хлор реагує з воднем з вибухом, що зумовлено ланцюговим механізмом цієї реакції.

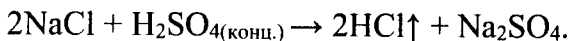
Хлороводень. Хлориди

Для Хлору ступінь окиснення -1 є найстійкішим, він виявляється в хлороводні та хлоридах.

Як сильна кислота HCl широко використовується в техніці, медицині, промисловості. У промисловості HCl добувають синтезом із простих речовин:



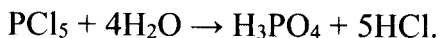
Значно меншу кількість HCl у промисловості добувають за реакцією:



Хлороводень, добутий за одним із розглянутих методів, розчиняють у воді. Концентрована хлоридна кислота містить близько 37% HCl , густина її становить $1,19 \text{ г/см}^3$. Таку кислоту інакше називають димучою хлоридною кислотою. Транспортують її у великих скляних бутлях.

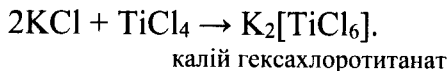
Хлориди з йонним зв'язком між атомами – це кристалічні речовини з високими температурами плавлення, з ковалентним – гази, рідини або легкоплавкі тверді речовини, хлориди з йонно-ковалентним зв'язком займають проміжне положення.

Основні хлориди (хлориди металів) не гідролізують на відміну від кислотних (хлориди неметалів), які гідролізують практично повністю:



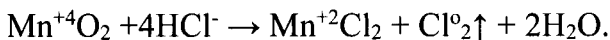
Кислотні хлориди називаються хлорангідридами.

Основні і кислотні хлориди здатні взаємодіяти між собою; основні хлориди є донорами пар електронів за рахунок йонів, кислотні хлориди – акцепторами пар електронів, наприклад:



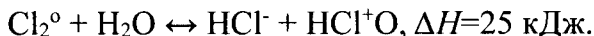
Йони Хлору Cl^- є донорами електронів.

Під час взаємодії з сильними окисниками хлоридна кислота виявляє відновні властивості, наприклад:



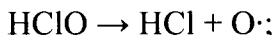
Оксигеновмісні сполуки Хлору

Гіпохлоритну кислоту можна добути гідролізом хлору:



Розбавлений розчин її поступово розкладається, в цьому разі відбуваються перетворення, які можна розділити на три типи:

1) реакція внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:



2) реакція розкладу:

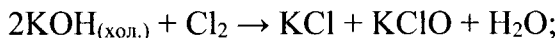


3) реакція самоокиснення-самовідновлення:



Кожному типу перетворень відповідають певні умови, змінюючи які, можна провести реакцію практично цілком у якому-небудь одному напрямку. Під дією світла відбувається реакція згідно з рівнянням (1), за наявності зневоднювальних сполук – реакція (2), у разі нагрівання – реакція (3).

Тому під час пропускання хлору в холодний і гарячий розчини калій гідроксиду реакції відбуваються за різними рівняннями:

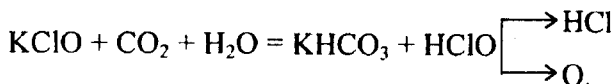


Таким чином у гарячому розчині KOH замість калій гіпохлориту KClO утворюється калій хлорат KClO_3 – бертолетова сіль.

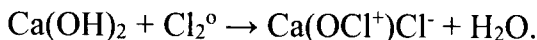
Гіпохлоритна кислота – сильний окисник. Завдяки утворенню HClO під час взаємодії хлору з водою виявляються вибілювальні властивості хлору (сухий хлор не вибілює).

Вибілювальні властивості суміші розчинів солей гіпохлорит-

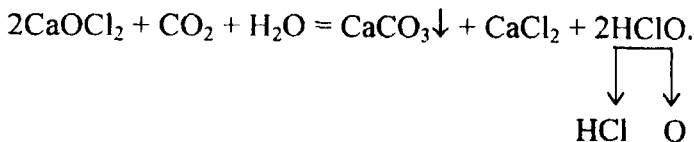
ної HClO і хлоридної HCl кислот, що носить назву «жавелевої води», зумовлюються розкладанням калій гіпохлориту під дією вуглекислого газу, що міститься у повітрі:



Внаслідок взаємодії хлору з кальцій гідроксидом утворюється хлорне, або білильне, вапно – змішана сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:

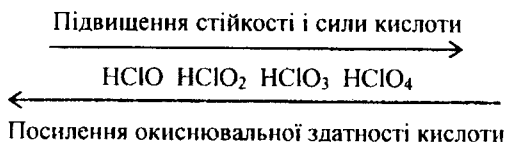


Хлорне вапно – це білий порошок з різким запахом, має сильні окиснювальні властивості. Його використовують для вибілювання тканин, паперу, для дезінфекції. Під дією вуглекислого газу у вологому повітрі хлорне вапно розкладається з виділенням гіпохлоритної кислоти HClO , яка і вибілює рослинні волокна:



Суміші бертолетової солі з різними горючими речовинами здатні вибухати під впливом удару. Тому бертолетову сіль застосовують для виготовлення запалів, у піротехніці, сірниковій промисловості.

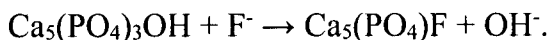
У разі нагрівання калій хлорату без каталізатора він розкладається згідно з рівнянням:



Біологічна роль галогенів

Флуор. Маса флуору в організмі людини складає близько 7 мг ($\sim 10^{-5} \%$). Сполуки флуору концентруються у тканині кісток, нігтях, зубах. До складу зубів входить близько 0,01% флуору, при-

чому більша частина приходить на емаль, що пов'язано з присутністю важкорозчинного фторофосфату $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Інтерес до біологічної дії флуору пов'язаний з проблемою зубних хвороб, тому, що флуор захищає зуби від карієсу. Мінеральну основу зубних тканин – дентину складає гідроксифосфат $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, хлорофосфат $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Фторид-йон легко заміщує гідроксид-йон в гідроксифосфаті, утворюючи захисний емалевий шар більш твердого флуорофосфату:



Хлор. У живому організмі міститься близько 0,15% хлору. Хлорид-йони відіграють важливу біологічну роль. Вони активізують деякі ферменти, створюючи сприятливе середовище для дії протеолітичних ферментів шлункового соку, забезпечують йонні потоки через клітинні мембрани, приймають участь у підтримці осмотичного тиску.

Хлорид-йон має оптимальний радіус для проникнення через мембрану клітин. Саме цим пояснюється його сумісна дія з йонами натрію і калію у створенні певного осмотичного тиску і регуляції водосолевого обміну. Добова потреба людини в натрій хлориді складає 5–10 г. Як вже вказувалося, NaCl необхідний для виробітки соляної кислоти у шлунку. Окрім важливої ролі соляної кислоти у процесі травлення, вона знешкоджує різні патогенні бактерії (холери, тифу).

Хлор-йони не має токсичної дії, тоді як хлор – високотоксичний газ, який використовувався у першу світову війну як хімічна зброя. Гранично-допустима концентрація газоподібного хлору у повітрі 0,001 мг/л.

Важливими комплексними сполуками галогенів, що використовують у медицині, є протипухлинні препарати (хіміотерапія): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – діамінодихлороплатина(II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – діамінотетрахлороплатина(IV).

Бром. Маса бром у живому організмі складає $\sim 10^{-5}$ %. Він локалізується у залозах внутрішньої секреції, у першу чергу у гіпофізі. Біологічна роль сполук бром ще недостатньо визначена. У літературі є відомості, що сполуки бром пригнічують функцію щитовидної залози.

У організмі існує певний динамічний зв'язок між вмістом у ньому бромід- та хлорид-йонів. Підвищена концентрація бромід-йонів у крові порушує рівновагу і сприяє швидкому виділенню нирками хлорид-йонів та навпаки.

Бромід-йони легко всмоктуються у шлунково-кишковому тракті. Токсичність бромід-йонів невисока. Однак завдяки повільному виділенню з організму – протягом 30–60 діб – вони можуть накопичуватися (кумулявати), що призводить до розвитку хронічного отруєння, яке називають «бромізмом».

Йод відносять до числа незамінних біогенних елементів. Його сполуки відіграють важливу роль у процесах обміну речовин. У живому організмі міститься близько $4 \cdot 10^{-5}$ % йоду. Із загальної кількості йоду в організмі більш половини знаходиться у щитовидній залозі. Майже весь йод, що міститься у залозі, знаходиться у зв'язаному стані у вигляді гормонів – і тільки 1% його знаходиться у вигляді йодид-йону. Щитовидна залоза концентрує гормони тироксин і трийодтиронин.

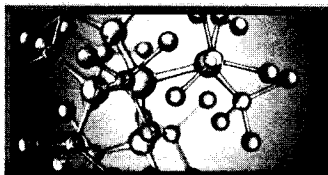
Знижена активність щитовидної залози (гіпотиреоз) може бути пов'язана зі зменшенням її здатності накопичувати йодид-йони, а також нестачею у їжі йоду (ендемичний зоб).

Отже, усі галогени фізіологічно активні, Хлор і Йод незамінні для життєдіяльності організму. Флуор також можна вважати елементом необхідним для нормального функціонування живих організмів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Сформулюйте періодичний закон та його основні положення.
2. Дайте коротку характеристику хімічних елементів за групами та періодами періодичної системи.
3. Охарактеризуйте закономірності розповсюдження хімічних елементів у природі.
4. Оформулюйте основні тези вчення В.І. Вернадського про біосферу.
5. Що вивчає біогеохімія?
6. Які основні закономірності розподілу біогенних елементів у періодичній системі?
7. Охарактеризуйте положення Гідрогену у періодичній системі елементів.

8. Які основні методи добування водню?
9. Охарактеризуйте біологічну роль найважливіших сполук Гідрогену.
10. Дайте загальну характеристику елементів VII-A групи.
11. Напишіть електронну конфігурацію атомів елементів VII-A групи. Які ступені окиснення характерні для Хлору?
12. Які способи добування хлору ви знаєте?
13. Дайте загальну характеристику хлороводню, хлоридної кислоти, хлоридів.
14. Які оксигеновмісні сполуки Хлору ви знаєте?
15. Що називають хлорною водою? Чим обумовлено бактерицидна дія хлорної води?
16. Які галогени відносять до незамінних елементів?
17. Охарактеризуйте біологічну роль галогенів.
18. Чи можуть галогеноводні у реакціях відігравати роль окисника? Відповідь обґрунтуйте.
19. Обґрунтуйте неможливість одержання оксидів хлору безпосередньою взаємодією хлору з киснем.
20. Окресліть закономірність кількісного вмісту елементів в організмі за О.П. Виноградовим.



РОЗДІЛ III

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

§2. ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНИХ VI, V, IV ПІДГРУП: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ВЛАСТИВОСТІ, ДОБУВАННЯ, ВИКОРИСТАННЯ

- 2.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Оксигену. Оксиген та кисень. Сульфур, сірководень, сульфатна кислота.
- 2.2. Загальна характеристика підгрупи Нітрогену. Нітроген і азот, гідрогеновмісні та оксигеновмісні сполуки Нітрогену, нітратна кислота, нітрати, азотні добрива.
- 2.3. Фосфор, оксигеновмісні сполуки Фосфору, фосфатна кислота, фосфати, фосфорні добрива.
- 2.4. Загальна характеристика підгрупи Карбону. Карбон, вуглець, оксигеновмісні сполуки Карбону, карбонатна кислота, карбонати.
- 2.5. Паливо та його види (антрацит, кам'яне і буре вугілля, торф, деревина, природний газ та ін.).
- 2.6. Силіцій, оксигеновмісні сполуки Силіцію, силікатна кислота, силікати.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про елементи підгруп IV-A, V-A, VI-A періодичної системи, а саме:

- елементи підгрупи Карбону;
- елементи підгрупи Нітрогену;
- елементи підгрупи Сульфуру.

Ви одержите нові знання, познайомившись з:

- біологічними функціями сполук Оксигену, Сульфуру, Нітрогену, Фосфору, Карбону, Силіцію;
- колообігами елементів-органогенів: Оксигену, Карбону, Фосфо-

ру, Нітрогену, Сульфур;

- галузями промислового використання сполук Сульфур, Нітрогену, Фосфору, Карбону, Силіцію;
- проблемою озонового екрану Землі;
- проблемою утворення кислотних дощів.

Ключові слова

<i>Оксиген</i>	<i>Oxygen</i>
<i>Сульфур</i>	<i>Sulphur</i>
<i>Нітроген</i>	<i>Nitrogen</i>
<i>Фосфор</i>	<i>Phosphorus</i>
<i>Карбон</i>	<i>Carbon</i>
<i>Силіцій</i>	<i>Silicium</i>
<i>Азотне добриво</i>	<i>Nitrogenous fertilizer</i>
<i>Фосфорне добриво</i>	<i>Phosphoric fertilizer</i>
<i>Озонасфера</i>	<i>Ozonsphere</i>
<i>Кислотний дощ</i>	<i>Acid rain</i>

2.1. Загальна характеристика елементів VI-A підгрупи. Оксиген, кисень. Сульфур, сірка, сірководень, сульфатна кислота, сульфати

До шостої групи входять елементи головної і побічної підгруп. До головної підгрупи належать: Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і радіоактивний елемент Полоній. Елементи головної та побічної підгруп подібні за властивостями їхніх сполук з найвищими ступенями окиснення й істотно відрізняються за властивостями сполук з нижчими ступенями окиснення та простих речовин.

Загальна назва елементів VI-A групи – халькогени, що в перекладі з грецького означає «утворюючі руди». Це вказує на знаходження їх в природі. Електрона формула валентної оболонки атомів VI-A групи – ns^2np^4 . У разі переходу від Оксигену до Полонію радіуси їхніх атомів збільшуються, а енергія йонізації та відносна електронегативність – зменшуються. Тому найближче до металів слід розмішувати Полоній. Всі інші елементи цієї групи – неметали. Активність їх як неметалів від Оксигену до Телуру послаблюється. Одночасно від Сульфур до Полонію послаблюється здатність виявляти негативний ступінь окиснення, який у сполуках з металами і Гідрогеном, як правило дорівнює -2.

Оскільки атом Оксигену містить тільки два неспарені електро-

ни, він може сполучатись у молекули таким чином: $O - O$ та $O - O - O$ й утворювати тільки дві алотропні модифікації: кисень та озон.

Оксиген – найпоширеніший елемент у земній корі, його вміст становить 49,4%. Високий вміст і значна активність Оксигену визначається формою існування більшості хімічних елементів Землі у вигляді оксигеновмісних сполук. Оксиген входить до складу життєво необхідних органічних речовин – білків, жирів, вуглеводів.

Найбільш розповсюджений на Землі оксид – гідроген оксид або вода. Вода складає 50–99% маси будь-якого живого організму. В організмі людини міститься 70–80% води. За 70 років життя людина випиває 25000 кг води.

Завдяки структурі вода має унікальні властивості. В живому організмі вона є універсальним розчинником органічних і неорганічних сполук, приймає участь у процесах йонізації молекул розчинних речовин. Вода є не тільки середовищем, у якому перебігають біохімічні реакції, але сама інтенсивно приймає участь у гідролітичних процесах.

Кисень – це проста речовина, утворена Оксигеном, міститься в атмосферному повітрі, у зв'язаному стані Оксиген входить до складу води, кварцу, силікатів, алюмосилікатів, сполук тваринного і рослинного походження. Без кисню неможливі чисельні важливі процеси, наприклад, дихання, окиснення амінокислот, жирів, вуглеводів. Тільки деякі рослини, які називають анаеробними, можуть існувати без кисню.

У вищих тварин кисень проникає у кров, сполучається з гемоглобіном, утворюючи нестійку сполуку оксигемоглобін. З потоком крові ця сполука поступає у капіляри різних органів. Тут кисень відщеплюється від гемоглобіну і через стінки капілярів дифундує у тканини. Зв'язок між гемоглобіном і киснем нестійкий і здійснюється за рахунок донорно-акцепторної взаємодії з йоном Fe^{2+} .

У стані спокою людина вдихає близько $0,5 \text{ м}^3$ повітря за годину. Але лише $1/5$ кисню, що поступає з повітрям затримується в організмі. Надлишок $4/5$ кисню необхідний для створення високої його концентрації у крові. Це у відповідності із законом Фіка забезпечує достатню швидкість дифузії кисню через стінки капілярів. Таким чином, за добу людина фактично використовує близько $0,1 \text{ м}^3$ кисню.

У тканинах кисень витрачається на окиснення різних сполук.

Ці реакції у решті решт призводять до процесу гниття (окиснення) складних органічних речовин. Регенерування кисню відбувається у рослинах.

Таким чином, у результаті колообігу Оксигену в природі підтримується його стабільний вміст у біосфері. Колообіг Оксигену тісно пов'язаний з колообігом Карбону в біосфері.

Вперше кисень у чистому вигляді добув шведський хімік К. Шеєле (1772 р.), а у 1774 р. англійський хімік Д. Прістлі добув його з ртуті(II) оксиду.

У вільному стані кисень міститься у повітрі. Крім кисню; у верхніх шарах атмосфери є проста речовина Оксигену озон O_3 , максимальна концентрація якого зафіксована на висоті близько 25 км від поверхні Землі. Цей озоновий шар утворився з Оксигену під дією ультрафіолетового проміння. Він має дуже важливе значення, оскільки затримує жорстке (короткохвильове) сонячне проміння, тривала дія якого смертельно небезпечна для всіх живих організмів.

ПРОБЛЕМА ОЗОНОВОГО ЕКРАНА

Сонячна радіація, особливо її короткохвильова ультрафіолетова частина, уявляє собою один з найбільш міцних чинників зовнішнього середовища, які визначають умови розвитку та існування всього живого на Землі. Відомо, що біологічна активність радіації тим більша, чим коротше довжина хвилі. Тому особливо високу радіологічну активність мають кванти УФ-радіації. Майже невеликої кількості радіації достатньо для швидкого знищення всього живого на земній поверхні. Але атмосфера надійно не захищає біосферу від дії УФ-радіації (рис. 37).

Питання про озоновий екран, прогнозування його виснаження та наслідків цього процесу торкається глобальних перспектив науково-технічного прогресу, стабільності існування земної екосистеми та, у першу чергу, всього живого на Землі.

Озон – в перекладі з грецької *пахучий*. Це газ, в молекулі якого міститься три атоми Оксигену – O_3 . Його запах можливо відчуті після грози, бо у нижньому шарі атмосфери він утворюється під час розряду блискавок, а в стратосфері він утворюється під дією Сонця.

Озону в атмосфері дуже мало – мільйонні частки відсотка. Найбільша вона на висоті 20-25 км – 0,001%. На цій висоті озон утворює оболонку, яку називають озоновим «щитом» Землі. Товщина цього шару – лише кілька міліметрів. У малих кількостях озон дуже корисний для живих організмів. Люди відчують помітне поліпшення самопочуття при диханні «озоновим» повітрям після грози. Але коли кількість озону значно збільшується, то відбувається зростання захворюваності

людей. А невелике зменшення товщини озонового шару підвищує ймовірність захворювань на рак шкіри. Зниження цього шару в два рази привело б до згубних наслідків для земного біофонду.

Озонова проблема складається з двох аспектів:

1. Цей шар захищає нашу планету від згубної дії ультрафіолетового випромінювання Сонця. Малі дози такого випромінювання корисні тим, що сприяють утворенню в організмі людей вітамінів групи Д, посилюють опірність організму (імунітет). Але в значних дозах це випромінювання здатне вбити живі організми.

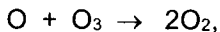
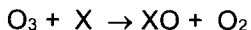
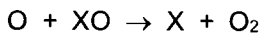
Шар озону, що знаходиться в нижній стратосфері поглинає ультрафіолетове випромінювання Сонця, яке б могло знищити життя на Землі.

2. В останні десятиліття виникла і швидко розширюється зона з дуже низькою концентрацією озону над Антарктидою. Таку зону було названо «озоною дірою». Причин зменшення озонового шару дуже багато. Значну небезпеку для озонового шару становили нітроген оксиди (рис. 38). У Північній півкулі кількість озону зменшилась на 3-6 %, але після того як основні держави світу домовились про припинення ядерних випробувань, ця небезпека зникла.

Втрачається озон і при запусках штучних супутників Землі, бо при цьому утворюється дірка на кілька кілометрів, яка затягується дуже повільно.

Одна з гіпотез полягає у тому, що хлор і його сполуки частково знищують озон. До висот озонового шару піднімаються сполуки Хлору, які викидають хімічні заводи, а також в побуті фреони (багатоатомні хлоро-, броморганічні сполуки такі як: метилхлороформ – CH_3CCl_3 , фреони – 11 (CFCl_3), -12 (CF_2Cl_2), бромометан (CH_3Br), галони – 1301 (CF_3Br) і 1211 (CF_2ClBr). Вони потрапляють до атмосфери як розпилювачі, розчинники, холодоагенти у холодильниках і кондиціонерах. Броморганічні речовини широко використовують для гасіння пожеж, у військовій справі, у сільському господарстві. Вони підлягають забороні з 1995 р., але на сьогоднішній день їм не знайдена ефективна заміна.

У нижніх шарах атмосфери хлоро-, броморганічні сполуки залишаються інертними. Але під дією сонячного випромінювання у стратосфері фреони розпадаються та в результаті реакції з озоном руйнують його. Механізм руйнування озону у каталітичних циклах дуже простий:



де X – каталізатор (-OH, NO_x , Cl, Br, Me та ін.).

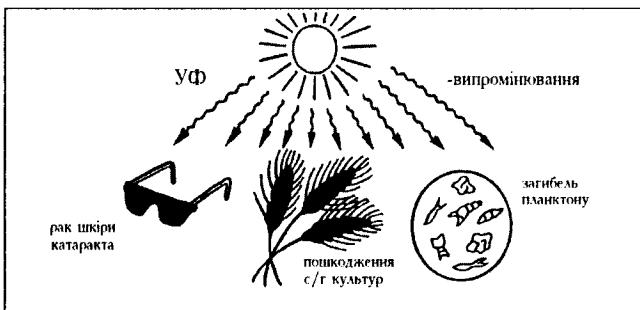


Рис. 38. Негативний вплив УФ-випромінювання

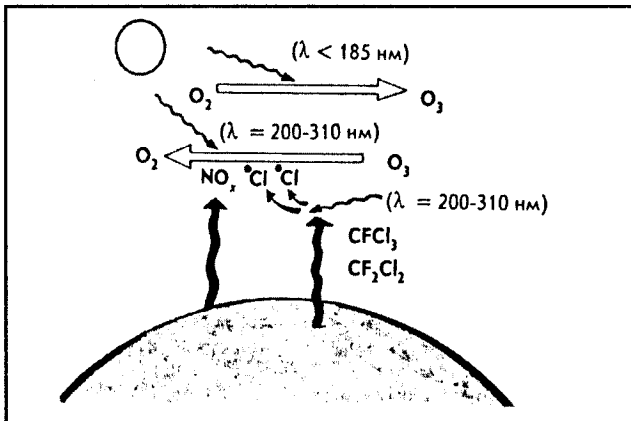


Рис. 37. Схема впливу флуорохлоровуглеводнів і нітроген оксидів на озоновий шар

Найбільш розповсюдженні фреони мають великий «час релаксації» (час їх «життя») в стратосфері, який визначається як середній час з моменту надходження в атмосферу або утворення молекули до її фотохімічного руйнування). Наприклад, для фреонів -11, -12 він складає 60 і 120 років відповідно. Що стосується атомів Брому, то їх озоноруйнівна властивість у 10 разів більша, ніж атомів Хлору. Крім того, якщо Хлор руйнує озон на висоті близько 40 км, де його відносно мало, то максимальна дія Брому на озон приходить на шар 14-22 км, який лежить близько озонowego максимуму. Учені підрахували, що кожний атом Хлору руйнує майже 100 000 молекул озону.

Як уже зазначалося, нітроген оксиди також можуть приводити до руйнування молекул озону. Одним з джерел постачання нітроген оксидів до атмосфери є сільськогосподарська діяльність. Скажімо, на грунтах, які оброблені азотними добривами анаеробні бактерії відновлюють нітрат-іони до молекулярного азоту і нітроген(I) оксиду – N_2O .

Культивовані ґрунти як би «дихають» цим оксидом, який потрапляє до стратосфери і реагує із атомами кисню:



А нітроген(II) оксид, як відомо, є каталізатором руйнування молекул озону.

Таким чином, за декілька років озон перетворився з маловідомої компоненти атмосферного повітря на газ, який має одну з головних ролей в забезпеченні життя на Землі.

Серед хімічних заходів з відновлення озонового шару вченими пропонуються такі:

- збільшення фотохімічного джерела озону шляхом збудження молекулярного кисню і швидкості його фотолізу лазерним випромінюванням у нижніх шарах стратосфери;
- руйнування молекул хлоро-, фторовуглеводнів у верхніх шарах стратосфери під час газового розряду, який збуджується на пересіченні кількох міцних мікрохвильових променів;
- скорочення використання хлоро-, фторовуглеводнів і пошуки екологічно-безпечних їх замісників.

Зусиллями вчених вже у 1978 р. США, Канада і Скандинавські країни заборонили застосування фреонів в аерозольних балончиках. У 1988 р. відбулася міжнародна конференція, на якій 24 країни підписали протокол про скорочення виробництва і споживання фреонів. У 1988 р. до протоколу вже приєдналася 31 держава.

Учені, які досліджували озоновий шар, встановили, що кількість озону знижується приблизно на 1% за десятиріччя. Але вже в 1985 р. з'явилися несподівані повідомлення про зменшення озону над Антарктидою за 7 років майже вдвічі. Це явище вивчали вчені всіх країн, які досліджують Антарктиду. Найбільші втрати озону на висоті 16,5 км, де його залишилось 3% від нормальної кількості.

Учені країн світу намагаються звернути увагу урядів і промисловців на захист озонового шару. Вони довели не тільки шкідливість фреонів для знищення озону, але й використання твердого палива в ракетах, допомагають заборони деяких шкідливих для озону технологій. Крім того, необхідно скорочення використання азотних добрив і прийняття заходів щодо введення більш прогресивних методів обробки сільськогосподарських ґрунтів.

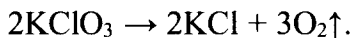
81 країна і ряд міжнародних організацій домогалися прийняття «Хельсінської декларації про захист озонового шару». Учасники погодилися повністю припинити виробництво фреонів та інших флуорохлороорганічних сполук, надати допомогу країнам, які розвиваються, для впровадження безпечних для озону технологій.

Способи добування та фізико-хімічні характеристики кисню. Кисень можна добути з повітря або розкладанням сполук Оксигену. Атмосферне повітря – це суміш багатьох газів. Основну масу повітря становлять кисень 21% та азот 78%. До складу повітря входять також невеликі кількості інертних газів 1%, карбон(IV) оксид та водяна пара. Майже завжди у повітрі є пил та інші випадкові домішки. Сталими компонентами повітря вважають кисень, азот та інертні гази, вміст яких у повітрі практично всюди однаковий. До змінних компонентів повітря належать карбон(IV) оксид, водяна пара, пил, вміст яких змінюється залежно від природних умов і температури.

У промислових масштабах кисень добувають багатоступінчастою дистиляцією зрідженого повітря.

У лабораторіях використовують кисень промислового виробництва, що міститься у сталених балонах. У лабораторних умовах кисень добувають з різних оксигеновмісних сполук – оксидів, пероксидів, солей їх термічним розкладанням.

Найчастіше у лабораторній практиці для добування кисню використовують реакції розкладання таких оксигеновмісних солей, як калій перманганат та бертолетова сіль:



Понад половини кисню, що добувається у промисловості, використовується для інтенсифікації хімічних процесів (у доменному процесі, виробництві сульфатної та нітратної кислот тощо).

Кисень застосовують для досягнення високих температур (до 3200°C) спалюванням у спеціальних пальниках суміші різних горючих газів (ацетилен, водень) з киснем. Таке полум'я застосовують для плавлення кварцу та інших тугоплавких речовин. Рідкий кисень використовують як високоефективний окисник палива у ракетних двигунах. Застосовують кисень також і в медицині (кисневі подушки, палати).

Кисень – це безбарвний газ без запаху, трохи важчий за повітря: маса 1 л кисню за нормальних умов дорівнює 1,43 г, а маса 1 л повітря – 1,293 г. Розчинність кисню у воді невелика: в 100 об'ємах

води за температури 0°C розчиняється 4,9 об'єму кисню, а за температури 20°C – 3 об'єми.

Кисень розчиняється у деяких розплавлених металах (срібло, платина, золото, паладій). Наприклад, в одному об'ємі срібла розчиняється близько 10 об'ємів кисню. Кисень має високу хімічну активність. За реакційною здатністю він поступається тільки галогенам. Взаємодія речовин з киснем у багатьох випадках має характер горіння.

Хімічні властивості сполук Сульфуру. Для Сульфуру характерні такі ступені окиснення: -2 (сульфідна кислота, сульфіди); +4 (сульфур(IV) оксид, сульфіти); +6 (сульфатна і дисульфатна кислоти, сульфати).

Сульфур достаньно широко розповсюджений у природі (0,03%). Сульфур у природі трапляється у вільному стані (самородна сірка). До найважливіших природних сполук Сульфуру належать сульфати: мірабіліт, або глауберова сіль, Na_2SO_4 ; гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; сульфіди і полісульфіди – цинкова обманка, мідний блиск CuS . Великі кількості сульфатів перебувають у розчиненому стані в природних водах. Сульфур входить до складу білкових речовин. Виявлено Сульфур також в метеоритах у вигляді ферум сульфіду. У живих організмах утворюються продукти окиснення Сульфуру – політіонові кислоти із загальною формулою $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 3-6$).

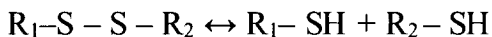


Ці продукти мають протимікробну активність. Таку властивість очищеної сірки використовують для боротьби із хворобами рослин.

За вмістом в організмі вищих тварин (0,16%) Сульфур відносять до макроелементів. Наприклад, добова потреба дорослої людини у цьому елементі складає 4 – 5 г. Сульфур входить до складу багатьох біомолекул – білків, амінокислот (цистеїну, цистіну, метіоніну та ін.), гормонів (інсуліну), вітамінів (вітамін B_1). Багато сульфуру міститься у каротині волосся, кістках, нервовій тканині.

Амінокислоти, що містять сульфур, характеризуються наявністю тіолових – SH-груп або наявністю дисульфідних зв'язків –S–S–. Під час окиснення тіолових груп утворюються дисульфідні зв'язки та, навпаки, під час відновлення зв'язків –S–S– утворюються SH-

групи, тобто такі переходи зворотні:

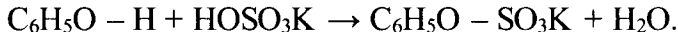


У деякій ступені цей перехід захищає живий організм від радіаційних ушкоджень.

У живих організмах Сульфур, що входить до складу амінокислот окиснюється. Кінцевими продуктами цього процесу є сульфати. Окрім того, утворюються тіосульфати, елементарна сірка і політіонові кислоти.

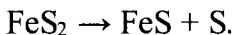
Сульфур внаслідок наявності *3d* підрівня здатний утворювати цілу низку сполук зі зв'язками S-S, що істотно відрізняє хімію сполук Оксигену і Сульфуру.

Сульфатна кислота, що утворюється в організмі бере участь у знешкодженні отруйних сполук – фенолу, крезолу, індолу, які утворюються у кишковому тракті з амінокислот. Сірчана кислота зв'язує деякі ксенобіотики, наприклад, лікарські препарати та їх метаболіти. Зі усіма цими сполуками сірчана кислота утворює відносно нешкідливі речовини, які виводяться з організму. Наприклад, з сечею виділяється калієва сіль сірчаноокислого естеру фенолу:



Для Сульфуру, як й для Оксигену, характерна алотропія – існує декілька алотропних модифікацій Сульфуру – ромбічна, моноклінна, пластична сірка. Завдяки меншій електронегативності (2,5) у порівнянні з Оксигеном (3,5) здатність до утворювання водневих зв'язків виражена слабкіше. Для Сульфуру характерно утворювання стійких полімерних ланцюгів.

Важливим джерелом добування сірки є залізний колчедан, або пірит:



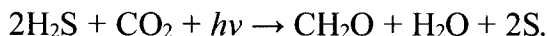
Сірка є типовим активним неметалом. Так при невеликому нагріві вона окиснює прості речовини, але й сама легко окиснюється киснем. Такі метали, як мідь, срібло, свинець, бісмут, кадмій, ртуть тощо, мають підвищену спорідненість до сірки, тому всі вони трапляються у природі переважно у вигляді сульфідних мінералів. Срібні речі, що зберігаються тривалий час, темніють внаслідок

взаємодії з сірководнем, який завжди є у повітрі, а мідна фольга здатна займатися у парі сірки.

Сірку широко використовують у різних галузях економіки: у виробництві сульфатної кислоти, як вулканізатор каучуку, для знищення деяких шкідників сільського господарства (колоїдна сірка), виробництва сірників, сірководню, ультрамарину тощо.

Ступінь окиснення – 2 Сульфур проявляє у сірководні та його похідних – сульфідах.

Сірководень (H_2S) часто зустрічається у природі. Міститься у сіркових мінеральних водах. Це безколірний газ з неприємним запахом. Утворюється під час гниття рослинних і тваринних організмів під дією мікроорганізмів. Деякі фотосинтезуючі бактерії, наприклад зелені сіркові бактерії, як донор електронів використовують сірководень:



Бактерії замість кисню виділяють елементарну сірку – продукт окиснення сірководню.

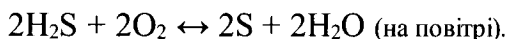
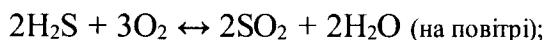
Сірководень – вельми токсична сполука, він є інгібітором ферменту цитохромоксидази – переносника електронів у дихальному ланцюгу. H_2S блокує перенос електронів з цитохромоксидази на кисень.

Водні розчини H_2S дають слабкокислу реакцію по лакмусу. Дисоціація здійснюється по двом ступеням:



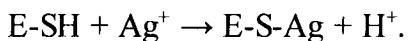
У воді розчинні сульфіди лужних, лужноземельних металів та алюмінію.

Сульфіди та сірководень є сильними відновниками:



Деякі сульфуровмісні ферменти E-SH незворотно отруюються йонами важких металів, наприклад Cu^{2+} , Ag^+ . Ці йони блокують тиольні групи з утворенням меркаптанів, біонеорганічних аналогів

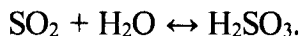
сульфідів. В результаті фермент втрачає активність:



Відомо кілька сполук Сульфуру з Оксигеном. Практичне значення мають дві з них: сульфур(IV) оксид та сульфур(VI) оксид.

Сульфур(IV) оксид – вельми токсичний газ, який добувають спалюванням простої речовини – сірки або випалюванням піриту. Основна маса SO_2 використовується у виробництві сульфатної (сірчаної) кислоти. Сульфур(IV) оксид утворюється також під час перебігу деяких металургійних процесів, під час спалювання кам'яного вугілля, до складу якого завжди входить сірка. Викиди SO_2 сильно забруднюють атмосферу. Уловлювання їх з відхідних газів не тільки служить охороні довкілля, а й економічно доцільне, оскільки сірчистий газ можна використати для добування сірчаної кислоти. Проблема охорони довкілля від забруднення сірчистого газу поки що повністю не розв'язана.

Сульфур(IV) оксид добре розчиняється у воді: утворюється деяка кількість сульфітної кислоти:



Під час взаємодії SO_3 з водою виділяється теплота й утворюється сульфатна кислота. Отже, сульфур(VI) оксид є ангідридом сульфатної кислоти:



Атмосферна волога з розчинними SO_2 і H_2SO_4 випадає у вигляді кислотних дощів, що призводять до гибелі рослин.

КОЛООБІГ СУЛЬФУРУ

У біосфері відбувається процес циклічних перетворень сполук Сульфуру (рис. 39). Основну роль в обмінному фонді сірки (коло на рис. 36) грають мікроорганізми, кожний вид яких виконує окрему реакцію окиснення або відновлення.

На рис. 39 наведено схему мікробної регенерації сірки з глибоководних відкладень, в результаті якої до поверхні переміщується сірководень; взаємодія геохімічних та метеорологічних процесів (ерозія, осадкоутворення, адсорбція, десорбція, вилуговування та ін.); біоло-

гічні процеси (продукція біомаси та її розклад); взаємозв'язок повітря, води та ґрунту в регуляції колообігу Сульфуру в глобальному масштабі. Сульфат-іон (SO_4^{2-}) – основна доступна форма Сульфуру, яка відновлюється автотрофами та входить до складу білків.

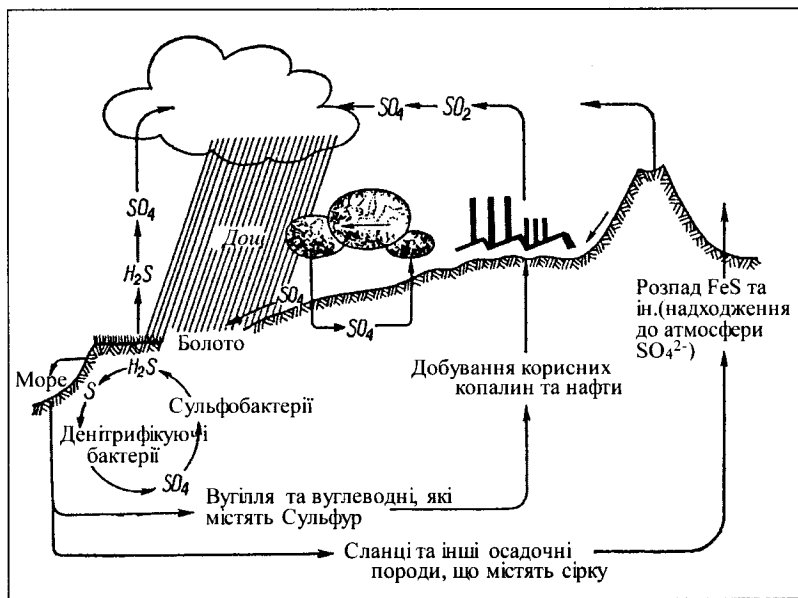
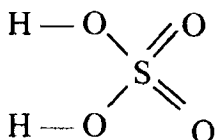


Рис. 39. Колообіг Сульфуру в біосфері

Безводна сульфатна кислота – це безбарвна оліїста речовина з густиною $1,84 \text{ г/см}^3$, що кристалізується за температури $10,3^\circ\text{C}$. Під час виробництва сульфатної кислоти SO_3 розчиняють не в воді, а в концентрованому розчині сульфатної кислоти, оскільки газоподібний SO_3 , реагуючи спочатку з водяною парою, утворює значну частину H_2SO_4 у вигляді туману. Розчин SO_3 в H_2SO_4 носить технічну назву «олеум».

Структура молекули сульфатної кислоти відповідає формулі:



Робота з сульфатною кислотою вимагає великої обережності.

Для приготування розчину H_2SO_4 кислоту слід обережно лити у воду тонким струменем, інтенсивно перемішуючи. Ні в якому разі не можна лити воду в концентровану сульфатну кислоту – відбувається бурхливе, подібне до вибуху, закипання рідини, що супроводжується розбрикуванням.

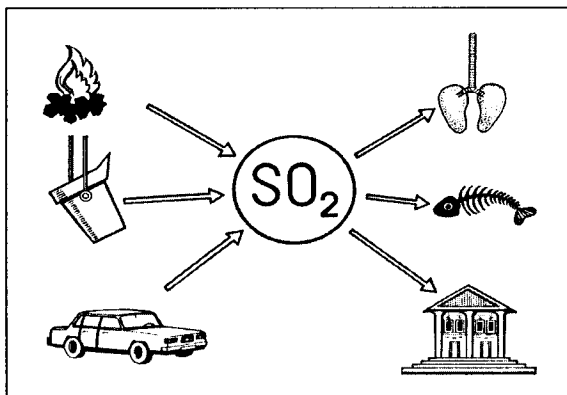
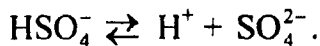


Рис. 40. Джерела та шкідливий вплив сірчистого газу на людину та довкілля

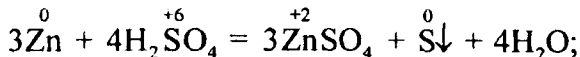
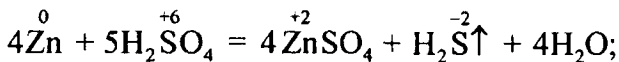
H_2SO_4 – сильна двохосновна кислота. Дисоціація за першим ступенем відбувається майже повністю:



за другим ступенем дисоціація відбувається меншою мірою:



Концентрована сульфатна кислота – сильний окисник. Вона окиснює всі метали, що знаходяться у ряду електрохімічних потенціалів до срібла включно, а сама відновлюється до різних продуктів залежно від активності відновника. Так, активні метали (магній, цинк тощо) здатні відновлювати концентровану сульфатну кислоту до сірководню, у цьому разі частина H_2SO_4 може відновлюватися до вільної сірки і зовсім невелика її частина – до сульфур(IV) оксиду:

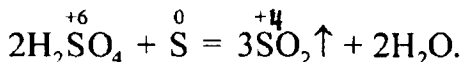
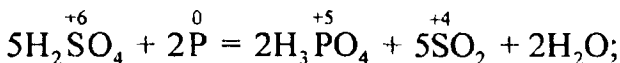
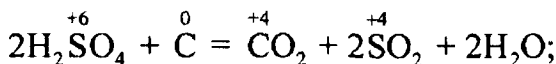


Такі метали, як мідь, срібло, ртуть, під час взаємодії з концентрованою кислотою утворюють відповідні солі, а продуктом відновлення є тільки сульфур(IV) оксид:

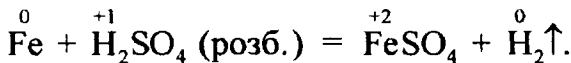


Концентрована сульфатна кислота за звичайних умов пасивує залізо. Тому її транспортують у залізних цистернах.

Концентрована сірчана кислота здатна окиснювати вуглець, фосфор, сірку:



На відміну від концентрованої, розбавлений розчин сульфатної кислоти не є окисником, добре розчиняє залізо з виділенням водню:



Сульфатна кислота – один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Вона використовується у виробництві фосфорних добрив, для очищення нафтопродуктів, в органічному синтезі, в гідрометалургії.

Солі сульфатної кислоти називаються сульфатами. Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. Погано розчинними є барій, стронцій, плюмбум(II) сульфати.

Селен і Телур за хімічними властивостями схожі на Сульфур.

Однак збільшення металічних властивостей у Se і Te збільшує їх схильність до утворення більш міцних йонних зв'язків. Селен відносять до важливих мікроелементів, він входить до складу активних центрів деяких ферментів, концентрується у печінці та нирках. Біологічна роль Телуру поки не визначена.

2.2. Загальна характеристика V-A підгрупи. Нітроген, азот, гідрогеновмісні та оксигеновмісні сполуки нітрогену, нітратна кислота, нітрати, азотні добрива

До головної підгрупи V групи належать Нітроген, Фосфор, Арсен, Стибій і Бісмут. До головної підгрупи входять як неметали, так і метали.

Маючи по п'ять електронів у зовнішньому електронному шарі атомів, ці елементи в цілому виявляють неметалічні властивості. Проте здатність до приєднання електронів виявлена у них значно слабкіше, ніж у галогенів і елементів головної підгрупи VI-A групи. Елементи головної підгрупи V групи виявляють максимальний ступінь окиснення +5, а мінімальний -3. Із збільшенням протонного числа елемента збільшуються радіуси атомів, зменшуються енергії їх йонізації та електронегативності. Неметалічні властивості послаблюються в разі переходу від нітрогену до бісмуту. Металічні властивості починають виявлятися в арсену, стибій приблизно однаковою мірою виявляє як металічні, так і неметалічні властивості, а бісмут переважно виявляє металічні властивості. Здатність до утворення сполуки зі ступенем окиснення +5 від Нітрогену до Бісмуту послаблюється. Алотропія для Нітрогену не характерна.

Серед елементів V-A групи найпоширенішим є Нітроген. У природі більшість Нітрогену трапляється у вільному стані, у вигляді простої речовини азоту. Об'ємна частка азоту в повітрі становить 78,03 %. Неорганічні сполуки нітрогену зустрічаються у природі у незначних кількостях. Масова частка Нітрогену у земній корі (включаючи гідросферу, атмосферу) складає 0,04%.

Нітроген весь час вилучається з ґрунту рослинами. Внаслідок цього знижується родучість ґрунту.

У зв'язку з необхідністю внесення у ґрунт азотних добрив вже на початку XX ст. були прийняті зусилля з використання атмосферного азоту для одержання азотистих сполук, так звана азотофіксація.

Нині синтез амоніаку з водню і азоту – основний спосіб зв'язування атмосферного азоту. Однак такий спосіб азотофіксації енергоємний і дорогий. Тому останнім часом вчені зайняти дослідженнями по зв'язуванню атмосферного азоту за допомогою різних комплексних сполук.

Нітроген – необхідний елемент для життєдіяльності тваринного і рослинного світу. Помітна кількість Нітрогену входить до складу органічних речовин – білків, нуклеїнових кислот, вітамінів, алкалоїдів тощо.

Найпоширенішим мінералом, що містить у своєму складі Нітроген, є чилійська селітра NaNO_3 , багаті поклади якої виявлено у Чилі. Рідше трапляється калійна селітра KNO_3 .

Молекулярний азот інертний. Енергія дисоціації N_2 – 940 кДж/моль. Це обумовлено потрійним зв'язком між атомами Нітрогену. Навіть за температури 3000°C ступінь дисоціації молекулярного азоту становить 0,1%. Тому за звичайної температури азот реагує тільки з літієм, при підвищеній температурі – з деякими металами: магнієм, кальцієм, утворюючи нітриди, при високих температурах безпосередньо сполучається з воднем і киснем.

КОЛООБІГ НІТРОГЕНУ

Незважаючи на значну концентрацію азоту в атмосфері, 70% його використання можливе у вигляді певних хімічних сполук. Фіксація Нітрогену відбувається в процесі вулканічної діяльності, при грозових розрядах у атмосфері, при згоранні метеоритів. Однак, значно вагоміше значення в процесі фіксації азоту належить мікроорганізмам.

Сполуки амонію, нітрати та нітриди поступають до організмів рослин, де за їх участю будуються органічні речовини (амінокислоти, білки). У разі поїдання рослин ці сполуки потрапляють в організм консументів, де вони знову перетворюються (рис. 41).

Поступаючи у ґрунт з продуктами обміну речовин та залишками рослин і тварин, органічні речовини розкладаються до мінеральних; при цьому бактерії переводять Нітроген органічних речовин у солі амонію. Частина сполук азоту виноситься річками, а з них – у моря. У морській воді азот міститься у формі солей амонію, нітритів, нітратів. Крім того, до морської води азот надходить за рахунок випадіння аміаку з атмосфери.

Для колообігу Нітрогену необхідний мікроелемент Молібден, який входить до складу системи нітрогенофіксуючих ферментів. За певних умов Молібден є лімітуючим чинником. Фіксувати Нітроген здатні лише

деякі види мікроорганізмів: вільноживучі аеробні бактерії роду *Azotobacter* та анаеробні види роду клостридій *Clostridium*; бульбочкові бактерії бобових рослин *Rhizobium*; синьо-зелені водорості. Азот фіксують також пурпурні та зелені фотосинтезуючі бактерії, різні ґрунтові бактерії. Кожного року цим шляхом на Землю переноситься приблизно $17,5 \cdot 10^{10}$ кг Нітрогену. Один квадратний метр поля, яке засіяне бобовими (наприклад, соєю), забезпечує фіксацію 10-30 г Нітрогену на рік.

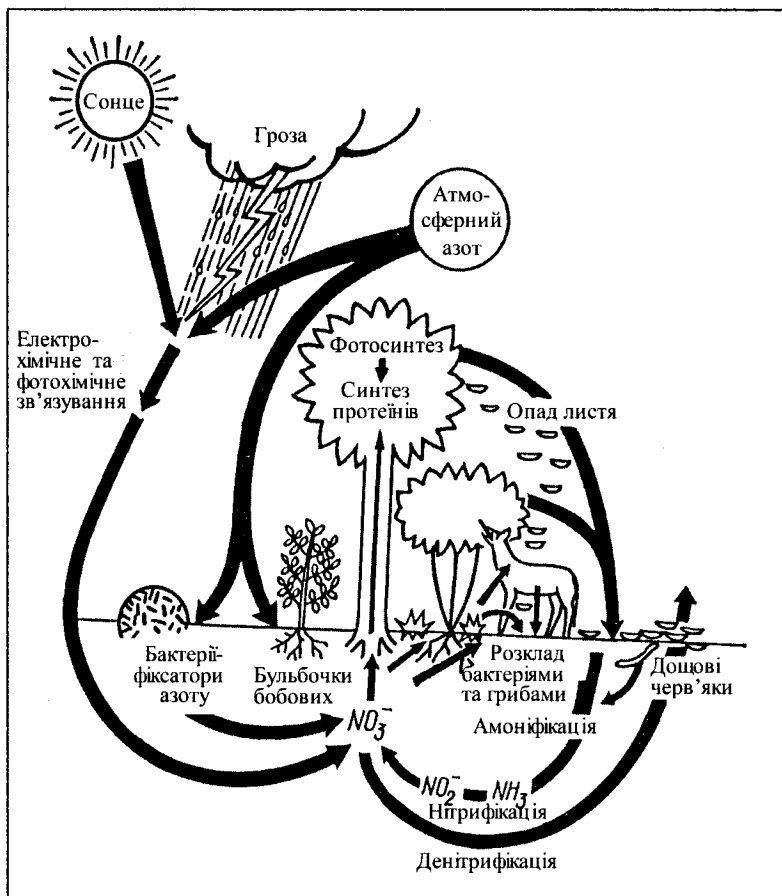
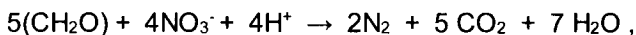


Рис. 41. Колообіг Нітрогену в біосфері

Урівноваженість процесу колообігу Нітрогену порушується втручанням у нього людини. Промисловість щорічно фіксує таку кількість Нітрогену, яку фіксували живі організми до введення сучасної агротехніки. Сьогодні світова промисловість дає до 2000 млн. т фіксованого

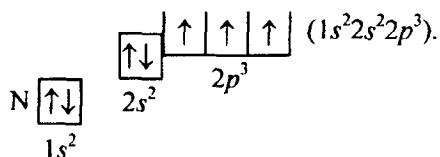
Нітрогену. До цього додамо розширені посіви бобових. Тому процеси потрапляння Нітрогену у ґрунт не врівноважуються процесами денітрифікації (надходження вільного азоту до атмосфери), які здійснюються ґрунтовими анаеробними бактеріями – денітрифікаторами (наприклад, представниками роду *Pseudomonas*):



де (CH_2O) означає органічні речовини. Ця реакція денітрифікації показує, як молекулярний Нітроген повертається до атмосфери.

У результаті неврівноваженості процесів нітрифікації та денітрифікації концентрація нітрогеновмісних сполук у ґрунтах зростає, що є однією з причин «цвітіння» води річок, водосховищ, ставків, озер. Для підтримання рівноваги в колообігу Нітрогену необхідний штучний розвиток процесів повернення вільного азоту до атмосфери, а також перехід до правильних сівозмін.

За звичайних умов азот – безбарвний газ, без запаху і смаку, з температурою плавлення -210°C , температурою кипіння -196°C . Азот погано розчиняється у воді, не отруйний, не підтримує дихання живих організмів. Азот вважається хімічно пасивною речовиною. Електронна будова атома Нітрогену така:

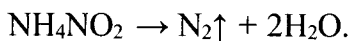


Азот використовують для створення інертної атмосфери; рідкий азот – для досягнення низьких температур. Тварини, які поміщуються в атмосферу азоту швидко гинуть, але не завдяки токсичності азоту, а внаслідок відсутності кисню.

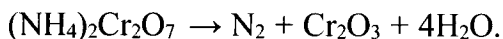
У промисловості азот добувають ректифікацією зрідженого повітря.

У лабораторних умовах використовують азот промислового виробництва, який доставляють у сталених балонах, або рідкий азот, який зберігають у посудинах Дьюара.

Невеликі кількості азоту зручно добувати термічним розкладанням амоній нітриту:

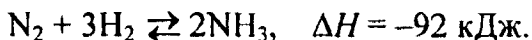


Азот можна добути також за реакцією:



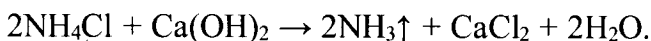
Амоніак, солі амонію. Нітроген утворює такі сполуки з Гідрогеном: амоніак, гідразин, азидну кислоту, гідроксиламін. Найбільший інтерес для біологів являє амоніак та його похідні – солі амонію і амінокислоти.

Реагуючи з воднем у разі пропускання електричної іскри, азот утворює деяку кількість амоніаку:



Цей спосіб добування амоніаку був запропонований німецьким хіміком Ф. Габером і в 1913 р. вперше застосований на виробництві. Однак без каталізатора реакція відбувається дуже повільно. Реакція оборотна. Згідно з принципом Ле Шательє, для утворення амоніаку найсприятливішими будуть високий тиск і низька температура.

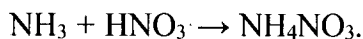
У лабораторних умовах амоніак виділяють з амонійних солей під дією на них лугів:



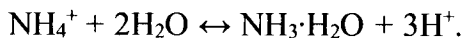
Амоніак – газ з різким запахом, добре розчиняється у воді: в 1 об'ємі води за кімнатної температури розчиняється близько 700 об'ємів аміаку. Іноді водний розчин амоніаку називають нашатирним спиртом. У медицині застосовують нашатирний спирт, що містить 10% амоніаку для виводу з обморочного стану. Під час вихання амоніак збуджує дихальний центр. За високих доз настає задуха.

Амоніак в організмі вищих тварин і людини є одним з продуктів метаболізму амінокислот і білків, що поступають з їжею або присутні у клітині в якості запасних речовин.

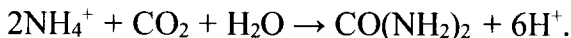
Солі амонію утворюються безпосередньою взаємодією амоніаку з кислотами:



Із солей амонію на практиці використовують амоній хлорид NH_4Cl , як сечогонний засіб. У результаті гідролізу амоній хлориду у крові підвищується кислотність:



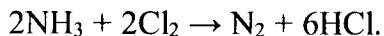
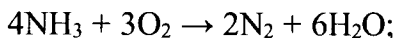
Окрім того, протони утворюються в результаті перетворення йону-амонію на сечовину:



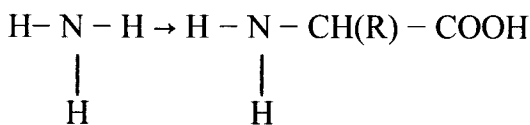
Для нейтралізації надлишку йонів H^+ нирки мобілізують та виділяють у сечу йони натрію, з якими одночасно виділяється відповідна кількість води.

Так амоній хлорид може служити ефективним засобом для корекції рН організму у разі алкалозу.

Оскільки Нітроген у амоніаку має найнижчу ступінь окиснення, в окисно-відновних реакціях амоніак, як правило, виступає як відновник. Амоніак горить в атмосфері кисню і хлору:



Амінокислоти можна розглядати як похідні амоніаку, у яких атом Гідрогену заміщений залишком карбонової кислоти:



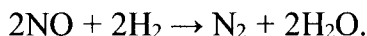
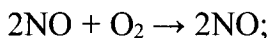
Аміногрупа $-\text{NH}_2$ входить до складу різних біолігандів, що відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності: амінокислот, нуклеотидів, нуклеїнових кислот та ін. Під час розкладу цих речовин утворюється амоніак. Амоніак здійснює токсичну дію на мозок вищих тварин і людини. У крові при $\text{pH}=7,4$ амоніак майже повністю знаходиться у вигляді йонів амонію.

Йони амонію не можуть проникати через клітинні мембрани, в той же час нейтральні молекули амоніаку легко проходять через мембрани та впливають на роботу мозку.

Оксигеновмісні сполуки Нітрогену. Нітроген з Оксигеном утворює шість оксидів: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , в яких виявляє ступені окиснення відповідно +1, +2, +3, +4, +4, +5. Всі оксиди нітрогену за винятком N_2O дуже отруйні. Усі вони можуть бути одержані з нітратної (азотної) кислоти.

Нітроген(I) оксид N_2O у суміші з киснем використовують для наркозу. При малих дозах викликає відчуття сп'яніння, звідси назва «веселящий газ».

Для нітроген(II) оксиду NO характерна окисно-відновна двоїстість:

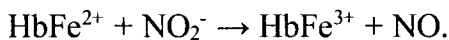


Нітроген(IV) оксид NO_2 – бурий токсичний газ з характерним запахом, є продуктом викидів підприємств хімічної, металургійної промисловості. При температурах нижче $25^\circ K$ цей оксид повністю переходить у димер кристалічного стану – N_2O_4 . NO_2 – сильний окисник.

Нітроген(III) оксид N_2O_3 відповідає нітритна (азотиста) кислота HNO_2 . Це слабка кислота, яка під час нагрівання розкладається з виділенням нітроген(II) і (IV) оксидів. Солі азотистої кислоти – нітрити – більш стійкі і при нормальній температурі не розкладаються.

Нітрити до останнього часу додавали в ковбасні вироби як консервант. Хоча консерванти додають у незначних кількостях, існує думка, що вони шкідливі для здоров'я. Однією з причин токсичної дії нітратної кислоти та нітритів є окиснення аміногруп нуклеїнових основ. При цьому змінюється структура нуклеїнових основ ДНК та їх властивість до утворення водневих зв'язків, тобто здійснюється пошкодження ДНК.

Токсична дія нітритів полягає у тому, що при їх дії гемоглобін перетворюється на метгемоглобін, який не здатний зв'язувати та переносити кисень:



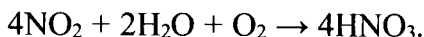
Таким чином, потрапляючи у кров нітрити викликають кисневу недостатність.

Представником лікарських нітритів є нітрогліцерин (органічна сполука).

Нітроген(V) оксиду відповідає нітратна (азотна) кислота – одна з найважливіших неорганічних сполук, що широко використовується у хімічному виробництві.

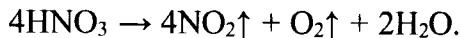
Нітратна кислота HNO_3 та її солі мають велике значення в хімії і хімічній технології.

У промисловості нітратну кислоту добувають каталітичним окисненням N_2 до NO , потім NO окиснюють киснем повітря до NO_2 і суміш NO_2 з надлишком повітря поглинають водою або розбавленим розчином нітратної кислоти. Сумарне рівняння цієї реакції можна записати так:



Цим способом добувають 50%-й розчин нітратної кислоти. Останнє рівняння демонструє хімізм утворення кислотних дощів в атмосфері в результаті окиснення NO_2 .

Висококонцентрована нітратна кислота має буре забарвлення внаслідок того, що під впливом світла відбувається її розкладання з виділенням NO_2 , який має буре забарвлення:



Як концентрована, так і розбавлена нітратна кислота є сильним окисником. Вона окиснює майже всі метали і неметали. Так, під час взаємодії з нітратною кислотою сірки утворюється сульфатна кислота, фосфору – метафосфатна кислота:

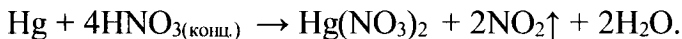
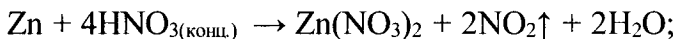


Нітратна кислота взаємодіє з усіма металами (за винятком золота, платини, танталу, родію, іридію), перетворюючи їх на нітрати.

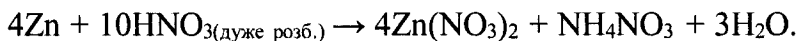
Деякі метали концентрована HNO_3 пасивує. Такі метали, як Cr , Fe , Al під дією концентрованої нітратної кислоти переходять у пасивний стан, але розчиняються в розбавленій HNO_3 .

В окисно-відновних реакціях HNO_3 виступає завжди як сильний окисник. Утворення тих або тих продуктів відновлення HNO_3 залежить як від активності відновника, так і від концентрації кислоти.

Концентрована нітратна кислота здатна відновлюватися металами різної активності, неметалами та різними сполуками до нітроген(IV) оксиду, наприклад:



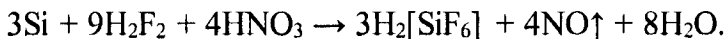
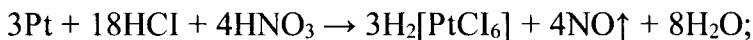
Під час взаємодії розбавленої HNO_3 з малоактивними металами виділяється нітроген(II) оксид. Активні метали (залізо, цинк) можуть відновлювати розбавлену нітратну кислоту до нітроген(I) оксиду або вільного азоту, а дуже розбавлену навіть до йона амонію, наприклад:



Такі прості речовини, як силіцій, золото, платина, іридій, ніобій, тантал, вольфрам, титан, цирконій, гафній, хром, залізо, у концентрованій нітратній кислоті не розчиняються завдяки утворенню на їхній поверхні стійких оксидних плівок. Кальцій і стронцій у концентрованій HNO_3 утворюють нерозчинні за даних умов нітрати.

Для кращої розчинності кальцію, стронцію, заліза і хрому кислоту слід розбавити водою.

Отже, реакції розчинення золота, платини, кремнію у суміші кислот можна подати у вигляді таких рівнянь:



Солі HNO_3 – нітрати, добре розчинні у воді. Розчини нітратів мають слабкі окиснювальні властивості. Під час нагрівання нітрати розкладаються. Нітрати лужних металів перетворюються на нітрити:

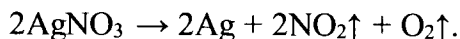


Нітрати менш активних металів розкладаються на оксид мета-

лу, нітроген(IV) оксид і кисень:



Під час розкладання нітратів металів, оксиди яких нестійкі, виділяється вільний метал:



Найбільше значення мають калій, натрій, амоній і кальцій нітрати, які називають селітрами. Всі селітри застосовують як мінеральні добрива. Натрій і калій нітрати використовуються у харчовій промисловості для консервування продуктів.

Вивчення питань живлення рослин та підвищення їх врожайності шляхом використання добрив є предметом вивчення спеціальної галузі хімії – агрохімії. Великий внесок у розвиток цієї галузі науки був покладений французьким вченим Ж.Б. Буссенго (1802–1887), німецьким хіміком Б. Лібіхом (1803–1873) і російським вченим Д.М. Прянишниковим.

Загальні втрати сполук Нітрогену становлять 500–700 млн т на рік. Ці сполуки одержують на заводах по виробництву синтетичного амоніаку за високих температур із застосуванням дорого обладнання.

Зараз вчені намагаються знайти спосіб сполучення азоту повітря з киснем для добування нітратної кислоти без використання амоніаку. Однак ці процеси потребують великої кількості енергії і поки що є економічно недоцільними.

Перспективним є відтворення на заводських реакторах природних способів фіксації атмосферного азоту за нормальних температур та тиску з використанням сонячної енергії.

2.3. Фосфор, оксигеновмісні сполуки фосфору, фосфатна кислота, фосфати, фосфорні добрива

Фосфор досить поширений елемент: вміст його в земній корі становить 0,04 %. У вільному стані Фосфор у природі не трапляється. Основними мінералами Фосфору є фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та апатит. Великі поклади фосфориту є в Південному Казахстані, апатиту – на Кольському півострові, Забайкаллі та в Україні.

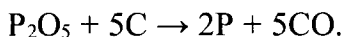
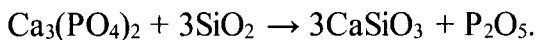
За вмістом у живих організмах (0,95%) фосфор відносять до мікроелементів. Фосфор є компонентом білків, входить до складу кісток, зубів, речовини мозку. Фосфор – необхідний елемент і для життєдіяльності рослин. У вигляді кислотного залишку фосфатної кислоти Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, АТФ, які є в усіх живих організмах. Нуклеїнові кислоти беруть участь у передаванні спадкових ознак живої клітини.

Багато реакцій біосинтезу здійснюється завдяки переносу фосфатних груп. Фосфатна буферна система є однією з основних буферних систем крові. Живі організми не можуть існувати без фосфору. Значення фосфору полягає у тому, що вуглеводи і жирні кислоти не можуть бути використані клітинами як джерела енергії без попереднього фосфорилування.

Обмін фосфору в організмі тісно пов'язаний з обміном кальцію. Це підтверджується зменшенням кількості неорганічного фосфору при збільшенні вмісту кальцію в крові (антагонізм).

Фосфор потрапляє до рослин з ґрунту, а в організми людини і тварин надходить під час споживання рослинної їжі. Виділяючись з організмів людини і тварин, Фосфор знову потрапляє в ґрунт, але вже в більш мінералізованому вигляді. В організмі людини міститься близько 1,5 кг фосфору. Добова потреба у фосфорі складає 1,3 г.

Фосфор добувають з фосфоритів. Для цього подрібнений фосфорит змішують з піском і коксом, суміш нагрівають в електропечах до 1400–1500°C без доступу повітря. У цьому разі відбуваються такі реакції:



Фосфор, що утворюється внаслідок реакції, переходить у пару, яка конденсується у приймачі під водою.

КОЛООБІГ ФОСФОРУ

Колообіг Фосфору показано на рис. 42. Він пов'язаний з процесами обміну речовин в рослинах і тваринах. Однак на відміну від інших біофільних елементів Фосфор у процесі міграції не утворює газової фази. Основна його маса зосереджена в гірських породах, незначна частина мігрує у складі природних вод, він відсутній в атмосферних

процесах. Два елементи (Нітроген і Фосфор) є дуже важливими факторами у водних екосистемах, де вони обмежують та контролюють чисельність організмів.

Органічні сполуки фосфору відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності рослин і тварин, входять до складу нуклеїнових кислот, складних білків, фосфоліпідів мембран, вони є основою біоенергетичних процесів. Фосфор концентрується живою речовиною, де його вміст приблизно в 10 разів більший, ніж у земній корі.

На поверхні суші здійснюється інтенсивний колообіг Фосфору в системі ґрунт – рослини – тварини – ґрунт. У зв'язку з тим, що мінеральні сполуки фосфору важкорозчинні, рослини використовують його легкорозчинні форми, які утворюються при розкладі органічних залишків.

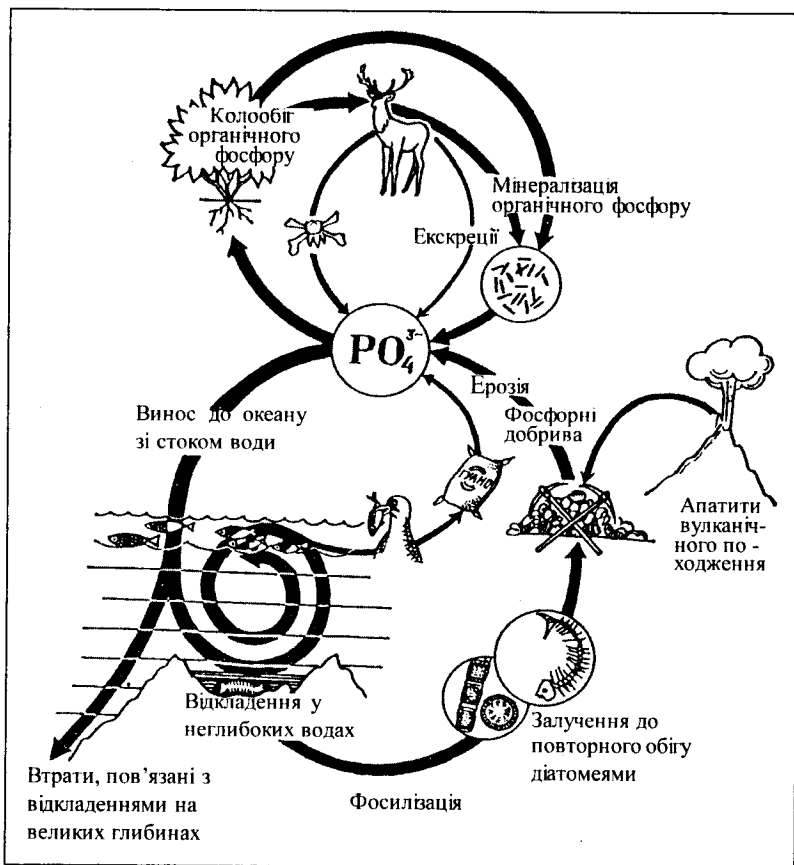


Рис. 42. Колообіг Фосфору в біосфері

Сьогодні відомо понад 190 мінералів фосфору, серед яких апатити та фосфорити домінують за його вмістом. У процесі вивітрювання вони переносяться поверхневими водами до Світового океану. У морській воді Фосфор входить до складу фітопланктону, який є основним кормом для морських організмів, в першу чергу риб. Відмерлі рештки морських тварин є основою його концентрації в океані. Часткове повернення Фосфору до суші йде за рахунок рибальства, а також життєдіяльності морських птахів. Птахи відкладають Фосфор на окремих островах і узбережжі у вигляді гуалю.

Із ґрунтів, гірських порід фосфор засвоюється наземними рослинами та переробляється ними у фосфоровмісні органічні речовини. До організму тварин Фосфор поступає з рослинною їжею. До ґрунту сполуки фосфору потрапляють із рештками рослин і тварин, а в подальшому відбувається повторення наведеного циклу (рис. 39).

Діяльність людини веде до втрачання Фосфору на суші. Вилов морської риби (60 000 т щороку у перерахунку на елементарний Фосфор) не компенсує сьогодні виключення з колообігу того Фосфору, який добувається людиною на добрива (1-2 млн т в рік).

Важливість збалансованого колообігу Фосфору буде сильно зростати в майбутньому, тому що Фосфор є одним з найбільш найдефіцитніших макроелементів. У багатьох екосистемах Фосфор виступає лімітуючим чинником.

Заслугує на увагу той факт, що сполуки Фосфору лежать в основі унікальної системи постачання живих організмів енергією. Роль головного джерела енергії для організмів відіграють сполуки, які мають фосфороангідридні зв'язки (аденозінтрифосфорна кислота – АТФ). Молекула АТФ має високоенергетичні (макроергічні) P~O~P зв'язки, під час розриву яких звільнюється велика кількість енергії.

Відомо кілька алотропних модифікацій Фосфору. Найбільш вивчені з них білий, червоний та чорний фосфор.

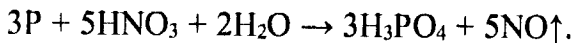
Білий фосфор дуже токсичний. Це обумовлено його доброю рочинністю у жирах і, відповідно проникати через мембрани клітин, а також високою реакційною здатністю. Смертельна доза для дорослої людини складає близько 0,1 г. Інші алотропні модифікації фосфору не токсичні, завдяки їх нерозчинності. На повітрі білий фосфор дуже швидко окиснюється і при цьому світиться у темноті.

Червоний фосфор повільніше окиснюється на повітрі, не світиться у темноті, загоряється тільки при 260°C, нетоксичний.

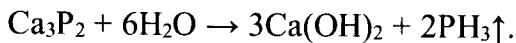
Чорний фосфор утворюється з білого під час нагрівання його до 200-220°C під дуже високим тиском. На погляд він схожий на графіт, жирний на дотик. Чорний фосфор – напівпровідник.

Для Фосфору характерні такі ступені окиснення: -3 (фосфін PH_3), $+1$ (натрій гіпофосфіт NaH_2PO_2), $+3$ (фосфітна кислота H_3PO_3), $+5$ (фосфатна кислота H_3PO_4). Найхарактернішим для нього є ступінь окиснення $+5$.

Фосфор активно реагує з галогенами, сіркою, металами, розчиняється в нітратній кислоті:



Під час нагрівання фосфору з металами утворюються фосфіди. На відміну від азоту, фосфор з воднем не взаємодіє. Газоподібний фосфороводень (фосфін) добувають гідролізом кальцій фосфіду:



Фосфін – газ із запахом гнилої риби. Основні властивості фосфіну виражені слабкіше, ніж амоніаку, він погано розчиняється у воді і, на відміну від NH_3 , не взаємодіє з нею. PH_3 дуже отруйний, має властивість світитися у темноті в результаті зіткнення молекул фосфіну з повітрям. Це явище є причиною появи «блукуючих вогників», які інколи спостерігається на болотах і цвинтарях.

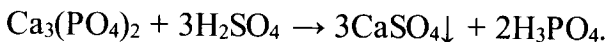
Фосфор хімічно активніший за азот. Це пояснюється тим, що прості зв'язки між атомами фосфору у кристалічних ґратках простої речовини слабші за потрійні між атомами в молекулах азоту.

Фосфор має дуже високу спорідненість до Оксигену. Всі оксигеновмісні сполуки фосфору(III) мають сильні відновні властивості. Проте в кислому розчині активні метали відновлюють H_3PO_3 до H_3P . Під час нагрівання H_3PO_3 диспропорціонує:



Фосфор(V) оксид P_2O_5 , або ангідрид фосфатної кислоти – це біла снігоподібна маса, що утворюється під час горіння фосфору на повітрі або у кисні.

Великі кількості H_3PO_4 добувають розчиненням фосфор(V) оксиду у гарячій воді (реакція йде дуже енергійно), окисненням фосфору нітратною кислотою та під дією сульфатної кислоти на кальцій ортофосфат, наприклад:



H_3PO_4 не отруйна, утворює одно-, дво- і тризаміщені солі. Середні солі цієї кислоти називаються фосфатами, кислі – гідрогенфосфатами і дигідрогенфосфатами. Дигідрогенфосфати добре розчиняються у воді, а більшість фосфатів і гідрогенфосфатів – погано, за винятком солей лужних металів та амонію.

Фосфати у водних розчинах гідролізують. Розчини фосфатів лужних металів мають сильнолужну реакцію, розчини гідрогенфосфатів лужних металів – слабколужну, розчини дигідрогенфосфатів – слабокислу.

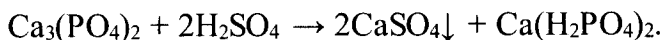
Фосфор як проста речовина застосовується для добування H_3PO_4 , у сірниковому виробництві, в органічному синтезі, P_2O_5 – найефективніший водовідбирний засіб. Фосфор застосовують у металургії і компонент деяких металічних сплавів, а також для виготовлення напівпровідників.

Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво мінеральних добрив. Фосфорити й апатити – природні сполуки Фосфору – не розчиняються у воді і тому погано засвоюються рослинами. Рослини погано розвиваються, якщо у ґрунті мало фосфатів. Щоб забезпечити добрий урожай сільськогосподарських культур, необхідно вносити у ґрунт фосфорні добрива та гній.

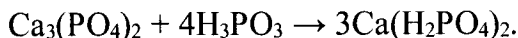
Застосовують такі фосфорні добрива: фосфоритне борошно, суперфосфат, подвійний суперфосфат, преципітат та ін.

Фосфоритне борошно – це розмелений $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який не розчиняється у воді, а отже, засвоюється не всіма рослинами і тільки на кислих ґрунтах.

Суперфосфат виготовляють нагріванням суміші дрібно розмеленого фосфориту з сульфатною кислотою:



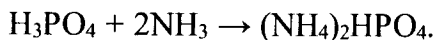
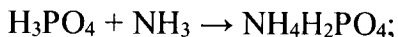
Подвійний суперфосфат, на відміну від простого суперфосфату, не містить у своєму складі баласту – кальцій сульфату:



Преципітат – це мінеральне добриво, до складу якого входить кальцій гідрогенфосфат, що не розчиняється у воді, але розчиняється в кислотах ґрунту і тому засвоюється рослинами.

Ефективнішими є добрива, що містять у своєму складі не тільки Фосфор, а й Нітроген, це так звані складні добрива. До них

належать амофоси, які добувають нейтралізацією фосфатної кислоти амоніаком:



Фосфати, поліфосфати лужних металів входять до складу мийних засобів. Поліфосфати використовуються як інгібітори корозії. Дифосфати є складовою частиною електролітів, що використовуються для нанесення гальванічних покриттів. Пірофосфати та триполіфосфати є складовими сучасних харчових сумішей.

2.4. Загальна характеристика підгрупи Карбону. Карбон, вуглець, оксигеновмісні сполуки Карбону, карбонатна кислота, карбонати

До головної підгрупи IV групи періодичної системи належать елементи Карбон C, Силіцій Si, Германій Ge, Станум Sn, Плюмбум Pb.

Елементи головної та побічної підгруп IV групи дуже подібні до металів. Це підтверджується наявністю невеликої кількості електронів у зовнішніх електронних шарах атомів. Лише Карбон і Силіцій є неметалами. Між елементами головної та побічної підгруп IV групи відмінність у властивостях менша, ніж між елементами VI та V груп.

Наявність чотирьох електронів у зовнішньому електронному шарі атомів елементів підгрупи Карбону є ознакою того, що вони можуть бути чотиривалентними. Стабільність зовнішнього електронного шару може визначатись як відщепленням, так і приєднанням чотирьох електронів.

Радіуси атомів елементів IV-A групи закономірно підвищуються зі збільшенням порядкового номера. У цьому напрямку закономірно знижується енергія йонізації та електронегативність.

При переході C – Si – Ge – Sn – Pb зменшується роль неподіленої електронної пари на зовнішньому s-підрівні під час утворення хімічних зв'язків. Тому якщо для Карбону, Силіцію і Германію найбільш характерна ступінь окислення +4, то для Плюмбуму +2.

P-елементи IV-A групи сильно відрізняються як за вмістом у живих організмах, так й за біологічною дією. Елемент Карбон відіграє найважливішу роль у життєдіяльності організмів; елемент

Силіцій є основою неживої матерії і, можливо, життєво необхідний; мікроелемент Германій, можливо, виконує деяку фізіологічну дію в організмі, в той же час Станум та Плюмбум – токсичні і є домішковими елементами. Таким чином, є закономірність: *токсичність сполук елементів IV-A групи з підвищенням атомної маси елемента збільшується*.

У живому організмі Карбон, Силіцій і Германій знаходяться у ступені окиснення +4, для Стануму і Плюмбуму характерна ступінь окиснення +2.

Карбон у природі перебуває як у вільному стані, так і у вигляді різних сполук. Вміст Карбону у земній корі становить 0,14%. У вільному стані Карбон існує у вигляді графіту й алмазу. Основна маса Карбону входить до складу карбонатів (CaCO_3 , MgCO_3), нафти, кам'яного та бурого вугілля, сланців, природного газу. Карбон є складовою частиною тканини усіх живих організмів. Вміст CO_2 в атмосфері невеликий (0,03 %).

КОЛООБІГ КАРБОНУ

Уявлення про міграцію елементів в біогеохімічних циклах дає схема колообігу Карбону (рис. 43). На суші він починається з фіксації вуглекислого газу рослинами в процесі фотосинтезу з утворенням органічних речовин і побічного виділення кисню. Частка зв'язаного Карбону виділяється під час дихання рослинами у складі вуглекислого газу. Вуглекислий газ виділяється коріннями рослин та численними живими організмами. У результаті процесів розкладу органічної речовини в лісах помірного клімату з 1 га ґрунту протягом року виділяється 70-80 ц, у чорноземних степах та лісостепах – біля 150 ц, у сухих степах - 2,0-2,5 ц вуглекислого газу.

Мертві рослини та тварини розкладаються мікроорганізмами, в результаті чого Карбон мертвої органічної речовини окиснюється до вуглекислого газу і знов попадає у атмосферу. Подібний колообіг Карбону здійснюється також в водному середовищі. Фіксований в рослинах Карбон у значних кількостях споживається тваринами, які, в свою чергу, виділяють його в процесі дихання. Усі зелені рослини Землі щорічно витягують із атмосфери до 300 млрд т вуглекислого газу (100 млрд т Карбону), що приблизно збігається із підсумковим надходженням цього газу до атмосфери від різних джерел – дихання рослин та тварин, промисловості, транспорту та ін.

Колообіг Карбону в гідросфері є більш складним у порівнянні з континентальним, оскільки повертання цього елемента в формі вуглекислого газу залежить від надходження кисню до верхніх шарів води як із

атмосфери, так і з нижчележачого шару. В цілому показники річного кругообігу вуглецю в Світовому океані майже в 2 рази нижче, ніж на суші.

Між сушею та Світовим океаном здійснюється постійна міграція Карбону. Переважає винос цього елемента в формі карбонатних та органічних сполук із суші до океану. Надходження Карбону із Світового океану здійснюється в значно менших кількостях, і то лише в формі вуглекислого газу, який дифундує до атмосфери та переноситься повітряними течіями. Вуглекислий газ атмосфери і гідросфери повністю обмінюється та оновлюється живими організмами за 395 років.

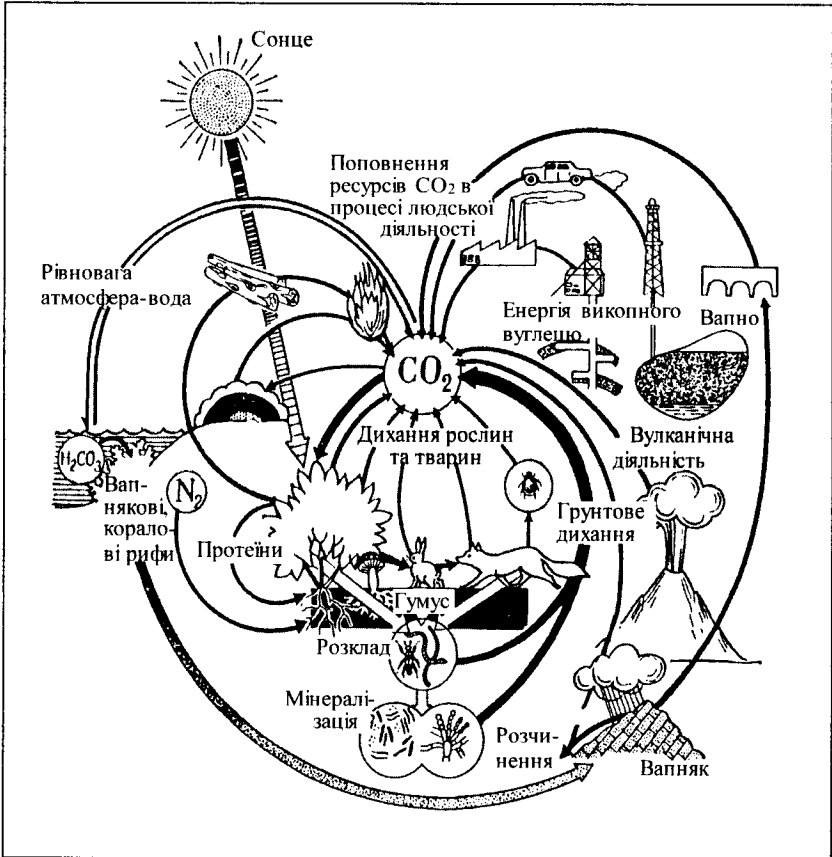
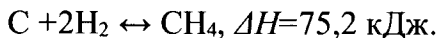


Рис. 43. Колообіг Карбону в біосфері

Вугілля легко сполучається з киснем під час нагрівання і є добрим відновником.

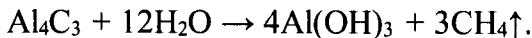
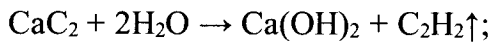
Безпосередньо з воднем вуглець сполучається лише в разі дуже сильного нагрівання за наявності каталізатора. Реакція оборотна:



Карбон утворює багато сполук з галогенами, найпростіші з них мають формулу CNa_4 . Безпосередньою взаємодією вуглецю з фтором добувають CF_4 .

Велике практичне значення мають карбіди – сполуки Карбону з елементами, що мають меншу, ніж він, електронегативність. Здебільшого їх добувають під час сильного нагрівання відповідних простих речовин елементів або їхніх оксидів з вуглецем.

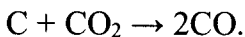
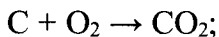
Так, під час нагрівання в електропечі кальцій оксиду з вугіллям утворюється кальцій карбід:



Карбон(II) оксид CO – безбарвний газ без запаху, погано розчиняється у воді, дуже отруйний (чадний газ). Потрапляючи в організм, CO сполучається з гемоглобіном крові і позбавляє його здатності переносити кисень. Організм гине, якщо близько 80 % гемоглобіну сполучиться з CO .

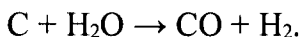
Карбон(II) оксид утворюється внаслідок згоряння вугілля у разі нестачі кисню або за дуже високих температур, коли CO ; нестійкий.

У промисловості CO добувають, пропускаючи повітря крізь розжарене вугілля:

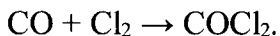


У результаті утворюється генераторний газ – суміш CO і N_2 . Внаслідок пропускання водяної пари крізь розжарене вугілля утво-

рюється «водяний газ» – суміш CO і H₂:



CO – сильний відновник, однак відновні властивості він виявляє за підвищеної температури. CO широко застосовується в металургійних процесах. Внаслідок взаємодії CO з хлором утворюється дуже отруйний газ фосген:



Карбон(IV) оксид CO₂ утворюється в природі під час окиснення органічних речовин, виділяється у великих кількостях з вулканічних тріщин і з мінералізованих джерел. У лабораторних умовах CO₂ добувають дією кислот на карбонати:



Для добування великих кількостей CO₂ спеціально спалюють вугілля з надлишком кисню. Добувають карбон(IV) оксид також випалюванням карбонату кальцію:

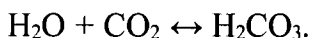


CO₂ – безбарвний, важкий і негорючий газ із слабким кислуватим запахом і смаком, не підтримує горіння і дихання.

Малі кількості CO₂; не шкідливі для людського організму і навіть необхідні для збудження дихального центру нервової системи. Вуглекислий газ необхідний для рослин – це один з основних компонентів, що бере участь у реакції фотосинтезу, яка здійснюється в зелених листках.

Вуглекислий газ постійно утворюється у тканинах живих організмів у процесі обміну речовин і відіграє важливу роль у регуляції дихання та кровотворення. Вуглекислий газ є фізіологічним стимулятором дихального центру. Великі дози CO₂ (понад 10%) викликають сильний ацидоз – зниження рН крові, сильну задишку і параліч дихального центру.

Вуглекислий газ розчиняється у воді (0,03 моль/л при 298°K). При цьому у розчині утворюється карбонатна (вугільна) кислота:

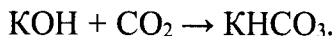
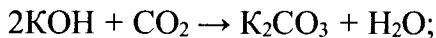


Рівновага зміщена вліво, тому більша частина CO_2 знаходиться у вигляді гідрату $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а ні H_2CO_3 . Вугільна кислота існує тільки у розчині.

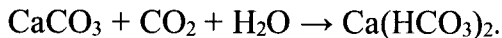
Карбон(IV) оксид застосовується у виробництві натрій карбонату (соди) за аміачно-хлоридним способом, для синтезу карбаміду, добування солей карбонатної кислоти, для газування фруктових і мінеральних вод.

Солі карбонатної кислоти – карбонати – малорозчинні у воді, за винятком карбонатів лужних металів, талію(I) та амонію.

У разі взаємодії з лугами карбон(IV) оксид утворює два типи солей: карбонати (середні солі) і гідрогенкарбонати (кислі солі):



Під впливом CO_2 здатні розчинятися кальцій, магній, плюмбум і ферум(II) карбонати, оскільки у цьому разі утворюються гідрогенкарбонати, розчинність яких більша, ніж карбонатів:



Гірогенкарбонатна буферна система ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^{2-}$) є головною буферною системою плазми крові, забезпечуючи підтримку кислотно-основного гомеостазу, постійного значення рН крові порядку 7,4.

2.5. Паливо та його види

До основних видів палива належать викопне вугілля, деревина, торф, нафта і природний газ. Паливо відіграє велику роль у сучасному житті як джерело енергії.

До викопного вугілля належать антрацит, кам'яне і буре вугілля.

Антрацит містить близько 95% Карбону, відзначається блиском і щільністю, питома теплота згоряння його становить 34 МДж/кг.

Кам'яне вугілля містить близько 75–90% Карбону, з усіх видів вугілля використовується найбільше, питома теплота згоряння його становить 35 МДж/кг.

Буре вугілля (65–70% Карбону) має бурий колір, питома тепло-

та згоряння його досягає 28 МДж/кг. Воно характеризується великою гігроскопічністю і високою зольністю. Використовують його як місцеве паливо і як сировину для хімічної переробки (добування бензину, газу).

Викопне вугілля є паливом, його також переробляють на цінніші види палива – кокс, рідке і газоподібне паливо.

Торф (вміст Карбону 55–60%) – це продукт першої стадії утворення викопного вугілля, використовується як місцеве паливо, а також для добування торф'яного коксу, що застосовується для виплавляння чавуну. Недоліком торфу як палива є його висока зольність. Питома теплота згоряння торфу становить 23 МДж/кг.

Деревина останнім часом як паливо застосовується в невеликих кількостях. Питома теплота згоряння сухої деревини становить 19 МДж/кг.

З кінця XIX ст. як паливо широко почала використовуватись *нафта*. Питома теплота згоряння нафти досягає 44 МДж/кг.

Перелічені види палива відносять до вичерпаних. Останнім часом актуальною є проблема пошуку альтернативних джерел енергії.

Зусиллями вчених, дослідників знайдено можливості використання енергії Сонця, вітру, енергії приливів і відливів, а також виробництва енергії за рахунок переробки біомаси. Ідеальним енергоносієм майбутнього вважають водень.

2.6. Силіцій, оксигеновмісні сполуки Силіцію, силікатна кислота, силікати

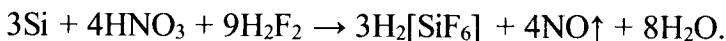
Силіцій відноситься до домішкових елементів в організмі вищих тварин і людини (10^{-3} %). Але він є основою неорганічної матерії. Завдяки тому, що оксид силіцію нерозчинний у воді, то у живі організми він потрапляє повітряним шляхом через легені у вигляді пилу. Необхідно відмітити, що пил, який складається з частинок вугілля, оксиду силіцію, алюмінію, при систематичній дії на легені викликає захворювання – пневмоконіоз – професійне захворювання шахтарів. Під час тривалого контакту силікатних часток з біологічними рідинами утворюється желеподібна полісилікатна кислота, відкладення якої у клітинах призводить до їх загибелі.

Більше всього Силіцію міститься у печінці, наднирниках, волосі. З порушеннями обміну Силіцію пов'язують виникнення гіпер-

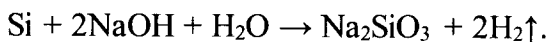
тонії, ревматизму, малокрів'я.

Нещодавно було встановлено, що Силіцій міститься у шкірі, хрящах, зв'язках ссавців та входить до складу мукополісахаридів, де міцно пов'язаний естерними зв'язками.

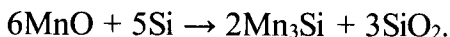
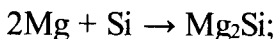
З хімічної точки зору Силіцій дещо ближчий до неметалів, ніж до металів. Аморфний силіцій хімічно більш активний, ніж кристалічний. Аморфний і кристалічний силіцій добре зберігаються на повітрі, майже не взаємодіють з водою, не розчиняються в індивідуальних кислотах, розчиняються у суміші концентрованої нітратної і фторидної кислот. Цей процес відбувається завдяки утворенню міцного комплексного йона:



Силіцій взаємодіє з лугами подібно до металів, оксиди яких амфотерні, з виділенням водню:



За високої температури силіцій взаємодіє з багатьма металами з утворенням силіцидів. Силіциди також є продуктами взаємодії оксидів відповідних металів із силіцієм в інертній атмосфері. Процес відбувається під час нагрівання:



Під час нагрівання силіцію з киснем утворюється силіцій(IV) оксид SiO_2 , який є найстійкішою сполукою силіцію, кремнеземом, він трапляється у природі в кристалічному й аморфному станах.

Як уже зазначалось, силіцій(IV) оксид у природі трапляється у вигляді мінералу кварцу, який буває різноманітних відтінків. Прозорі, безбарвні кристали кварцу, що мають форму шестигранних призм, які закінчуються шестиграними пірамідами, називаються *гірським кришталем*. Гірський кришталь, що містить домішки, які надають йому бузкового забарвлення, називається аметистом, бузватого – димчастим топазом.

Різновидами кварцу є креміль, агат, яшма. Кварц входить до складу граніту і гнейсу. Звичайний пісок – це дрібні зерна кварцу. Кремнезем у вигляді піску широко застосовується в будівництві,

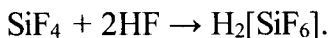
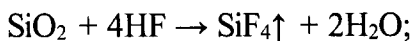
для виготовлення скла, цементу, кераміки.

Кристалічний силіцій(IV) оксид дуже твердий, плавиться за температури 1610°C, за кімнатної температури у воді не розчиняється, а у воді, нагрітій під тиском, помітно розчиняється. Цю властивість використовують під час вирощування монокристалів штучного кварцу.

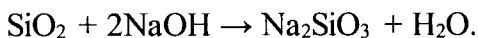
Під час охолодження розплавленого SiO₂ утворюється прозора склоподібна маса аморфного силіцій(IV) оксиду. Вироби з кварцового скла витримують нагрівання до 1200°C, вони здатні пропускати ультрафіолетове проміння.

Широкого застосування набув кристалічний кварц, який виявляє п'єзоелектричні властивості.

На кварц не діє жодна кислота, крім фторидної (плавикової):



За кімнатної температури кварц з лугами реагує повільно, у разі нагрівання швидкість реакції зростає:



Силікатні кислоти дуже погано розчиняються у воді, однак вони добре змочуються нею. Силікатні кислоти за певних умов утворюють з водою суміші, які на перший погляд подібні до звичайних розчинів. Проте ці розчини не однорідні, це системи, в яких розчинена речовина перебуває у розчиннику не у вигляді йонів або молекул, а у вигляді великих агрегатів молекул розміром від 1 до 100 нм. Такі розчини називаються *колоїдними*, або *золями*. За допомогою стабілізаторів можна добути стійкі золі силікатних кислот високої концентрації. За відсутності стабілізаторів золь силікатної кислоти переходить у *гель* – затверділий колоїдний розчин, який утворюється внаслідок злипання колоїдних часточок з одночасним захопленням ними молекул розчинника.

У разі нагрівання гелю силікатної кислоти він втрачає як адсорбовану, так і частину конституційної води і перетворюється на силікагель, – дуже порувату речовину. Силікагель застосовується як осушник та адсорбент.

Водні розчини силікатів натрію і калію (*рідке скло*) застосову-

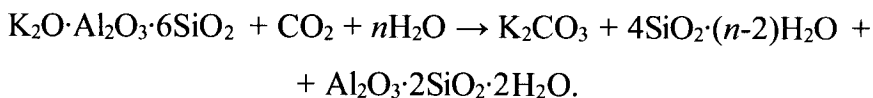
ють у будівництві для виготовлення кислототривкого цементу, для просочування тканин, виготовлення вогнезахисних фарб, для хімічного зміцнення слабких ґрунтів.

Силікати дуже поширені у природі. Силікатні та алюмосилікатні породи входять до складу земної кори. Природними силікатами є польові шпати, слюди, глини, азбест, тальк тощо. Силікати – компоненти таких гірських порід, як базальт, граніт, гнейс, сланці. Коштовні камені (топаз, аквамарин) є кристалами природних силікатів.

Силікати, що містять алюміній, називаються *алюмосилікатами*. До алюмосилікатів належать каолін, польовий шпат. За складом польовий шпат (ортоклаз) відповідає формулі $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SO_2$. Польові шпати є компонентом гірських порід.

Слюди також належать до алюмосилікатів, які містять у своєму складі крім Силіцію й Алюмінію Гідроген, Калій і Натрій. Слюди можна розколювати на тонкі, гнучкі листочки. Окремі поклади слюд трапляються рідко, частіше вони входять до складу гірських порід (граніт, гнейс). Біла слюда завдяки тугоплавкості застосовується для виготовлення заслонок для закривання отворів у печах.

Руйнування гірських порід і мінералів під впливом механічної і хімічної дії води і повітря називається *вивітрюванням*. Внаслідок вивітрювання природних силікатів утворюється новий силікат — каолін, що є основою різних глин. Наприклад, процес руйнування ортоклазу можна записати таким рівнянням:



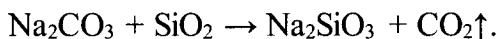
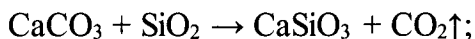
Чистий каолін має білий колір, використовується для виготовлення фарфору. Глина – це суміш каоліну з іншими речовинами.

Силікатні породи широко застосовуються як будівельні матеріали (граніти), є сировиною для виробництва скла, кераміки, цементу. З силікатів виготовляють наповнювачі для паперу, фарб, гуми.

Слюду й азбест застосовують як термо- та електроізолятори. Природні і штучні алюмосилікати, що мають пухку структуру і здатні до йонного обміну, використовують для зм'якшення води, а деякі з них – як носії каталізаторів.

Із штучних силікатів дуже важливим є *тверде скло*. Склад зви-

чайного, або віконного, скла приблизно відповідає формулі $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$. Його добувають сплавлянням суміші білого піску з содою та вапняком, або крейдою:



Матеріали і вироби, виготовлені з вогнетривких речовин (глини, карбіді, оксиди деяких металів), називаються *керамікою*. Цегла, черепиця, труби, облицювальні плити належать до будівельної кераміки. У хімічній промисловості застосовують хімічно стійку кераміку, яка експлуатується в хімічно агресивних середовищах. До побутової кераміки належать фаянсові та фарфорові вироби.

Найважливішим матеріалом, який виробляє силікатна промисловість, є цемент. Його широко використовують у будівництві.

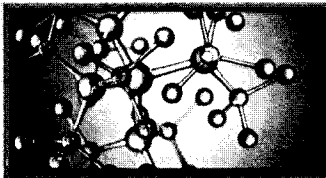
Силікатний цемент добувають випалюванням суміші глини з вапняком, у результаті чого утворюються силікати та алюмінати кальцію. Суміш цементу з піском і водою називається цементним розчином.

Важливим будівельним матеріалом є бетон, який добувають змішуванням цементного розчину з гравієм або щебенем. Із бетону споруджують мости, житлові будинки, арки, басейни тощо.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Дайте порівняльну характеристику елементів VI-A підгрупи.
2. Наведіть приклади життєвих процесів, що перебігають за участю кисню.
3. У чому полягає сутність проблеми озонового екрану Землі?
4. Схарактеризуйте способи добування та фізико-хімічні характеристики кисню.
5. Дайте характеристику основним оксидам Сульфуру.
6. Яка роль Сульфуру у живих організмах?
7. У чому полягає сутність процесу утворення кислотних дощів?
8. Чому сульфуровмісні амінокислоти використовують для захисту організму від радіації?
9. Розкажіть про сульфатну кислоту: її добування та фізико-хімічні характеристики.
10. Дайте загальну характеристику елементів V-A підгрупи.
11. Які ступіні окиснення Нітрогену у сполуках?
12. Яка роль Нітрогену у живих організмах?

13. Дайте характеристику оксидам Нітрогену.
14. Опишіть колообіг Нітрогену в біосфері.
15. На чому засновано використання амоній хлориду як сечогінного засобу?
16. Які молекули та йони існують у водному розчині амоніаку?
17. Які причини токсичної дії амоніаку на мозок вищих тварин, людини?
18. Яка хімічна реакція є основою токсичної дії нітритів?
19. Розкажіть про нітратну кислоту, її особливості у хімічних реакцій.
20. Які азотні добрива ви знаєте?
21. Напишіть електронну конфігурація Фосфору.
22. Яка біологічна роль сполук Фосфору?
23. Опишіть колообіг Фосфору в природі.
24. Чим обумовлена токсична дія білого фосфору?
25. Що таке фосфін? Опишіть його фізико-хімічні особливості.
26. Дайте загальну характеристику оксидам фосфору.
27. Які фосфорні добрива ви знаєте?
28. Дайте загальну характеристику елементів IV-A підгрупи.
29. Які ступені окиснення проявляються елементи IV-A підгрупи?
30. Напишіть електронну конфігурацію атома Карбону.
31. Чим пояснюється унікальна властивість Карбону здатність утворювати ланцюги?
32. Опишіть колообіг Карбону в природі.
33. Дайте загальну характеристику оксидам карбону.
34. У яких органах тварин концентрується Силіцій?
35. Яке значення Силіцію у природі?
36. Наведіть приклади використання сполук Силіцію у промисловості.
37. Дайте порівняльну характеристику властивостей Силіцію і Карбону.



РОЗДІЛ III

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

§3. ЗАГАЛЬНИЙ ОГЛЯД МЕТАЛІВ

- 3.1. Природні сполуки металів, загальна характеристика та методи добування металів.
- 3.2. Загальна характеристика лужних металів на прикладі натрію і калію.
- 3.3. Лужноземельні метали: добування, властивості, використання.
- 3.4. Твердість (жорсткість) води та методи її усунення.
- 3.5. Алюміній: добування, властивості. Рідкоземельні елементи.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про елементи підгруп I-A, II-A, III-A періодичної системи, а саме:

- лужні метали;
- лужноземельні метали;
- елементи підгрупи Алюмінію.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- загальні методи добування металів;
- твердість (жорсткість) води та методи її усунення;
- біологічна роль Натрію, Калію, Магнію, Кальцію та інших елементів.

Ключові слова

Лужні метали

Натрій

Калій

Кальцій

Магній

Твердість (жорсткість) води

Алюміній

Рідкоземельні елементи

Alkaline metals

Sodium

Potassium

Calcium

Magnesium

Cruelty of water

Aluminium

Rare earth elements

3.1. Природні сполуки металів. Загальна характеристика та методи добування металів

Більшість металів у земній корі перебуває у вигляді сполук з іншими елементами. У самородному стані трапляються тільки благородні метали, які характеризуються високими потенціалами йонізації (золото, платина, платинові метали, частково срібло, мідь і ртуть).

Мінерали або їх суміші, придатні для промислового добування металів, називаються *рудами*. Рудами є суміші благородного металу або його сполуки з різними силікатами. *Пустою породою* називаються домішки, що супроводжують метал або його сполуку в руді.

Найчастіше в земній корі трапляються малорозчинні у воді та стійкі проти окиснення мінерали.

Досить стійкими і малорозчинними є сульфіди багатьох металів. Іноді сульфіди трапляються разом з арсенідами. Сульфідні руди, що містять цинк, свинець, срібло, мідь, бісмут з домішками рідкісних металів (германій, реній, індій), називаються *поліметалічними рудами*.

Сульфідів активних металів у земній корі не виявлено, оскільки вони нестійкі.

Лужноземельні метали та рідкісноземельні елементи в природі трапляються у вигляді не розчинних у воді карбонатів, фторидів, фосфатів. Кальцій, стронцій і барій входять до складу сульфатних мінералів, лужні метали – до складу подвійних силікатів. Для натрію і калію поширеними є хлоридні мінерали, які утворилися в результаті кристалізації розчинів під час висихання озер і морів.

Добуванням металів з руд займається галузь промисловості – металургія.

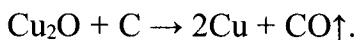
Для збагачення руд застосовують методи магнітної та гравітаційної сепарації, пінної флотації. *Магнітну сепарацію* можна застосовувати лише тоді, коли потрібний компонент руди виявляє магнітні властивості, і руди, притягуючись до магніту, переносяться ним у збірник руди. Методом *гравітаційної сепарації* здійснюється відокремлення мінералу, який потрібно вилучити з руди, від домішок за допомогою важких розчинів, що мають проміжну густину (між густиною мінералу і домішок). Часточки легкого компонента спливають на поверхню.

Флотація ґрунтується на різній змочуваності водою пустої по-

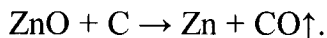
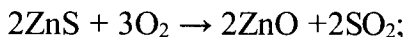
роди і мінералу. Часточки компонента, який змочується водою, поглинаються, а часточки, що не змочуються, спливають на поверхню.

Для добування металу з його сполуки, що міститься у руді, потрібно його відновити.

Найважливішим методом добування металів із руд є *відновлення* їхніх оксидів вуглецем, карбон(II) оксидом, кремнієм, алюмінієм за високих температур. Цим методом добувають чорні метали, а також бісмут, олово, свинець, цинк, мідь:

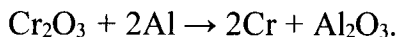


У разі переробки сульфідних руд спочатку сульфідні переводять в оксиди, які потім відновлюють вуглецем, наприклад:



Відновлення металів із руд вуглецем і карбон(II) оксидом відбувається за високих температур, тому цей метод добування металів належить до *пірометалургійних*.

Для металів, які не відновлюються вуглецем і карбон(II) оксидом (активні метали), застосовують сильніші відновники: водень, магній, алюміній, кремній. Метод відновлення оксиду одного металу іншим металом називається *металотермією* (якщо відновником є алюміній – *алюмотермією*). Металотермічним методом виплавляють титан, цирконій, рідкісноземельні метали, уран, хром тощо. Відновлення хрому з його сполук алюмінієм – процес самочинний:



Для добування металів застосовують також *гідрометалургійний* метод, тобто електроліз водних розчинів солей та витіснення металів з їхніх розчинів іншими металами. Гідрометалургійним методом добувають золото (витіснення його з ціанідних розчинів за допомогою цинку).

Електропірометалургійним методом добувають лужні, лужноземельні метали, алюміній, титан, торій, ніобій, тантал. Суть цього методу полягає в електролізі розплавлених солей. За цим методом добувають дуже активні метали, які не можна добути, використовуючи звичайні відновники.

У рідкому стані більшість металів розчиняється один в одному, утворюючи рідкий сплав. *Сплавами* називаються гомогенні суміші металів у розплавленому і затверділому станах. Затверділі сплави мають різну природу: вони можуть виявляти характер твердих розчинів, хімічних сполук, бути гетерогенними.

Щоб визначити природу сплаву, поверхню досліджують мікроскопічним методом, а також піддають його рентгеноструктурному аналізу. Проте найчастіше сплави досліджують, проводячи фізико-хімічний аналіз.

Термічний аналіз до вивчення сплавів вперше застосував у 1868 р. Д. Чернов, а в 1900 р. видатний російський вчений М. Курнаков розробив метод встановлення складу сполук у сплавах за допомогою термічного аналізу.

3.2. Загальна характеристика лужних металів на прикладі Натрію, Калію

У I-A групу входять лужні метали. Метали Na і K належать до поширених елементів (їх вміст у земній корі становить по 2,5%). Лужні метали у вільному стані не трапляються. Вони існують у вигляді алюмосилікатів ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ - натрієвий польовий шпат, $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ - калієвий польовий шпат).

Існує велика кількість мінералів, утворених внаслідок випаровування морської води: NaCl – галіт, або кам'яна сіль та ін. Іноді трапляються поклади кристалогідрату натрій карбонату (соди) Na_2CO_3 , бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, натрій нітрату, або натрієвої селітри NaNO_3 та інших розчинних у воді сполук Натрію.

Калій входить до складу мінералів сільвіну KCl, сільвініту $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, карналіту $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$.

Електронна формула валентної оболонки атомів лужних металів ns^1 . Атоми цих елементів мають по одному валентному електрону на *s*-підрівні зовнішнього енергетичного рівня. Таким чином, ступінь окиснення лужних металів дорівнює +1.

Усі елементи I-A групи дуже схожі за властивостями, що пояснюється типовою будовою електронної оболонки. Зі зростанням радіусу атома у групі Li–Na–K–Rb–Cs–Fr зв'язок валентного електрона з ядром послаблюється. Відповідно у цьому ряду енергія іонізації атомів зменшується. У процесі йонізації утворюються катіони Me^+ , що мають стійку електронну конфігурацію атомів благородних газів.

Усі лужні метали мають від'ємні стандартні окисно-відновні потенціали, що характеризує їх як сильні відновники.

Схожість електронної будови йонів лужних металів, а відповідно, й фізико-хімічних властивостей сполук визначає подібність їх дії у біологічних процесах.

Калій і Натрій – дуже важливі елементи для живої природи. У клітинах організмів людини і тварин хлорид натрію регулює і забезпечує певну величину осмотичного тиску. Йони Калію відіграють важливу роль у деяких фізіологічних та біологічних процесах, зокрема у передачі нервових імпульсів. Для нормальної роботи серця необхідна певна концентрація Калію в крові. Добова потреба людини в Калії, який надходить в організм з рослинною їжею, становить 2–3 г. Солі Калію необхідні рослинам, особливо технічним культурам.

Натрій і Літій здатні накопичуватися у зовнішньоклітинній рідині; Рубідій, Калій, Цезій – внутріклітинній рідині.

Близькість властивостей Натрію і Калію обумовлює їх взаємозамінність в організмі. У зв'язку з цим у разі надлишкового введення йонів Натрію або Літію в організм вони здатні еквівалентно замінювати один одного. На цьому засновано введення натрій хлориду у разі отруєння солями Літію.

Основним методом добування металічного натрію є електроліз розплавів, що містять натрій хлорид. Іноді натрій добувають з розплаву NaOH.

Калій добувають кількома методами: витісненням калію з розплавів KOH або KCl натрієм за температури 800°C; електролізом розплаву KCl–NaCl з добуванням сплаву K–Na і наступним розділенням цього сплаву перегонкою.

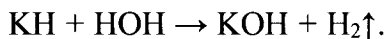
Лужні метали дуже м'які, легкоплавкі. Для літію, натрію, калію і рубідію характерний сріблясто-білий блиск, для цезію – золотистий. Робота з лужними металами потребує обережності, оскільки вони легко займаються, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами.

Лужні метали дуже сильні відновники. Вони легко віддають електрон із зовнішнього електронного шару й утворюють катіони Me^+ .

Завдяки дуже високій активності лужні метали здатні реагувати з сухим воднем під час нагрівання з утворенням гідридів

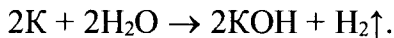
Гідриди лужних металів – сильні відновники. З водою вони

взаємодіють з виділенням водню:



Пероксиди і супероксиди лужних металів – сильні окисники.

Зі збільшенням протонного числа елемента інтенсивність взаємодії його з водою зростає (K і Na реагують з водою з вибухом):



Лужні метали здатні витіснити водень не тільки з води, а й з розбавлених розчинів кислот і амоніаку. З розчином амоніаку під час нагрівання вони утворюють амідні MeNH_2 і водень.

З лужних металів найширше застосовується натрій. Його використовують для добування пероксиду натрію, в органічному синтезі, у металургії як відновник у процесі виплавляння деяких рідкісних металів. Завдяки легкоплавкості (високій теплопровідності) та малій густині натрій використовується як теплоносій в ядерних реакторах і клапанах авіаційних двигунів.

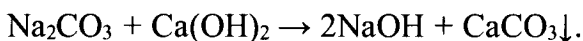
Металічний калій також застосовують у металургії як відновник, як каталізатор у разі добування деяких синтетичних каучуків.

Рубідій і цезій застосовуються у виробництві фотоелементів.

Лужні метали розчиняються у рідкому амоніаку з утворенням розчинів синього кольору, що містять сольватовані електрони. Ці розчини характеризуються металічним блиском і високою електропровідністю. Стійкість їх зменшується зі збільшенням протонного числа елемента.

Розчинні у воді гідроксиди NaOH , KOH тощо називають *лугами*, тому метали називаються *лужними металами*.

Гідроксиди лужних металів, особливо літію, натрію і калію, дуже важливі сполуки; технічні назви NaOH і KOH – відповідно їдкий натр та їдке калі. NaOH і KOH добувають у великих кількостях електролізом водних розчинів натрій і калій хлоридів. Найбільше практичне значення має їдкий натр, його світове виробництво досягає мільйонів тонн на рік. Натрій гідроксид можна добути, діючи на натрій карбонат (соду) вапняною водою:



Гідроксиди лужних металів розчиняються у воді з виділенням

великої кількості теплоти, що свідчить про утворення гідратів. Розчини MeOH у воді дуже агресивні відносно різних речовин, тому їх називають *їдкими лугами*. Натрій і калій гідроксиди застосовують у миловарній промисловості, у виробництві фарб, для добування целюлози.

Утворення кислих солей – характерна особливість лужних металів. Із солей лужних металів найбільше практичне значення мають: натрій карбонат, або кальцинована сода, Na_2CO_3 , натрій гідрогенкарбонат, або питна сода, NaHCO_3 .

Кальцинована сода широко використовується у миловарній, скляній, текстильній, паперовій, металургійній промисловості.

Велике значення у промисловості мають деякі галогеніди, зокрема натрій хлорид, який є сировиною для добування кальцинованої соди, хлоридної кислоти, харчовим продуктом. Калію хлорид – цінне мінеральне добриво.

Якщо внести в полум'я пальника сіль лужного металу, воно набуде забарвлення, характерного для даного металу: літій забарвлює полум'я в кармінно-червоний колір, натрій – у жовтий, калій – у фіолетовий. За забарвленням полум'я можна виявляти ці елементи.

КОЛООБІГ КАЛІЮ

Геохімічний цикл цього елемента складається з різноманітних процесів, які відбуваються у земній корі. При цьому здійснюється вивірювання та кристалохімічні перетворення силікатів, звільнення йонів калію, які відразу вбираються рослинами. Рослинні організми дають початок колообігу Калію, який бере участь у процесах фотосинтезу, впливає на обмін вуглеводів, азотистих та фосфорних сполук, у значній мірі визначає осмотичні властивості клітин. У зв'язку з тим, що Калій міститься в живих організмах у йонній формі та майже не утворює сполук з органічними речовинами, його біогенна міграція дуже велика. Під час відмирання організмів цей елемент швидко дифундує в середовище та знов активно втягується до колообігів живою речовиною суші.

Маловивченням залишається колообіг Калію у водному середовищі.

3.3. Лужноземельні метали: добування, властивості, використання

До головної підгрупи II групи елементів періодичної системи належать Берилій Be, Магній Mg, Кальцій Ca, Стронцій Sr, Барій Ba і Радій Ra.

У зовнішньому електронному шарі атомів елементів цієї підгрупи розміщується по два валентних *s*-електрони, отже, ці елементи є металами.

За енергіями йонізації атомів головної та побічної підгруп елементів II групи можна зробити висновок, що метали головної підгрупи активніші. Це зумовлено відмінністю електронних конфігурацій атомів цих елементів.

Всі елементи головної підгрупи II групи крім Берилію мають яскраво виявлені металічні властивості. Метали головної підгрупи легко віддають свої зовнішні валентні електрони і перетворюються на катіони. Перші два елементи підгрупи – Берилій і Магній – відрізняються від інших своїх аналогів.

Берилій за властивостями подібний до Алюмінію («діагональна подібність»), Магній дещо подібний до Літію, а Кальцій, Стронцій, Барій і Радій дуже подібні між собою (їх виділяють в окрему підгрупу лужноземельних металів).

Найпоширенішими елементами є Кальцій і Магній, Берилій належить до рідкісних елементів, Радій в мізерних кількостях входить до складу уранових і торієвих руд.

У вільному стані метали головної підгрупи II групи не трапляються. Під час випарювання морської води Магній осідає у вигляді гіркої солі $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Досить поширеними мінералами є магнезит $MgCO_3$, доломіт $MgCO_3 \cdot CaCO_3$.

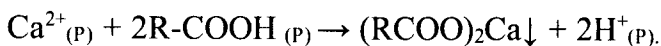
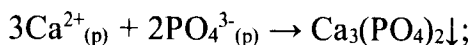
Найважливішими з кальцієвих мінералів є: вапняк, арагоніт, мрамур, крейда, склад яких відповідає одній формулі $CaCO_3$, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангідрит $CaSO_4$, апатит, фосфорит, флюорит.

Магній і Кальцій – важливі елементи живої природи. Магній входить до складу хлорофілу (близько 2% Mg), а також до складу ферментативних систем.

Формально Магній відносять до мікроелементів. Загальний вміст його в організмі 0,027% (близько 20 г). У найбільшій кількості Магній концентрується в дентині та емалі зубів, кісній тканині. У дорослої людини добова потреба у магнії складає близько 0,7 г. Йон

магнію, також як і йон кальцію, є внутріклітинним йоном. Завдяки меншого радіусу і більшій енергії іонізації йон магнію утворює більш стійкі зв'язки, ніж йон кальцію, і тому є більш активним каталізатором ферментативних процесів. Входячи до складу різних ферментативних систем, йон магнію є незамінним компонентом і активатором (такі ферменти, як карбоксипептидаза, холінестераза та інші є специфічними для йона магнію). Гідроліз АТФ, який пов'язаний з рядом ферментативних реакцій, в результаті яких утворюється гідрогенфосфат-йон HPO_4^{2-} та виділяється значна кількість енергії, здійснюється при обов'язковому надлишку йонів магнію.

Кальцій – необхідний елемент для підтримування процесів життєдіяльності людини і тварин. Йони Кальцію беруть участь в обміні речовин. Кальцій входить до складу сполук, з яких побудована тверда основа всіх живих організмів. У середньому доросла людина за добу має споживати близько 1 г кальцію, хоча потреба в кальції складає 0,5 г. Це пов'язано з тим, що тільки 50% кальцію всмоктується у кишковому тракті. Погане всмоктування є наслідком утворення шлунково-кишковому тракті важкорозчинних фосфатів кальцію та кальцієвих солей жирних кислот:



У живому організмі концентрація кальцію регулюється гормонами.

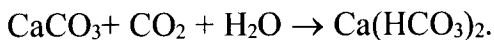
У кістках та зубах дорослої людини близько 1 кг кальцію знаходиться у вигляді нерозчинного кристалічного мінералу – гідроксилапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, утворення якого здійснюється при взаємодії йонів кальцію з фосфат-йонами.

У крові та лімфі кальцій знаходиться як у вигляді йонів, так й у вигляді сполук з білками, вуглеводами та ін. Механізм звертання крові складається з ряду етапів, які залежать від наявності йонів Ca^{2+} . Йони кальцію приймають активну участь у передачі нервових імпульсів, скороченні м'язів, регулюванні роботи серця.

Барій відіграє певну роль у функціонуванні органів зору. Якщо про біологічну роль Магнію і Кальцію відомо багато, то про вплив мікроелементів Стронцію, Барію, Радію на живі організми відомо дуже мало. У живих організмах ці елементи знаходяться у ступені окиснення +2.

Стронцій відноситься до мікроелементів. Його вміст в організмі 10⁻³%. Концентрується головним чином у кістках, частково заміщуючи кальцій. Важливу роль відіграє стронцій у процесах кісткоутворення (остеогенезу). Під час введення радіоактивного ізотопу ⁹⁰Sr встановлено, що він у найбільшій ступені накопичується у тих місцях, де здійснюється інтенсивний остеогенез. Визначення вмісту стронцію у плазмі та еритроцитах використовують для діагностики і прогнозування захворювань лейкозом. Цей тест пов'язаний з тим, що при лейкозах вміст стронцію у плазмі крові зменшується, а у еритроцитах збільшується. Радіоактивний ізотоп ⁹⁰Sr, що утворюється під час ядерних вибухів викликає променеву хворобу.

Серед найважливіших сполук кальцію відмітимо такі. Під дією на осад кальцій карбонату надлишку карбон(IV) оксиду утворюється розчинний гідрогенкарбонат:



Практично найважливішим і найпоширенішим є кальцій карбонат. Це, наприклад, мармур – цінний будівельний матеріал. Прозорий вапняковий, або ісландський, шпат використовується під час виготовлення оптичних приладів, крейда – у скляній промисловості. Великі кількості вапняку застосовуються в цементній промисловості. Термічним розкладанням вапняку добувають негашене вапно і вуглекислий газ.

Природний магній карбонат (магнезит) використовується для добування магній оксиду.

Під назвою біла магнезія у медицині, косметиці, паперовій та гумовій промисловості застосовують основний магній карбонат.

3.4. Твердість води та методи її усунення

Вмістом у природній воді йонів Ca²⁺ і Mg²⁺ зумовлена її твердість. У твердій воді не піниться мило (мило – натрієва сіль вищих карбонових кислот, наприклад стеаратної, пальмітатної тощо). Утворені за реакцією обміну кальцієві і магнієві солі цих кислот у воді не розчинні.

Під час кип'ятіння твердої води на стінках посуду (котлів) утворюється осад (накип), що складається з карбонатів кальцію і магнію – продуктів термічного розкладання розчинних у воді гідрогенкарбонатів і CaSO₄. Розчинність CaSO₄·2H₂O зменшується з підви-

щенням температури.

Застосування твердої води неможливе у ряді виробництв. У разі тривалого використання твердої води утворюється товстий шар накипу, який не тільки зумовлює зниження теплопровідності стінок апаратів, у яких кип'ятиться вода, а й може призвести до вибуху внаслідок перегрівання цих апаратів.

Сумарний вміст солей магнію і кальцію у воді називається її загальною твердістю.

Загальну твердість води поділяють на *тимчасову*, або *карбонатну*, і *постійну*, або *некарбонатну*.

Тимчасова твердість води зумовлена наявністю кальцій і магній гідрогенкарбонатів, її можна усунути тривалим кип'ятінням води:

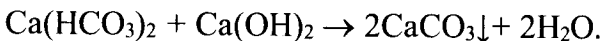


Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот – магній і кальцій сульфатів і хлоридів; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо.

Твердість води прийнято виражати числом міліеквівалентів (мекв) йонів Mg^{2+} і Ca^{2+} що містяться в 1 л води (1 мекв = 20,04 мг/л Ca^{2+} або 12,16 мг/л Mg^{2+}).

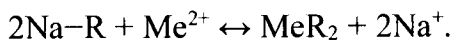
Воду, що містить менш ніж 2 мекв/л йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають м'якою, від 2 до 10 – середньої твердості, понад 10 – твердою.

Існує кілька способів зм'якшення води. Тимчасову твердість усувають *кип'ятінням*. Якщо ж вода містить багато гідрогенкарбонатів, то її зм'якшують *добавлянням ванна*, яке переводить кислі солі у середні:



Якщо твердість зумовлена наявністю кальцій і магній сульфатів і хлоридів, то до води добавляють соду або $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У цьому разі осаджуються всі солі магнію і кальцію у вигляді CaCO_3 і MgCO_3 . Замість соди для зм'якшення води іноді використовують натрій ортофосфат або натрій поліметафосфат. Ортофосфат осаджує йони Ca^{2+} і Mg^{2+} , поліметафосфат утворює з ними розчинні комплексні сполуки, які не дають накипу і не послаблюють мийну дію мила.

Усунути твердість води можна також методом *йонного обміну* або *катіонуванням*. Для цього тверду воду слід пропустити крізь шар катіоніту, який здатний обмінювати йони:



Оскільки ця реакція оборотна, то катіоніт легко піддається регенерації. Для цього крізь катіоніт достатньо пропустити концентрований розчин NaCl, і його знову можна буде використовувати.

Найм'якша вода у природі – це дощова та снігова.

3.5. Алюміній: добування, властивості. Рідкоземельні елементи

До елементів головної підгрупи III групи належать Бор В, Алюміній Al, Галій Ga, Індій In, Талій Tl. У сполуках усі елементи головної підгрупи виявляють ступінь окиснення +3. Проте, подібно до елементів підгрупи Карбону, вони можуть виявляти нижчий ступінь окиснення +1; ця здатність від Бору до Талію підвищується. Так, для Талію найстійкішими є сполуки зі ступенем окиснення його +1.

Металічні властивості елементів підгрупи Бору помітно посилюються зі зростанням протонних чисел їхніх атомів. Проте вони виявлені слабкіше, ніж у відповідних елементів головних підгруп I і II груп.

Елементи головної підгрупи III групи більш подібні до неметалів, ніж елементи підгрупи Скандію, вони легше сполучаються з металами, для їхніх гідрогеновмісних сполук не характерна сольова природа.

У цій підгрупі зверху вниз нарастають металічні властивості елементів, однак ці елементи ще мають досить високу електронегативність і тому не утворюють гідрогеновмісних сполук сольової природи. Посилення металічних властивостей із зростанням протонного числа елементів виявляється у властивостях їхніх оксидів і гідроксидів. Так, бор оксид має кислотний характер і є ангідридом боратної кислоти, алюміній, галій й індій оксиди і гідроксиди – амфотерні, талій(III) оксид і гідроксид мають основний характер.

Вміст Алюмінію у земній корі становить 8 %. За поширенням Алюміній займає місце після O, H і Si. Алюміній входить до складу алюмосилікатів, з яких утворена земна кора. Трапляється також і чистий Al_2O_3 – мінерал корунд. Коштовні камені – рубін, сапфір – це кристали корунду, забарвлені домішками хром оксиду (рубін) та титан і ферум оксидами (сапфір).

Вперше алюміній був добутий Ф. Велером у 1827 р. відновлен-

ням алюміній хлориду металічним калієм.

Нині великі кількості алюмінію добувають електролізом розпавленої суміші Al_2O_3 з кріолітом. Використання кріоліту дає змогу знизити температуру електролізу.

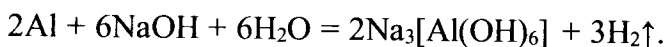
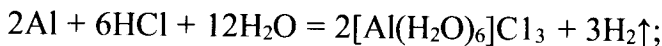
Алюміній м'який і пластичний метал, добре кується, витягується у дріт. На повітрі він вкривається дуже тонкою ($\sim 10^{-5}$ мм) плівкою Al_2O_3 , яка характеризується високими міцністю і щільністю.

Алюміній широко використовується в електротехніці завдяки високій електро- і теплопровідності. Це дуже легкий метал, тому він широко застосовується у конструкціях, власна маса яких має вирішальне значення (ракети, літаки), для виготовлення побутових речей, тари. Застосовують як чистий алюміній, так і його сплави: дюраль, алюмінієву бронзу.

Дюраль – основний матеріал у літакобудуванні. Велика кількість алюмінію йде на виготовлення проводів. Порошкоподібний алюміній використовують як сріблясту фарбу.

Алюміній широко використовують у промисловості для добування багатьох металів з їхніх оксидів (алюмініотермія). Він другий (після заліза) метал за масштабом застосування в сучасній техніці.

Алюміній – амфотерний елемент. На відміну від Бору, для нього характерні не тільки аніонні, а й катіонні комплекси.

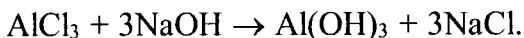


Проте дуже розбавлені і дуже концентровані розчини нітратної і сульфатної кислот на алюміній практично не діють – відбувається пасивація й оксидна плівка алюмінію зміцнюється. У помірно концентрованих розчинах цих кислот алюміній розчиняється.

Як і Силіцій, Алюміній має велику спорідненість до Оксигену (поверхня алюмінію завжди вкрита тонкою захисною оксидною плівкою).

Під час нагрівання алюмінію оксидна плівка тріскається, тому в атмосфері кисню алюміній займається, енергійно взаємодіючи з ним. Міцністю зв'язків $Al-O$ пояснюється хімічна стійкість Al_2O_3 , його твердість, висока температура плавлення, наявність великої кількості природних сполук, що містять зв'язки $Al-O-Al$. Корунд за кімнатної температури не взаємодіє з водою, лугами, кислотами.

Алюміній гідроксид $Al(OH)_3$ можна добути, діючи на розчини солей алюмінію лугами:



де Al(OH)_3 – біла аморфна речовина, у воді не розчиняється і подібно до силікатних кислот утворює колоїдні розчини.

Як і оксид, Al(OH)_3 – амфотерний. Свіжодобутий алюміній гідроксид легко розчиняється у кислотах і лугах:

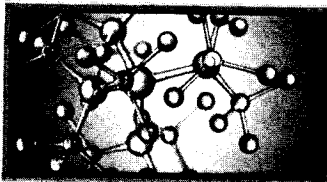


За вмістом в організмі людини алюміній відносять до мікроелементів (10⁻⁵%). Добова потреба людини в алюмінії складає 47 мг. Алюміній впливає на розвиток епітелію, на регенерацію кісткової тканини, впливає на обмін фосфору.

Алюміній впливає на ферментативні процеси. Надлишок алюмінію в організмі затримує синтез гемоглобіну завдяки високій здатності до комплексоутворення та блокування активних центрів ферментів. Є відомості про те, що алюміній може каталізувати реакцію трансамінування (переніс NH_2 -групи).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Дайте загальну характеристику металів.
2. Наведіть рівняння реакцій, які описують способи добування металів.
3. Чим обумовлена твердість води?
4. Опишіть методи усунення твердості води.
5. Яка біологічна роль елементів I-A підгрупи?
6. Окресліть біологічну роль елементів II-A підгрупи?
7. Яка біологічна роль алюмінію?
8. Опишіть основні способи добування елементів I-A, II-A, III-A підгруп.
9. Напишіть реакції, що демонструють амфотерний характер алюмінію та його сполук.
10. Охарактеризуйте основні хімічні характеристики елементів I-A та II-A підгруп.
11. Під час розчинення в кислоті 5,00 г CaO , що містить домішки CaCO_3 , виділилось 140 мл газу, виміряного за нормальними умовами. Визначити масову частку (у %) CaCO_3 у наважці?
12. Наведіть рівняння реакцій, які свідчать про амфотерність цинк гідроксиду.
13. Чому дорівнює тимчасова жорсткість води, в 1 л якої міститься 0,146 г магній гідрогенкарбонату?



РОЗДІЛ III

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

§ 4. ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ. ПРОБЛЕМА ЗАБРУДНЕННЯ БІОСФЕРИ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

4.1. Перехідні метали.

4.2. Загальна характеристика елементів родини Феруму. Добування заліза (доменний процес). Хімічні властивості металів родини Феруму.

4.3. Проблема забруднення біосфери важкими металами.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви розширите свої знання про елементи побічних груп періодичної системи, а саме:

- перехідні елементи;
- елементи родини Феруму;
- біологічна роль Феруму і Кобальту;
- важкі метали.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- сутність доменного процесу;
- мартенівський і конвертерний способи виплавки сталі;
- джерела постачання важких металів у біосферу.

Ключові слова

Перехідні елементи

Залізо, Ферум

Доменний процес

Важкі метали

Transition elements

Iron, Ferrum

Blast-furnace process

Heavy [high-density] metals

4.1. Перехідні метали

Порівнювати та класифікувати за різними ознаками елементи легко після вивчення їхніх властивостей.

Значна частина елементів періодичної системи – метали. Якщо через табличну форму періодичної системи елементів провести діагональ з лівого верхнього кута в правий нижній, – від Гідрогену до Радону – вона розділить метали (під діагоналлю) і неметали (над діагоналлю). Проте такий поділ елементів періодичної системи дуже наближений.

За визначенням М. Реймерса, до **важких належать метали з густиною більше 8 тис.кг/м³** (окрім благородних і рідкисних). До важких металів належать: **Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg**. У прикладних роботах до списку важких металів додають також **Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn**. Майже усі важкі метали токсичні. Антропогенне розсіювання важких металів у біосфері призводить до отруєння.

Відомо багато прикладів, коли хімічний елемент у вигляді простої речовини поводить себе як типовий метал, а в складі хімічних сполук подібний до неметалу. Наприклад, типовий метал марганець, який, реагуючи з кислотами і неметалами, виявляє властивості активного металу й утворює солі, у манганатах подібний до елементів підгрупи Сульфуру тощо. Таких фактів у хімії багато, двоїстість виявляють не тільки метали, а й неметали. Двоїста природа елементів і велика їх різноманітність – ланки єдиного діалектичного розвитку матерії, ознаки багатоманітності природи.

Елементи, які виявляють половинчасту природу (Телур, Арсен, Стибій, Германій тощо), можна віднести до групи металоїдів, тобто елементів, подібних до металів. У сполуках з сильними кислотами й активними неметалами, виявляючи нижчі ступені окиснення, вони подібно до металів, утворюють солі. Металоїди поведуть себе як неметали, взаємодіючи з активними металами. Металоїди з найвищими ступенями окиснення особливо подібні до неметалів. Прості речовини металоїди є напівпровідниками. Окрім металів, неметалів і металоїдів існують ще інертні гази, які разом з платиноїдами і родиною Феруму належать до VIII групи елементів періодичної системи. Між платиноїдами та інертними газами існує помітна відмінність, але вона не більша, ніж відмінність між галогенами й елементами підгрупи Мангану. Інертні гази, крім He, Ne, Ar, не є абсолютно інертними.

Добуто вже немало їхніх сполук з Оксигеном, Флуором; інертні гази здатні утворювати також координаційні сполуки. У періоді періодичної системи елементів під час переходу від одного елемента до іншого послаблюються металічні і посилюються неметалічні властивості. За типовими металами (Na, K) йдуть менш активні (Берилій, Магній, Кальцій), потім амфотерні (Алюміній), неметали (Нітроген, Фосфор, Оксиген або Сульфур) і, нарешті, типові неметали – галогени та інертні гази, що завершують період.

У малих періодах зміна властивостей елементів досить різка. Збільшення заряду ядра на одиницю і маси атома на 1–2 одиниці викликає істотну зміну хімічних характеристик елементів.

s і *p*-елементи називаються *неперехідними*, вони помітно відрізняються один від одного.

Елементи, в атомах яких d- або f-підрівні заповнені частково, називаються перехідними. До перехідних елементів належать лантаноїди, які характеризуються послідовним заповненням *4f*-підрівня, елементи періодичної системи від Гафнію до Ауруму й актиноїди, що характеризуються заповненням *5f*-підрівня.

Перехідних елементів багато (55), вони становлять більш ніж половину всіх відомих елементів. Усі вони охоплюють такі ознаки:

- виявляють металічні властивості;
- характеризуються високими температурами плавлення і кипіння;
- характеризуються значною механічною міцністю і здатністю до утворення сплавів;
- мають особливу електронну конфігурацію атомів, а саме: поєднання *s*- і *d*-електронів, здатних до утворення хімічних зв'язків, тому перехідні елементи виявляють змінну валентність.

Як відомо, теорія будови атома характеризує атом не тільки за масою, а й за іншими величинами, які пов'язані із зарядом ядра й енергетичним станом електронних шарів. За періодами періодичної системи елементів ці величини закономірно змінюються. Вивчення залежності фізичних параметрів атома від його протонного числа дає змогу зрозуміти хімічні властивості елемента, а також періодичні властивості, які він виявляє в сполуках.

До важливих фізичних параметрів атома належать: радіус атома; потенціал йонізації; спорідненість до електрона; електронегативність.

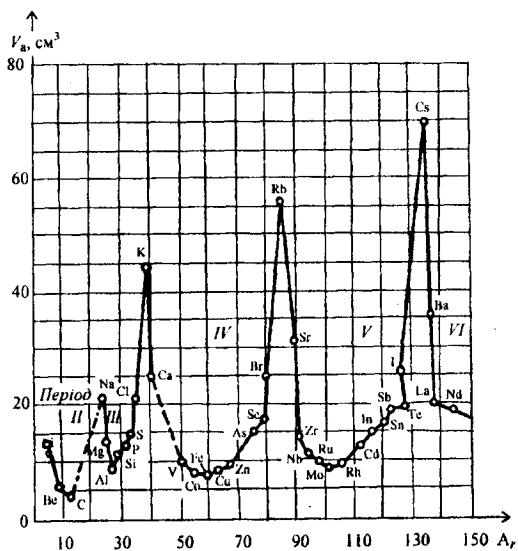


Рис. 44. Залежність атомного об'єму елемента від його атомної маси A

нтів малих періодів, оскільки в їхніх атомах заповнюються зовнішні електронні шари.

У великих періодах в межах d - і f -елементів радіуси атомів рівномірно зменшуються; це зменшення називається відповідно d - і f -стисненням.

У підгрупах елементів радіуси атомів та йонів в основному зростають, але ступінь зростання радіусів за одного й того самого збільшення зарядів ядер атомів елементів головних і побічних підгруп різний.

У підгрупах s - і p -елементів (головні підгрупи) радіуси атомів та йонів збільшуються значно більшою мірою, ніж у побічних підгрупах.

Відмінність в радіусах атомів у межах однієї підгрупи для елементів головних підгруп більш виражена, ніж для елементів побічних підгруп. Цим і пояснюється те, що елементи побічних підгруп подібніші між собою, ніж елементи головних підгруп. Як правило, перший, найлегший елемент побічної підгрупи відрізняється за своїми властивостями, а інші більш-менш подібні між собою.

Характеристикою міцності зв'язку електрона в атомі є потенціал йонізації, тобто найменша енергія, яку потрібно затратити, щоб

Періодичність у зміні фізичних властивостей простих речовин яскраво виявляється в разі зіставлення їхніх атомних об'ємів – об'ємів 1 моль атомів простої речовини у твердому стані (рис. 42).

Зміна радіусів атомів елементів у періодичній системі має періодичний характер.

У періодах атомні та йонні радіуси в міру збільшення заряду ядра в основному зменшуються. Максимально зменшуються радіуси йонів елементів

відщепити електрон від атома. За величиною потенціалу йонізації можна охарактеризувати відновні властивості елемента: атоми з невеликими потенціалами йонізації виявляють сильніші відновні властивості.

Зміна потенціалу йонізації вздовж періодів дає досить чітку картину періодичного посилення і послаблення міцності зв'язку електрона з ядром. Найслабкіший зв'язок електрона з ядром в атомах лужних металів, причому він тим слабкіший, чим більший радіус атома елемента. Цей факт пояснюється екрануючою дією великої кількості внутрішніх електронів у важких атомах лужних металів.

Важливою властивістю *d*-елементів є змінна валентність і, відповідно різноманіття ступенів окиснення. Ця особливість пов'язана, головним чином, з незавершеністю предзовнішнього *d*-електронного шару (окрім елементів I-Б і II-Б груп). Можливість існування *d*-елементів у різних ступенях окиснення визначає широкий діапазон окисно-відновних властивостей елементів. У нижчих ступенях окиснення *d*-елементи виявляють властивості металів. Зі збільшенням атомного номера у побічних підгрупах металічні властивості закономірно зменшуються. Наприклад, у рядах: Cu –Ag–Au; Mn–Tc–Re послаблюються металічні властивості, збільшуються енергії йонізації.

У розчинах оксигеновмісні аніони *d*-елементів з вищим ступенем окиснення проявляють кислотні та окисні властивості. Катіонні форми нижчих ступенів окиснення характеризуються основними і відновними властивостями.

d-елементи у проміжній ступені окиснення проявляють амфотерні властивості. Ці закономірності можна розглянути на прикладі сполук Молібдену; так:

MoO – молібден(II) оксид – основний оксид;

Mo₂O₃ – молібден(III) оксид – амфотерний оксид;

MoO₃ – молібден(VI) оксид – кислотний оксид.

У процесі біологічної еволюції природа з 32 *d*-металів в основному обрала *d*-метали 4 періоду: Mn, Fe, Co, Cu, Zn, де на 3*d*-підрівні розміщено п'ять і більше електронів, а також Молібден – *d*-елемент 5 періоду VIБ групи. Природно, що в організмі присутні і функціонують катіони інших *d*-елементів, але катіони перелічених вище металів зустрічаються значно частіше. Завдяки заповненню у *d*-елементів електронами *d*-підрівня передзовнішнього шару елект-

ронні оболонки їх атомів досить лабільні і в сполуках для них характерна змінна валентність.

Оскільки для атомів *d*-металів характерна наявність вільних атомних орбіталей, то усі вони є активними комплексоутворювачами. Частіше за все у біохімічних реакціях йони *d*-металів беруть участь у вигляді комплексів, лігандами в яких є амінокислотні залишки, пептиди, білки, нуклеїнові кислоти. Саме здатність йонів металів до комплексоутворення, окисно-відновним реакціям, а у випадку комплексів цинку – до кислотно-основним перетворенням, є основою їх біологічної дії.

Йони *d*-елементів під час взаємодії з вказаними біосубстратами утворюють комплекси, де поряд з іншими факторами вони забезпечують підтримку просторової конфігурації біополімерів для необхідної біологічної активності їх макромолекул. Так, у формуванні активної форми гормону інсуліну визначальна роль належить катіону Zn^{2+} . Конформація високополімерної РНК значною мірою визначається йонною силою розчину, але безпосереднє формування її спіральної структури відбувається за участю катіонів Mn^{2+} і Zn^{2+} .

Йони *d*-металів беруть активну участь в ферментативному каталізі. Дія більшості відомих ферментів пов'язана з участю металів. У більшості випадків йони металів вступають у нестійкий зв'язок з білком ферменту, утворюючи нестійкий комплекс, але саме в такому комплексі, набуваючи відповідної конформації, фермент виявляє максимальну активність. Активації ферментів, унаслідок утворення динамічних комплексів, сприяють катіони мангану, цинку, купруму (*d*-елементи), а також магнію і кальцію (*s*-елементи).

Отже, в основі біологічної дії йонів *d*-елементів в організмі є їх здатність утворювати малостійкі (динамічні), а також стійкі комплекси з біосубстратами, а також їх окисно-відновні та кислотно-основні властивості. Основними біолігандами є білки, які містять групи: $-SH$, $-NH_2$, $-COO^-$. Останні є м'якими і легко поляризуються катіонами Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , утворюючи міцні комплекси, а з жорсткими комплексоутворювачами Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} – нестійкі комплекси.

4.2. Загальна характеристика елементів родини Феруму. Добування заліза (доменний процес). Хімічні властивості металів родини Феруму

У заліза, кобальту і нікелю різко виражена парамагнітність, вони притягуються магнітом, намагнічуються, довго зберігають намагніченість і тому називаються *феромагнітними*. Нікель має нижчу феромагнітність, ніж кобальт і залізо.

За густиною, температурами плавлення і кипіння метали родини Феруму дуже подібні між собою, вони пластичні і здатні проводити електричний струм.

Наявність навіть невеликих кількостей домішок інших елементів у залізі, кобальті, нікелі призводить до різкої зміни механічних і фізико-хімічних властивостей цих металів. Окрім цього, на властивості металів значною мірою впливає термічна і механічна обробка.

Залізо та його сплави становлять основу сучасної техніки. Нікель є однією з найважливіших легуючих добавок до сталей, залізо – основа чорної металургії. Кобальт почали застосовувати порівняно недавно у вигляді спеціальних сплавів: це сплави типу побідиту, що складаються з карбідів вольфраму і молібдену на кобальтовій основі. Постійні магніти виготовляють із сплавів заліза з алюмінієм, нікелем і кобальтом, які мають феромагнітні властивості. Широко використовуються жаростійкі сплави на основі нікелю (ніхром, що містить Mn, Cr тощо). Із мідно-нікелевих сплавів, наприклад, мельхіору, виготовляють монети, ювелірні прикраси.

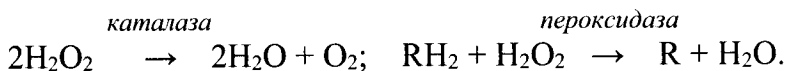
Високомагнітні (містять 45–80% Mn) та немагнітні (1–25% Mn) сталі, леговані хромом, використовують у приладобудуванні. Fe, Co, Mn та сполуки цих металів служать каталізаторами. Високодисперсний нікель каталізує процес гідрування органічних сполук, зокрема жирів.

Хімічні властивості металів родини Феруму. Залізо, кобальт і нікель – метали середньої хімічної активності. Для них характерні ступені окиснення +2 і +3. Збільшення заряду ядра атомів цих елементів (посилення притягання до нього електронів) зумовлює стабілізацію ступеня окиснення +2 у разі переходу від Fe до Ni. Отже, з металів родини Феруму найлегше виявляє ступінь окиснення +3 Ферум. Нікол здебільшого виявляє ступінь окиснення +2. В

організмі людини міститься 5 г Феруму і 1,2 мг Кобальту. Більша частина Феруму (70%) зосереджена в гемоглобіні крові; 14% Кобальту знаходиться в кістках, 43 – у м'язах і решта – у м'яких тканинах. Щоденне споживання Феруму – 10–20 мг, а Кобальту – 0,3 мг.

Ферум і Кобальт – елементи 4 періоду VIII Б групи періодичної системи з електронними конфігураціями ${}_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$; ${}_{27}\text{Co}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.

До найважливіших біосубстратів, що містять Ферум належить гемоглобін і різні його похідні. Існує велика група, близько 50 видів ферментів – цитохромів, які містять Ферум і каналізують процес перенесення електронів уздовж дихального ланцюгу за рахунок перебігу окисно-відновної реакції: $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Ферментами, які містять Ферум є каталаза і пероксидаза, активні центри яких містять Ферум в ступені окиснення +3. Каталаза надзвичайно активна прискорює розклад гідроген пероксиду H_2O_2 . Одна молекула каталази за 1 с може розкласти до 44000 молекул H_2O_2 . Пероксидаза прискорює реакції окисного дегідрування субстратів RH_2 гідроген пероксидом:



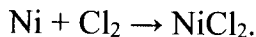
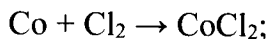
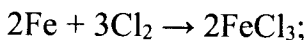
Отже, означені ферменти захищають клітину від H_2O_2 – продукту вільно радикального окиснення.

Кобальт в організмі в основному міститься у вітаміні B_{12} , який є складним нітрогеновмісним органічним комплексом Co^{3+} з координаційним числом 6. Вітамін B_{12} необхідний для нормального кровотворення і утворення еритроцитів, синтезу амінокислот, білків, РНК, ДНК та інших сполук, без яких нормальне функціонування організму неможливо. Накопичується вітамін B_{12} у печінці. Його нестача в організмі викликає злаякісну анемію.

Механізм дії вітаміну B_{12} полягає у тому, що його форми утворюють в якості коферменту сполуки з вітаміном B_6 або з деякими ферментами. У цих випадках він виконує дві основні функції: є метилуючим агентом або здійснює взаємне перенесення атомів Гідрогену і різних груп між сполуками Карбону біосубстрату. Під час цього кобальт відновлюється: $\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$.

Розглянемо деякі хімічні властивості металів родини Феруму. Так, під час нагрівання вони здатні безпосередньо сполучатися з сі-

ркою, галогенами, киснем, фосфором. Сухий хлор із залізом не взаємодіє, тому його зберігають у сталевих балонах. За наявності вологи метали родини Феруму енергійно взаємодіють з хлором:



З сіркою залізо, кобальт і нікель утворюють сульфіди MeS , що мають чорне забарвлення.

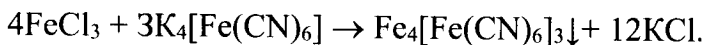
У водному середовищі метали родини Феруму майже не кородують, найстійкіший проти корозії нікель. Стійкість заліза проти корозії залежить від ступеня його чистоти. Залізо високого ступеня чистоти не піддається корозії. Технічне залізо у вологому повітрі легко окиснюється і вкривається іржею.

Залізо, кобальт і нікель у подрібненому стані здатні самозайматися на повітрі за звичайних умов. Метали родини Феруму стійкі проти дії розчинів і навіть розплавів лугів.

З воднем метали родини Феруму не утворюють стехіометричних сполук, однак вони здатні вбирати значні кількості водню, особливо в високодисперсному стані. Утворення таких металічних фаз зумовлює високу каталітичну активність металів родини Феруму (особливо нікелю).

Найважливішими із сполук елементів родини Феруму є оксиди та солі. Добуто багато сполук, у яких елементи Fe, Co, Ni виявляють ступінь окислення +2, ці сполуки стійкі у водних розчинах.

У лабораторній практиці широко використовується калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль). Калій гексаціаноферат(II) здатний осаджувати йони Fe^{3+} . При цьому утворюється сполука $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синього кольору, яка під назвою берлінська блакить використовується як фарба:



Як зазначалось, серед металів родини Феруму ступінь окиснення +3 найлегше виявляє Ферум.

Солі Феруму(II) під час зберігання на повітрі окиснюються. Солі Кобальту(II) стійкі, окиснюються лише в лужному середовищі, а солі Ніколу – тільки в сильнолужному середовищі. Під час окиснення со-

лей металів(II) у лужному середовищі утворюються малорозчинні гідроксиди: бурий $\text{Fe}(\text{OH})_3$, коричнево-бурий $\text{Co}(\text{OH})_3$ і чорний $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Формули гідроксидів $\text{Me}(\text{OH})_3$ умовні, їх слід записувати так: $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Якісною реакцією виявлення йонів Fe^{3+} є утворення забарвлених у червоний колір роданідних комплексів.

Ферум – четвертий елемент (після O, Si, Al) за поширенням у земній корі (4,65 %). Іноді трапляється в природі у вільному стані (метеоритного походження).

Залізо добувають в основному з руд: магнітного залізняку Fe_3O_4 , червоного залізняку Fe_2O_3 , бурого залізняку.

Кобальт і Нікол менш поширені у природі. Прості речовини цих елементів (метали) трапляються в сплаві з залізом у метеоритах.

Нікол, на відміну від Феруму і Кобальту, отруйний. Вважають, що Нікол у мізерних кількостях може відігравати роль катализатора різних процесів у живому організмі.

Для технічних цілей потрібне в основному залізо, що містить близько 1% вуглецю (сталь). Сталь виплавляють у два етапи: спочатку відновлюють залізну руду надлишком вуглецю і добувають сплав, що містить 3–4% C (чавун), потім виплавляють сталь, видаляючи з чавуну надлишок вуглецю.

Чавун виплавляють у доменних печах, які мають форму зрізаного конуса і футеровані зсередини вогнетривкою цеглою. Висота печей досягає 30 м, внутрішній діаметр – близько 12 м. На рис. 45 схематично зображено розріз доменної печі та зазначено основні стадії процесу виплавляння чавуну. Верхня половина печі називається шахтою. Шахта закінчується отвором – колошником. Колошник закривається колошниковим затвором – рухомим конусом. Нижня частина доменної печі – горно, найширша, вона називається розпаром. Доменна піч працює за принципом протитечії: шихта рухається зверху вниз, а нагріті гази – знизу вгору.

У доменну піч шарами завантажують кокс і агломерат – відповідно підготовлену руду, спечену з флюсами. Через спеціальні отвори в горні (фурми) вдувають гаряче повітря або кисень для підтримання горіння і потрібної для виплавляння чавуну температури. У горні вугілля згоряє з утворенням CO_2 , який, проходячи крізь верхні шари розжареного коксу, перетворюється на CO. Карбон(II) оксид відновлює більшу частину руди і окиснюється знову до CO_2 .

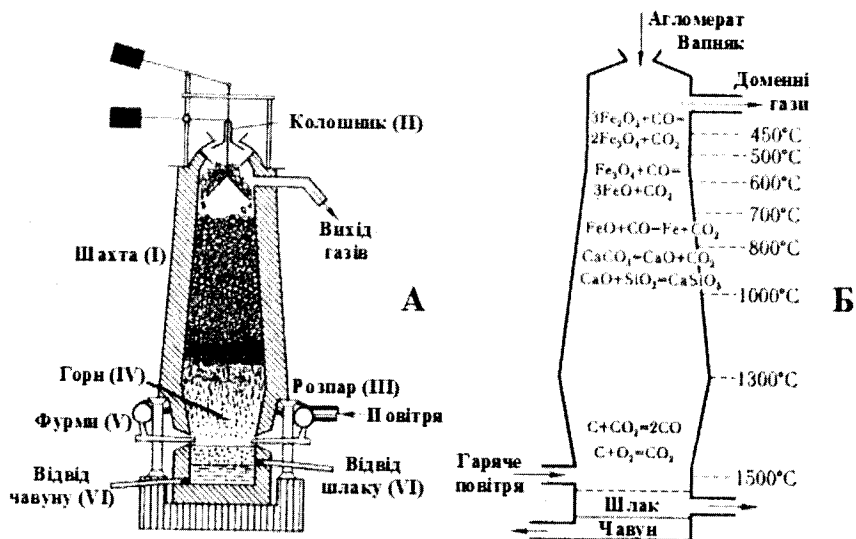
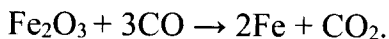


Рис. 45. Схема хімічних процесів доменної печі

Окремі стадії процесу виплавляння чавуну можна виразити таким сумарним рівнянням:



Процес відновлення залізної руди відбувається в основному у верхній частині шахти.

Оскільки пустою породою в руді є здебільшого тугоплавкий оксид силіцію, то як флюс, що утворює з пустою породою порівняно легкоплавкий шлак, беруть CaCO_3 , який під час взаємодії з SiO_2 дає CaSiO_3 у вигляді шлаку. Крім силікатів у шлак переходять сполуки Сульфуру та Фосфору, завдяки чому чавун звільняється від шкідливих домішок.

Під час відновлення руди залізо, що утворилося, поступово опускається в розпар, температура в якому значно вища, і розчиняє в собі вуглець, утворюючи чавун.

Так задута доменна піч безперервно працює протягом кількох років. У піч добавляють нові порції шихти в міру їх опускання. У сучасній доменній печі за рік можна виплавити близько 1 млн. т чавуну.

Чавун дуже крихкий метал, що зумовлено великим вмістом у

ньому Карбону 4–5 %.

Є кілька способів виплавляння сталі з чавуну. Невеликі кількості сталі виплавляють у конвертерах за *конвертерним*, або *бесемерівським*, способом, згідно з яким розплавлений чавун наливають у конвертер і продувають крізь метал повітря. Внаслідок перебігу процесу окиснення частина Карбону окиснюється до CO_2 , деякі домішки (P, S, Si тощо) і частково залізо. Оксиди фосфору, реагуючи з CaO або MgO, що добавляються до шихти, утворюють шлак, який використовується як добриво.

За мартенівським способом виплавляння сталі чавун розплавляють у печі, в яку завантажують й, крім чавуну, сталійний брухт, що потребує переплавки, і деяку кількість залізної руди. У піч вводять також попередньо нагріті повітря і паливо.

Під час згоряння палива температура в печі досягає 1800–1900°C, що достатньо для розплавляння матеріалів, завантажених у піч. Щоб добути сталь певного складу, в розплав вводять різні добавки. Домішки вигоряють за рахунок кисню повітря.

Конвертерний спосіб значно дешевший і використовується ширше. Однак якість сталі, виплавленої бесемерівським способом, нижча, ніж мартенівської.

Значно прискорюється виробництво і підвищується якість металу у разі застосування кисню: на певних етапах конвертерного і мартенівського процесів крізь метал продувають чистий кисень або повітря, збагачене киснем.

Сучасним способом виплавляння сталі є виплавляння її в електричних печах.

Незалежно від способу виплавляння рідка сталь завжди містить деяку кількість розчиненого кисню (до 0,1%), що призводить до погіршення механічних характеристик сталі. Тому процес виплавляння сталі завершують її розкисненням, добавляючи розкисники (манган, алюміній, силіцій, титан), які активно сполучаються з киснем. Добре розкиснена сталь твердне без виділення газів, спокійно. Тверду сталь добувають у вигляді зливків.

На відміну від чавуну, сталь пластична, твердість її залежить від вмісту Карбону: м'яка сталь містить до 0,3, а тверда – від 0,3 до 2,7 % C. М'яку сталь легко перетворити на ковке залізо.

Чисте залізо добувають у вигляді порошку відновленням його оксидів воднем. Вироби з заліза виготовляють методом порошкової

металургії. Чисте залізо містить до 0,0002% домішок.

Процес добування кобальту і нікелю дещо складніший, ніж технічного заліза.

Залізо, кобальт, нікель мають сріблястий блиск, зберігають стійкість на повітрі до 400–700°C завдяки наявності на їхній поверхні захисної оксидної плівки. Найстійкішим проти дії окисників є нікель, тому він широко використовується для антикорозійного покриття інших металів. Найменш стійким проти дії окисників є залізо.

4.3. Проблема забруднення біосфери важкими металами

Серед забруднювачів особливе місце посідають метали. Нині вони є одним з головних за об'ємом викидів у водоймища. Деякі метали дуже токсичні Hg, Pb, Cd, Tl, інші викликають токсичні ефекти у великих дозах Cu, Zn.

Найефективнішим накопичувачем металів є морська вода. За висловлюванням американського хіміка Голдберга: для будь-якого елемента є хоча б один вид планктону, який здатний ефективно його концентрувати.

Меркурій, Плюмбум і Кадмій належать до «великої трійки» токсичних металів.

Одним з широко розповсюджених джерел Меркурію у біосферу є люмінесцентні лампи. Одна лампа містить близько 150 мг ртуті. Якщо лампа лишається герметичності, то забруднюються близько 500 тис. м³ повітря на рівні ГДК. Ртуть – це метал, який здатний випаровуватися при кімнатній температурі і тому його дія всеохоплююча.

Джерелами постачання плюмбуму до біосфери є:

- акумуляторні батареї 40%;
- викиди транспорту у вигляді тетраетилплюмбуму – 20%;
- будівництво (свинцеві труби) – 12%;
- покриття кабелів – 6%.

Плюмбум здатний порушувати обмін речовин, є інгібітором ферментів, у дітей викликає розумову відсталість, захворювання мозока. Плюмбум здатний заміщувати Кальцій у живих організмах.

Кадмій вважають токсичнішим за Плюмбум. Щорічне виробництво кадмію складає 20 тис. т. Кадмій використовують у гальванічному виробництві, у виробництві пігментів до фарб, виробництві пластмас, акумуляторів тощо.

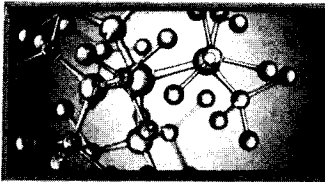
На територіях, де здійснюється господарська діяльність людини. Наприклад, вміст кадмію у дощових черв'яків біля автомобільних доріг у 6 разів більший, ніж у приміських зонах.

Кадмій споріднений до Цинку, тому він може заміщувати останній у деяких важливих біохімічних процесах. Кадмій викликає утворення каменів у нирках, порушення функцій нервової і статевої систем, впливає на кров'яний тиск. Так, одна сигарета містить близько $2 \cdot 10^{-9}$ г Cd, тобто курець отримує додатково близько 1–4 мкг Cd щоденно додатково.

Загалом проблема токсичності металів та їх сполук дуже складна і потребує детального вивчення.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте зміну властивостей елементів у групах і періодах періодичної системи елементів.
2. Які елементи відносять до перехідних?
3. Опишіть властивості Феруму, Кобальту, Ніколю, вказавши:
а) їх положення у періодичній системі; б) будову атома; в) взаємодію металів з киснем, водою, кислотами; г) склад і характер оксидів і гідроксидів.
4. У чому полягає біологічна роль елементів родини Феруму?
5. Які біологічні субстрати містять Ферум? Яка їх функція в організмі?
6. Які якісні реакції на йони Феруму(II) і (III) ви знаєте?
7. У чому полягає сутність доменного процесу добування заліза?
8. Охарактеризуйте склад чавуну і сталі.
9. У чому полягає сутність мартенівського і конверторного способу виплавки сталі?
10. Які метали називають важкими?
11. Які метали належать до найтоксичніших?
12. Які джерела постачання важких металів до біосфери ви знаєте?
13. Запропонуйте методи боротьби із забрудненням біосфери важкими металами.
14. Які хімічні ознаки *d*-елементів є основою їх біологічної дії?



РОЗДІЛ IV

ОСНОВИ БІОГЕОХІМІЇ

§1. ПРЕДМЕТ І ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ БІОГЕОХІМІЇ

- 1.1. Основні поняття біогеохімії: жива речовина, біосфера, біогеохімічні процеси, циклічність біогеохімічних процесів.
- 1.2. В.І. Вернадський та створення біогеохімії.
- 1.3. Зв'язок біогеохімії з геохімією, біологією, ґрунтознавством.
- 1.4. Практичне значення біогеохімії.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви познайомитеся з поносними категоріями біогеохімії, наукою, що вивчає життєдіяльність живих організмів у плані розподілу і розповсюдження хімічних елементів на планеті.

Ви одержите нові знання, познайомившись з:

- аспектами учення В.І. Вернадського про біосферу та живу речовину;
- категоріями біогеохімії: «біосфера»; «жива речовина»; «біогеохімічні процеси»; «тиск життя»; «плівки життя» та ін.

Ключові слова

Біогеохімія

Жива речовина

Біогеохімічний цикл

Біосфера

Ноосфера

Тиск життя

Плівки життя

Biogeochemistry

Living substance

Biogeochemical cycle

Biosphere

Noosphere

The pressure of life

Layer life

1.1. Основні поняття біогеохімії: жива речовина, біосфера, біогеохімічні процеси, циклічність біогеохімічних процесів

Біогеохімія – наука, що вивчає життєдіяльність організмів як провідний чинник міграції і розподілу мас хімічних елементів на Землі. Засновник біогеохімії видатний вчений ХХ ст. В.І. Вернадський, створенням цієї науки відкрив абсолютно новий і дуже важливий аспект пізнання складного феномену життя.

Предметом вивчення біогеохімії є процеси міграції і масообміну хімічних елементів між живими організмами і навколишнім середовищем.

Теоретичну основу біогеохімії складає вчення про живу речовину і біосферу, розроблене В.І. Вернадським.

Жива речовина. При великій різноманітності розмірів, морфології і фізіологіях живих організмів загальною для них всіх умовою існування є обмін речовин зі середовищем мешкання. Хоча живі організми становлять незначну частину маси зовнішніх оболонок Землі, сумарний ефект їх геохімічної діяльності з урахуванням чинника часу має важливе планетарне значення. Унаслідок того, що організми поглинають хімічні елементи селективно, відповідно до фізіологічних потреб, у навколишньому середовищі відбувається біогенна диференціація елементів. Не менше значення має геохімія метаболізму. Газоподібні метаболіти, надходячі до газової оболонки, поступово змінюють її склад. Рідкі метаболіти і продукти відмирання впливають на кислотно-лужні і окисно-відновні властивості природних вод, які закономірно перетворюють верхню частину літосфери, витягують з неї певні хімічні елементи, залучають їх у водну міграцію та в кінцевому результаті сприяють формуванню хімічного складу Світового океану та гірських порід.

Індивідуальний організм смертний, але життя у формі поколінь продовжуються нескінченно. Вплив організмів на довкілля не припинялось ні на мить, розвивалось близько 4 млрд. років, протягом усієї геологічної історії, особливо, починаючи з періоду «асиметричної революції», появи оптично активних речовин.

Отже, постійно існуючу планетарну сукупність організмів може розглядати як особливу форму матерії живу речовину. Її головна властивість – постійний і безперервний масообмін хімічних елементів з навколишнім середовищем. Жива речовина

відіграє роль провідного чинника геохімічної еволюції Землі.

Учення про живу речовину – одна з точок зіткнення природознавства і філософії. У феномені живої речовини багато неясного і загадкового. Утворення живого тільки з живого не отримало поки наукового пояснення і дає підставу розглядати життя не тільки, як земне, але і як космічне явище. Спираючись на труди Л. Пастера і П. Кюрі, В.І. Вернадський вважав, що жива речовина існує в особливому просторі, геометрія якого відрізняється від геометрії земних абіогенних тіл. В.І. Вернадський був близький до поглядів іншого видатного вченого і мислителя ХХ ст. П. Тейяра де Шардена і розділяв його ідею про те, що «наявність життя передбачає існування преджиття» (Тейяр де Шарден П. Феномен человека. М., 1987. – С. 56).

Біосфера. Термін «біосфера» було введено в науковий лексикон австрійським геологом Едуардом Зюссом (1831–1914) у 1875 р. Е. Зюсс цим терміном означав сферу мешкання організмів.

В.І. Вернадський розробив учення про біосферу, як про зовнішню оболонку Землі, охоплену геохімічною діяльністю живої речовини. Важливо підкреслити, що в сучасному розумінні, біосфера – це не середовище життя, а глобальна система, в якій у нерозривному зв'язку існують, з одного боку, інертна речовина в твердій, рідкій і газовій фазах, а з іншого – різноманітні форми життя та їх метаболіти. Біосфера являє собою єдність живої речовини і пронизаної нею зовнішньої частини земної кулі. Жива речовина так само не можлива без біосфери, як остання без живої речовини.

Біогеохімічні процеси. Легко помітити, яке важливе місце у викладеній системі уявлень займають процеси взаємодії між живою речовиною і інертною матерією Землі. Ця взаємодія відбувається у формі масообміну хімічних елементів між живими організмами і довкіллям. Саме процеси масообміну елементів об'єктивно характеризують геохімічну діяльність організмів, завдяки їм біосфера має і підтримує певну, як її називав В.І. Вернадський, «геохімічну організованість».

Ці процеси, геохімічні за суттю (як закономірні міграції хімічних елементів) здійснюються не під впливом геологічних чинників, а унаслідок життєдіяльності організмів, були названі Вернадським біогеохімічними. Отже, біогеохімічні процеси та їх

результати є основним предметом вивчення біогеохімії.

Циклічність біогеохімічних процесів. З перших кроків наукового вивчення взаємодії живих організмів з довкіллям було виявлено, що процеси біогенного масообміну мають циклічний характер.

Дослідження останніх десятиріч показали, що життєві цикли окремих організмів та їх груп поєднуються з циклічними процесами, зумовленими геофізичними і космічними причинами: обертанням Землі навколо власної осі та навколо Сонця, закономірностями еволюції сонячної речовини, переміщенням Сонячної системи в Галактиці та ін. Цикли масообміну різного розміру в просторі і неоднаковій тривалості утворюють динамічну систему біосфери.

В.І. Вернадський вважав, що історія більшості хімічних елементів, що утворюють 99,7% маси біосфери, може бути зрозуміла лише з урахуванням колообігів. Він спеціально зазначив, що «ці цикли зворотні лише у головній частині атомів, частина ж елементів неминуче і постійно виходить з колообігу. Цей вихід закономірний, тобто колообіг не є цілком зворотнім» (Вернадський В.І. *Очерки геохимии*. М., 1934. – С. 31).

Неповна зворотність мігруючої маси і незбалансованість міграційних циклів допускають певні межі коливання концентрації мігруючого елемента, до яких організми можуть пристосуватися, але у той же час забезпечують виведення надмірного елемента з даного циклу.

1.2. В.І. Вернадський та створення біогеохімії

В.І. Вернадський – одна з найвидатніших особистостей в історії науки. Його різнобічна діяльність залишила глибокий внесок в історії вітчизняної науки. Він є засновником декількох наукових напрямів у сучасному природознавстві. Кульмінація його наукової творчості – створення учення про живу речовину, його планетарну геохімічну роль і про унікальну оболонку Землі, породжену живою речовиною – біосферу.

В.І. Вернадський дістав вищу освіту на природничому відділенні фізико-математичного факультету Петербурзького університету в 1881–1885 рр. У ці роки в столичному університеті був представлений цвіт науки. Найбільше враження на студента зробив В.В. Докучаєв. В історії природознавства протягом ХІХ ст. знай-

дється декілька людей, які могли б бути поставлені нарівні з цим ученим за впливом, яке вони надавали на хід наукової роботи, за глибиною й оригінальністю їх узагальнюючої думки. Ідеї В.В. Докучаєва про загальний взаємозв'язок усіх компонентів природи та живі організми, як невід'ємну складову частину ґрунту і одночасно найважливіший чинник її утворення, були відправною науково-філософською основою, на якій сформувалися, розроблені В.І. Вернадським генетична мінералогія і геохімія, а потім біогеохімія та учення про біосферу.

Концепція живої речовини створювалася на межі XIX і XX ст. Сам В.І. Вернадський указував на те, що біогеохімічні проблеми почали його цікавити з 1891 р., коли він приступив до роботи над створенням курсу генетичної мінералогії в Московському університеті. Але можна передбачати, що думки про спрямований вплив живих організмів на неживу природу виникли у нього ще раніше під впливом лекцій В. В. Докучаєва про чинники ґрунтоутворення.

З 1916 р. було необхідно розробити підхід до об'єктивної оцінки живої речовини та ефекту її діяльності. Шляхи розв'язання цієї абсолютно нової задачі В.І. Вернадський намітив у 1918–1919 рр., коли під його керівництвом проводилися перші біогеохімічні дослідження в Україні. На той час учений очолював щойно організовану Українську академію наук. На початку 20-х рр. він викладає свої ідеї в доповідях у Петрограді, Празі, а потім у курсі лекцій, прочитаних у Сорбонні.

В.І. Вернадський вважав: «... щоб правильно оцінити геохімічне значення живої речовини, ми маємо знати для цього, по-перше, середній елементарний хімічний склад усіх організмів, по-друге, визначити його кількісно. Цей склад і цю масу ми маємо зв'язати з масою і складом середовища, де знаходиться жива речовина» (Вернадский В.И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры // Биогеохимические циклы. М. – Л., 1940. – С.12).

Унаслідок наполегливих зусиль В.І. Вернадського у 1928 р. було створено біогеохімічну лабораторію, яку він очолював до кінця своїх днів. На жаль, унаслідок нечисленності співробітників лабораторії і недостатності коштів експериментальні дослідження були обмежені визначенням вмісту можливо більш широкого спектру хімічних елементів у різних організмах. Велика і вельми трудоемна робота з визначення маси живих організмів залишилася нездійсне-

ною. Ця робота була широко розгорнена після смерті В.І. Вернадського у другій половині ХХ в. екологами, ґрунтознавцями, океанологами.

Одержані дані про динаміку живої речовини повністю підтвердили думки В.І. Вернадського про біогеохімічні цикли міграції хімічних елементів, як основу існування біосфери.

В.І. Вернадський був переконаний у перспективності біогеохімічних досліджень не тільки для пізнання фундаментальних законів життя, але і для розв'язання конкретних виробничих задач. Для надання практичної допомоги народному господарству він домагався постановки біогеохімічних досліджень на різних виробничих об'єктах. Його пропозиції отримали підтримку геологічної служби. З ініціативи ученого у середині 30-х рр. ХХ ст. було розпочато роботу зі створення біогеохімічного методу пошуку родовищ руд.

Принципові положення теорії В.І. Вернадського

В.І. Вернадський виділяв рівні (основні структурні компоненти) речовин біосфери, кожна з яких характеризується специфічною, динамічною структурою та організацією:

- Жива речовина (сукупність організмів різних видів).

Форми життя дуже різноманітні. Нараховується близько 500 тис видів рослин і 1,5 млн видів тварин. При всій різноманітності видів, об'єм живої речовини на Землі відносно невеликий 105–106 км³. Якщо цю величину прийняти за 1, то об'єм атмосфери буде складати 10, гідросфери – 0000, літосфери – 100000, а всієї Землі – 100 млн.

- Біогенна речовина – органо-мінеральні та органічні продукти, утворені організмами (усі форми дендриту, кам'яне вугілля, нафта, газ тощо).

- Нежива (кісткова речовина) – неживі неорганічні сполуки, речовини, в утворенні яких живі організми не брали участі (гірські вивержені породи, мінерали, опади).

- Біокісткова речовина – неорганічні продукти, що утворюються у результаті взаємодії живої і кісткової речовин, (кисень, створений зеленими рослинами; основним видом біокісткової речовини є вода, а основним біокістковим тілом – ґрунт; до суміші біогенних речовин з мінеральними породами небіогенного походження відносяться мул, природні води, газо- та нафтоносні сланці, час-

тина осадових карбонатів, ландшафти); сама біосфера є біокістяковою системою.

- Радіоактивні речовини.
- Розсіяні атоми.
- Речовини космічного походження (метеорити).

Енергія Сонця – космічне джерело енергії в біосфері. Речовина біосфери приймає космічну енергію і стає активною. Організми трансформують енергію Сонця на хімічну згідно із законами термодинаміки. Залежно від джерела енергії учений говорив про живу речовину I-го і II-го порядків.

В.І. Вернадський відзначав здатність живої речовини постійно зростати, так званий «тиск життя», розрахував швидкість можливо-го заселення поверхні Землі деякими організмами за умов безперешкодного існування. Так, для деяких бактерій достатньо 1,3–1,8 доби для заселення поверхні планети. Ще одним проявом активності живих організмів є інтенсивність розмноження. За ідеальних умов (теоретично) вона може сягати швидкості звуку, так, одноклітинна водорість діатомея теоретично здатна за 8 днів утворити масу речовини, що дорівнює масі Землі, а наступного дня подвоїти її.

В.І. Вернадський уперше відзначив геологічну роль живих організмів. Саме завдяки їх діяльності відновний характер стародавньої атмосфери, де переважали NH_3 , CH_4 , CO , CO_2 , змінився на окисний з переважанням N_2 , O_2 та незначним вмістом CO_2 .

Значення живих організмів:

- акумулюють сонячну енергію, трансформують її на енергію земних процесів (хімічну, механічну, теплову, електричну), так, поклади кам'яного вугілля – це сонячна енергія, накопичена зеленими рослинами минулих геологічних епох;

- багато мінералів і гірських порід мають біогенне походження (осадові родовища сірки, заліза, марганцю та інших металів), осадові породи вапняків;

- накопичують хімічні елементи у тканинах свого тіла: Fe, Cu, Mn, N, S, P тощо, а також у середовищі життя: земні рослини збагачують атмосферу і воду киснем, накопичують Нітроген у ґрунті;

- більшість хімічних елементів здійснюють колообіг через біосферу; у кінцевому рахунку жива речовина спричинила склад атмосфери, гідросфери і ґрунту;

- живі організми змінили рельєф земної поверхні, посиливши процеси утворення осадів, вивітрювання та ерозії;
- живі організми впливають на мікроклімат та геофізичні умови свого існування.

В.І. Вернадський підкреслював повсюдність життя, яке в біосфері поширене в трьох основних середовищах: літосфері, гідросфері та атмосфері, так звані «плівки життя». Одна з основних особливостей живої речовини – це й неймовірно різноманітний розподіл у різних частинах біосфери. Життя слабо розвинене у пустелях, тундрі, на значній глибині океану, високо у горах, тоді, як у інших ділянках біосфери – дуже щільне і різноманітне.

Найвища концентрація живої речовини знаходиться на межі розподілу головних середовищ – у ґрунті, як граничному шарі між атмосферою та літосферою, у поверхневих шарах океану, на дні водойм і, особливо, у лиманах, на літоралі, де усі три середовища – ґрунт, вода та повітря знаходяться поряд.

Місця найбільшої концентрації організмів називають «плівками життя».

В.І. Вернадський зазначав, що можливість людини з її розумом і технікою такі значні, що вона може втручатись у хід геолого-хімічних процесів Землі і навіть змінювати їх природний напрям. Людство має усвідомити свою силу і роль у розвитку біосфери і тоді настане новий етап її існування.

Отже, учений передбачив перехід біосфери у новий стан, так звану сферу розуму – «ноосферу» (*noos* – у перекладі з грецької: розум, дух), де людина стане основною геологічною силою.

За В.І. Вернадським, ноосфера – це етап розвитку біосфери, на якому людина, свідомо використовуючи свої знання, буде підтримувати існування біосфери та сприяти її розвитку.

1.3. Зв'язок біогеохімії з геохімією, біологією, ґрунтознавством

Біогеохімія методологічно тісно пов'язана з геохімією. Обидві ці науки вивчають розподіл хімічних елементів у просторі і протягом часу, виникнення і трансформацію різних форм знаходження елементів, процеси їх міграції, вияв розсіювання, акумуляції в різних природних умовах.

Відмінність цих двох наук полягає у тім, що геохімія переваж-

но вивчає поведінку елементів у природних розчинах, розплавах і продуктах кристалізації, стан і взаємопереходи яких визначаються законами термодинамики, фізичної хімії і кристалохімії, а біогеохімія вивчає міграцію і розподіл хімічних елементів у біосфері, де головною рушійною силою служить діяльність організмів. Ця відмінність так же глибока, як відмінність між неорганічною та органічною хімією. Зрозуміло, існують природні процеси, у яких дія законів геохімії і біогеохімії тісно взаємопов'язана. Ідеї В.І. Вернадського про планетарну роль живої речовини збагатили теорію геохімії і створили основу для з'ясування деяких важливих геологічних процесів, у тім числі процесів осадового рудоутворення.

Біогеохімія пов'язана також з іншими науками про Землю, особливо з тими, які вивчають склад гірських порід, мінералів, природних вод і газів, а також розвиток природного середовища протягом геологічної історії.

Своєрідно склалися взаємовідносини ідей В.І. Вернадського з біологічними науками. Учений вважав, що вивчення живого організму ізолювано від середовища мешкання методологічно помилковим. Він стверджував, що, вивчаючи живі організми, біологи у більшості своїх робіт залишають без уваги нерозривний зв'язок між доквіллям і живим організмом, складні явища природи замінюють простішими моделями.

У той же час відоме критичне відношення до біогеохімії представників фізико-хімічної біології, які не бачили значення у визначенні вмісту хімічного елемента в організмі без вивчення конкретних його органічних сполук, розшифровки їх молекулярної структури, вивчення типу зв'язків даного елемента з іншими. Тут доречно ще раз пригадати, що головною задачею біогеохімічних досліджень є вивчення масообміну хімічних елементів між живими організмами та доквіллям. Ця задача не входить у сферу інтересів комплексу наук фізико-хімічної біології (біохімії, молекулярної і біоорганічної хімії), але близька до цілей біологічних наук, що вивчають зв'язки між організмами і середовищем їх мешкання: геоботаніки, біоценології та особливо екології. Ідеї та підходи біогеохімії перспективні для розвитку екології. Вивченню масообміну в екосистемах приділяється велика увага під час екологічних дослідженнях.

Завдяки дуже швидким життєвим циклам мікроорганізмів геохімічний ефект їх діяльності свідчить про вірність головного поло-

ження біогеохімії: глибокої взаємозалежності складу доквілля й живої речовини. З цієї причини принципи біогеохімії були органічно сприйняті мікробіологією. З одного боку, мікробіологи встановили закономірне перетворення хімічного складу води замкнених басейнів під впливом мікробіологічної діяльності й важливу роль мікроорганізмів у глобальному газовому режимі. З іншого боку, виявлено, що мікроорганізми, що мешкають в мулах та ґрунтах (бактерії і актиноміцети), можуть пристосуватися до рівнів концентрації Кобальту, Молібдену, Купруму, Ванадію, Урану, Селену і Бору. Ця здатність передається наступним поколінням, завдяки чому адаптація супроводиться перебудовою популяцій мікроорганізмів.

Важливе місце в розвитку ідей про живу речовину й біосферу займають роботи з геохімії ґрунтів. В.І. Вернадський називав ґрунт біокосним тілом. Можна передбачати, що саме поглиблене вивчення ґрунту, як частини біосфери було одним з перших кроків в розробці В.І. Вернадським концепції живої речовини. Поняття про живу речовину було уперше ним викладене в статті, написаній в 1919 р., присвяченої ролі організмів у ґрунтоутворенні.

У 1936 р. визначено, що хімічний склад Світового океану тісно пов'язаний з мобілізацією хімічних елементів у педосфері. Не менш відповідальну роль відіграє педосфера в газовому обміні. Припущення В.І. Вернадського про циклічну міграцію хімічних елементів у системі ґрунт–атмосфера підтвердилося через декілька десятиріч у процесі вивчення динаміки аерозолів, часу їх «життя» і дальності перенесення.

Принципи біогеохімії виявилися перспективними для генетичного ґрунтознавства. Видатний ґрунтознавець, геохімік і географ Б.Б. Полинов, спираючись на ідеї В.І. Вернадського, розробив учення *про геохімію ландшафту*. Послідовники Б.Б. Полинова геохіміки-ґрунтознавці і геохіміки-ландшафтовиди своїми дослідженнями сприяли розвитку біогеохімії. У наш час розмежування біогеохімічних, еколого-геохімічних, ґрунтово-геохімічних і ландшафтно-геохімічних досліджень вельми умовно.

1.4. Практичне значення біогеохімії

Унаслідок того, що основні види виробничої діяльності людства – сільське господарство і промисловість здійснюються на суші, шляхи практичного використання біогеохімії також пов'язані з вивченням біогеохімічних процесів, що перебігають у межах Світової суші.

До останніх років найістотніше практичне використання біогеохімії було пов'язане з діяльністю геологічної служби, з біогеохімічним методом пошуків родовищ корисних копалин. Сутність цього методу полягає у виявленні дільниць підвищених концентрацій рудоутворюючих елементів у рослинах, продуктах їх відмирання і метаболізму. Ділянки підвищених концентрацій металів у рослинах і верхньому шарі ґрунту – біогеохімічні аномалії – дають підставу передбачати присутність руд, що не виходять на поверхню. У цьому випадку біогеохімічні аномалії можуть розглядатися, як ореоли розсіювання рудних акумуляцій. Вони утворюються унаслідок залучення металів у біологічний колообіг та накопичення їх в рослинності та ґрунті.

Біогеохімічні дослідження зіграли важливу роль у відкритті багатих родовищ руд кольорових і рідких металів, сировини для атомної промисловості та інших корисних копалин. У наш час біогеохімічний метод значно вдосконалений, є його різні варіанти, розроблені з урахуванням досягнень біогеохімії й сучасних технологій.

Досвід використання біогеохімічного методу узагальнений у працях О.П. Виноградова (1954 р.); Д.П. Малюги (1963 р.); А.Л. Ковалевського (1984 р.).

Другий напрям біогеохімії, важливий в практичному відношенні, полягає у вивченні впливу вмісту хімічних елементів у навколишньому середовищі на організми тварин і людини. Підкреслимо, що мова йде про концентрації хімічних елементів, зумовлених саме природними чинниками. У окремих районах геохімічні відхилення настільки значні, що вони викликають, часто патологічні реакції у відповідь організмів. Такі райони отримали назву біогеохімічних провінцій (О.П. Виноградов, 1962 р.).

В.В. Ковальський (1974 р.) та його співробітники виявили зв'язок між продуктивністю сільськогосподарської худоби і надлишком та нестачею Бору, Кобальту, Купруму, Молібдену, Селену. Аналогічні дослідження були виконані у Великій Британії під керівництв-

вом Дж. Уейба (1964 р., 1966 р.), у США – Р. Ібінсом та ін. (1973 р.).

У деяких місцях встановлений вплив вмісту мікроелементів у питній воді і місцевих продуктах на здоров'ї людини. Уперше до цієї проблеми привернув увагу канадський біогеохімік Х. Уоррен (1961 р.). Окрім широко відомих прикладів захворювання щитовидної залози від неодолику Йоду необхідно відмітити цікаве дослідження про зв'язок вмістом мікроелементів у ґрунтах і рослинах із серцечно-судинними захворюваннями в Джорджії (США. Фінський геохімік М. Сальмі (1963 р.) виявив зв'язок між вмістом Плюмбуму в гірських породах і таким захворюванням як склероз. Було розроблено методика картографування природних геохімічних умов для організації методико-гігієнічних заходів (В.В. Добровольський, 1967 р.).

У другій половині ХХ ст. широко розвернулося вивчення мікроелементів у зв'язку з проблемами сільського господарства і медицини. Одним з ініціаторів цих досліджень був ґрунтознавець В.А. Ковда. Починаючи з 1950 р. кожні чотири роки з проблем мікроелементів проводилися широкі наукові конференції: перша – Москва (1950 р.), далі Баку (1954 р.), Рига (1958 р.), Київ (1962 р.), Улан-Уде (1966 р.), Ленінград (1970 р.), Рига (1975 р.), Івано-Франківськ (1978 р.), Кишинів (1981 р.), Чебоксари (1986 р.) і Самарканд (1990 р.). Інформація про результати вивчення біогеохімії мікроелементів у різних наукових центрах у формі систематичних оглядів публікувалася у щорічних збірниках. Найбільш значні досягнення у вивченні мікроелементів у системі ґрунт–рослина. Під керівництвом В.А. Ковди і було уперше складено карти вмісту Бору, Мангану, Цинку, Купруму і Молибдену в ґрунтах на знанчій території Східно-Європейської рівнини.

Біогеохімія мікроелементів еволюціонувала після утворення геохімічних шкіл, заснованих Ф.У. Кларком, В.І. Вернадським, А.Є. Ферсманом, В.М. Гольдшмідтом і Г.С. Вашингтоном.

Обидва розглянутих вище напрямки існують тривалий час і стали традиційними у біогеохімії. Третій напрям поступово почав складатися у 60-х та 70-х рр. ХХ ст. і остаточно визначалося після Стокгольмської конференції ООН у 1972 р. Цей напрям охоплює проблеми стану і охорони довкілля Здійснюються зусилля з координації досліджень у галузі вивчення вмісту і розподілу небезпечних забрудників та розробці національних і міжнародних програм. Створено програми ООН з навколишнього середовища: (UNEP

United Nation Environment Programme), глобального моніторингу (GEMS Global Environmental monitoring system), «Людина і біосфера» (MAB Manadand the Biosphere), «Глобальні зміни» (Global Changes). Програми курірують ЮНЕСКО і Науковий комітет з проблем навколишнього середовища Міжнародного союзу наукових товариств (Scientific Committee on Problems of the Environment.).

Німецький біогеохімік Е. Дегенс у книзі «Перспективи в біогеохімії» (1989 р.) подав оригінальний, послідовний, історичний опис різних наукових шкіл з біогеохімії, зокрема у вивченні біогеохімічних циклів. Перше місце в описі посідає російська школа з іменами таких відомих учених, як В.І. Вернадський, О.П. Ферсман, М.М. Кононова, А.Опарін і А.В. Ронов, які понад 80 років тому розпізнали значимість біогеохімічних процесів у екзогенному колообізі речовин. Друге місце посідає німецька школа з відомими іменами: В.М. Голдшмідт, Р. Брінкманн і А. Трейбс. Далі британська і американська школа. Учені: Г. Хатчінсон, Р.Р. Полінг, Г. Бріндлі і Дж. Бернал. Надзвичайно потужний розвиток біогеохімії відбувалося в другій половині ХХ ст. і пов'язаний з іменами таких дослідників: Ф. Абельон (Philip H. Abelson), І. Брегер (Irving A. Breger), Д. Харт (John M. Hart), С. Міллер (Stanley L. Miller), Р. фон Гернер (Rudolph von Gaerner), М. Тейчмюллер (Marleis Teichmuller), Б.Г. Розанов, В.В. Єрмаков, Т. Нелем (Tony Hallam), Д. Аткинсон (David R. Atkinson), Д. Егінгтон (Geoffrey Eglington), П. Альбрехт (Pierre Albrecht), Б. Тіссо (Bernard Tissotand), М. Блювієр (Max Blumer), У. Шлезінгер (WH Schlezinger), Р. Ховарт (R.H. Howarth), Е. Дегенс (С.Т. Degens) та ін. Нині біогеохімія відома, як дуже продуктивна і високо пріоритетна наукова дисципліна, яка об'єднує природничі науки, а також медицину та соціальні науки у сфері застосування наукових результатів і практичних висновків.

Біогеохімія, предметом вивчення якої є процеси міграції і масообміну хімічних елементів, які зв'язують в єдине ціле довкілля і живі організми, є теоретичною основою для комплексних біосферних досліджень.

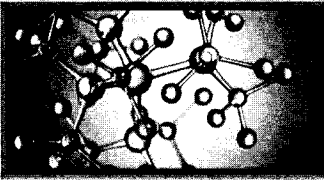
Знання теоретичних основ біогеохімії необхідно для запобігання екологічно негативних наслідків виробничої діяльності людини і нейтралізації вже виниклих екологічних загострень. Нині біогеохімія тісно пов'язана з екологією, оскільки хімічні процеси визначають хімічне забруднення. Отже, новий напрямок – біогеохімічна

екологія – став центральною темою багатьох інших дисциплін. Незважаючи на величезний внесок біогеохімії в усвідомлення законів, які контролюють основні процеси довкілля, деякі області все ще відкриті для подальшого вивчення:

- баланс та цикли мікроелементів і радіонуклідів за специфічних умов;
- розподіл (форми знаходження) елементів у ґрунтах, ґрунтовому розчині та інших середовищах;
- перехід мікроелементів з ґрунту в рослини;
- ризик для здоров'я людей, викликаний мікроелементним дисбалансом;
- вивчення генів гіперакумуляції та транспорту мікроелементів у рослинах;
- оцінка стану і ремедіації забруднених земель, запобігання забруднення;
- природні процеси, що призводять до самоочищення екосистем.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що є предметом вивчення біогеохімії?
2. Який внесок В.І. Вернадського у розвиток біогеохімії?
3. Укажіть науки, засновником яких був В.І. Вернадський.
4. Сформулюйте основні положення теорії В.І. Вернадського.
5. Що таке «тиск життя»?
6. Охарактеризуйте значення живих організмів за В.І. Вернадським.
7. Що таке «плівка життя»?
8. Який внесок В.М. Гольдшміда у розвиток науки біогеохімії?
9. Сформулюйте основний закон геохімії.
10. Охарактеризуйте основні поняття біогеохімії: «жива речовина», «біосфера», «біогеохімічний цикл» та ін. Який зв'язок між поняттями «жива речовина» і «біосфера»?
11. Охарактеризуйте зв'язок біогеохімії з геологією, біологією, ґрунтознавством, хімією.
12. Укажіть відмінність між геохімією та біогеохімією.
13. Яке практичне значення біогеохімії?
14. Що таке «біогеохімічні аномалії»?
15. Дайте визначення поняття «біогеохімічна провінція».
16. Які програми ООН координують зусилля учених з вивчення вмісту і розподілу небезпечних забруднювачів?
17. Сформулюйте основні сучасні напрямки біогеохімічних досліджень.



РОЗДІЛ IV

ОСНОВИ БІОГЕОХІМІЇ

§2. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОШИРЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

- 2.1. Хімічні елементи у біосфері. Елементи біогенні і «другорядні», макро- і мікроелементи.
- 2.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини. Хімічний склад земної кори як чинника біосфери.
- 2.3. Залежність розповсюдження елементів від атомного номера.
- 2.4. Нуклеосинтез як процес утворення ядер атомів хімічних елементів.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви познайомитеся з класифікацією хімічних елементів, їх вмістом у біосфері та організмі людини; закономірностями поширення хімічних елементів.

Ви одержите нові знання, познайомившись з:

- особливостями і умовностями класифікації хімічних елементів залежно від їх розповсюдження;
- функціями деяких хімічних елементів у біосфері;
- процесами нуклеосинтезу.

Ключові поняття

Макроелемент(u)
Мікроелемент(u)
Ультрамікроелемент(u)
Правило Oddo-Гаркінса
Нуклеосинтез
Великий вибух

Makroelement(s)
Mikroelement(s)
Ultramikroelement(s)
Rule Oddo-Garkinsa
Nucleosynthesis
The Big Bang

2.1. Хімічні елементи у біосфері. Елементи біогенні і «другорядні», макро- і мікроелементи

Близько 90 елементів існують у біосфері, інші добуті штучно за допомогою ядерних реакцій. Організм людини вміщує близько 70 елементів. Тільки 8 елементів – Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Натрій, Калій та Магній складають за масою 99% земної кори, причому половина припадає на Оксиген, а чверть – на Силіцій.

3 хімічних елементів, які зустрічаються у природі в значних кількостях (таких близько 50), приблизно половину складають *біогенні елементи*. Вони постійно входять до складу організмів і виконують життєво необхідні біологічні функції (Оксиген, Карбон, Фосфор, Нітроген та ін.). До елементів-органогенів належать: Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур, Галогени та деякі метали. Інші – другорядні елементи, які не мають визначеної цінності для живої клітини. Термін «другорядні елементи» не зовсім коректний, оскільки в природі не має таких елементів, біологічними функціями яких можна було нехтувати. «Другорядність» слід розуміти як рідкість, мале розповсюдження атомів деяких елементів у складі живої природи (рис. 46).

Біогенні елементи поділяються на *макро- та мікроелементи*. Макроелементи використовуються організмами у великих кількостях: Оксиген, Гідроген, Карбон, Нітроген, Ферум, Фосфор, Калій, Кальцій, Сульфур, Магній, Натрій, Хлор та ін. Макроелементи приймають участь у побудові органічних сполук та неорганічних речовин живих організмів, складаючи основну масу сухої речовини останніх, вони входять до складу білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів. Вміст їх змінюється від 60 до 0,001% маси тіла. Для Карбону, Нітрогену, Оксигену та Гідрогену використовують історичну назву – органогени, тобто елементи, які породжують органічні сполуки. Роль мікроелементів у житті тварин та людини для одних елементів достатньо вивчена, для інших – імовірна. Вони також необхідні для життєдіяльності, як макроелементи, але в значно менших кількостях. Вміст їх змінюється від 0,001 до 0,00001% маси тіла. Мікроелементи входять до складу ферментів, гормонів, вітамінів та інших біологічно активних сполук, в основному як комплексоутворювачі або активатори обміну речовин.

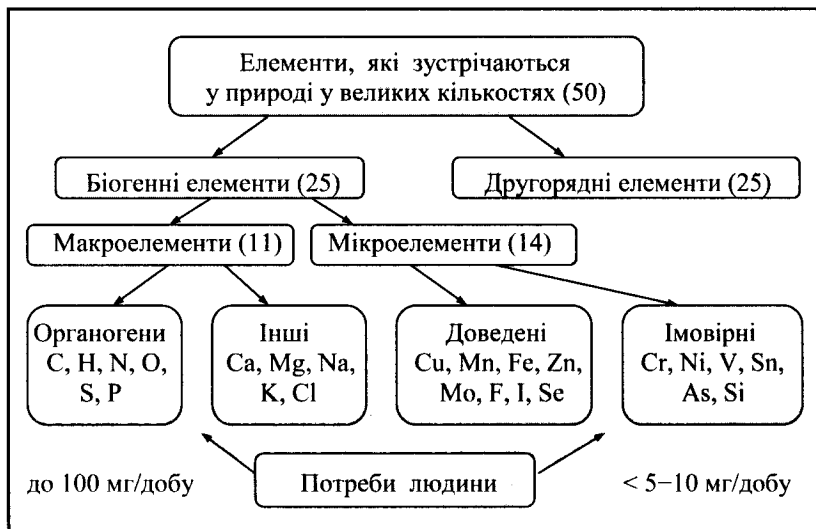


Рис. 46. Класифікація найрозповсюджених хімічних елементів

До даної групи належать Манган, Бор, Кобальт, Купрум, Йод, Цинк, Ванадій, Бром, Алюміній. Головний критерій за яким відрізняють макроелементи від мікроелементів – це потреба організму в елементі, яка виражається в мг/кг маси або мг/добу. Щоденна потреба в макроелементах приблизно дорівнює 100 мг/добу, тоді як в мікроелементах не перевищує кількох міліграмів. Крім того, вміст макроелементів в організмі знаходиться на постійному рівні та суттєві відхилення від цього рівня не викликають серйозних ускладнень для життя. Тоді, як незначна зміна кількості мікроелементів приводить до захворювань.

Вміст *ультрамікроелементів* не перевищує 0,000001% маси тіла. Фізіологічна роль їх в організмах тварин та рослин повністю ще не вивчена. До цієї групи належать Уран, Радій, Аурум, Меркурій, Цезій, Селен та інші рідкі елементи.

Взагалі, чіткого розмежування між макро- та мікроелементами немає. Наприклад, набір мікроелементів рослин (рис. 47) значно відрізняється від набору мікроелементів тварин. Так, для рослин хімічний елемент Натрій не відіграє суттєвої ролі, тоді як в організмах тварин та людини він регулює водно-електролітну та кислотно-основну рівновагу. Бор не є обов'язковим для тварин, але дуже важ-

ливий для рослин (при його нестачі в ґрунті деякі мікроорганізми перестають фіксувати Нітроген і живляться за рахунок рослин).

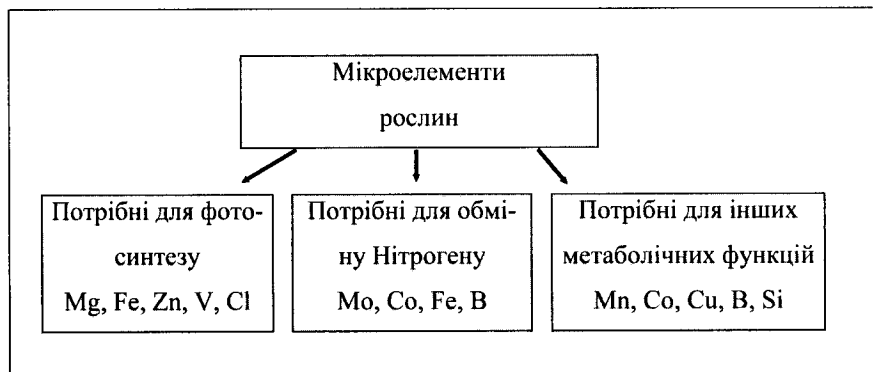


Рис. 47. Значення мікроелементів у житті рослин

2.2. Вміст хімічних елементів в біосфері та організмі людини

Залежно від валентного стану та структури електронних рівнів роль кожного мікроелементу строго специфічна, й тому його не можна замінити в біохімічних процесах ніякими іншими хімічними елементами. Це положення підтверджується чисельними дослідженнями. Наприклад, з випробуваних 77 елементів ні один не замінив Галій, який потрібен для спороутворення грибів.

Отже, роль деяких хімічних елементів в біосфері достатньо вивчено. Наведемо деякі основні властивості окремих хімічних елементів і їх дію на живі організми.

Карбон (С). Основний складовий елемент рослинного та тваринного світу.

Оксиген (О). Поширеніший елемент на планеті. Необхідний елемент процесів дихання.

Фосфор (Р). Забезпечує організм енергією. Необхідний елемент для побудови кісткової тканини.

Кальцій (Са). Сприяє розвитку та укріпленню кісткової тканини.

Купрум (Cu). Незмінний фактор нормального використання організмом Феруму. З продуктів харчування багато Купруму в молочці, маргарині, медові, а найбільше – у горіхах і овочах.

Йод (I). Нестача йоду в атмосфері, воді та ґрунтах призводить до захворювань щитовидної залози.

Силіцій (Si). Його сполуки складають 75% (за масою) земної кори.

Цинк (Zn). З екологічного погляду важливо підтримувати вміст цинку в довіклілі на належному рівні, від 13 до 350 мг на 1 кг ґрунту. На клітинному рівні існує антагонізм між Цинком і Купрумом.

Молібден (Mo). Незамінний елемент нітрогенофіксуючих мікроорганізмів. З нестачею молібдену в середовищі пов'язують карієс зубів, захворювання суглобів, кісток, а також порушення роботи залоз внутрішньої секреції.

Флуор (F). Досить поширений мікроелемент. Різниця між позитивною і шкідливою дозою фтору дуже мала і в цьому полягає велика небезпека фторування води. Отруюються фтором там, де у питній воді та ґрунтах міститься багато фосфору.

Магній (Mg). Приймає участь у фотосинтезі, як компонент хлорофілу.

Меркурій (Hg). Входить до складу багатьох гірських порід, ґрунтів, води, повітря. Крім того, джерелом ртуті в біосфері є різні фунгіциди, якими обробляють зерно перед сівбою. До організму Меркурій надходить дуже повільно, пошкоджує нервові клітини, органи слуху і дотику.

Вміст деяких хімічних елементів в біосфері та організмі людини наведений у табл. 11.

В.І. Вернадський вказував на те, що існує зв'язок між геохімічними процесами (процесами розподілу та перетворення елементів у складі Землі) та життєдіяльністю живих організмів. При такому підході живі організми можна назвати відкритими системами (з точки зору термодинаміки), тобто системи, які вільно обмінюються з навколишнім середовищем енергією та речовиною. Знаходження того або іншого елемента в організмі та частка його в останньому визначається такими фактами:

- наявністю елемента в природі в доступній формі;
- здатністю організму поглинати елемент;
- здатністю організму утримувати елемент.

Вміст деяких хімічних елементів у біосфері та організмі людини

Елемент	Атомний номер	Вміст у літосфері, гідросфері, атмосфері, %	Вміст в організмі людини, %
Гідроген (H)	1	0,95	9,31
Карбон (C)	6	0,18	19,37
Нітроген (N)	7	0,03	5,14
Оксиген (O)	8	50,02	62,81
Флуор (F)	9	0,10	0,009
Натрій (Na)	11	2,36	0,26
Магній (Mg)	12	2,08	0,04
Алюміній (Al)	13	2,08	0,001
Силіцій (Si)	14	25,80	сліди
Фосфор (P)	15	0,093	0,64
Сульфур (S)	16	0,11	0,63
Хлор (Cl)	17	0,20	0,18
Калій (K)	19	2,28	0,22
Кальцій (Ca)	20	3,22	1,38
Манган (Mn)	25	0,08	0,0001
Ферум (Fe)	26	4,18	0,005

У табл. 12 у стислій формі відзначена дія, що виникає в рослинах у разі підвищення й зниження вмісту металів у ґрунтах і як це позначається на стані тварин.

Таблиця 12

Вплив нестачі та надлишку металів на стан рослин та тварин

Метал	Вплив металу (йону) на стан організмів	
	нестачі	надлишку
Літій	–	Розвиток особливих форм рослин – літєва флора
Натрій	У тварин м'язові болі, слабкість. У рослин тормо-жіння утворення хлорофілу.	Гіпертонія (у людини). Розвиток галофітних форм у рослин.
Магній	У рослин мармуність листів. У тварин трав'яна тетанія.	У людини можливо отруєння магнієм (параліч дихання)
Кальцій	У тварин остеопороз.	Антагоніст магнію, використовують під час отруєння магнієм.

Метал	Вплив металу (йону) на стан організмів	
	нестачі	надлишку
Алюміній	–	Розвиток особливих форм рослин.
Манган	У рослин хлороз. У птахів порушення розвитку крилів.	Порушення розвитку рослин. У високих ступенях окислення сильно токсичний.
Ферум	У рослин хлороз, затримання утворення хлорофілу.	Токсичний
Купрум	У тварин анемія (при вмісті нижче 10^{-4} %). Захворювання рослин.	Токсичний
Кобальт	У тварин анемія (нижче $2 \cdot 10^{-6}$ %).	Токсичний
Цинк	Захворювання рослин.	Токсичний
Молібден	Захворювання бобових рослин.	При надлишку у ґрунті – захворювання худоби.

2.3. Залежність розповсюдження елементів від атомного номера

Існують визначені закономірності в розподілі елементів. У 1869 р. Д.І. Менделєєв зазначав, що найбільш розповсюджені хімічні елементи мають малу атомну масу. У 1914 р. італійський фізик Дж.Оддо визначив що, в земній корі переважають елементи з парним атомним номером і парною атомною масою. Докладніше це явище було вивчено американським ученим У. Гаркінсом. **Правило Оддо-Гаркінса** наголошує: з двох сусідніх хімічних елементів Періодичної системи елементів вміст у земній корі парного елемента взагалі більший. Наприклад, з восьми основних елементів, що утворюють 99% маси земної кори, на частку парних елементів припадає 86%, а на частку непарних – разом 14%.

Велика кількість найважливіших стадій процесів життєдіяльності контролюється йонами металів. Тому цілком зрозуміло, що порушення роботи систем, що містять метали відбивається на загальному стані організму.

Так, при недостатній кількості Феруму в організм вводяться йони феруму у формі лактатів (солі молочнокислої кислоти) або солі аскорбінової кислоти. Добова потреба дорослої людини у Феруму

близько 5–10 мг легко покривається звичайним раціоном: вівсяне борошно, шпинат, сочевиця, квасоля, салат, м'ясо, яйця містять достатню кількість заліза. У лікувальних препаратах Ферум краще засвоюється, якщо він перебуває в стані двозарядного йону (Fe^{2+}). Тому аскорбінова кислота (відновник) сприяє усмоктуванню Феруму. Кальцій карбонат та фосфати, навпаки, гальмують усмоктування через утворення важко розчинних опадів. Аналогічно діють натрій і магній карбонат, що знижують кислотність шлункового соку. Існує багато препаратів Феруму, у тім числі, що містять ферум(II) сульфат; деякі з них можуть викликати неприємні побічні явища (роздратування слизових оболонок шлунково-кишкового тракту). Препарати Феруму рекомендуються для лікування анемії.

При злоякісній анемії вводяться розчини вітаміну B_{12} (комплексної сполуки Кобальту). Людині на добу потрібно всього 1–2 мкг. Цей вітамін не тільки сприяє кровотворенню, він бере участь і в інших процесах – у синтезі креатину й метіоніну, у перетвореннях жирів, в утворенні нуклеїнових кислот. Вітамін B_{12} синтезується кишковою флорою, але надходить і з їжею: м'ясо, яйця й особливо печінка містять значні кількості цієї сполуки. У лікувальних цілях його іноді комбінують із солями Феруму, фолієвою і аскорбіновою кислотами.

Солі магнію з аскорбіновою кислотою застосовують разом із глюкозою для лікування гіпертонічної хвороби й при порушеннях мозкового кровообігу. Магній оксид (палена магнезія) рекомендується для усунення підвищеної кислотності й для лікування отруєнь кислотами.

Однак безконтрольне введення в організм сполук різних металів може призвести до сумних наслідків. Навіть поварена сіль – натрій хлорид – може бути токсичною. Щоденна норма солі становить близько 10 г; лікарі встановили, що постійне перевищення цієї норми у два-три рази призведе до розвитку гіпертонії, а приймання дуже великої порції солі може виявитися смертельно небезпечним. Одночасно натрій хлорид – життєво необхідна речовина. Очевидно, що уся справа у концентрації, яку досягає сполука даного металу в клітинному вмісті організму.

Нині біологічні функції багатьох металів маловідомі. Цілком ймовірно, що деякі з них (наприклад, сполуки Меркурію) взагалі не виконують в організмі корисної дії й не є необхідними. Але саме

серед них виявлені високотоксичні, тобто небезпечні навіть у дуже малих концентраціях. З легких металів токсичні властивості має Берилій і Літій та їх сполуки. Отрутна дія йонів важких металів значною мірою пов'язана з їхньою здатністю міцно з'єднуватися з білками й порушувати нормальну роботу ферментів та інших біологічно активних білкових речовин. Нижче розглянемо токсичні властивості деяких металів і їх сполук. Коли мова йде про токсичність самого металу, то, як правило, він проявляє токсичний ефект у тонкоподібненому стані (у вигляді пилових часток). Потрапляючи в легені й бронхи, частки металу викликають роздратування, повільно реагуючи з вмістом клітини. Аналогічна дія виявляється під час вдихання пилових часток оксидів металів (цинк оксид, манган оксид та ін.) або їх солей. Солі деяких металів сильно дратують шкіру (солі магнію й частки натрію) та здатні всмоктуватися навіть через шкірні покриви. Тому при будь-якій роботі з металами і їх солями, особливо якщо робота ведеться в умовах високої температури, необхідно звернути серйозну увагу на дотримання відповідних правил техніки безпеки. Небезпечними, що діють навіть у малих концентраціях, слід уважати Меркурій, Плюмбум, Кадмій, Талій, Берилій, Хром, Барій, Стронцій.

Мікроелементи нерівномірно розподіляються між тканинами й органами. Більшість мікроелементів у максимальних концентраціях утримуються в тканині печінки, тому печінка розглядається як депо для мікроелементів. Окремі мікроелементи проявляють особливу спорідненість до певних тканин. Наприклад, підвищений вміст Йоду спостерігається в щитовидній залозі, Флуору – в емалі зубів, Цинку – у підшлунковій залозі, Молібдену – у нирках, Барію – у сітківці ока, Стронцію – у кістках, а Мангану, Бром, Хрому – у гіпофізі.

Кількісний вміст мікроелементів в організмі людини піддається значним коливанням і залежить від ряду умов: віку, статі, пори року й доби, умов праці, виду трудової діяльності, а також різних фізіологічних (вагітність, лактація) і патологічних станів. Зміни в розподілі мікроелементів між тканинами організму можуть служити діагностичним тестом і прогнозом того або іншого захворювання, а також використовуватися в судово-медичній експертизі.

Для нормального перебігу фізіологічних процесів в організмі має підтримуватися певний рівень насичення тканин мікроелементами, тобто мікроелементний гомеостаз. У підтримці оптимального

рівня мікроелементів в організмі беруть участь гормони. Вміст мікроелементів нижче або вище цього рівня призводить до серйозних наслідків для здоров'я людини. Дефіцит, життєва необхідність і токсичність елемента подано у вигляді залежності «кількість елемента в їжі (доза) – реакція організму» (рис. 48). Горизонтальна ділянка кривої (плато) описує область доз, відповідних до оптимального росту і здоров'я. Більша довжина плато вказує на малу токсичність елемента й на здатність організму адаптуватися до значних змін вмісту цього елемента. Вузьке плато свідчить про різкий перехід від необхідних організму кількостей до небезпечних для життя, тобто про токсичність елемента. У цьому випадку незначне збільшення дози мікроелемента може привести до летального результату. Саме тому мікроелементи: Be, Ba, As, Pb, Hg, Tl – називаються елементами-токсикантами.

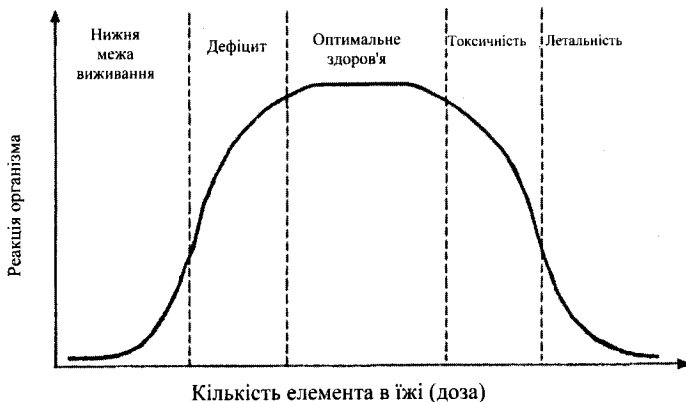


Рис. 48. Залежність реакції організму від вмісту елемента в їжі

2.4. Нуклеосинтез як процес утворення ядер атомів хімічних елементів.

Нуклеосинтез – процес утворення ядер атомів хімічних елементів під час еволюції Всесвіту. Нуклеосинтез передбачає об'єднання протонів і нейтронів (нуклонів) у ядра атомів і перебігає за участю ядерних сил, радіус дії яких не перевищує 10^{-15} м. Для зближення нуклонів на такі відстані необхідно принаймні виконання таких умов:

- вільні нуклони повинні мати потужну енергію, що дозволяє їм зблизитися до зазначених відстаней;

- їхня енергія не повинна при цьому перевищувати енергію нуклонів у ядрі, інакше об'єднання не зможе стійко існувати. Тому нуклеосинтез може перебігати в інтервалі температур з верхньою межею порядку 1 млрд. градусів.

Утворення ядер складніших атомів відбувалося не одразу. Його можна поділити на такі стадії:

- початкова стадія, впродовж якої утворилися легкі ядра, відбулася одразу після Великого вибуху (рис. 49 і 50);

- наступна стадія – утворення ядер важчих елементів до Феруму здійснилася в надрах зірок;

- подальша стадія – утворення хімічних елементів, важчих за Ферум відбулася під час спалахів;

- наступна стадія – ядерний синтез легких ядер, зокрема ${}^3\text{He}$, під впливом космічного проміння триває з невеликою швидкістю увесь час.

Великий вибух – фізико-космологічна теорія про ранню стадію еволюції Всесвіту з надзвичайно щільного та гарячого стану, який існував приблизно 13,7 мільярда років тому. Теорія ґрунтується на екстраполяції в минуле факту розбігання галактик та на моделі Всесвіту, запропонованій Г.А. Гамовим.

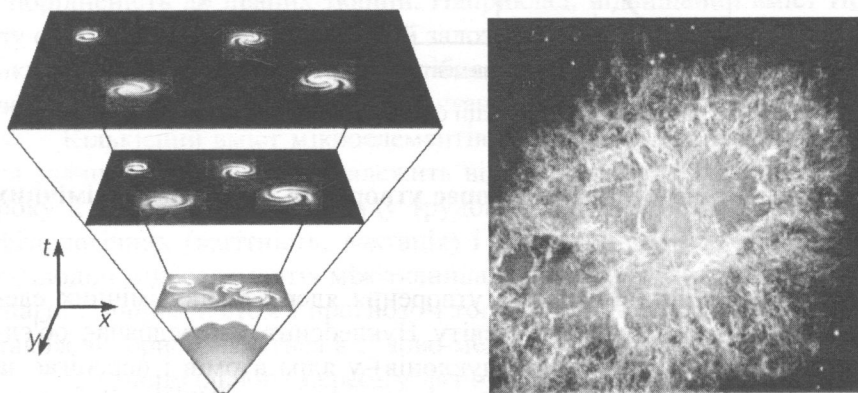


Рис. 49. Великий вибух та просторове розташування Всесвіту

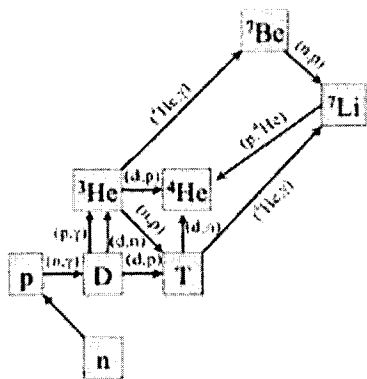


Рис. 50. Схема утворення легких ядер елементів після Великого вибуху

утворилося те співвідношення ізотопів хімічних елементів: Протію $\approx 77\%$, Гелію-4 ($\approx 23\%$), Гелію-3 ($3 \cdot 10^{-4}\%$), Дейтерію ($5 \cdot 10^{-5}\%$) та Літію-7 ($5 \cdot 10^{-10}\%$), яке (з невеликими змінами) спостерігається нині у Всесвіті. Хоча ${}^4\text{He}$ утворюється також унаслідок інших механізмів, наприклад під час α -розпаду та реакціях синтезу всередині зірок, а ${}^1\text{H}$ може виникнути в результаті радіоактивного розпаду або у реакціях речовини з космічними променями, більшість цих атомів утворилося саме в результаті первинного нуклеосинтезу, між собою і трьохсоту секунду після Великого вибуху, коли початкова кварк-глюонна плазма охолодилася, і з неї сформувалися протони та нейтрони. Елементи, важчі від Літію, у цей період не утворилися за браком часу. Упродовж цього періоду Всесвіт швидко розширювався, внаслідок чого густина речовини й температура знизилися до рівня, коли швидкість реакцій різко знизилася.

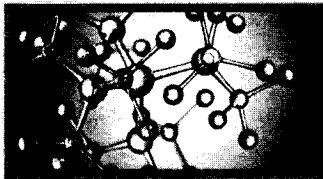
За умов Всесвіту на етапі нуклеосинтезу утворення нових ядер можливе під час сполучення протонів з нейтронами. Сполучення протона з нейтроном утворює ядро Дейтерію, з двома нейтронами – ядро Тритію (ізотопи Гідрогену). В основі сполучення двох і більше число протонів є процес нерезонансного захоплення нейтрона протоном. У такому процесі захоплений нейтрон розпадається на протон, електрон і антинейтрино, утворюється стійке ядро, до якого приєднується ще один або два нейтрони і т.д. Однак у цьому випадку елементи з атомною масою 5 і 8 виявляються нестійкими і розпадаються.

Нині автоматично поєднують теорію Великого вибуху та модель гарячого Всесвіту, але ці концепції незалежні й історично існувало також уявлення про холодний початок Всесвіту поблизу Великого вибуху. Саме поєднання теорії Великого вибуху з теорією гарячого Всесвіту, що підкріплюється існуванням реліктового випромінювання розглядається далі сучасною наукою.

Первинний нуклеосинтез відбувся упродовж перших трьох хвилин після Великого вибуху. У результаті

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що таке біогенні і «другорядні», макро- і мікроелементи?
2. Опишіть закономірності вмісту хімічних елементів в біосфері та організмі людини.
3. Який хімічний склад земної кори як чинника біосфери?
4. Охарактеризуйте «космічне розповсюдження» елементів і їх нуклідів.
5. Як проявляється залежність розповсюдження елементів від атомного номера.
6. Опишіть сутність нуклеосинтезу?
7. Окресліть умови перебігу процесів нуклеосинтезу.
8. Сформулюйте коротко сутність теорії Великого вибуху.
9. Як впливає атомна маса хімічного елемента на його розповсюдження?
10. Складіть схему процесу утворення хімічних елементів, де зазначте стадії основних етапів.
11. Доведіть тезу, що «немає другорядних елементів».
12. Визначите чи є залежність між розповсюдженням хімічних елементів у земній корі та організмі людини?



РОЗДІЛ IV

ОСНОВИ БІОГЕОХІМІЇ

§3. МІГРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, ЇЇ ВИДИ І ФАКТОРИ

- 3.1. Фактори і форми міграція елементів.
- 3.2. Фізико-хімічна міграція елементів.
- 3.3. Поняття про ізоморфізм.
- 3.4. Геохімічні та біогеохімічні бар'єри.

Про що ви дізнаєтесь в цьому параграфі?

Ви познайомитесь із причинами, закономірностями міграції хімічних елементів у природі; факторами, які впливають на міграцію елементів; видами переміщення хімічних елементів у земній корі та на її поверхні.

Ви одержите нові знання, познайомившись з такими поняттями:

- процесом ізоморфізму;
- формами фізико-хімічної міграції;
- явищами геохімічного та біогеохімічного бар'єру.

Ключові поняття

Міграція елементів

Фізико-хімічна

міграція

Дифузія

Конвекція

Сорбція

Йонний обмін

Ізоморфізм

Біогеохімічний бар'єр

Element migration

*Physical and chemical
migration*

Diffusion

Convection

Sorption

Ionic Exchange

Isomorphism

Biogeochemical barrier

3.1. Фактори і форми міграція елементів

Міграція хімічних елементів – переміщення хімічних елементів у земній корі та на її поверхні, яке призводить до їх розсіяння або концентрації в окремих ділянках земної кори у вигляді певних мінералів. Відбувається у вигляді розчинів, розплавів, газів та у грубодисперсній формі.

Міграція елементів визначається властивостями самих атомів, переважно їх зовнішніх електронів і, меншою мірою, ядер, а також фізико-хімічними умовами (температурою, тиском, рН і т. д.). Причина міграції елементів – безперервна зміна фізико-хімічних умов середовища. Вона може відбуватися у вигляді вільних атомів (інертні гази, пари ртуті), молекул (азот, кисень, вуглекислий газ), простих і комплексних йонів, золь колоїдних розчинів.

Особливе значення у земній корі має водна міграція. Розрізняють зовнішні та внутрішні фактори цієї міграції. До зовнішніх належать температура, тиск, значення рН та Eh, концентрація елементів, властивості хімічних зв'язків, явища гідратації, гравітаційні властивості. До внутрішніх належать властивості самих елементів (валентність, розмір йонів та молекул, будова електронної оболонки, потенціал іонізації, спорідненість до електрона та ін.).

Здатність елемента до міграції визначається формою його знаходження у земній корі: гірські породи і мінерали, жива речовина, магма, розсіяна форма. Різноманітність міграції елемента характеризує число його мінералів, генетичних типів рудних родовищ та ін.

Геохімічна міграція у різних середовищах здійснюється:

- у безперервному пористому середовищі міграція відбувається з однаковою швидкістю між частинками породи;
- у дискретному пористому середовищі (грунт, глина) розміри пор усередині частинки відрізняються від розмірів пор між частинками і швидкості міграції в різних частинах породи є різними;
- у дискретному середовищі взаємодія з розчинами відбувається лише на поверхні частинок середовища.

Характер та форма міграції визначаються як внутрішніми, так і зовнішніми факторами. **Внутрішні фактори** – це фактори, які пов'язані тільки з властивостями атомів елементів та їх сполук; до них належать:

- йонний радіус;
- хімічні властивості (ступінь реакційної здібності атомів та сполук);
- концентрація речовини;
- енергетичні та кристалізаційно-хімічні властивості речовини;
- гравітаційний фактор, пов'язаний з атомною масою;
- радіоактивні характеристики атомів елементів.

Зовнішні фактори – це умови, за яких відбувається міграція елементів – температура, вологість, величина рН, величина йонного потенціалу, наявність органічної речовини, мінеральні домішки. Вони не залежать від індивідуальних властивостей мігруючої речовини і охоплюють міграції:

- у розплавах, включаючи умови гравітаційної рівноваги та дифузії;
- у водних розчинах, включаючи умови міграції як за високих температур, так і за низьких;
- у газових сумішах та надкритичних розчинах;
- механічну міграції;
- у колоїдальному та монокристалічному середовищі;
- у твердих тілах;
- біохімічну та промислову;

З урахуванням наведених факторів зовнішнього впливу середовища та загальних внутрішніх міграційних властивостей речовини можна визначити такі головні типи міграції:

- механічна міграція;
- фізико-хімічна міграція;
- міграція газів;
- біогенна міграція;
- техногенна міграція.

Така класифікація охоплює основні види міграції елементів на планеті і є теоретичною базою для комплексу геохімічних досліджень.

3.2. Фізико-хімічна міграція елементів

Розглянемо детальніше фізико-хімічну міграцію. Найпростіша форма фізико-хімічної міграції – **дифузія** – це процес самовільного та незворотного перенесення речовини з однієї частини системи до

іншої, що виникає внаслідок теплового руху частинок. Дифузія перебігає як у індивідуальній речовині, так і в сумішах та при будь-якому агрегатному стані.

Дифузія у ґрунті та гірських породах супроводжується взаємодією речовини з середовищем. У системі, що складається з 2-х та більше речовин, утворюються дифузійні потоки, які прагнуть до вирівнювання концентрації та дотримання термодинамічної рівноваги.

Дифузія у ґрунті відбувається за складними механізмами. Ґрунти містять частинки різних розмірів та форм, і є гетерогенними системами, що вміщують розчини та гази. У природі речовини дифундують крізь серію шарів з різними коефіцієнтами дифузії. При цьому на процес дифузії можуть впливати щільність середовища, його структура, вологість та шаруватість.

Суміжний дифузії процес – **конвекція** – це міграція масових потоків газу або рідини, переміщення частинок здійснюється разом з розчинником. Конвекція у пористому середовищі називається фільтрацією, яка відбувається значно швидше, ніж дифузія і особливо характерна для верхньої частини земної кори – зони активного водообміну.

Інша форма фізико-хімічної міграції – **сорбція**. Під час цього процесу відбувається поглинення газів або рідин твердими або рідкими речовинами з навколишнього середовища поверхнею (адсорбція) або усім об'ємом (абсорбція) тіла. Речовини, що поглинають, називаються адсорбентами, а речовини, що поглинаються – адсорбатами.

Адсорбція відбувається на межі розділу фаз унаслідок дії на частинки сили притягання більшої, ніж діючих рівномірно з усіх боків сил притягання частинок одна до одної. Адсорбція відбувається тим інтенсивніше, чим більша площа розділу фаз та розвинена поверхня тіла.

Адсорбція поділяється на фізичну, у разі зайняття адсорбатом поверхні адсорбенту, і на хімічну, коли адсорбент і адсорбат вступають між собою у хімічну взаємодію.

Процесу фізичної адсорбції обов'язково перешкоджає десорбція – процес, зворотній адсорбції, завдяки прагненню до теплової рівноваги, і при цьому за одиницю часу утворюється однакова кількість адсорбованих та десорбованих частинок.

Якщо помістити адсорбент у розчин електроліту відбувається самовільний йонний обмін між адсорбентом та розчином, який може відбуватися як із йонами на поверхні, так й з йонами у об'ємі в результаті дисоціації молекул адсорбента. **Йонний обмін** супроводжується побічним процесом, проникненням розчинника та розчиненої речовини у ґрунт.

Хімічна адсорбція відбувається з утворенням зв'язків, що визначається структурою адсорбенту. Існує хімічна адсорбція газів на металах, вугіллі, оксидах металів, при гетерогенному каталізі.

Фізична адсорбція у разі зростання температури здатна перетворюватися на хімічну. При хімічній адсорбції виділяється значна кількість теплової енергії.

Гетерогенні процеси мають місце, коли реагуючі речовини знаходяться у різних фазах, отже реакція можлива тільки на межі їх розділу. У зв'язку з цим з'являються ускладнюючі фактори, пов'язані з транспортуванням речовин в зону реакції. У природі гетерогенні реакції відбуваються, головним чином, між мігруючими речовинами та породою. Будь-які гетерогенні реакції охоплюють такі стадії:

- підведення речовини до поверхні породи;
- хімічна взаємодія;
- відведення речовин, що утворюються в результаті реакції у об'ємі розчину.

Швидкість гетерогенного процесу на різних стадіях може значно відрізнятись.

3.3. Поняття про ізоморфізм

Ізоморфізм – це здатність хімічних елементів, атомів, йонів, блоків кристалічної решітки, заміщати один одного в різних мінералах, при цьому вирішальну роль відіграють розміри йонів і атомів. Ізоморфні заміщення можливі, коли радіуси йонів та атомів розрізняються не більш ніж на 15% від розміру найменшого з радіусів.

Для ізоморфізму, окрім тотожності йонних та атомних радіусів, необхідними умовами є хімічна ідентичність та схожість природи хімічного зв'язку. Йон меншого розміру легше заміщує йон більшого розміру, йони з більш високим зарядом краще заміщують

йони з більш низьким зарядом, оскільки цей процес супроводжується виділенням більшої кількості енергії і підвищує енергію решітки.

Строго доведений ізоморфізм для систем різної природи дозволяє переносити знання з однієї галузі на іншу.

- Властивість речовин, аналогічних за хімічним складом, подібних за будовою і близьких за розмірами елементарних комірок, кристалізуватися в однакових формах.

- Властивість атомів, йонів або молекул взаємно заміщуватися у кристалах з утворенням кристалів мішаного складу – твердих розчинів заміщення. Ізоморфізм проявляється, зокрема, в кристалах галунів. Ізоморфізм є основною причиною наявності у рудах легко- і важко флотованих різновидів одного й того ж мінералу.

Поняття про стан розсіювання було запропоновано В. Вернадським, під яким він розумів «всюдність» хімічних елементів.

Хімічні елементи, що містяться у земній корі у відносно великій кількості, називають головними; а елементи, які містяться у малих кількостях, називають розсіяними. Умовною межею між групами головних та розсіяних елементів у земній корі є 0,1%, хоча концентрація у земній корі розсіяних елементів значно менша та вимірюється тисячними і навіть меншими частками відсотка.

3.4. Геохімічні та біогеохімічні бар'єри

Геохімічні бар'єри – ділянки ландшафтної сфери, на яких відбувається різке зменшення інтенсивності міграції і концентрація хімічних елементів і їх сполук. З латеральними (бічними) міграційними потоками і зміною на їх шляху геохімічної обстановки пов'язана поява ландшафтно-геохімічних бар'єрів, а з радіальними (вертикальними) потоками і контрастністю умов міграції в різних генетичних горизонтах ґрунтів – ґрунтово-геохімічних бар'єрів.

За формою геохімічні бар'єри поділяються на такі групи:

- лінійні, приурочені до кордонів між елементарними ландшафтними ареалами;

- майданні, що мають субгоризонтальне поширення.

Розміри геохімічних бар'єрів можуть варіюватися від декількох сантиметрів до сотень і тисяч метрів.

Геохімічні бар'єри біосфери поділяються на два основних типи – природні та техногенні. У першому випадку зміна факторів, а від-

повідно і геохімічних умов, обумовлюється природними особливостями конкретної ділянки. У другому – така зміна геохімічних особливостей відбувається в результаті антропогенної діяльності

Обидва типи геохімічних бар'єрів підрозділяються за А.І. Перельманом на три класи:

- механічні – ділянки різкої зміни швидкості руху міграційних водних потоків або вітру, на яких відбувається накопичення хімічних елементів і сполук, що переміщуються у вигляді уламкових частинок різного розміру;

- фізико-хімічні, що виникають на ділянках різкої зміни окисно-відновних та/або лужно-кислотних характеристик природних вод (серед них виділяють кисневий, сульфатний, карбонатний ін.);

- біологічні, що пов'язані з місцем накопичення хімічних елементів і сполук за рахунок життєдіяльності різних організмів.

У природі зустрічаються як окремі види геохімічних бар'єрів, так і їх різноманітні поєднання. Кожний різновид геохімічного бар'єру має здатність концентрувати лише певну асоціацію мігруючих речовин (наприклад, на карбонатному геохімічному бар'єрі втрачають рухливість йони Ca, Sr, Ba).

Детальне вивчення геохімічних бар'єрів є однією з основних задач геохімії ландшафту в зв'язку з величезною практичною значущістю, оскільки концентрації окремих елементів можуть досягати значимих в промисловому відношенні величин, а також мати екологічні наслідки. Геохімічні бар'єри виконують функцію природних «фільтрів», сильно знижують міграційну здатність більшості забруднювачів і сприяють їх фіксації. Окрім того, теорія геохімічних бар'єрів є основою для наукового обґрунтування створення штучних геохімічних бар'єрів (техногенні геохімічні бар'єри), що обмежують або повністю виключають поширення хімічних забруднювачів.

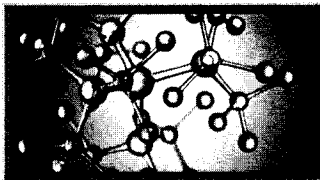
При перенесенні в повітряних потоках парів води своєрідними механічними бар'єрами є гірські системи. Затримка на них хмар і випадання опадів можуть призводити до порушення екологічної рівноваги. Це необхідно враховувати під час освоєння нових районів, будівництві населених пунктів і підприємств. Класичним прикладом такого бар'єра є район міста Ріо-де-Жанейро (Бразилія), затиснутий між горами і Атлантичним океаном. Катастрофічні повені, пов'язані з тривалими зливами, відбуваються в цьому районі досить часто. Під час однієї з останніх злив тут загинуло близько 300 чоло-

вік, а загальний екологічний збиток оцінено в 935 млн. дол. США. Подібних бар'єрів на планеті досить багато, однак відомості про істотні порушення безпеки життєдіяльності в цих районах стають широко відомими лише при високій щільності населення. (У районі, наведеному як приклад, проживає близько 10 млн. осіб.)

Біогеохімічні бар'єри за своєю суттю є накопиченням хімічних елементів рослинними і тваринними організмами. Найбільшу увагу приділять накопиченням речовин у високих концентраціях сільськогосподарськими культурами. Таке накопичення звичайно відбувається під час внесення в ґрунти надмірних доз добрив і засобів хімічного захисту рослин. Відомі випадки масового отруєння населення кавунами з високим вмістом нітратів. Відомі випадки токсичних концентрацій нітратів у кормових культурах, картоплі, овочах. Іноді як добрива використовуються мули з міських очисних споруд. Біогеохімічні бар'єри можуть затримувати надходження токсичних речовин з атмосфери. Такими бар'єрами зазвичай є зелені насадження (декоративні дерева і чагарники). Підбір спеціальних рослин, у великих концентраціях поглинаючих певні хімічні елементи, може різко підвищити безпеку життєдіяльності.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

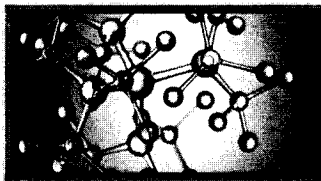
1. Опишіть фактори і форми міграції елементів.
2. Окресліть сутність фізико-хімічної міграції елементів.
3. Охарактеризуйте явища дифузії, конвекції, сорбції, йонного обміну.
4. Що таке ізоморфізм? Які необхідні умови явища ізоморфізму?
5. Дайте визначення поняттю «геохімічний бар'єр».
6. За якими ознаками класифікують геохімічні бар'єри?
7. Яке практичне значення має вивчення геохімічних бар'єрів?
8. Наведіть приклади механічних геохімічних бар'єрів.
9. Охарактеризуйте форми фізико-хімічної міграції.



ЛІТЕРАТУРА

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : Высшая школа, Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
2. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 1987. – 358 с.
3. *Вступ до хімічної номенклатури* / О.А. Голуб, М.Ю. Корнілов, В.В. Скопенко та ін. – К. : Школяр, 1997. – 48 с.
4. *Глинка Н.Л.* Общая химия / Н.Л. Глинка. – 30-е изд., испр. – М. : 2003. – 728 с.
5. *Глинка Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М., 2005. – 263 с.
6. *Голуб О.А.* Українська номенклатура в неорганічній хімії / О.А. Голуб. – Київ: КУ, 1992. – 52 с.
7. *Григор'єва В.В. та ін.* Загальна хімія / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. – К. : Вища школа, 1991. – 431 с.
8. *Корнілов М.Ю.* Термінологічний посібник з хімії / М.Ю. Корнілов, О.І. Білодід, О.А. Голуб. – К. : ІЗМН, 1996. – 256 с.
9. *Ложниченко О.В.* Экологическая химия : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / О.В. Ложниченко, И.В. Волкова, В.Ф. Зайцев. – М. : Издательский центр «Академия», 2008 . – 272 с.
10. *Марчук Г.П.* Геохімія доквілля : Навчальний посібник / Г.П. Марчук, Т.А. Біла. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2013. – 242 с.
11. *Мітрясова О.П.* Хімія. Загальна хімія. Хімія доквілля: Навчальний посібник / О.П. Мітрясова. – К. : «Видавничий дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
12. *Мітрясова О.П.* Хімічна екологія: Навчальний посібник / О.П. Мітрясова. – Миколаїв : Вид-во ЧДУ імені Петра Могили, 2012. – 264 с.
13. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов* : Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попов, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Єршова. – М. : Высшая школа, 2000. – 560 с.

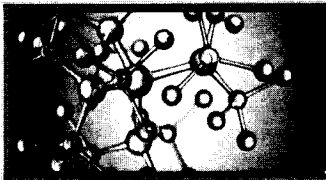
14. *Погребенник В.Д.* Оперативне вимірювання інтегральних параметрів водного середовища та донних відкладів / В.Д. Погребенник. – Львів : СПОЛОМ, 2011. – 280 с.
15. *Ракитська Т.Л.* Загальна хімія: Навчальний посібник / Т.Л. Ракитська. – Одеса: Астропринт, 2000. – 212 с.
16. *Ракитська Т.Л.* Семінарські заняття із загальної хімії: навчальний посібник / Т.Л.Ракитська, В.І. Нікітін. – Одеса: Астропринт, 2000. – 80 с.
17. *Реймерс Н.Ф.* Природопользование: Словарь-справочник / Н.Ф. Реймерс. – М. : Мысль, 1990. – 637 с.
18. *Рэмсден Э.Н.* Начала современной химии: Справ. изд. : Пер. с англ. / Под ред. В.И. Барановского, А.А. Белюстина, А.И. Ефимова, А.А. Потехина. – Л. : Химия, 1989. – 784 с.
19. *Романова Н.В.* Загальна та неорганічна хімія [Текст] : підручник для студ. вищ. навч. закладів / Н. В. Романова. – Київ : Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002. – 480 с.
20. *Рудишин С.Д.* Основи біогеохімії: навч. посібник / С.Д. Рудишин. – К. : ВЦ «Академія», 2013. – 248 с.
21. *Ткач О.П.* Поняття про нанотехнології. / Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні [Електронний ресурс] – Суми: СумДУ, 2014. – 127 с. – Режим доступу: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/38270>.
22. *Фримантл М.* Химия в действии / Майкл Фримантл. –в 2-х ч. / Пер. с англ. – М. : Мир, 1991. – Ч. 1. – 528 с., Ч. 2. – 622 с.
23. *Слесарев В.И.* Химия : Основы химии живого: Учебник для вузов. – 3-е изд. испр. СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
24. *Хімія [Текст] : посібник / А.В. Голубев [та ін.] ; ред. А.В. Голубев.* – Київ: Кондор, 2013. – 578 с.
25. *Химический энциклопедический словарь.* – М. : Сов. энцикл., 1983. – 791 с.



Іменний покажчик

Авогадро А.	31	Деккер С.	18
Акимов В.	239	Джоуль Д.	108
Альтман С.	86	Ейнштейн А.	58, 378
Арреніус С.	124, 170-171	Зоммерфельд А.	234
Бекетов М.М.	101, 122	Зюсс Е.	344
Бертолле К.	29	Іваненко Д.Д.	74
Бінніг Г.	17	Ідзима С.	18
Блох Ф.	234	Керл Р.	18
Бойль Р.	21	Кістяківський В.	239
Больцман Л.	112	Кларк Ф.	253, 353
Бор Н.	57-58	Ковальський В.В.	352
Брілюєн Л.	234	Кнолл М.	17
Буссенго Ж.Б.	296	Коссель В.	82, 99
Вааге П.	122	Крото Х.	18
Вант-Гофф Я.Г.	123, 165-166	Курнаков М.	29
Вернадський В.І.	253, 343-354, 360	Кюрі П.	56, 344
Вернер А.	48	Кюрі-Склодовська М.	56
Виноградов О.П.	137, 255-256, 352	Лавуазьє А.	29-30, 109-110
Габер Ф.	291	Лаплас П.С.	109-110
Гамов Г.А.	366	Ле Шательє А.	130, 131
Гапон Є.М.	74	Лібіх Б.	296
Гаркінс У.	362	Ломоносов М.В.	21, 29- 30, 156
Гей-Люссак Ж.Л.	31	Лондон Ф.	88-89
Гейзенберг В.	74	Льюїс Дж.	82, 88, 175
Гейтлер В.	88-89	Маллікен Р.С.	94
Гесс Г.І.	108, 111, 114	Менделєєв Д.І.	66, 157, 172, 247- 252, 362
Гіббс Дж.	113	Меншуткін Б.	21
Генрі Г.	158		
Грюнберг П.	18		
Гульдберг К.М.	122		
Дальтон Дж.	29, 32		
Дебай П.	176		

Міллер С.	83-86, 355	Семенов М.М.	125
Морозов М.О.	88	Сеченов І.	159
Оддо Дж.	363	Смоллі Р.	18
Одум Г.	120	Содді Ф.	72
Одум Е.	120	Танібучи Н.	17
Опарін О.І.	83-84, 86, 354	Томсон Дж.	56-57
Оствальд В.	171	Тейяр де Шарден П.	344
Оргел Л.	83, 87	Фейнман Р.	17
Нернст В.		Фермі Е.	234
Перельман А.І.	375	Ферсман А.Є.	253
Планк М.	58	Ферт А.	18
Планте Г.	217	Фарадей М.	226
Полинов Б.Б.	351	Фік А.	156
Пруст Ж.	29	Хіншелвуд С.Н.	125
Прянишников Д.М.	296	Хунд Ф.	94
Рауль Ф.	162, 164	Хюккель Е.	94
Резерфорд Е.	56-57, 72	Чек Т.	86
Рорер Г.	17	Чернов Д.К.	317



Предметний покажчик

Азот	290-291	Еквівалент	31-32
Активність йону	175-176	Еквівалент складної речовини	32
Акумулятор	216-219	Електроліз	221
Алюміній	325-327	Електрон	56
Амоніак	291-292	Електрод стандартний водневий	212
Анод	210	Електронегативність	100
Атом	24	Енергія	
Атомна орбіталь	61	активації	124
Атомно-молекулярне вчення	21-22	внутрішня	107
		Гіббса	113-115
Біогеохімічний бар'єр	376	Ентальпія	98, 108-109
Біосфера	344	Ентропія	112
Буферна ємність	181	ЕРС гальванічного елемента	211
		Закон(и)	
Великий вибух	366	Авогадро	31
Відновник(и)	191	Генрі, Дальтона, Сеченова	158
Випромінювання радіоактивне	56	другий закон термохімії	111
Вода структурована	151	еквівалентів	32
Водень	259-261	збереження маси речовин	29
Водневий показник	177	збереження матерії та енергії	28
Вуглець	302-304	зміщення Содді-Фаянса	73
		дії мас	122
Гальванічний елемент	209	максимізації енергії об'ємних співвідношень газів	30
Галоген(и)	263-264	періодичний	66
Гідроген	258-259	перший закон термохімії	110
Гідроксиди	38	розбавлення	
Гідроліз солей	183-185	Оствальда	175
Група	252		
Діаграма стану води	152-153		
Діелектрична проникність	172		
Дисоціація електролітична	171		
Дифузія	155-156, 372		
Добуток розчинності	187		
Ізобар(и)	25		
Ізоморфізм	373-374		
Ізотоп(и)	25		
Йонний обмін	373		

Рауля	162	Макроелемент(и)	357
сталості складу	28	Метали	
Фарадея	226	благородні	235-236
Залізо	334-340	важкі	236, 329
Зв'язок хімічний	82-83	кольорові	236
водневий	100-101	лужні	236-238, 317-320
йонний	99-100	лужноземельні	236, 321- 323
ковалентний	88-98	перехідні	236, 329- 333
металічний	102-104	радіоактивні	236
Йомовірність термодинамічна	112	рідкісні	237
Йонний добуток води	176-177	рідкоземельні	236, 325-327
Йонна сила розчину	175	чорні	236
Каталіз, каталізатори	127-128	Метод	
Катод	210	валентних зв'язків	89
Карбон	302-303	електронного	
оксиди	305-307	балансу	191
Карбонатна кислота	306	йонно-електронного	
Кисень	274-275, 279-280	балансу	191
Кислота(и)	41-43, 172	лінійних комбінацій	
Коефіцієнт		атомних орбіталей	95
активності	175-176	молекулярних	
ізотонічний	170	орбіталей	93
розчинності	157	Міграція елементів	370
Колообіг		Міграція фізико-хімічна	372-373
води	136-137	Мікролемент(и)	357
Калію	320	Молекула	22
Карбону	303	Молекулярність реакції	123
Нітрогену	288	Молярна маса	
Сульфору	283	еквівалента	31
Фосфору	297	Момент дипольний	92
Комплексні сполуки	48-52	Наноматеріали	18-19
Конвекція	372	Нанотехнології	18
Конвертерний спосіб	339	Нітрати	295-296
Константа		Нітратна кислота	292-294
нестійкості комплексу	52	Нітроген оксиди	292-294
хімічної рівноваги	130	Нуклеосинтез	365-366
Концентрація	160	Озоновий шар	277-278
Корозія металів	238-244	Окисник(и)	191
Кофактор(и)	199	Оксиген	273-274
Кофермент(и)	199	Оксид(и)	36-38
Ланцюгові реакції	125-127	Оксидоредуктази	199
Лізис	167	Осмо́с, осмотичний тиск	166-168
Луг(и)	319-320		

Основи	38-40, 173	Солі	43-46, 172
Органоген(и)	256-257	Сонячна система	71
Паливний елемент	216-217	Сорбція	148, 372
Паливо	307-308	Спектроскопія	68
Період	250	Стандартні умови	110
Період напіврозпаду	72	Ступінь гідролізу	185
Перше начало термодинаміки	107	дисоціації	171
Питомна теплота згоряння	110	окиснення	191
Плазмоліз	167	Сульфатна кислота	286
Постулат		Сульфур	280
Планка	112	оксиди	283
Порядок реакції	123	Твердість води	323-325
Потенціал електродний	213	Тепловий ефект реакції	108
хімічний	119	Тургор	166
Правило		Ультрамикроелемент(и)	358
Вант-Гоффа	123	Ферум	334-335
Клечковського	64-65	Формула	
Оддо-Гаркінса	362	Больцмана	112
Хунда	65	Гендерсона-	
Принцип		Гассельбаха	180-181
Паулі	64	Нернста	213
Ле Шательє	130	Фосфін	300
Проста речовина	28-29	Фосфор	296-297
Процес		оксиди	300
Доменний	337-339	Фосфорні добрива	301-302
ендергонічний	114	Фосфорна кислота	299
ендотермічний	107	Фотосинтез	124
екзергонічний	114	Халькогени	273
екзотермічний	107	Хімія	15
Радіоактивність	72	Хімічний елемент	25
Радіоактивні ряди	75	Хімічна кінетика	121
Реакції окисно-відновні	190-192	Хімічна рівновага	128-129
Родина елементів	252	Хімічна термодинаміка	106-107
Розчин(и)	156		
буферні	180	Число	
Руди	236-237, 315	Авогадро	112
Ряд потенціалів металів	213-214	головне квантове	61
Сірководень	282	координаційне	49
Силікатна кислота	310	магнітне квантове	63
Силікати	310-312	побічне орбітальне	62
Силіцій	308	спінове квантове	63
оксиди	309-310	Швидкість реакції	121
Складна речовина	29		
Синтез термоядерний	77		

Навчальне видання

МІТРЯСОВА ОЛЕНА ПЕТРІВНА

ХІМІЯ

З ОСНОВАМИ

БІОГЕОХІМІЇ

Навчальний посібник

Керівник видавничих проектів – А. О. Ястребов
Друкується в авторській редакції
Дизайн обкладинки – М. В. Кухаришина
Верстка – М. В. Кухаришина

Формат 60x84 1/16. Підписано до друку 16.03.2016
Друк офсетний. Папір офсетний.
Гарнітура a_AlbioticNr, Times New Roman.
Умовн. друк. аркушів – 22,43. Обл.-вид. аркушів – 19,44.
Наклад 300 пр.

ТОВ «Кондор-Видавництво»
Свідоцтво Серія А01 №37684Z від 28.07.2010 р.
03067, м. Київ, вул.Гарматна, 29/31
тел./факс (044) 408-76-17, 408-76-25



МІТРЯСОВА Олена Петрівна – доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри екології та природокористування Чорноморського державного університету імені Петра Могили.

Випускниця хімічного факультету Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Автор понад 200 наукових публікацій, серед яких монографія, навчальні посібники із загальної хімії, органічної хімії, історії хімії, хімічної екології, моніторингу довкілля.

Коло наукових інтересів – педагогіка вищої школи; методика викладання у вищій школі; екологічна, природнича освіта та освіта для сталого розвитку; проблеми збалансованого природокористування.

