

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ТАВРІЙСЬКИЙО ДЕРЖАВНИЙ АГРОТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ДМИТРА МОТОРНОГО**

Колесніков М.О., Пащенко Ю.П., Капінос М.В.

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

*Навчальний посібник для здобувачів вищої освіти
закладів вищої освіти*

Мелітополь, 2020

УДК 546; 550.47

К60

Рекомендовано Вченою радою Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного як навчальний посібник для здобувачів вищої освіти «Бакалавр» зі спеціальності 101 «Екологія» у закладах вищої освіти III-IV рівня акредитації.

Протокол № 1 від 29.09.2020 року.

Рецензенти:

Л.М. ДАЦЕНКО - доктор геологічних наук, професор кафедри геоекології та землеустрою Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного;

В.О. ХРОМИШЕВ - кандидат технічних наук, професор кафедри органічної і біологічної хімії, декан хіміко-біологічного факультету Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького

К60 Колесніков М.О. **Хімія з основами біогеохімії:** навчальний посібник для здобувачів вищої освіти закладів вищої освіти / М.О. Колесніков, Ю.П. Пащенко, М.В. Капінос. – Мелітополь: ТДАТУ, 2020, 411 с., іл.

ISBN

Навчальний посібник містить теоретичні відомості з основних розділів хімії та біогеохімії. В посібнику висвітлено найважливіші теорії та концепції сучасної хімії. Увага приділяється електронній будові атома, періодичності властивостей хімічних елементів, властивостям розчинів, окисно-відновним перетворенням, електрохімічним процесам, хімічному складу геологічних оболонок Землі, міграційним особливостям хімічних елементів, поняттям біосфера та жива речовина, механізмам взаємного впливу геологічної матерії та живих організмів, процесам кругообігу основних біогенних елементів в природі. Розглянуто принципи біогеохімічного районування, підняти питання біогеохімії ґрунтів.

Навчальний посібник розраховано для здобувачів ступеня вищої освіти «Бакалавр», що навчаються за екологічними, агрономічними спеціальностями, викладачів у закладах вищої освіти III-IV рівня акредитації.

ISBN

УДК 546; 550.47

© Колесніков М.О., Пащенко Ю.П.,
Капінос М.В., 2020
© ТДАТУ, 2020

ЗМІСТ

Передмова	8
Тема 1: ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ	
1.1. Предмет та завдання хімії.....	10
1.2. Основні поняття і закони.....	12
1.3. Закони ідеальних газів. Визначення молекулярних та атомних мас.....	17
Питання для самоперевірки та повторення.....	21
Тестові завдання до теми 1	22
Тема 2: ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	
2.1. Класифікація неорганічних речовин.....	26
2.2. Оксиди.....	28
2.3. Гідроксиди.....	31
2.4. Солі.....	36
2.5. Бінарні сполуки.....	40
Питання для самоперевірки та повторення.....	42
Тестові завдання до теми 2	44
Тема 3: ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І СИСТЕМА Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА	
3.1. Електронні структури атомів.....	47
3.2. Періодичний закон Д.І.Менделєєва і структура періодичної системи.....	55
3.3. Періодичність властивостей елементів.....	64
Питання для самоперевірки та повторення.....	73
Тестові завдання до теми 3	75
Тема 4: ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА МОЛЕКУЛ	
4.1. Умови виникнення хімічного зв'язку.....	79
4.2. Типи та характеристики хімічного зв'язку.....	84
4.3. Дальнодіючий хімічний зв'язок.....	97
Питання для самоперевірки та повторення.....	104
Тестові завдання до теми 4	106
Тема 5: ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ	
5.1. Поняття про розчини.....	109
5.2. Способи вираження концентрацій розчинів.....	110
5.3. Розчинність твердих речовин, рідин і газів у рідинах.....	113
5.4. Властивості розведених розчинів.....	115
Питання для самоперевірки та повторення.....	120
Тестові завдання до теми 5	121
Тема 6: ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	
6.1. Особливості розчинів солей, кислот, основ. Положення теорії електролітичної дисоціації.....	124
6.2. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації.....	126
6.3. Йонні рівняння реакцій.....	130
6.4. Дисоціація води. Водневий показник.....	130
6.5. Особливості води як розчинника.....	134

6.6. Визначення і варіанти гідролізу.....	135
6.7. Ступінь і константа гідролізу.....	137
6.8. Складання рівнянь гідролізу.....	139
Питання для самоперевірки та повторення.....	142
Тестові завдання до теми 6	143
Тема 7: ОКИСНО - ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ	
7.1. Поняття про ступінь окиснення елемента.....	146
7.2. Окисно-відновні реакції, найважливіші окисники і відновники. Окисно-відновна двоїстість.....	147
7.3. Типи окисно-відновних реакцій та вплив різних факторів на їх перебіг.....	149
7.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	150
Питання для самоперевірки та повторення.....	154
Тестові завдання до теми 7	155
Тема 8: ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ	
8.1. Поняття про електрохімію.....	158
8.2. Поняття про гальванічні елементи.....	159
8.3. Електродні потенціали. Ряд напруг металів. Формула Нернста.....	161
8.4. Електрорушійна сила. Поляризація електродів та її усунення	166
8.5. Напрямок ОВР у гальванічних елементах.....	167
Питання для самоперевірки та повторення.....	168
Тестові завдання до теми 8	169
Тема 9: ЕЛЕКТРОЛІЗ	
9.1. Поняття про електроліз.....	172
9.2. Електроліз у розчинах електролітів.....	173
9.3. Закони Фарадея.....	175
Питання для самоперевірки та повторення.....	177
Тестові завдання до теми 9	178
Тема 10: ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ S-ЕЛЕМЕНТІВ	
10.1. Загальна характеристика хімічних елементів I та II A-підгрупи.....	182
10.2. Розповсюдженість у природі елементів I та II A-підгрупи... ..	184
10.3. Фізичні та хімічні властивості лужних та лужноземельних металів.....	185
10.4. Сполуки лужних і лужноземельних металів та їх властивості.....	193
10.5. Застосування s-елементів та їх сполук.....	202
10.6. Жорсткість води та методи її усунення.....	203
Питання для самоперевірки та повторення.....	208
Тестові завдання до теми 10	210
Тема 11: ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ P – ЕЛЕМЕНТІВ	
11.1. Загальна характеристика p- елементів.....	213
11.2. Властивості Алюмінію та його сполук.....	219
11.3. Властивості Карбону та його сполук.....	220
11.4. Властивості Нітрогену та його сполук.....	221

11.5. Властивості Оксигену та його сполук.....	223
11.6. Властивості Флуору та його сполук.....	224
Питання для самоперевірки та повторення.....	226
Тестові завдання до теми 11	228
Тема 12: ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ D-ЕЛЕМЕНТІВ	
12.1. Загальна характеристика d- елементів I-IV груп.....	232
12.2. Властивості Хрому та його сполук.....	235
12.3. Властивості Мангану та його сполук.....	237
12.4. Властивості елементів родини Феруму.....	240
12.4. Властивості елементів підгрупи Купруму.....	244
12.5. Властивості елементів підгрупи Цинку.....	245
Питання для самоперевірки та повторення.....	247
Тестові завдання до теми 12	249
Тема 13: ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В ОБОЛОНКАХ ЗЕМЛІ	
13.1. Історія становлення біогеохімії як наукової дисципліни. Предмет та задачі біогеохімії.....	252
13.2. Розповсюдження хімічних елементів у літосфері, атмосфері та гідросфері.....	257
13.3. Геохімічна класифікація елементів.....	262
13.4. Мінералогічний склад земної кори.....	267
Питання для самоперевірки та повторення.....	272
Тестові завдання до теми 13	273
Тема 14: МІГРАЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ЛАНДШАФТАХ ТА ЇЇ ОСОБЛИВОСТІ	
14.1. Загальні особливості міграції елементів в земній корі.....	276
14.2. Геохімічні потоки елементів в природних ландшафтах.....	277
14.3. Водна міграція та фактори її перебігу.....	279
14.4. Інтенсивність водної міграції.....	283
14.5. Повітряна міграція.....	285
Питання для самоперевірки та повторення.....	287
Тестові завдання до теми 14	288
Тема 15: ВЧЕННЯ ПРО БІОСФЕРУ	
15.1. Вчення В.І. Вернадського про біосферу.....	290
15.2. Поняття про природну систему.....	293
15.3. Біосфера як глобальна екосистема. Характеристика біосфери.....	294
15.4. Історія виникнення біосфери.....	295
15.5. Структура біосфери та її границі.....	298
15.6. Функції біосфери.....	301
15.7. Поняття про живу речовину, її властивості та функції	301
Питання для самоперевірки та повторення.....	306
Тестові завдання до теми 15	307
Тема 16: РОЛЬ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЖИТТІ ЖИВИХ ОРГАНІЗМІВ	
16.1. Загальні поняття про хімічний склад живої речовини.....	310

16.2. Біологічна класифікація хімічних елементів.....	312
16.3. Геохімія та фізіологічна роль макро- і мікроелементів.....	316
Питання для самоперевірки та повторення.....	322
Тестові завдання до теми 16	322
Тема 17: ВПЛИВ ГЕОХІМІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА НА РОЗВИТОК І ХІМІЧНИЙ СКЛАД РОСЛИН	
17.1. Механізми адаптації рослин до геохімічного середовища....	325
17.2. Поняття про порогові концентрації.....	326
17.3. Фактори впливу на хімічний склад рослин.....	329
Питання для самоперевірки та повторення.....	331
Тестові завдання до теми 17	331
Тема 18: ПРИНЦИПИ БІОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ	
18.1. Біогеохімічні ендемії.....	334
18.2. Біогеохімічне районування.....	336
18.3. Основні принципи геохімічної класифікації ландшафтів.....	340
Питання для самоперевірки та повторення.....	344
Тестові завдання до теми 18	344
Тема 19: БІОГЕОХІМІЯ ҐРУНТІВ	
19.1. Уявлення про гіпергенез та кору вивітрювання.....	346
19.2. Ґрунтоутворюючі процеси.....	349
19.3. Біологічний фактор ґрунтоутворення.....	351
19.4. Роль рослин у ґрунтоутворенні. Розкладення рослинного опаду та формування підстилки.....	352
19.5. Утворення та розкладення гумусу.....	356
19.6. Участь ґрунтових мікроорганізмів у руйнуванні і новоутворенні мінералів.....	359
19.7. Біологічний кругообіг речовин та ґрунтоутворення.....	360
19.8. Баланс ґрунтоутворення.....	361
Питання для самоперевірки та повторення.....	364
Тестові завдання до теми 19	364
Тема 20: БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ ЕЛЕМЕНТІВ	
20.1. Поняття про біогеохімічний цикл.....	368
20.2. Біогеохімічні параметри кругообігу елементів.....	371
20.3. Біогеохімічний цикл Карбону.....	376
20.4. Біогеохімічний цикл Нітрогену.....	379
20.5. Біогеохімічний цикл Фосфору.....	382
20.6. Біогеохімічний цикл Оксигену.....	384
20.7. Біогеохімічний цикл Кальцію.....	385
20.8. Біогеохімічний цикл Сульфурі.....	386
20.9. Біогеохімічний цикл води.....	388
20.10. Біогеохімічний цикл Феруму.....	390
Питання для самоперевірки та повторення.....	391
Тестові завдання до теми 20	392
Тема 21: НООСФЕРА ТА ТЕХНОГЕНЕЗ	
21.1. Поняття про ноосферу.....	396
21.2. Техногенна міграція та техногенез.....	398

21.3. Техногенний вплив на біогеохімічні цикли елементів.	401
Техногенні геохімічні аномалії.....	
Питання для самоперевірки та повторення.....	406
Тестові завдання до теми 21	406
Рекомендована література.....	410

ПЕРЕДМОВА

Хімія є однією з основних фундаментальних природничих наук. Зміст дисципліни адаптовано до спеціальності; акцентовано увагу на хімічних процесах, що відбуваються в навколишньому середовищі, закономірностях їх перебігу, можливостях впливу на них.

Метою курсу хімії з основами біогеохімії є оволодіння знаннями про властивості, будову, способи одержання і застосування хімічних елементів та їх сполук, процесів міграції та взаємодії хімічних сполук з живими організмами, формування навичок виконання хімічного експерименту як основи екологічного контролю стану довкілля.

Дисципліна «Хімія з основами біогеохімії» дає можливість з більш високого, узагальнюючого рівня поглянути на сумісні процеси, що перебігають у живій та неживій природі, а також вказує на „точки взаємодії” об’єктів дослідження екологічних, геологічних та хімічних наукових дисциплін. Засвоєння біогеохімії є необхідною ланкою в підготовці кваліфікованих спеціалістів у галузях екології, агрономії, ґрунтознавства, агрохімії.

Запропонований навчальний посібник приділяє увагу основним законам і концепціям хімії, сучасним уявленням про будову речовини, природі процесів утворення розчинів та сутність і кількісну характеристику реакцій, що відбуваються в них (електролітична дисоціація, гідроліз, окисно-відновні процеси, комплексоутворення), екологічним аспектам електрохімічних виробництв, вказуються особливості хімічного складу геологічних оболонок Землі, міграційні особливості хімічних елементів, поняття біосфера та жива речовина, механізми взаємного впливу геологічної матерії та живих організмів, процесам кругообігу основних біогенних елементів в природі. В роботі розглядаються підходи до вирішення екологічних проблем за допомогою біогеохімічних методів.

Головне завдання представленого посібника – надати поглиблений теоретичний матеріал для самостійного вивчення окремих тем з курсу «Хімія з основами біогеохімії», з метою сприяння студентам в аналізі та розв’язанні проблемних питань, що виникають на заняттях.

Кожна тема містить план викладу матеріалу, безпосередньо тематичний матеріал, питання для самоперевірки і повторення теми та тестові завдання. В кінці посібника містяться список навчальної та допоміжної літератури з хімії. Автори будуть щиро вдячні читачам за

висловлені зауваження та побажання щодо змісту і форми даного навчального посібника.

Навчальний посібник складено згідно з типовою та робочою програмами навчальної дисципліни „Хімія” для підготовки бакалаврів за спеціальністю 101 ”Екологія” та розрахований для студентів, що навчаються за екологічними, агрономічними спеціальностями.

ТЕМА 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

План викладення матеріалу

- 1.1. Предмет та завдання хімії.
- 1.2. Основні поняття і закони.
- 1.3. Закони ідеальних газів. Визначення молекулярних та атомних мас.

1.1. Предмет та завдання хімії

Хімія – це система наукових знань про склад, будову, властивості речовин і їх перетворення, які супроводжуються зміною складу і структури речовин.

Найважливішим **завданням** хімії є дослідження будови, встановлення залежності і реакційної здатності речовин від їх структури, визначення напрямку і меж протікання хімічних процесів (а, отже, і керівництво ними), розробка методів добування нових матеріалів із заданими властивостями, інтенсифікація виробництв при впровадженні безвідходних технологій, використання енергії хімічних реакцій.

Сучасна хімія включає настільки різноманітні методи, що багато її розділів виділено в самостійні науки, тобто **сучасна хімія** – це розгалужена система окремих наук (загальна, неорганічна, органічна, фізична, аналітична хімія тощо), а також безліч наукових напрямків, що виникли на стику з іншими науками (електрохімія, термохімія, хімічна термодинаміка, біохімія, геохімія, космохімія, радіохімія, квантова хімія, математична хімія, екологічна хімія). Хімія як експериментальна наука поряд з традиційними методами аналізу і синтезу широко **використовує методи** квантової механіки, термодинаміки, мікрохімічного, рентгеноструктурного і фізико-хімічного аналізу (полярографію, хроматографію, спектроскопію, люмінесцентні, ізотопні, адсорбційні та інші методи).

Хімія **об'єднує** абстрактні фізичні і хімічні уявлення з конкретними біологічними, геологічними і технологічними процесами, явищами живої і неживої природи, в основі яких лежать хімічні реакції. В результаті тривалих фізико-хімічних процесів у Всесвіті сформувалися космічні тіла, а в надрах Землі – корисні копалини: вугілля, нафта, торф, горючі гази, металеві руди. За

допомогою хімічних реакцій вони використовуються як для безпосереднього споживання, так і як сировина для випуску найрізноманітнішої продукції.

Хімічні реакції лежать в основі всіх життєвих процесів, що протікають в організмах рослин і тварин. Найважливіші для життєдіяльності живих організмів речовини (крохмаль, вуглеводи, целюлоза, жири, білки) є результатом складних хімічних перетворень вихідних речовин, що містяться у навколишньому середовищі (вуглекислого газу, води, мінеральних солей) і, надходячи в організм з їжею, у свою чергу зазнають подальших хімічних перетворень у складніші речовини або стають джерелом енергії.

Хімія *вирішує питання*, пов'язані з розробкою методів отримання надтвердих, надміцних, жаростійких, надпровідних і надчистих матеріалів (напівпровідники, ядерна техніка). Наприклад, нині промисловістю освоєно виробництво деяких надчистих матеріалів із вмістом домішок не вище 10–6 %.

Роль хімії в охороні навколишнього середовища зводиться не тільки до знищення, знешкодження або очищення відходів, але і до створення екологічно безпечних технологій. За допомогою хімічних методів досліджуються і поступово вирішуються проблеми охорони навколишнього середовища одночасно по декількох вузлових напрямках: моніторинг (тобто аналітичний контроль) навколишнього середовища; токсикологічні дослідження, оцінка канцерогенної і мутагенної активності хімічних речовин; розробка безвідходних, енерго- і ресурсозберігаючих технологій; очищення стічних вод, вихлопних газів, твердих відходів; розподіл хімічних антропогенних і природних речовин в екологічних системах і геосфері; глобальні біогеохімічні цикли елементів і хімічна стійкість біосфери; конверсія хімічної зброї; хімічні катастрофи.

Знання хімії як однієї з найважливіших фундаментальних наук необхідно для формування наукового світогляду і творчого зростання всіх фахівців незалежно від їх професійної орієнтації. Ці знання забезпечать раціональне ставлення до виробничих процесів, дозволять вдосконалювати ті, що вже існують, і створювати якісно нові прогресивні технології, машини, установки і прилади, а також успішно вирішувати сировинні, енергетичні і екологічні проблеми.

1.2. Основні поняття і закони

Хімія – наука про склад, будову, властивості речовин та їх взаємні перетворення (реакції).

Поняття “атом” зародилось дуже давно (V–IV ст. до н.е.). Сучасні формулювання: **атом** — це найменша хімічно неподільна частинка елемента, що бере участь у хімічних реакціях; *за будовою атом* — це електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів.

Хімічний елемент — це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Атоми одного й того ж елемента мають однакові хімічні властивості.

У незв’язаному стані (по одному) в природі існують тільки атоми інертних газів. Всі інші елементи об’єднуються за рахунок сил хімічного зв’язку в **прості** (атоми одного і того ж елемента) і **складні** (атоми різних хімічних елементів) **речовини**. Прості й складні речовини в залежності від типу зв’язку можуть мати молекулярну і не молекулярну будову. Поняття “молекула” вперше введене в науку М.В.Ломоносовим. **Молекула** — це найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості. Проста речовина — це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Простих речовин в природі більше, ніж хімічних елементів (*явище алотропії*).

Якщо в системі *вихідні речовини* зазнають хімічних перетворень і утворюють нові речовини - *продукти реакції*, то при цьому руйнуються одні зв’язки, утворюються інші і енергія системи змінюється, але в усіх випадках виконується **закон збереження енергії**:



Енергія не створюється з нічого і не зникає безслідно, але може переходити з однієї форми в іншу в цілком еквівалентних кількостях.

Якщо енергія системи в результаті хімічного процесу зростає, процес називається ендотермічним, а якщо зменшується - екзотермічним.

У хімічних процесах одні речовини перетворюються в інші внаслідок перегрупування атомів, але при цьому кількість атомів кожного виду, а отже і їхня маса залишаються незмінними. З атомно-молекулярного вчення випливає **закон збереження маси**, вперше сформульований М.В.Ломоносовим у 1748 р.



Ломоносов М.В.



Загальна маса речовин, які вступили в реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворились в результаті реакції.



Жозеф Луї Пруст

Вивчаючи кількісний склад речовин, французький вчений Ж.Л.Пруст (1799-1805) відкрив закон сталості складу:

Яким би шляхом ми не добували речовину, склад її залишається одним і тим же.

Закон сталості складу має обмеження, оскільки одержано нові речовини, хімічний склад яких залежить від способу їх добування, наприклад деякі оксиди, карбіди, сплави: $TiO_{0,7-1,3}$, $TiC_{0,6-1,0}$ та ін. Речовини, що мають змінний склад, називають *бертолідами*, а речовини постійного складу - *дальтонідами*. Дальтоніди утворюють кристали молекулярного типу. Вивчаючи такі сполуки, Д. Дальтон відкрив закон кратних відношень:



Якщо два елементи утворюють кілька сполук, то на одну і ту ж саму масову кількість одного з них припадають такі ж масові кількості іншого, які є між собою в простих кратних відношеннях.



Джон Дальтон

Розглянемо дві сполуки H_2O й H_2O_2 , які утворюють Гідроген і Оксиген. Кількісний склад H_2O : Гідроген - 11,11%, Оксиген 88,89%, а для H_2O_2 Гідроген - 5,88%, Оксиген - 94,12%. Знайдемо відношення Оксигену до Гідрогену в цих сполуках:

$$\frac{88.89}{11.11} : \frac{94.12}{5.88} = 1 : 2$$

Отже, масові кількості Оксигену, які припадають на одну масову кількість Гідрогену, знаходяться між собою в простих кратних відношеннях. Видно, що елементи сполучаються один з одним у певних масових відношеннях, утворюючи кілька речовин.

У зв'язку з тим, що абсолютні маси атомів і молекул надзвичайно малі, введена *відносна одиниця атомної маси* (о.а.м.).

За одиницю атомної маси приймають $1/12$ маси атома Карбону - 12. За абсолютною шкалою це складає $1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Таким чином, **відносна атомна маса (A_r)** - відношення маси даного елемента до $1/12$ маси атома ^{12}C . В періодичній системі атомні маси елементів наведені саме у відносних одиницях, причому взято середні арифметичні значення мас природної суміші ізотопів кожного даного елемента.

Відносна молекулярна маса (M_r) - відношення маси молекули до $1/12$ маси атома вуглецю ^{12}C . На практиці молекулярні маси знаходять шляхом додавання атомних мас елементів, що входять до складу молекули даної речовини, наприклад:

$$M_{r(\text{H}_2\text{O})} = 1 \cdot 2 + 16 \cdot 1 = 18$$

За одиницю кількості речовини прийнято **моль** - кількість речовини, що містить **число Авогадро ($6,02 \times 10^{23}$)** структурних, формульних одиниць. **Формульні одиниці (ФО)**- реальні частки, такі як атоми, молекули, іони, радикали. Моль дозволяє підраховувати атоми, молекули та ін. порціями по $6,02 \cdot 10^{23}$ (N_A) частинок. Наприклад, 1 моль водню складається з N_A молекул H_2 або $2N_A$ атомів водню.

Кількість речовини X (n_x) - фізична величина, пропорційна числу формульних одиниць цієї речовини:

$$n_x = \frac{N_{\Phi.O.}}{N_A}$$

Окрім формульних одиниць в хімії використовують поняття еквівалент, яке з'явилося після робіт І.В.Ріхтера, який відкрив **закон еквівалентів**:

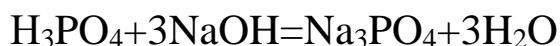


Речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях або речовини реагують між собою пропорційно їх молярним масам еквівалентів.



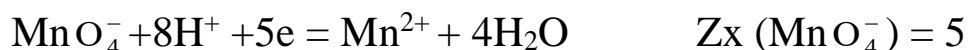
Ріхтер І.В.

Наприклад, для реакції



$Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3$, еквівалент дорівнює $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$.

В окисно-відновних реакціях Z визначається як число електронів, що приймає одна формульна одиниця окислювача або віддає одна формульна одиниця відновника. Для півреакції



Для елемента Z_x еквівалент дорівнює його валентності. Таким чином, Z_x визначає число еквівалентів у одній формульній одиниці речовини. Тоді кількість еквівалентів речовини

$$n_{ек.х} = Z_x n_x$$

Молярна маса речовини M_x визначається як відношення маси речовини m_x до кількості даної речовини n_x :

$$M_x = \frac{m_x}{n_x} \text{ (г/моль, або кг/моль)}$$

Молярна маса еквівалентів речовини (або еквівалентна маса) $M_{ек.(x)}$ - відношення маси речовини m_x до кількості еквівалентів даної речовини $n_{ек.(x)}$:

$$M_{ек.(x)} = \frac{m_x}{n_{ек.(x)}} \text{ (г/моль, або кг/моль)}$$

Якщо відбувається реакція $A + B \rightarrow AB$, то маси речовин А і В

$$m_A = n_{ек.(A)} M_{ек.(A)}, \quad m_B = n_{ек.(B)} M_{ек.(B)}$$

За умови $n_{ек.(A)} = n_{ек.(B)}$, тобто коли речовини між собою реагують без залишку, маємо:

$$\frac{m_a}{m_b} = \frac{M_{ек.(A)}}{n_{ек.(x)}}$$

Це і є **математичний вираз закону еквівалентів**.

Для газоподібних речовин закон еквівалентів має вираз:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_{ек.(A)}}{V_{ек.(B)}},$$

де V_A, V_B - об'єми реагуючих речовин;

$V_{ек.(A)}, V_{ек.(B)}$ - еквівалентів газоподібних речовин А і В.

Це походить з того, що об'єм еквівалентів газоподібної речовини - $V_{\text{екх}}$ - відношення об'єму речовини V до кількості еквівалентів речовини у цьому об'ємі:

$$V_{\text{ек}(x)} = \frac{V_x}{n_{\text{ек}(x)}}$$

1.3. Закони ідеальних газів. Визначення молекулярних та атомних мас



Жозеф-Луї Гей-Люссак

Вивчення властивостей газів підтвердило реальність існування атомів і молекул. Перші кількісні дослідження реакцій між газами виконав французький вчений Гей-Люссак. Вимірюючи об'єми газів, що вступають в реакцію й утворюються внаслідок реакції, Гей-Люссак відкрив **закон об'ємних відношень**:



Об'єми газів, що вступають в реакцію, відносяться один до одного і до об'ємів газоподібних продуктів, що утворилися, як невеликі цілі числа.

Наприклад, при взаємодії 2 об'ємів водню і 1 об'єму кисню утворюються 2 об'єми водяної пари. Закон об'ємних відношень по суті є наслідком закону кратних відношень і ще раз доводить реальне існування молекул.

У 1811 р. італійський фізик **Авогадро** пояснив прості відношення між об'ємами газів, що спостерігаються під час хімічних реакцій, і встановив **закон**:



В однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.

Із закону Авогадро випливає, що один моль будь-якого газу за однакових умов займає один і той самий об'єм (22,4 л за нормальних умов) і містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Цей об'єм має назву **молярного об'єму** газу (V_m).



Амедео Авогадро

Користуючись молярним об'ємом, легко обчислювати молекулярні маси газу. Для цього знаходять масу (у грамах) 22,4 л певної речовини в газоподібному стані за н.у. Одержане число виражатиме молекулярну масу.

Об'єми газів вимірюють звичайно за умов, відмінних від нормальних.

Для приведення до нормальних умов можна користуватися рівнянням, що об'єднує газові закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака

$$\frac{PV}{T} = \frac{P^0V^0}{T^0},$$

де V - об'єм газу при тиску P і температурі T ;

V^0 - об'єм газу при нормальному тиску P^0 (101325 Па) і температурі T^0 (273 К).



Роберт Бойль



Едм Маріотт

Молекулярні маси газів можна обчислювати також користуючись рівнянням стану ідеального газу - рівнянням Менделєєва-Клапейрона. Гази, властивості яких визначаються рівнянням стану ідеального газу з точністю до 1%, називають *ідеальними*. З фізико-хімічної точки зору це такі газы, міжмолекулярними силами яких можна нехтувати.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона має вигляд:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

де P - тиск газу, Па;
 V - його об'єм, м³;
 m - маса, г;
 M - молярна маса, г/моль;
 T - абсолютна температура, К;
 R - універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/моль·К).

Властивості реальних газів відхиляються від ідеальних, але незважаючи на те, рівняння стану ідеальних газів часто використовується для обчислень.

Описаними способами можна визначати молекулярну масу не тільки газів, а й всіх речовин, які під час нагрівання переходять без розкладання в газоподібний стан. Для цього наважку досліджуваної речовини перетворюють у пару і вимірюють її об'єм, температуру і тиск. Потім обчислювання виконують так само, як і при визначенні молекулярної маси газу.

Знаючи молекулярну масу газу, а також, що молекули газів двохатомні, можна знайти атомну масу певного елемента (молекулярну масу поділити на 2).

Для простих речовин у твердому стані визначають атомну (молярну) масу, користуючись правилом Дюлонга - Пті (1819 р.):



Молярна (атомна) теплоємність більшості простих речовин у твердому стані є величина стала (в середньому близько 26 Дж/моль·К) або $M_x \cdot C_m = 26$,

де C_m - питома теплоємність при сталому тиску;

M_x - молярна маса речовини.

З правила Дюлонга і Пті виходить, що поділивши 26 на питому теплоємність простої речовини, яка легко визначається з досліду, можна знайти наближене значення молярної (атомної) маси відповідного елемента. З наближеної величини легко знайти точне значення молярної маси, порівнявши її значення з молярною масою еквівалентів, між якими існує співвідношення:

$$M_{\text{ек}(x)} = \frac{M_x}{\text{валентність}}$$

При порівнянні треба мати на увазі, що валентність - ціле число. Обчислення згідно з правилом Дюлонга - Пті дають найкращі результати атомних мас, більших від 35. Визначення молекулярних та атомних мас стало вирішальною перемогою атомно-молекулярного вчення.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що вивчає наука хімія?
2. В яких випадках виконується закон збереження енергії?
3. Які процеси називаються ендотермічними, а які екзотермічними?
4. Сформулюйте закон збереження маси та напишіть його математичний вираз.
5. Дайте визначення поняттям: атом і молекула.
6. Що називається хімічним елементом?
7. Чим відрізняються прості та складні речовини?
8. Охарактеризуйте явище алотропії.
9. Які обмеження має закон сталості складу речовин?
10. Вивчаючи які сполуки Д. Дальтон відкрив закон кратних відношень?
11. Охарактеризуйте закон сталості складу та закон кратних відношень.
12. Які сполуки називають бертолідами та дальтонідами?
13. Дайте визначення поняттям: атомна і молекулярна маси.
14. Яке значення має число Авогадро?
15. Як на практиці розраховуються молекулярні маси речовин?
16. Що таке формульні одиниці?
17. Дайте визначення кількості речовини. Що таке моль?
18. Сформулюйте закон еквівалентів та напишіть його математичний вираз.
19. Який вигляд має математичний вираз закону еквівалентів для газоподібних речовин?
20. Дайте визначення поняттям: еквівалент, еквівалентна маса і об'єм.
21. Наслідком якого закону є закон об'ємних відношень?
22. Дайте визначення закону Авогадро.
23. Що таке молярний об'єм?
24. Напишіть рівняння, що об'єднує газові закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака.
25. Які гази називаються ідеальними?
26. Яку назву ще має рівняння Менделєєва-Клапейрона? Напишіть який воно має вигляд.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 1

- В якому ряду всі речовини є складними?
А) ромбічна сірка, скло (силікатне), сільвініт
Б) озон, апатит, глауберова сіль
В) білий фосфор, карналіт, ортоклаз
Г) калію гідроксид, кремнезем, сілан.
- Вкажіть формулу, в якій масова частка Плюмбуму найбільша:
А) Pb_3O_4
Б) PbO_2
В) Pb_2O_3
Г) PbO
- Розділити суміш крейди і кухонної солі можна:
А) дією постійного магніту
Б) прожарюванням
В) обробкою суміші водою, фільтруванням і випаровуванням фільтрату
Г) центрифугуванням цієї суміші
- Вкажіть число атомів в 2 г озону:
А) $0,65 \cdot 10^{23}$
Б) $0,75 \cdot 10^{23}$
В) $0,85 \cdot 10^{23}$
Г) $0,95 \cdot 10^{23}$
- Який із записів одночасно означає просту речовину і хімічний елемент?
А) O^{-2}
Б) O_2
В) O_3
Г) К
- Які ознаки можуть характеризувати хімічне явище?
А) зміна агрегатного стану
Б) зміна забарвлення
В) випадіння осаду
Г) поява запаху
- У яких випадках кисень згадується як проста речовина?
А) газ без кольору, запаху і смаку
Б) входить до складу оксидів
В) входить до складу повітря
Г) використовується для інтенсифікації металургійних процесів
- Масова частка Оксигену в сульфатній кислоті (%) дорівнює:

А) 60,45

В) 71,23

Б) 65,31

Г) 91,54

9. Хімічний знак Н показує:

А) відносну молекулярну масу водню

Б) один атом водню

В) молярну масу атомарного водню

Г) одну молекулу водню

10. Який елемент виявляє однакову валентність у вищому оксиді і водневій сполуці?

А) Хлор

В) Карбон

Б) Сульфур

Г) Нітроген

11. Які твердження справедливі для сталої Авогадро?

А) дорівнює числу структурних одиниць в 1 моль речовини

Б) дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць

В) має розмірність моль⁻¹

Г) чисельно дорівнює числу атомів в 16 г ізотопу Оксигену з масовим числом 16

12. Вкажіть хімічні явища:

А) гниття їжі

В) скисання молока

Б) корозія заліза

Г) бродіння глюкози

13. Вкажіть формулу речовини з масовою часткою Феруму 70%:

А) FeO

В) FeS₂

Б) Fe₃O₄

Г) Fe₂O₃

14. Чим розрізняються алотропні модифікації кисню?

А) хімічними властивостями

В) якісним складом молекул

Б) кількісним складом молекул

Г) фізичними властивостями

15. Молярний об'єм газу може вимірюватися в:

А) моль

В) м³/моль

Б) л/моль

Г) л/кмоль

16. Вкажіть маси або об'єми (н. у.), що містять 1 моль речовини:

А) 22,4 л води

В) 22,4 л азоту

Б) 58,5 г хлориду натрію

Г) 48 г озону

17. У яких випадках залізо згадується як проста речовина?

- А) входить до складу Ферум (III) нітрату
- Б) ковкий метал
- В) відноситься до d-елементів
- Г) використовується для виготовлення магнітів

18. До і після протікання будь-якої хімічної реакції не змінюються:

- А) число молекул
- Б) число атомів
- В) маса (в межах точності вимірювання)
- Г) кількість речовини атомів до і після реакції.

19. Які твердження справедливі для поняття «молекула»?

- А) зберігається в хімічних реакціях
- Б) руйнується при випаровуванні води
- В) не зберігається в хімічних реакціях
- Г) носій хімічних властивостей речовини

20. Вкажіть співвідношення чисел атомів Карбону і Оксигену в , в якій масові частки Карбону і Оксигену відповідно рівні 27,27 і 72,73%:

- А) 3:8
- Б) 9 : 32
- В) 1 : 2
- Г) 2:5

21. Вкажіть хімічне явище:

- А) плавлення льоду
- Б) подрібнення цукру в пудру
- В) кипіння води
- Г) руйнування гірських порід під впливом води і вуглекислого газу

22. У якій із сполук, формули яких приведені нижче, масова частка Сульфуру найбільша?

- А) K_2SO_3
- Б) K_2SO_4
- В) $K_2S_2O_7$
- Г) $K_2S_2O_4$

23. У якій масі води міститься 4 г водню?

- А) 18 г
- Б) 36 г
- В) 54 г
- Г) 9 г

24. 1 моль Феруму (III) сульфату містить:

А) 2 моль іонів Fe^{3+}

В) 1 моль атомів Fe^{3+}

Б) 3 моль іонів SO^{2-}

Г) $18,06 \cdot 10^{23}$ іонів SO_4^{2-}

25. Хімічна формула H_2SO_4 показує:

А) $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул сульфатної кислоти

Б) 1 молекулу сульфатної кислоти

В) кількісний склад сульфатної кислоти

Г) відносну молекулярну масу сульфатної кислоти

ТЕМА 2

ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

План викладення матеріалу

- 2.1. Класифікація неорганічних речовин.
- 2.2. Оксиди
- 2.3. Гідроксиди
 - 2.3.1. Основи
 - 2.3.2. Кислоти
 - 2.3.3. Амфоліти
- 2.4. Солі
- 2.5. Бінарні сполуки.

2.1. Класифікація неорганічних речовин

Неорганічні речовини - сполуки, утворені всіма хімічними елементами (крім більшості органічних сполук Карбону). За хімічним складом, згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, речовини поділяються на прості й складні (хімічні сполуки).

Прості речовини утворені атомами одного елемента. За хімічними властивостями поділяються на метали, неметали, амфотерні прості речовини й інертні гази.

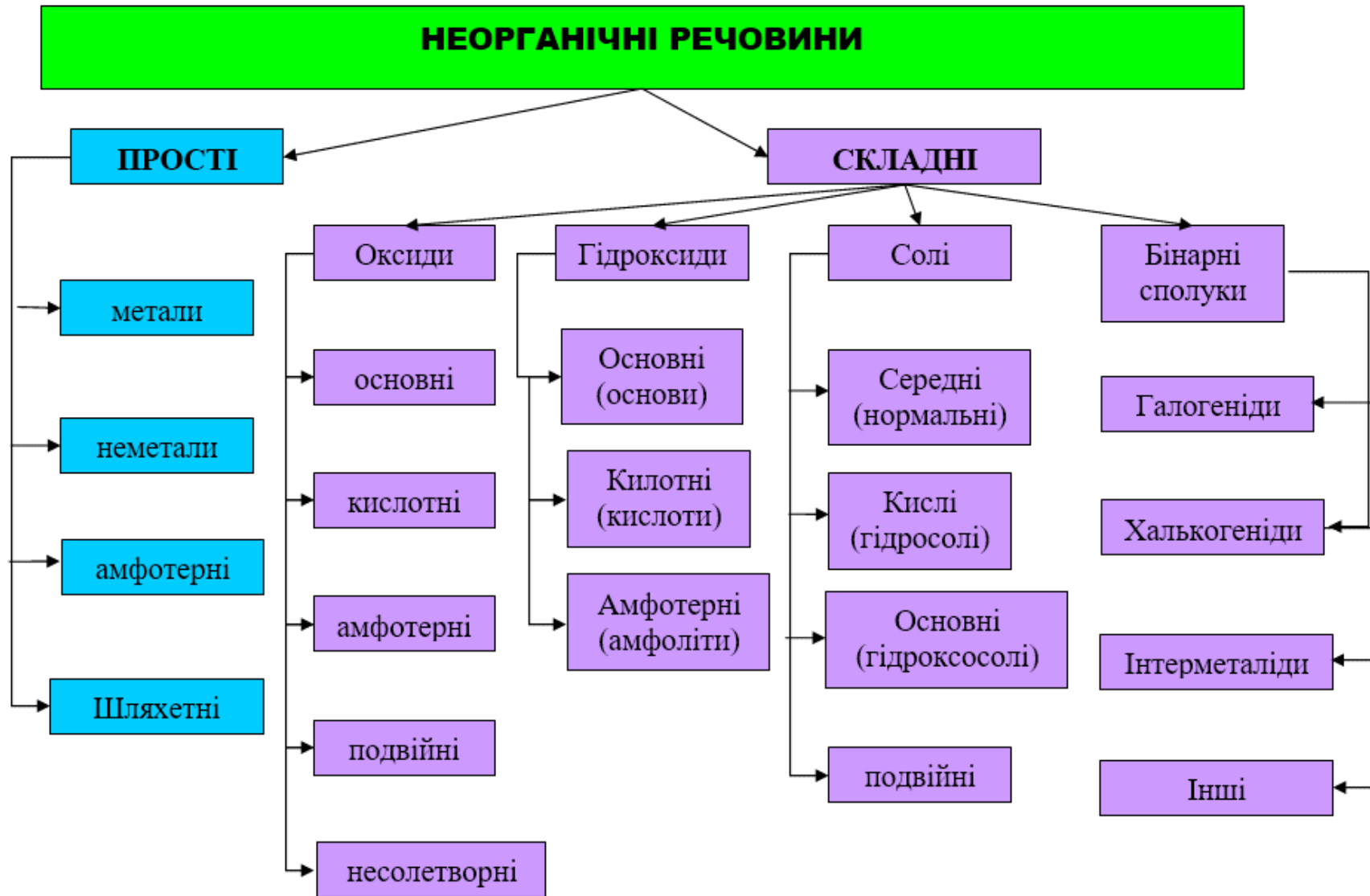
Метали - прості речовини елементів з металевими властивостями (низька електронегативність), наприклад Li, Na, K, Mg, Ca, Ba. Мають високу відносну здатність у порівнянні з типовими неметалами.

Неметали - прості речовини елементів з не металевими властивостями (висока електронегативність), наприклад F₂, O₂, N₂, Cl₂, S, C. Мають високу окисну здатність у порівнянні з типовими металами.

Амфотерні прості речовини (амфігени) утворені елементами з амфотерними (подвійними) властивостями (електронегативність проміжна між металами й неметалами), наприклад Be, Al, Cr, Pb, Sn, Zn, Fe. Мають більш низьку відносну здатність у порівнянні з типовими металами.

Інертні гази (аерогени) - елементи VIII- групи у вільному вигляді He, Ne і Ar хімічно пасивні, а Kr, Xe, Rn проявляють деякі властивості неметалів з високою електронегативністю.

ЗВЕДЕНА ТАБЛИЦЯ КЛАСІВ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН



Складні речовини утворені двома або більше елементами. За складом і хімічними властивостями поділяються на оксиди, гідроксиди, солі й бінарні сполуки.

2.2. Оксиди

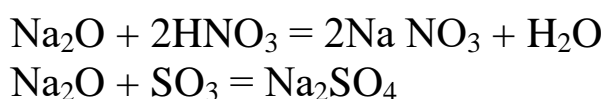
Оксидами називаються сполуки елементів (крім Флуору) з Оксигеном. Хоч вони й відносяться до бінарних (двоелементних) сполук, проте оксиди варто виділити особливо, тому що вони є найбільш важливими з них. Ступінь окиснення Оксигену в оксидах дорівнює -2 . У залежності від валентності елементів формули оксидів мають такий вигляд:



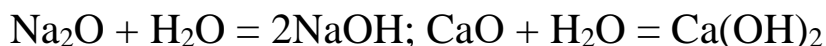
Назви цим сполукам дають, додавши до слова «оксид» до назви елемента: MgO – магній оксид, й т.д. Якщо елемент може перебувати в різних ступенях окиснення, тоді вказують у дужках його валентність, наприклад, CO – карбон (II) оксид або CO₂ – карбон (IV) оксид. Замість валентності можна вказувати грецькими числівниками (моно-, ди-, три-) числа атомів Оксигену, що припадає на один атом пов'язаного з ним елемента, наприклад, CO₂ – карбон диоксид, Cr₂O₃ – хром полутораоксид, SO₃ – сульфур триоксид.

За складом й хімічними властивостями оксиди поділяються на основні, кислотні, амфотерні й несолетворні.

Основними називаються оксиди, які взаємодіють з кислотами (або з кислотними оксидами) з утворенням солей. Наприклад:

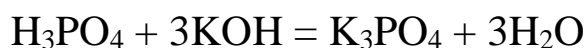


Розчинні основні оксиди (оксиди лужних і лужноземельних металів), приєднуючи воду, утворюють основи. Наприклад, оксиди натрію й кальцію, при розчиненні у воді, утворюють відповідні гідроксиди:



Оксиди більшості металів у воді нерозчинні, але їм відповідають основи, які можна одержати непрямим шляхом. Наприклад, MgO – основний оксид, у воді малорозчинний, йому відповідає основа – магній гідроксид Mg(OH)₂.

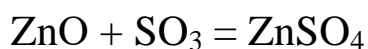
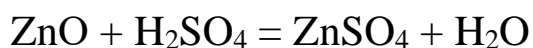
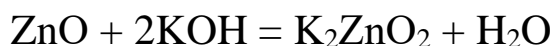
Кислотними називаються оксиди, які взаємодіють з основами (або з основними оксидами) з утворенням солей:



Розчинні кислотні оксиди, приєднуючи воду, утворюють кислоти. Наприклад, сульфур триоксид SO_3 і вуглекислий газ CO_2 , реагуючи з водою, утворюють відповідно сульфатну H_2SO_4 і карбонову H_2CO_3 кислоти. силіцій диоксид SiO_2 у воді нерозчинний, але непрямим шляхом з нього можна одержати силікатну кислоту H_2SiO_3 .

Кислотні оксиди також називають *ангідридами* відповідних кислот, тому що їх можна одержати відніманням води від цих кислот. Наприклад, при відщипленні води від сульфїтної кислоти H_2SO_3 , виходить сульфур диоксид SO_2 – ангідрид цієї кислоти.

Амфотерними оксидами називаються оксиди, здатні до взаємодії як з основами (або основними оксидами), так і з кислотами (або кислотними оксидами). Наприклад:



До амфотерних оксидів крім оксиду цинку відносяться, наприклад, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , PbO , SnO , BeO , Fe_2O_3 . Їм відповідають гідроксиди, що також виявляють амфотерні властивості.

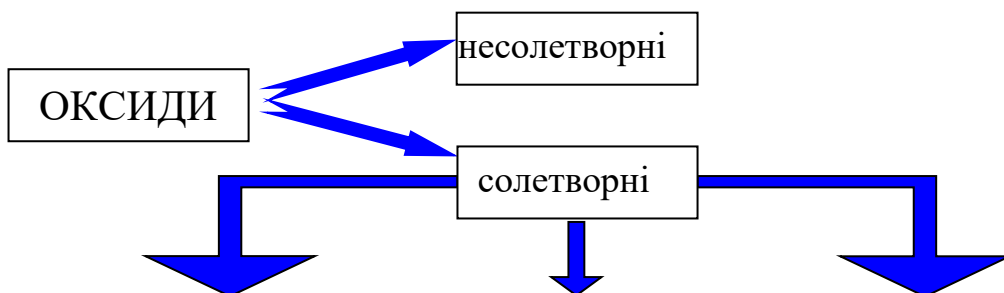
Несолетворні оксиди – оксиди неметалів, що не мають кислотних гідроксидів (кислот), і не здатні до реакцій солеутворення (CO , N_2O , NO , SiO_2 і т.д).

Існують речовини, які за складом відносяться до класу оксидів, але за будовою й властивостями є солями. До них належать, зокрема, пероксиди металів, наприклад, пероксид натрію Na_2O_2 . За своєю природою пероксиди являють собою солі дуже слабкої кислоти – пероксиду гідрогену H_2O_2 , у якому Оксиген має ступінь окиснення -1 , а не -2 , як у звичайних оксидах. До солетворних сполук відносяться й такі речовини, як Pb_2O_3 і Pb_3O_4 .

Одержання оксидів

Окиснення Оксигеном	простих речовин	$2Mg + O_2 = 2MgO$
	складних речовин	$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$
Розкладання	нагріванням солей	$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$
	нагріванням основ	$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$
	нагріванням оксигенвмісних кислот	$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow$
	нагріванням вищих оксидів	$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2 \uparrow$
Окисненням нижчих оксидів	$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$	
Витиснення леткого оксиду менш летким	$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$	

Хімічні властивості



Основні	Амфотерні	Кислотні
<p>реагують із надлишком кислоти з утворенням солі й води. Основним оксидам відповідають основи.</p> <p>1. Взаємодія з водою (оксиди лужних і лужноземельних металів.):</p> $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ <p>2. Взаємодія з кислотами:</p>	<p>($ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, PbO, SnO, BeO, Fe_2O_3, MnO_2$)</p> <p>Виявляють кислотні або основні властивості залежно від природи речовин, з якими вони реагують.</p> <p>1. Кислотний характер:</p> $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$ $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$ <p>2. Основний характер:</p> $ZnO + 2KOH + H_2O = K_2[Zn(OH)_4]$	<p>Реагують із надлишком лугу з утворенням солі й води. Кислотним оксидам відповідають кислоти.</p> <p>1. Взаємодія з водою (більшість):</p> $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ <p>2. Взаємодія з лугами:</p> $NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$ <p>3. Взаємодія з основними оксидами</p>

$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ 3. Взаємодія з кислотними оксидами: $CaO + CO_2 = CaCO_3$ 4. Взаємодія з амфотерними оксидами: $Li_2O + Al_2O_3 = 2LiAlO_2$	$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$	$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$ 4. Взаємодія з амфотерними оксидами $Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$
--	---	--

2.2. Гідроксиди

Залежно від хімічної природи оксидів їхні *гідратні форми* - **гідроксиди** також поділяються на основні (основи), кислотні (кислоти) і амфотерні (амфоліти).

Назви основним і амфотерним гідроксидам дають, додаючи слово «гідроксид» до назви елемента, після якого, вказують у дужках валентність елемента, якщо вона змінна. Наприклад, $Zn(OH)_2$ –цинк гідроксид, $Fe(OH)_2$ – ферум(II) гідроксид. Кислотні гідроксиди називають відповідно до правил, встановлених для кислот (див. нижче).

2.2.1. Основи

Основні гідроксиди (основи) – хімічні сполуки, які з погляду теорії електролітичної дисоціації у водних розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-аніона OH^- . Наприклад, калій гідроксид у воді перебуває у вигляді йонів калію й гідроксогруп:



Залежно від числа гідроксильних груп, що входять до їх складу, основи поділяються на одно-, дво-, три- і т.д. кислотні. Так, калій гідроксид KOH є однокислотним, кальцій гідроксид $Ca(OH)_2$ – двокислотним, а хром гідроксид $Cr(OH)_3$ – трикислотним гідроксидом.

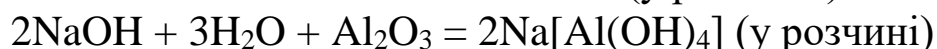
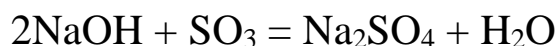
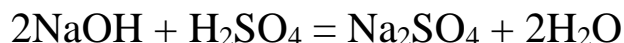
За розчинністю у воді основи поділяються на розчинні у воді (*луги*) та малорозчинні у воді основи.

По силі основи поділяються на сильні й слабкі. До сильних відносяться всі луги ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$) і гідроксиди лужноземельних металів ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$).

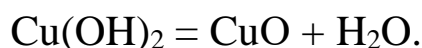
При написанні графічних (структурних) формул основ варто враховувати, що атом металу з'єднаний із групами OH^- через Оксиген. Так, графічна формула $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виглядає наступним чином:



Основи взаємодіють із кислотами (або з кислотними й амфотерними оксидами) з утворенням солей. Приведемо приклади відповідних реакцій:



При повній дегідратації основи переходять в основні оксиди:



Одержання

Луги	1.Метал+вода	$2\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{NaOH}+\text{H}_2\uparrow$ $\text{Ba}+2\text{H}_2\text{O}=\text{Ba}(\text{OH})_2+\text{H}_2\uparrow$
	2.Оксид+вода	$\text{Li}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}=2\text{LiOH}$ $\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}(\text{OH})_2$
	3.Електроліз розчинів лужних металів	$2\text{NaCl}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{NaOH}+\text{Cl}_2+\text{H}_2\uparrow$
Нерозчинні основи	Сіль+луг	$\text{CuSO}_4+2\text{NaOH}=\text{Cu}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{SO}_4$

Хімічні властивості

ЛУГИ	НЕРОЗЧИННІ ОСНОВИ
1.Взаємодія з кислотами	
$\text{KOH}+\text{HCl}=\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2+2\text{HCl}=\text{CuCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$
2.Взаємодія з кислотними оксидами	
$2\text{KOH}+\text{CO}_2=\text{K}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$	не характерні
3.Дія індикаторів	

лакмус-синій, метилоранж–жовтий, фенолфталеїн-малиновий	зabarвлення не змінюється
4. Взаємодія з амфотерними оксидами	
$2\text{KOH} + \text{ZnO} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	не реагують
5. Взаємодія із солями, якщо утворюється малорозчинна сіль або малорозчинна основа	
$2\text{NaOH} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$	не реагують
6. При нагріванні	
не розкладаються (крім LiOH)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

2.2.2. Кислоти

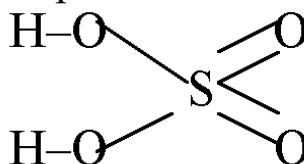
Кислотні гідроксиди (Кислоти) – хімічні сполуки, які з погляду теорії електролітичної дисоціації у водних розчинах дисоціюють з утворенням йонів гідрогену H^+ . Наприклад, соляна кислота дисоціює наступним чином: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

За наявності Оксигену виділяють оксигеновмісні кислоти (HNO_2 , H_2SO_4 і т.п.) і безоксигенові кислоти (HI , H_2S , HCN і т.п.).

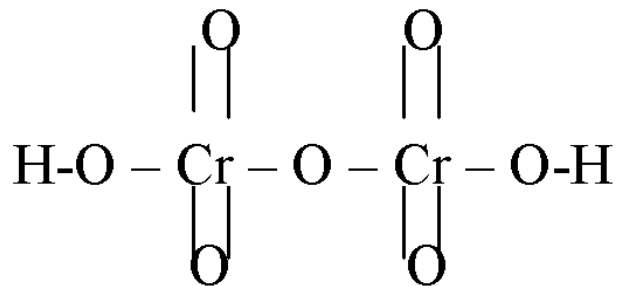
Залежно від числа йонів H^+ розрізняють кислоти одно-, дво- і трьохосновні. Наприклад, HNO_3 – одноосновна кислота, H_2SO_4 – двоосновна кислота, H_3PO_4 – трьохосновна кислота.

За силою кислоти поділяються на сильні (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HI , HBr), середньої сили (H_3PO_4 , HF , HNO_2) й слабкі (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3).

Графічні формули оксигеновмісних кислот пишуться з урахуванням того, що молекула кислоти складається із центрального атома металу або неметалу, зв'язаного з OH -групами через атом Оксигену; решта атомів Оксигену з'єднуються безпосередньо із центральним атомом, враховуючи валентність. Наприклад, у сульфатній кислоті H_2SO_4 центральним атомом є Сульфур.

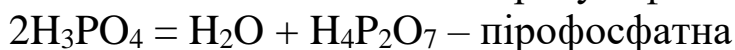


Якщо молекула кислоти містить кілька центральних атомів, то вони між собою зв'язуються через атом Оксигену, гідроксильні групи й атоми Оксигену поділяються нарівно між центральними атомами. Наприклад, структурна формула дихромової кислоти $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, у якій міститься два центральних атоми хрому, виглядає так:



Кислоти, залежно від вмісту води в молекулі, поділяються на мета-, піро- і ортоформи. Метаформа буває тільки одна й утворюється при з'єднанні кислотного залишку з однією молекулою води: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ - метасульфатна кислота. Ортоформа утворюється при взаємодії оксиду з декількома молекулами води: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ - ортофосфатна кислота. Піроформа кислоти утворюється навпаки при відбиранні молекули води від двох молекул мета- або ортокислот

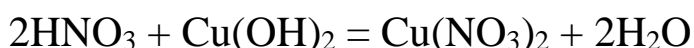
Наприклад,

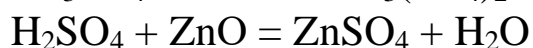
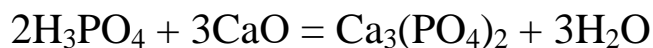


Назви безоксигенових кислот складаються, додаючи до кореня назви центрального елемента (або до назви групи атомів, наприклад, CN -ціан) суфікс «-ид» або «-ід» і закінчення «на» та слово «кислота»: H_2S – сульфідна кислота HI – йодидна кислота, HCN – ціанідна кислота.

Назви оксигеновмісних кислот складаються з найменування центрального атома з додаванням слова «кислота». При цьому назва кислоти, в якій елемент перебуває у найвищому ступені окиснення, містить суфікс «-ат» і закінчення «на», наприклад, H_2CO_3 – карбонатна кислота, HNO_3 – нітратна кислота, HMnO_4 – перманганатна кислота. Зі зниженням ступеня окиснення кислотоутворюючого елемента закінчення змінюються в наступній послідовності: «-овата» (HClO_3 – хлорновата кислота), «-иста» (HClO_2 – хлориста кислота), «-оватиста» (HClO – хлорноватиста кислота). Якщо елемент у кислотах може мати тільки два ступені окиснення, то назва кислоти, що відповідає нижчому ступеню окиснення одержує суфікс «-ит», або «-іт» (HNO_2 – нітритна кислота, H_2SO_3 – сульфитна кислота). Назви найважливіших кислот і назви їх солей наведені в таблиці 1 (див. нижче).

Кислоти взаємодіють із основами, основними й амфотерними оксидами з утворенням солей. Наприклад:





Отримання

Оксигеновмісні	1. Кислотний оксид+вода	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
	2. Метал+сильний окислювач	$3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{N}_2\text{O}$
	3. Сіль+менш летка кислота	$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 \uparrow + \text{NaHSO}_4$
Безокисигенові	1. Водень+неметал	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
	2. Сіль+менш летка кислота	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl} \uparrow + \text{NaHSO}_4$

Хімічні властивості

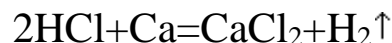
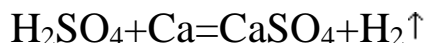
ОКСИГЕНОВМІСНІ

БЕЗОКСИГЕНОВІ

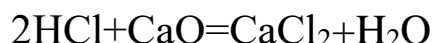
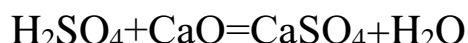
1. Змінюють забарвлення індикаторів

лакмус-червоний, метилоранж-червоний (тільки для розчинних кислот)

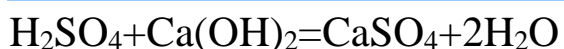
2. Взаємодія з металами, що знаходяться перед воднем



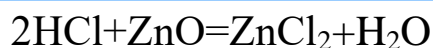
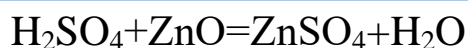
2. Взаємодія з основними оксидами



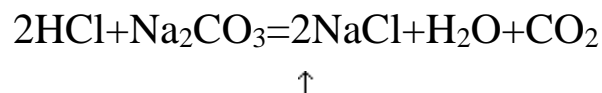
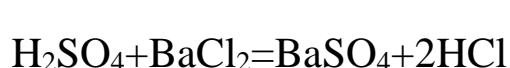
3. Взаємодія з основами



4. Взаємодія з амфотерними оксидами



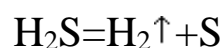
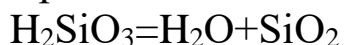
5. Взаємодія із солями, якщо утворюється малорозчинна, летка або малодисоціююча речовина



6. При нагріванні

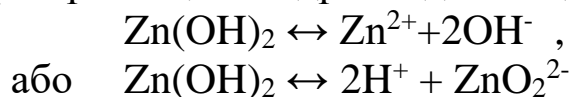
Слабкі кислоти легко

розкладаються



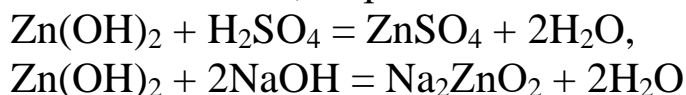
2.2.3. Амфоліти

Амфотерні гідроксиди (Амфоліти) можуть дисоціювати у водних розчинах як за типом основ (з утворенням гідроксильних аніонів), так і за типом кислот (з утворенням катіонів Гідрогену). Наприклад, амфотерний цинк гідроксид може дисоціювати таким чином:



У другому випадку простіше представити його у вигляді кислоти: H_2ZnO_2 .

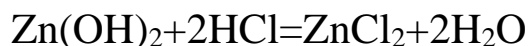
Тому амфотерні гідроксиди взаємодіють як з кислотами, так і з основами з утворенням солей. При взаємодії з кислотами проявляють основні властивості, а при взаємодії з основами поведуться як кислоти:



До амфотерних гідроксидів відносять, наприклад, Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Be(OH)_2 , Fe(OH)_3

Амфотерні гідроксиди (Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Be(OH)_2 , Fe(OH)_3 та інші.)

Взаємодіють із кислотами



Взаємодіють із лугами



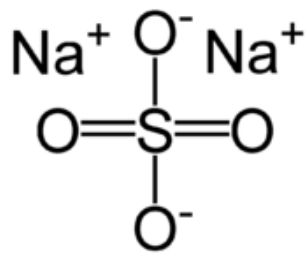
2.3. Солі

Солями називаються хімічні сполуки, що дисоціюють у водних розчинах на катіони, відмінні від катіону гідрогену та аніони кислотних залишків. За складом вони поділяються на середні, кислі й основні.

Середні солі - продукти повного заміщення йонів H^+ у молекулі кислоти на йони металу або продукти повного заміщення йонів OH^- у молекулі основи на йони кислотних залишків.

При написанні формули солі варто враховувати структуру кислотного залишку. Для спрощення можна спочатку написати графічну формулу відповідної кислоти, і потім йони H^+ замінити йонами металу.

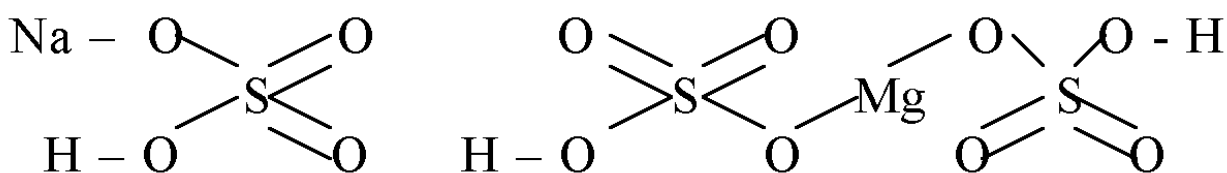
Наприклад, Na_2SO_4



Назви солей утворюються з назв катіонів (металічних елементів чи амонію) та аніонів (кислотних залишків). Наприклад: Na_2CO_3 - натрій карбонат, NH_4NO_3 - амоній нітрат.

Аніони безоксигенових кислот мають закінчення «-ид, -ід»: KF - калій фторид, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - амоній сульфід. Назви аніонів оксигеновмісних кислот залежать від ступеня окиснення центрального атома. Якщо він має вищий ступінь окиснення, то використовують закінчення «-ат», наприклад, ZnSO_4 – цинк сульфат. Для більш низького ступеня окиснення застосовують закінчення «-іт, -ит», а при подальшому зниженні ступеня окиснення центрального атома до найменування аніона додається приставка «гіпо» і закінчення «-іт, -ит». Так, солі сульфїтної кислоти називаються сульфїтами (Na_2SO_3 - натрій сульфїт, С.О. сульфуру +4), а солі хлорноватистої кислоти - гіпохлоритами (NaOCl - натрій гіпохлорит, С.О. хлору +1).

Кислі солі - продукти неповного заміщення йонів H^+ кислоти йонами металічних елементів чи амонію. Одноосновні кислоти не утворюють кислих солей, оскільки містять тільки один йон H^+ . Кислі солі утворюють багатоосновні кислоти, такі як H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 і т.д. Знаючи заряд кислотного залишку й йона металу, легко можна написати емпіричну формулу кислої солі. Наприклад: катіон Na^+ і аніон HSO_4^- утворюють кислу сіль NaHSO_4 , а катіон Mg^{2+} з тим самим аніоном - кислу сіль $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$.

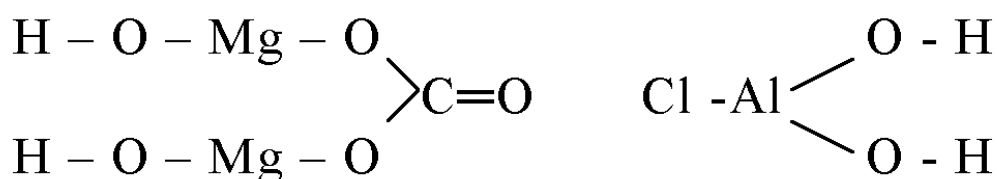


Назви кислих солей складаються з назви середніх з додаванням префіксу «гідроген-» до найменування аніона, що вказує на наявність незаміщених йонів Гідрогену. Якщо незаміщених атомів Гідрогену два або більше, то їх число вказують грецькими числівниками. Наприклад: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - кальцій гідрогенкарбонат, NaH_2PO_4 - натрій дигідрогенортофосфат. Трьохосновна кислота H_3PO_4 може давати два ряди кислих солей - однозаміщені, що містять аніон H_2PO_4^- , і двухзаміщені, що містять аніон HPO_4^{2-} .

Основні солі - продукти неповного заміщення йонів OH^- у молекулі основи аніонами кислот.

Однокислотні основи не утворюють основних солей. Двокислотні основи утворюють солі, що містять катіон $(\text{MeOH})^+$, трикислотні основи утворюють два типи основних солей, що містять катіони $(\text{Me}(\text{OH})_2)^+$ і $(\text{MeOH})^{2+}$.

Найменування основних солей складається з найменування середніх солей з додаванням префіксу «гідроксид» або «дигідроксид» до найменування катіона. Наприклад, $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ – магній гідроксидкарбонат, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – алюміній дигідроксидхлорид.



У табл. 2.1. подані назви солей найважливіших кислот.

Таблиця 2.1.

Найважливіші кислоти та їх солі

Кислота		Назви середніх солей
Назва	Формула	
Нітратна	HNO_3	Нітрати
Нітритна	HNO_2	Нітрити
Сульфатна	H_2SO_4	Сульфати
Сульфітна	H_2SO_3	Сульфіти
Сульфідна	H_2S	Сульфіди
Бромідна	HBr	Броміди
Йодидна	HI	Йодиди
Фторидна	HF	Фториди
Хлоридна	HCl	Хлориди
Хлорна	HCl_4	Перхлорати
Хлорновата	HCl_3	Хлорати
Хлориста	HCl_2	Хлорити
Хлорноватиста	HCl	Гіпохлорити
Карбонатна	H_2CO_3	Карбонати
Ортофосфатна	H_3PO_4	Ортофосфати
Фосфітна	H_3PO_3	Фосфіти
Метафосфатна	HPO_3	Метафосфати

Силікатна	H_2SiO_3	Силікати
Арсенатна	H_3AsO_4	Арсенати
Арсенітна	H_3AsO_3	Арсеніти
Перманганатна	$HMnO_4$	Перманганати
Манганатна	H_2MnO_4	Манганати
Хромова	H_2CrO_4	Хромати
Дихромова	$H_2Cr_2O_7$	Дихромати
Ціанідна	HCN	Ціаніди
Борна	H_3BO_3	Борати
Оцтова	CH_3COOH	ацетати

Подвійні солі містять два різних катіони, наприклад $CaMg(CO_3)_2$, $KAl(SO_4)_2$. Або можна ці формули записати у вигляді $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$.

Іноді виділяють рідку групу змішаних солей з двома різними аніонами, наприклад, кальцій хлоридгіпохлорид - $CaCl(OCl)$, або $CaOCl_2$ - кальцієва сіль соляної та хлорноватистої кислот. Її структурна формула виглядає наступним чином: Cl - Ca - O - Cl

Деякі солі виділяються з розчинів у вигляді кристалогідратів. **Кристалогідратами** називаються тверді сполуки солей з водою, що представляють собою індивідуальні речовини.

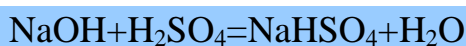
Назва кристалогідрату складається з систематичної назви солі і вказується кількість молекул кристалізаційної води додаванням до слова «гідрат» грецьких префіксів ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- і т.д. Наприклад, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ - алюмінійхлорид гексагідрат.

Отримання

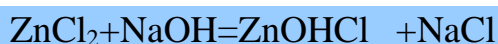
1. З використанням металів	метал+неметал	$2Mg+Cl_2=MgCl_2$
	метал+кислота	$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2 \uparrow$
	метал+сіль	$Fe+CuSO_4=FeSO_4+Cu$
2. З використанням оксидів	основний оксид+кислота	$Ca+2HCl=CaCl_2+H_2O$
	кислотний оксид+основа	$CO_2+Ca(OH)_2=CaCO_3+H_2O$
	кислотний+основний оксиди	$Ca+CO_2=CaCO_3$
	основний+амфотерний оксиди	$Al_2O_3+Ca=Ca(AlO_2)_2$

3. Реакція нейтралізації	кислота+основа	$H_2SO_4+2NaOH=Na_2SO_4+2H_2O$
4. Із солей	сіть+сіть	$AgNO_3+NaCl=AgCl\downarrow +NaNO_3$
	сіть+луг	$CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2\downarrow +Na_2SO_4$
	сіть+кислота	$Na_2CO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$

Кислі солі одержують такими ж способами, що й середні, але при інших мольних співвідношеннях(при надлишку кислоти)



Основні солі утворюються при взаємодії деяких солей з лугами (при надлишку лугу)



Хімічні властивості

Розкладання при прожарюванні	$CaCO_3=CaO+CO_2\uparrow$
Сіть+метал	$Fe+CuSO_4=FeSO_4+Cu$
Сіть+сіть	$AgNO_3+NaCl=AgCl\downarrow +NaNO_3$
Сіть+луг	$CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2\downarrow +Na_2SO_4$
Сіть+кислота	$Na_2CO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+CO_2\uparrow$

2.4. Бінарні сполуки

До бінарних сполук відносяться будь-які сполуки двох різних елементів. У формулах бінарних сполук більш електронегативний елемент завжди записується на другому місці. Наприклад, CuS , NO , CH_4 , SF_6 , OF_2 і т.д.

Назви бінарних сполук утворюються з латинського кореня назви елемента з позитивним ступенем окиснення із закінченням «-ид» і української назви менш електронегативного елемента (табл.2.2.).

Таблиця 2.2.

Клас	Неметал	Приклад	Назва
Галогеніди	F, Cl, Br, I	NaBr	натрій бромід
Оксиди	O	Cu	купрум оксид
Халькогеніди	S, Se, Te	Na ₂ S	натрій сульфід
Пниктогеніди	N, P, As	Li ₃ N	літій нітрид
Гідриди	H	CaH ₂	кальцій гідрид
Карбіди	C	Al ₂ C ₃	алюміній карбід
Силіциди	Si	FeSi	ферум силіцид
Бориди	B	Mg ₃ B ₂	магній борид

Якщо менш електронегативний елемент може перебувати в різних ступенях окиснення, то в дужках указують римськими цифрами його ступень окиснення. Наприклад, SO₂ – сульфур (IV) оксид, а SF₆ – сульфур (VI) фторид. Також можна вказувати грецькими числівниками склад сполуки: CO – карбон монооксид, CO₂ – карбон диоксид, CCl₄ – карбон тетрахлорид і т.д. Крім того, використовують традиційні назви, наприклад, H₂O – вода, PH₃ – фосфін і т.п. Бінарні сполуки класифікуються залежно від типу неметалу (табл. 2), а інші бінарні сполуки відносяться до сполук між двома металами – інтерметалідам: CuZn, AuCu₃.

Як вказувалося раніше, з бінарних сполук найбільш відомі оксиди. Безоксигеновмісні кислоти та їх солі також відносяться до бінарних сполук.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Охарактеризуйте відповідними рівняннями реакцій солеутворення оксиди наступних елементів: а) Літію; б) Карбону; в) Магнію; г) Сульфуру (VI); д) Хрому; е) Алюмінію.

2. Напишіть рівняння реакцій солеутворення натрій оксиду з наступними сполуками: а) сірководнем; б) хлороводородом.

3. Назвіть кислоти: а) H_2SO_3 ; б) H_2SO_4 ; в) H_2CrO_4 ; г) H_3PO_4 ; д) HPO_3 ; е) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

4. Охарактеризуйте рівняннями реакцій солеутворення: а) Калію гидроксид; б) нітритну кислоту; в) Магнію гидроксид; г) Алюмінію гидроксид; д) хромову кислоту.

5. Складіть емпіричні формули солей, які можна одержати з: а) магній гидроксиду й нітратної кислоти; б) натрій гидроксиду й карбонатної кислоти; в) тригидроксиду феруму й нітратної кислоти.

6. Дайте назви наступних солей: а) $\text{Be}_3(\text{PO}_3)_2$; б) NaVO_2 ; в) Na_2CO_3 ; г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; д) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; е) FeCl_3 ; ж) $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

7. З наступного ряду солей виберіть основні, середні й кислі: CaOHCl , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, LiHS , CoCl_2 . Назвіть кожен сполуку.

8. Які з перерахованих кислот здатні утворити кислі солі: HCl , H_2S , H_2SiO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

9. Які солі можна одержати, маючи у своєму розпорядженні CuSO_4 , AgNO_3 , BaCl_2 , K_3PO_4 ?

10. Як довести амфотерний характер наступних сполук: Al_2O_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$?

11. З якими з перерахованих сполук буде реагувати соляна кислота: N_2O_5 , AgNO_3 , Ca , HNO_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Cu_2O ? Скласти рівняння відповідних реакцій.

12. Скласти рівняння реакцій одержання магній хлориду: а) дією кислоти на метал; б) дією кислоти на основу; в) дією кислоти на сіль.

13. Скласти формули середніх і кислих солей К й Са, утворених: а) ортофосфатною кислотою; б) арсенатною кислотою.

14. При спалюванні 15 г вугілля залишилося 0,35 г золи. Розрахуйте об'єм вуглекислого газу, що виділився, і масову частку Карбону в цьому зразку вугілля.

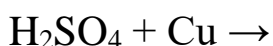
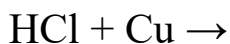
15. Суміш оксидів карбону має густину за Гідрогеном 20. Розрахувати масові й об'ємні частки речовин у суміші.

16. Які хімічні реакції можливі між наступними речовинами: Mg, SO₃, P₂O₅, Na₂O?

17. Який об'єм повітря з масовою часткою Оксигену 22% буде витрачений на спалювання 20 л чадного газу (CO) за нормальних умов?

18. Визначте валентність кислотного залишку в наступних кислотах: HNO₃, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, H₂MnO₄, H₂Cr₂O₇.

19. Напишіть рівняння можливих реакцій:



20. Які з наступних речовин відносяться до класу солей: Cu, CaCl₂, H₂S, Na₂S, NaHS, FeCl₂, SO₂, H₂SiO₃, HI, CuBr₂, (CuOH)₂CO₃?

21. Назвіть наступні солі: LiHSO₃, Ca₃(PO₄)₂, Ba(HCO₃)₂, Cr₂S₃, (MgOH)₂CO₃, MgCO₃, FeBr₃.

22. Складіть рівняння реакцій, у результаті яких можуть утворитися солі: K₂CO₃, KHCO₃, Na₂S, CaSO₄.

23. Змішали розчини, що містять 14,7 г ортофосфатної кислоти й 14 г калій гідроксиду. Розрахуйте маси продуктів нейтралізації.

24. Які маси натрій карбонату й оцтової кислоти потрібно взяти для одержання 30г натрій ацетату у вигляді кристалогідрату?

25. Визначите формулу кристалогідрату, що складається з 12,85% Натрію, 8,65% Фосфору, 6,98% Гідрогену, 71,52% Оксигену.

26. Розрахуйте масову частку води в октагідраті магній йодида.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 2

- 1. Речовина:** Назва:
1. AlPO_4 А - алюміній дигідрофосфат;
 2. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ Б - алюміній дигідроксофосфат;
 3. $[\text{Al}(\text{OH})_2]_3\text{PO}_4$ В - алюміній гідроксофосфат;
Г - алюміній фосфат.

- 2. Сполуки з кислотними властивостями утворює елемент:**
- А) Cl Б) Zn В) Be Г) Mg

- 3. Оксид:** Характер оксиду:
1. SiO_2 А - амфотерний;
 2. FeO Б - кислотний;
В - основний.

- 4. Складіть рівняння реакції:**
 $\text{PbCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{основна сіль} + \dots$

- Сума коефіцієнтів дорівнює:
- А) 4 Б) 5 В) 6 Г) 9

- 5. Нітрат барію утворюється при взаємодії основи й кислотного оксиду. Сума коефіцієнтів молекулярного рівняння реакції дорівнює:**

- А) 4 Б) 7 В) 10 Г) 12

- 6. Речовина:** Назва:
1. K_2CO_3 А - калій гідрокарбонат;
 2. KCH_3COO Б - калій карбонат;
 3. KHCO_3 В - калій карбід;
Г - калій ацетат.

- 7. Мінімальний і максимальний ступені окиснення Э^{-2} та Э^{+6} у сполуках відповідають елементу:**

- А) Р Б) К В) S Г) Cl

- 8. Металевий магній взаємодіє із соляною кислотою. Сума коефіцієнтів дорівнює:**

- А) 4 Б) 5 В) 8 Г) 11

9. Оксид: Характер оксиду:
1. CO₂ А – амфотерний;
2. Cr₂O₃ Б – кислотний;
В - основний.

10. Нітратна кислота реагує в розчині з:
А)SO₃ Б)Cu В)NaCl Г)N₂O₅

11. Речовина: Назва:
1. Fe₂(SO₄)₃ А- ферум (II) сульфат;
2. FeSO₄ Б - ферум (III) гідроксосульфат;
3. (FeOH)SO₄ В - ферум (II) гідроксосульфат;
Г - ферум (III) сульфат.

12. Складіть рівняння реакції:
CuSO₄ + H₂O → основна сіль + ...

Сума коефіцієнтів дорівнює:
А) 4 Б) 5 В) 6 Г) 9

13. Калій метахроміт утворюється при взаємодії хрому (III) гідроксиду і лугу. Сума коефіцієнтів молекулярного рівняння реакції дорівнює:

А) 4 Б) 5 В) 7 Г) 11

14. Мінімальний і максимальний ступені окиснення E⁻¹ та E⁺⁷ відповідають елементу:

А) Р Б) К В) S Г) Cl

15. Складіть рівняння реакції:
Cr(OH)₃ + H₂SO₄ → дигідроксосульфат хрому (III) + ...

Сума коефіцієнтів дорівнює:
А) 4 Б) 5 В) 6 Г) 9

16. При взаємодії лужного металу з водою утворюється луг. Сума коефіцієнтів молекулярного рівняння реакції дорівнює:

А) 4 Б) 7 В) 9 Г) 12

17. Речовина: Назва:
1. MgCO₃ А – магній карбонат;

2. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
3. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$

Б - магній гідроксикарбонат;
В – магній гідрокарбонат;
Г - магній дигідроксикарбонат.

18. У надлишку лугу ZnCl_2 утворює сполуку:

- А) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ Б) ZnOHCl В) NaZnO_2 Г) Na_2ZnO_2

19. Соляна кислота реагує з:

- А) CO_2 Б) H_2O В) NH_3 Г) Ag

20. Речовина:

1. H_2SO_3
2. H_2S
3. H_2SO_4

Назва:

А - сульфатна кислота;
Б - сульфідна кислота;
В - сірководнева кислота;
Г - тіосульфатна кислота.

21. Кислотний оксид утворює елемент:

- А) Ва Б) С В) Сu Г) Al

22. Кислота:

1. сульфатна
2. сульфідна

Оксид, що їй відповідає:

А – SO_2
Б – S_2O_3
В – SO_3

23. Основний оксид утворює елемент:

- А) С Б) Al В) Si Г) Ва

24. Кислоту одержують розчиненням у воді оксиду:

- А) Карбону(IV) Б) Барію В) Силіцію Г) Купрум(II)

25. Алюміній сульфат утворюється при взаємодії розведеної кислоти й металу. Сума коефіцієнтів рівняння реакції дорівнює:

- А) 4 Б) 5 В) 6 Г) 9

ТЕМА 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І СИСТЕМА Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА

План викладення матеріалу

- 3.1. Електронні структури атомів.
 - 3.1.1. Елементи малих періодів
 - 3.1.2. Елементи великих періодів
- 3.2. Періодичний закон Д.І.Менделєєва і структура періодичної системи
 - 3.2.1. Періоди
 - 3.2.2. Групи
- 3.3. Періодичність властивостей елементів
 - 3.3.1. Атомні та іонні радіуси
 - 3.3.2. Енергія іонізації
 - 3.3.3. Спорідненість до електрона
 - 3.3.4. Електронегативність

3.1. Електронні структури атомів

Основними характеристиками атома, які визначають його поведінку в хімічних реакціях і при утворенні простих речовин, є будова зовнішнього електронного шару і енергія електронів відносно позитивно зарядженого ядра. Обидві характеристики підлягають періодичній залежності від порядкового номера елемента, який завжди вказується в періодичній таблиці елементів (табл. 3.1).

Згідно з сучасними квантово-механічними уявленнями конфігурація електронної оболонки визначається зарядом ядра атома і положенням елемента в періодичній системі. Як уже встановлено, електрони з однаковим значенням головного квантового числа утворюють квантові рівні, ємність яких збільшується у міру видалення від ядра. Квантові рівні, в свою чергу, побудовані з підрівнів, що об'єднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа. А підрівні складаються з орбіталей, на кожній з яких може знаходитися не більше двох електронів.

Таблиця 3.1

Періодична система хімічних елементів Д.І.Менделєєва

Періоди	Ряди	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ																											
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII													
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A												
1	1	H Гідроген 1,008																He Гелій 4,003											
2	2	Li Літій 6,941	Be Берилій 9,0122	B Бор 10,811	C Карбон 12,011	N Нітроген 14,007	O Оксиген 15,999	F Флуор 18,998										Ne Неон 20,179											
3	3	Na Натрій 22,99	Mg Магній 24,312	Al Алюміній 26,982	Si Силіцій 28,086	P Фосфор 30,974	S Сульфур 32,064	Cl Хлор 35,453										Ar Аргон 39,948											
4	4	K Калій 39,102	Ca Кальцій 40,08	Sc Скандій 44,956	Ti Титан 47,88	V Ванадій 50,942	Cr Хром 51,996	Mn Манган 54,938	Fe Ферум 55,845	Co Кобальт 58,933	Ni Нікель 58,69																		
	5	Cu Купрум 63,546	Zn Цинк 65,37	Ga Галій 69,72	Ge Германій 72,59	As Астат 74,922	Se Селен 78,96	Br Бром 79,904										Kr Криптон 83,8											
5	6	Rb Рубідій 85,468	Sr Стронцій 87,62	Y Ітрий 88,906	Zr Цирконій 91,224	Nb Ніобій 92,906	Mo Молибден 95,94	Tc Технецій 98	Ru Рутеній 101,07	Rh Родій 102,905	Pd Паладій 106,4																		
	7	Ag Аргентум 107,868	Cd Кадмій 112,411	In Індій 114,82	Sn Станум 118,71	Sb Сурма 121,75	Te Телур 127,6	I Йод 126,905										Xe Ксенон 131,3											
6	8	Cs Цезій 132,905	Ba Барій 137,34	57-71 Лантаноїди		Hf Гафній 178,49	Ta Тантал 180,948	W Вольфрам 183,85	Re Реній 186,207	Os Осмій 190,2	Ir Іридій 192,22	Pt Платина 195,08																	
	9	Au Аурум 196,967	Hg Талій 200,59	Tl Талій 204,37	Pb Плюмбум 207,19	Bi Бісмут 208,98	Po Полоній 209	At Астат 210										Rn Радон (222)											
7	10	Fr Францій (223)	Ra Радій (226)	89-103 Актиноїди		Rf Резерфордій (261)	Db Дубній (262)	Sg Сиборгій (263)	Bh Борій (264)	Hn Ханій (285)	Mt Мейтнерій (288)	Uun Унуніум (289)																	
Вищі оксиди		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄													
Леткі гідроген-вмісні сполуки						RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR																	
57 La		58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu	
Лантан		Церій		Приманій		Неодим		Прометій		Самарій		Європій		Гадоліній		Тербій		Диспрозій		Гольмій		Ербій		Тулій		Ітербій		Лютцій	
138,905		140,12		140,908		144,24		144,913		150,4		151,96		157,25		158,928		162,5		164,93		167,26		168,934		173,04		174,97	
89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr	
Актиній		Торій		Приманій		Уран		Нептуній		Плутоній		Америцій		Кюріум		Берклій		Каліфорній		Ейнштейній		Фермій		Менделєєв		Нобелій		Лавренцій	
227		232		231		238		237		244		243		247		247		251		252		257		258		259		260	
УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ:		s-елементи		p-елементи		d-елементи		f-елементи																					

Розподіл електронів в атомі виражають за допомогою **електронної формули** (умовного запису розподілу електронів в атомі за допомогою квантових чисел) і **електронно-графічної схеми** – квантових комірок, в яких клітинка символізує орбіталь, а стрілка – електрон. В електронних формулах *цифрами* вказують номер енергетичного рівня, *латинськими літерами* – енергетичні підрівні, а *цифрами вгорі справа* – кількість електронів на підрівні. Наприклад, умовний запис $5d^4$ означає, що на d-підрівні п'ятого енергетичного рівня розміщуються чотири електрони.

При складанні електронної формули атома будь-якого елемента корисно пам'ятати декілька закономірностей:



Загальна кількість енергетичних рівнів (а отже, і номер зовнішнього рівня) визначається значенням головного квантового числа n і відповідає номеру періоду, в якому розміщується елемент.

Наприклад, елемент магній (порядковий номер 12) знаходиться у третьому періоді періодичної системи елементів, тому дванадцять електронів атома Mg розміщуються на трьох енергетичних рівнях. При цьому третій, найбільш віддалений від ядра рівень є зовнішнім, для нього головне квантове число $n=3$.

Енергетичні рівні розщеплюються на енергетичні підрівні, для опису яких використовують буквені позначення **орбітального квантового числа l** .



Кількість енергетичних підрівнів на даному рівні співпадає з номером цього рівня і визначається значенням головного квантового числа n (або кількістю значень орбітального квантового числа l).


Таким чином, на першому енергетичному рівні (для якого $n=1$) існує тільки один підрівень $1s$ (нагадаємо дані табл. 2.2: для s-підрівня орбітальне квантове число $l=0$), на другому – два підрівня ($2s$ и $2p$), на третьому – три ($3s$, $3p$, $3d$), на четвертому – чотири ($4s$, $4p$, $4d$, $4f$) і т.д.

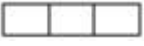
Енергетичні підрівні складаються з **орбіталей**.

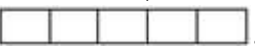


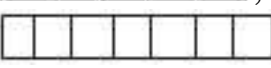
Кількість орбіталей на енергетичному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа m , яке дорівнює $(2l+1)$.

Графічно орбіталі зображуються у вигляді **квантових комірок**, кожна з яких має форму невеликого квадратика. Орбіталі одного енергетичного підрівня зображуються нероздільно:

Одна орбіталь s-підрівня: ,

Три орбіталі p-підрівня: ,

П'ять орбіталей d-підрівня ,

Сім орбіталей f-підрівня: .

3.1.1. Елементи малих періодів

У перших трьох періодах, які називаються **малими** (або **типовими**), із збільшенням заряду ядра відбувається заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня, номер якого збігається з номером періоду в періодичній системі.

Перший період складається з **2 елементів**. У атома гідрогену один електрон розміщується на єдиній орбіталі s-підрівня першого енергетичного рівня ($n=1$). Електронна формула гідрогену записується:



Відповідно до принципу Паулі на s-орбіталі може знаходитись два електрони з антипаралельними спінами, тому електронна формула атома Гелію має такий вигляд:



Завдяки такому розміщенню електронів утворюється стійка конфігурація, яка визначає хімічну інертність гелію. У атома гелію завершується забудова найближчого до ядра першого енергетичного рівня.

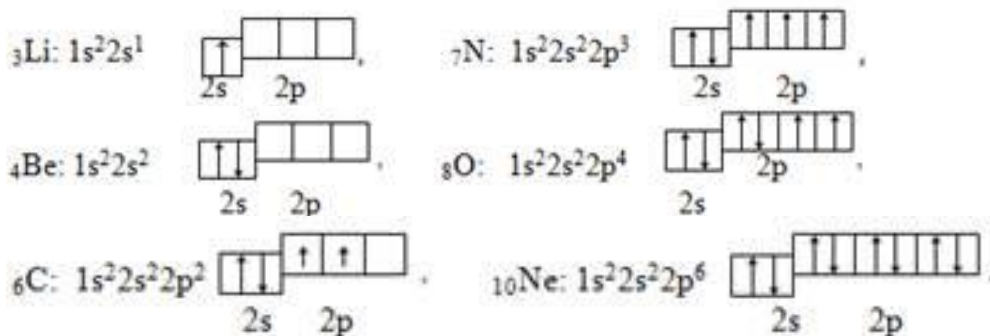


Елементи, в атомах яких забудовуються електронами s-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються s-елементами.

Всі s-елементи об'єднуються в **s-електронну родину**, яка в періодичній системі елементів розміщується у двох перших групах, за винятком s-елемента гелію He, який традиційно розміщують у VIII групі завдяки його належності до інертних елементів.

У елементів другого періоду відбувається заповнення другого енергетичного рівня (другий енергетичний рівень, $n=2$): спочатку заповнюється 2s-орбіталь, а потім послідовно три 2p-орбіталі. Для

спрощення на електронних схемах зазначаються лише неповністю заповнені енергетичні рівні, наприклад:



Елементи Li та Be належать до s-електронної родини, оскільки в їх атомах саме на s-підрівень поступає останній електрон – так званий **формуєтворюючий електрон** (або просто *формуєчий*), тобто такий, що визначає належність атома до елементів конкретної електронної родини. У наступних шести елементів, починаючи від карбону ${}^6\text{C}$ і завершуючи неоном ${}^{10}\text{Ne}$, формуєчі електрони заповнюють p-підрівень ($l=1$) другого енергетичного L-рівня ($n=2$).



Елементи, в атомах яких заповнюються електронами p-орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, називаються p-елементами.

Сукупність усіх p-елементів складає **p-електронна родина**. p-елементи розміщуються в III-VIII групах періодичної системи Д.І.Менделєєва.



У s- і p-елементів існує цікава особливість: кількість зовнішніх (валентних) електронів дорівнює номеру групи.

Справедливе й зворотнє твердження: за кількістю валентних електронів в атомах можна встановити, в якій групі знаходиться даний елемент.

Третій період, в якому проходить забудова третього енергетичного рівня ($n=3$), як і другий, містить **8 елементів**: два s-елементи (Na, Mg) і шість p-елементів (Al, Si, P, S, Cl, Ar), причому конфігурація зовнішнього енергетичного рівня відповідних елементів другого і третього періодів аналогічна. Наприклад, у елементів VII групи Флуору і Хлору заповнення електронами зовнішніх енергетичних рівнів відбувається подібним чином, що добре видно при порівнянні електронних формул:



Завдяки однаковій електронній конфігурації зовнішнього електронного шару, для зображення зовнішнього енергетичного рівня елементів F і Cl можна використовувати загальну формулу ns^2np^5 , де n – значення головного квантового числа для зовнішнього рівня і одночасно номер періоду.

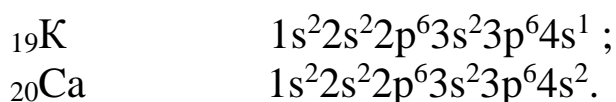


Елементи-аналоги – це елементи з однаковою електронною конфігурацією зовнішнього енергетичного рівня.

Необхідно пам'ятати, що у елементів третього періоду залишається вільним 3d-підрівень.

3.1.2. Елементи великих періодів

Четвертий і п'ятий періоди містять по **18 елементів**. У атомів елементів четвертого періоду відбувається забудова четвертого енергетичного рівня ($n=4$), починаючи с 4s-орбіталі. Поява електрона в 4s-стані при наявності вільних 3d-орбіталей зумовлюється *екрануванням ядра електронами*, що утворюють щільний і симетричний шар $3s^2 3p^6$. У зв'язку з відштовхуванням від цього шару для формоутворюючого дев'ятнадцятого електрона атома калію (№19) і формоутворюючого двадцятого електрона атома кальцію (№20) найбільш вигідним є 4s-стан:



Забудова електронами у атомів K і Ca зовнішнього 4s-підрівня при наявності вільного 3d-підрівня узгоджується з **першим правилом Клечковського**: сума головного n і орбітального l квантових чисел для 4s-підрівня менше, ніж для 3d:

$$\begin{array}{ll} 4s: & n + l = 4 + 0 = \mathbf{4}; \\ 3d: & n + l = 3 + 2 = \mathbf{5}. \end{array}$$

А згідно з **другим правилом Клечковського** після 4s-підрівня, незважаючи на однакову суму ($n+l=5$), буде заповнюватися електронами 3d, а не 4p, оскільки саме 3d має *менше значення головного квантового числа*:

$$3d: n + l = 3 + 2 = 5;$$

$$4p: n + l = 4 + 1 = 5.$$

Отже, у десяти елементів – від скандію (${}_{21}\text{Sc}$) до цинку (${}_{30}\text{Zn}$) відбувається заповнення електронами 3d-підрівня. Для скорочення запису електронних формул у квадратних дужках зазначається символ попереднього інертного елемента (у даному випадку аргону Ar), що означає його електронну структуру, яка співпадає з електронними структурами внутрішніх електронних шарів елемента, що розглядається. Наприклад:

Sc:	[Ar]	\uparrow						$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ¹ 4s ²
Ti:	[Ar]	\uparrow	\uparrow					$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ² 4s ²
V:	[Ar]	\uparrow	\uparrow	\uparrow				$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ³ 4s ²
Cr:	[Ar]	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		\uparrow	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Mn:	[Ar]	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ⁵ 4s ²
Fe:	[Ar]	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ⁶ 4s ²
Co:	[Ar]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow		$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Ni:	[Ar]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Cu:	[Ar]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		\uparrow	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Zn:	[Ar]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

3d 4s



Елементи, в атомах яких заповнюються d-орбіталі передостаннього енергетичного рівня, називається d-елементами.

Електронна родина d-елементів, в атомах яких проходить заповнення електронами передостаннього d-підрівня, розміщується у побічних підгрупах періодичної системи Д.І.Менделєєва.

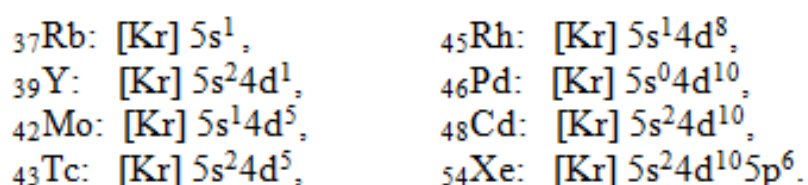
Як показав аналіз, у атомах деяких d-елементів спостерігається **самочинне переміщення електронів** з s-підрівня на d-підрівень. Таке явище називається **проскок електронів**, або їх **промотування**. Воно пов'язане з прагненням атома мати **енергетично стійку конфігурацію**, якій відповідають повністю або наполовину забудовані електронами

енергетичні підрівні. Так, для атома хрому спостерігається процес, коли електрон з 4s-підрівня переходить на 3d. Це призводить до енергетичної стабілізації атома: ${}_{24}\text{Cr}: [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$.

У атома елемента купрума теж відбувається такий самий проскок електрона с 4s-підрівня на 3d: ${}_{29}\text{Cu}: [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$. У результаті на зовнішньому рівні атома Cu залишається тільки один електрон – саме цим пояснюється, чому купрум розміщується у першій групі періодичної системи на відміну від наступного елемента цинку (${}_{30}\text{Zn}: [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$), який має два електрони на зовнішньому енергетичному рівні, що й визначає його належність до другої групи періодичної системи.

Отже, четвертий період починається 4s-елементами (двома) і закінчується 4p-елементами (шістьма), а між ними розміщуються десять 3d-елементів, у яких заповнюється передостанній d-підрівень.

У п'ятому періоді заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається аналогічно четвертому періоду, а саме: у атомів двох перших елементів (${}_{37}\text{Rb}$ і ${}_{38}\text{Sr}$) забудовуються 5s-орбіталі, у атомів наступних десяти (від ${}_{39}\text{Y}$ до ${}_{48}\text{Cd}$) – 4d-орбіталі, а у шести (від ${}_{49}\text{In}$ до ${}_{54}\text{Xe}$) – 5p-орбіталі. Треба відзначити, що у п'яти d-елементів п'ятого періоду (${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{47}\text{Ag}$) теж, як і у атома хрому в четвертому періоді, спостерігається проскок одного, а у ${}_{46}\text{Pd}$ – навіть двох електронів із зовнішнього 5s-підрівня на попередній 4d-підрівень. Приклади електронних формул елементів п'ятого періоду:

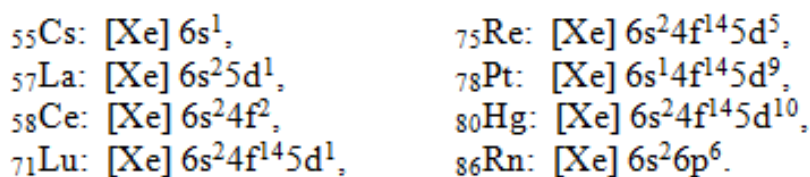


Шостий період, що містить **32 елементи**, починається двома s-елементами (${}_{55}\text{Cs}$, ${}_{56}\text{Ba}$), в атомах яких заповнюється 6s-орбіталь. У наступного елемента, Лантану, формуючий, п'ятдесят сьомий, електрон надходить на 5d-орбіталь ($5d: n+1=5+2=7$), *всупереч другому правилу Клечковського*, замість того, щоб заповнювати 4f-підрівень ($4f: n+1=4+3=7$). Це явище зумовлене *більш різким зменшенням енергії* 4f-електронів із зростанням заряду ядра порівняно з енергією 5d-електронів. Тому в ${}_{57}\text{La}$ енергія 5d-електронів нижча, а у ${}_{58}\text{Ce}$ вища, ніж енергія 4f-електронів. Але у наступних 14 елементів від ${}_{58}\text{Ce}$ до ${}_{71}\text{Lu}$ стан 4f енергетично більш вигідний, ніж стан 5d, тому в їх атомах відбувається забудова 4f-орбіталей.



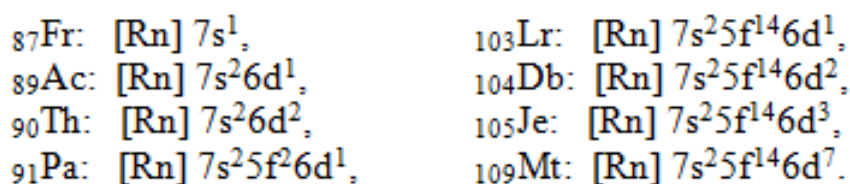
Елементи, в атомах яких заповнюються електронами *f*-орбіталі третього ззовні рівня, називаються *f*-елементами.

Далі, починаючи з ${}_{72}\text{Hf}$, продовжується заповнення $5d$ -орбіталей у десяти елементів до меркурію ${}_{80}\text{Hg}$ включно. Період закінчується р-елементами (${}_{81}\text{Tl} - {}_{86}\text{Rn}$), в атомах яких забудовується бр-підрівень. Проскоки електронів із зовнішнього $6s$ -підрівня на попередній $5d$ -підрівень спостерігаються у двох елементів: платини ${}_{78}\text{Pt}$ і ауруму ${}_{79}\text{Au}$. Приклади електронних структур елементів шостого періоду:



Таким чином, шостий період складається з 2 s -, 6 p -, 10 d - і 14 f -елементів.

Сьомий період ще не завершений. Заповнення енергетичних рівнів і підрівнів відбувається в ньому аналогічно, як і у атомів елементів шостого періоду. Період починається двома s -елементами (${}_{87}\text{Fr}$, ${}_{88}\text{Ra}$). За ними йдуть d -елементи (${}_{89}\text{Ac}$, ${}_{90}\text{Th}$), а потім тринадцять f -елементів (${}_{91}\text{Pa} - {}_{103}\text{Lr}$). Завершують періодичну систему d -елементи. Приклади електронних конфігурацій елементів сьомого періоду:



3.2. Періодичний закон Д.І.Менделєєва і структура періодичної системи

Аналізуючи дані про внутрішній зв'язок між групами подібних за властивостями елементів, Д.І.Менделєєв дійшов висновку, що їх властивості повинні зумовлюватися якимись фундаментальними загальними характеристиками. Такою фундаментальною

характеристикою для хімічного елемента Д.І.Менделєєв обрав **атомну масу** елемента і стисло сформулював **періодичний закон** (1869 р.):



Властивості елементів, а також властивості утворених ними простих і складних тіл перебувають у періодичній залежності від величин атомних мас елементів.

Заслуга Менделєєва полягає в тому, що він зрозумів виявлену залежність як об'єктивну закономірність природи, чого не змогли зробити його попередники. Д.І.Менделєєв вважав, що в періодичній залежності від атомної маси перебувають *склад сполук, їхні хімічні властивості, температури кипіння і плавлення, будова кристалів* тощо. Глибоке розуміння суті періодичної залежності дало Менделєєву змогу зробити кілька важливих висновків і передбачень.

По-перше, із відомих на той час 63 елементів Менделєєв змінив атомні маси майже у 20 елементів (Be, In, La, Y, Ce, Th, U). По-друге, Менделєєв передбачив існування близько 20 нових елементів і залишив для них місце в періодичній системі. Три з них, а саме екабор, екаалюміній і екасиліцій були описані досить докладно і з дивовижною точністю. Це триумфально підтвердилося протягом п'ятнадцяти років, коли були відкриті елементи Галій (екаалюміній), Скандій (екабор) і Германій (екасиліцій).

Періодичний закон є одним із найфундаментальніших законів природи. Його вплив на розвиток наукового світогляду можна порівняти лише із законом збереження маси і енергії або квантової теорії. Ще за часи Д.І.Менделєєва періодичний закон став основою хімії. Подальші відкриття будови атома та явища ізотопії показали, що *головною кількісною характеристикою елемента є не атомна маса, а заряд ядра (Z)*. Мозлі і Резерфорд (1913 р.) ввели поняття «порядковий номер елемента», пронумерували в періодичній системі всі символи і показали, що ***основою класифікації елементів є порядковий номер елемента, який дорівнює заряду ядер їх атомів.***

Це ствердження відомо нині як **закон Мозлі**.

Тому сучасне визначення періодичного закону формулюється таким чином:



Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер (або від порядкового номера елемента в періодичній системі).

Електронні структури атомів елементів наочно показують, що при зростанні заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторення електронних структур, а значить, і повторення властивостей елементів. Це відбивається у періодичній системі елементів, для якої запропоновано декілька сотень варіантів. Найчастіше використовують дві форми таблиць – *скорочену* та *розгорнуту*, – які містять усі відомі елементи і мають місця для поки що невідкритих.

Кожен елемент посідає в періодичній таблиці певну комірку, в якій зазначено символ та назву елемента, його порядковий номер, відносну атомну масу, а для радіоактивних елементів у квадратних дужках наведено масове число найбільш стабільного або доступного ізотопу (рис. 3.1а). В сучасних таблицях часто наводяться й деякі інші довідкові відомості: густина, температури кипіння та плавлення простих речовин тощо (рис. 3.1б).

<p>Символ елемента</p> <p>Порядковий номер елемента</p> <p>Rb 37</p> <p>Рубідій</p> <p>85,468</p> <p>Назва елемента</p> <p>Відносна атомна маса</p> <p>Розподіл електронів по енергетичних рівнях</p> <p><i>а</i></p>	<p>Порядковий номер</p> <p>Хімічний символ</p> <p>Відносна атомна маса</p> <p>Температура кипіння, °С</p> <p>Температура плавлення, °С</p> <p>Електронна конфігурація</p> <p>Густина, г/см³</p>	<table border="1"> <tr><td style="background-color: #0070C0; color: white; font-size: 2em; font-weight: bold;">H</td></tr> <tr><td style="font-size: 1.2em;">1.0079</td></tr> <tr><td style="font-size: 1.2em;">- 259 0.071</td></tr> <tr><td style="font-size: 1.2em;">- 253</td></tr> <tr><td style="font-size: 1.2em;">1s¹</td></tr> </table>	H	1.0079	- 259 0.071	- 253	1s ¹
H							
1.0079							
- 259 0.071							
- 253							
1s ¹							

Рисунок 3.1 – Типові варіанти клітинок в періодичній таблиці Д.І.Менделєєва

3.2.1. Періоди

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи – природні сукупності, на які поділяються хімічні елементи за електронними структурами.



Період – це горизонтальний послідовний ряд елементів, в атомах яких електрони заповнюють однакову кількість енергетичних рівнів.

Номер періоду збігається з номером зовнішнього квантового рівня. Наприклад, елемент кальцій ($4s^2$) знаходиться у четвертому

періоді, тобто його атом має чотири енергетичні рівні, а валентні електрони перебувають на зовнішньому, четвертому рівні. Різниця у послідовності заповнення як зовнішніх, так і більш близьких до ядра електронних шарів пояснює причину різної довжини періодів.

У атомів s- і p-елементів йде забудова зовнішнього рівня, у d-елементів – передостаннього, а у f-елементів – аж третього ззовні енергетичного рівня.

Тому відмінність у властивостях найбільш чітко виявляється у сусідніх s- чи p-елементів. У d- і особливо f-елементів одного й того самого періоду відмінність у властивостях менш значна.

Як вже згадувалося, за ознакою того енергетичного підрівня, що забудовується електронами, елементи об'єднуються в **електронні родини**. Наприклад, у IV–VI періодах знаходяться родини, які містять по десять d-елементів: 3d-родина (Sc–Zn), 4d- родина (Y–Cd), 5d-родина (La, Hf–Hg). У шостому і сьомому періодах по чотирнадцять елементів складають f-родини: 4f-родину (Ce–Lu), яка носить назву **лантаноїдів**, і 5f-родину (Th–Lr) – **актиноїдів**. Ці родини розміщують під періодичною таблицею.

Перші три періоди називаються *малими*, або **типовими періодами**, оскільки властивості елементів цих періодів є основою для розподілу всіх інших елементів на **8 груп**. Усі інші періоди, включаючи і сьомий, незавершений, називаються **великими періодами**.

Усі періоди (крім першого) починаються з лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і закінчуються (за винятком сьомого, незавершеного) інертними елементами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). **Лужні метали** мають одну й ту саму зовнішню електронну конфігурацію ns^1 , де n – номер періоду. **Інертні елементи**, крім гелію ($1s^2$), теж мають однакову будову зовнішнього електронного шару: ns^2np^6 , тобто є **електронними аналогами**.

Розглянута закономірність дає можливість дійти висновку:



Періодичне повторення однакових електронних конфігурацій зовнішнього електронного шару є причиною подібності фізичних і хімічних властивостей у елементів-аналогів, тому що саме зовнішні електрони атомів переважно визначають їх властивості.

У **малих типових періодах** із збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і зростання неметалічних властивостей, оскільки збільшується кількість валентних електронів на зовнішньому енергетичному рівні.

Наприклад, атоми усіх елементів третього періоду мають по три електронних шари. Будова двох внутрішніх шарів однакова для всіх елементів третього періоду ($1s^2 2s^2 2p^6$), а будова зовнішнього, третього, шару різна. При переході від кожного попереднього елемента до кожного наступного заряд ядра атома зростає на одиницю і відповідно збільшується кількість зовнішніх електронів. Внаслідок цього їх притягання до ядра посилюється, а радіус атома зменшується. Це приводить до послаблення металічних властивостей і зростання неметалічних.

Третій період починається дуже активним металом Натрієм ($_{11}\text{Na}$: $\dots 3s^1$), за яким йде дещо менш активний Магній ($_{12}\text{Mg}$: $\dots 3s^2$). Обидва ці метали належать до $3s$ -родини. Перший p -елемент третього періоду Алюміній ($_{13}\text{Al}$: $\dots 3s^2 3p^1$), металічна активність якого менша, ніж у магнію, має амфотерні властивості, тобто в хімічних реакціях може поводити себе і як неметал. Далі ідуть неметалиб Силіцій ($_{14}\text{Si}$: $\dots 3s^2 3p^2$), Фосфор ($_{15}\text{P}$: $\dots 3s^2 3p^3$), Сульфур ($_{16}\text{S}$: $\dots 3s^2 3p^4$), Хлор ($_{17}\text{Cl}$: $\dots 3s^2 3p^5$). Їх неметалічні властивості посилюються від Si до Cl, який є активним неметалом. Період закінчується інертним елементом Аргоном ($_{18}\text{Ar}$: $\dots 3s^2 3p^6$).

У межах одного періоду властивості елементів змінюються поступово, а при переході від попереднього періоду до наступного спостерігається різке змінювання властивостей, оскільки починається забудова нового енергетичного рівня.

Поступовість змінювання властивостей характерна не лише для простих речовин, а й для складних сполук, як це подано в табл. 3.2.

У великих періодах металічні властивості послаблюються більш повільно. Це пов'язано з тим, що, починаючи з четвертого періоду, з'являються десять перехідних d -елементів, у яких забудовується не зовнішній, а передостанній d -підрівень, а на зовнішньому шарі d -елементів перебувають 1 або 2 s -електрони, які й визначають певною мірою властивості цих елементів. Таким чином, для d -елементів закономірність дещо ускладнюється. Наприклад, у п'ятому періоді металічні властивості поступово зменшуються від лужного Rb, досягають мінімальної сили у металів родини платини (Ru, Rh, Pd). Однак після неактивного Аргентуму розміщується Кадмій, у якого спостерігається стрибкоподібне зростання металічних властивостей. Далі із зростанням порядкового номера елемента з'являються і поступово посилюються неметалічні властивості до типового неметалу йоду. Закінчується цей період, як і усі попередні, благородним газом. Періодична зміна властивостей елементів

усередині великих періодів дає змогу розділити їх на два ряди, у яких друга частина періоду повторює першу.

Деякі властивості елементів третього періоду та їхніх сполук

<i>Електронна родина</i>	<i>s-Елементи</i>		<i>p-Елементи</i>					
<i>Символ елемента</i>	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<i>Заряд ядра атома</i>	+11	+12	+13	+14	+15	+16	+17	+18
<i>Зовнішня електронна конфігурація</i>	3s ¹	3s ²	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
<i>Атомний радіус, нм</i>	0,189	0,160	0,143	0,118	0,110	0,102	0,099	0,054
<i>Максимальна валентність</i>	I	II	III	IV	V	VI	VII	-
<i>Вищі оксиди та їх властивості</i>	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃	Cl₂O₇	-
	Основні властивості		Амфотерні властивості	Кислотні властивості				
<i>Гідрати оксидів (основи чи кислоти)</i>	NaOH	Mg(OH)₂	Al(OH)₃	H₂SiO₃	H₃PO₄	H₂SO₄	HClO₄	-
	Луг	Слабка основа	Амфотерний гідроксид	Слабка кислота	Кислота середньої сили	Сильна кислота	Сильна кислота	
<i>Сполуки Гідрогеном</i>	NaH	MgH₂	AlH₃	SiH₄	PH₃	H₂S	HCl	-
	Тверді солеподібні речовини				Газоподібні речовини			

3.2.2. Групи

Групи – вертикальні стовпчики елементів у періодичній таблиці, які *складаються із підгруп: головної і побічної*, що іноді позначаються літерами А і Б відповідно.

До складу *головних підгруп* входять s- і р-елементи, а до складу побічних – d- і f-елементи великих періодів.



Головна підгрупа – це сукупність елементів, що розміщується в періодичній таблиці вертикально і має однакову конфігурацію зовнішнього електронного шару в атомах.

Як впливає з наведеного визначення, положення елемента в головній підгрупі визначається загальною кількістю електронів (s- і р-) зовнішнього енергетичного рівня, яка дорівнює номеру групи. Наприклад, Сульфур (S: ...3s²3p⁴), в атомі якого на зовнішньому рівні міститься 6 електронів, належить до головної підгрупи шостої групи, Аргон (Ar: ...3s²3p⁶) – до головної підгрупи восьмої групи, а Стронцій (Sr: ...5s²) – до ІА-підгрупи.

Елементи однієї підгрупи характеризуються подібністю хімічних властивостей. Як приклад розглянемо елементи ІА і VIIA-підгруп (табл. 3.3). Із зростанням заряду ядра збільшується кількість електронних шарів і радіус атома, але кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні залишається сталою: для лужних металів (підгрупа ІА) – 1, а для галогенів (підгрупа VIIA) – 7. Оскільки, саме зовнішні електрони найбільш суттєво впливають на хімічні властивості, то зрозуміло, що кожна із розглянутих груп елементів-аналогів має подібні властивості.

Таблиця 3.3.

Деякі характеристики елементів ІА- і VIIA –підгруп

Період	Підгрупа ІА				Підгрупа VIIA			
	Символ елемента	Заряд ядра	Радіус атома, нм	Зовнішня електронна конфігурація	Символ елемента	Заряд ядра	Радіус атома, нм	Зовнішня електронна конфігурація
II	Li	+3	0,155	2s ¹	F	+9	0,064	2s ² 2p ⁵
III	Na	+11	0,189	3s ¹	Cl	+17	0,099	3s ² 3p ⁵
IV	K	+19	0,236	4s ¹	Br	+35	0,114	4s ² 4p ⁵
V	Rb	+37	0,248	5s ¹	I	+53	0,133	5s ² 5p ⁵
VI	Cs	+55	0,268	6s ¹	At	+85	0,140	6s ² 6p ⁵
VII	Fr	+87	0,280	7s ¹	-	-	-	-

Але у межах однієї підгрупи поряд із подібністю властивостей спостерігається їх деяке змінювання. Так, елементи підгрупи ІА усі (крім H) – активні метали. Але із зростанням радіуса атома і кількості електронних шарів, що екранують вплив ядра на валентні електрони, металічні властивості посилюються. Тому Fr більш активний метал, ніж Cs, а Cs – більш активний, ніж Rb і т.д. А в підгрупі VIIA з тієї ж причини послаблюються неметалічні властивості елементів при зростанні порядкового номера. Тому F – більш активний неметал порівняно із Cl, а Cl – більш активний неметал порівняно з Br і т.д.



Побічна підгрупа – це сукупність елементів, що розміщуються в періодичній таблиці вертикально і мають однакову кількість валентних електронів за рахунок будови зовнішнього s- і передостаннього d-енергетичних підрівнів.

Усі елементи побічних підгруп належать до d-родин. Ці елементи іноді називають перехідними металами. В побічних підгрупах властивості змінюються більш повільно, оскільки в атомах d-елементів електрони будують передостанній енергетичний рівень, а на зовнішньому рівні перебувають лише два електрони або один.

Положення перших п'яти d-елементів (підгрупи IIIB-VIIB) кожного періоду можна визначити за допомогою суми зовнішніх s-електронів і d-електронів передостаннього рівня. Наприклад, з електронної формули Скандію (Sc: ...4s²3d¹) видно, що він розміщується в побічній підгрупі (оскільки є d-елементом) третьої групи (оскільки сума валентних електронів дорівнює трьом); Манган (Mn: ...4s²3d⁵) розміщується в побічній підгруп сьомої групи.

Положення останніх двох елементів кожного періоду (підгрупи II і III) можна визначити за кількістю електронів на зовнішньому рівні, оскільки в атомах цих елементів передостанній рівень є повністю завершеним. Наприклад, Ag (6s¹5d¹⁰) розміщується в побічній підгрупі першої групи, Zn (4s²3d¹⁰) – в побічній підгрупі другої групи.

Тріади Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd та Os-Ir-Pt розміщені в побічній підгрупі восьмої групи. Ці тріади утворюють ***родину феруму і платиноїдів***. Крім зазначених родин окремо виділяють ***родину лантаноїдів*** (чотирнадцять 4f-елементів) і ***родину актиноїдів*** (чотирнадцять 5f-елементів). Ці родини належать до побічної підгрупи третьої групи.

Зростання металічних властивостей елементів у підгрупах згори вниз, а також зменшення цих властивостей у межах одного періоду зліва направо зумовлюють появлення в періодичній системі діагональної закономірності. Так, Ве дуже подібний до Al, В – до Si, Ti – до Nb. Це яскраво виявляється у тому, що в природі ці елементи утворюють подібні мінерали. Наприклад, у природі Ti завжди буває з Nb, утворюючи мінерали – титаноніобати.

3.3. Періодичність властивостей елементів

Усі властивості елементів, які визначаються електронною оболонкою атома, закономірно змінюються у періодах і групах періодичної системи. Але, оскільки у ряду елементів-аналогів електронні структури не тотожні, а лише подібні, то при переході від одного елемента до іншого у підгрупах спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш менш чітко виражене закономірне змінення.

Хімічна природа елемента зумовлюється здатністю його атома віддавати або приєднувати електрони, що кількісно характеризується енергією іонізації, спорідненістю до електрона і електронегативністю та залежить від радіуса атома.

3.3.1. Атомні та іонні радіуси

Внаслідок хвильового характеру руху електрона атом не має чітко окреслених меж, тому виміряти абсолютне значення розміру атома неможливо.

Останнім часом поширилося поняття про орбітальні радіуси. **Орбітальний радіус** – це відстань від ядра до найбільш віддаленого від нього максимуму розподілу електронної густини. Тому атом в основному стані може мати тільки один орбітальний радіус, а у збудженому – практично безліч значень $r_{\text{орб}}$. Практично мають справу з радіусами атомів, які сполучені один із одним тим чи іншим типом хімічного зв'язку. Такий радіус розглядають як **ефективний радіус атома**, тобто такий, що виявляє себе у дії. Ефективні радіуси визначають при вивченні будови молекул і кристалів (рис. 3.2).

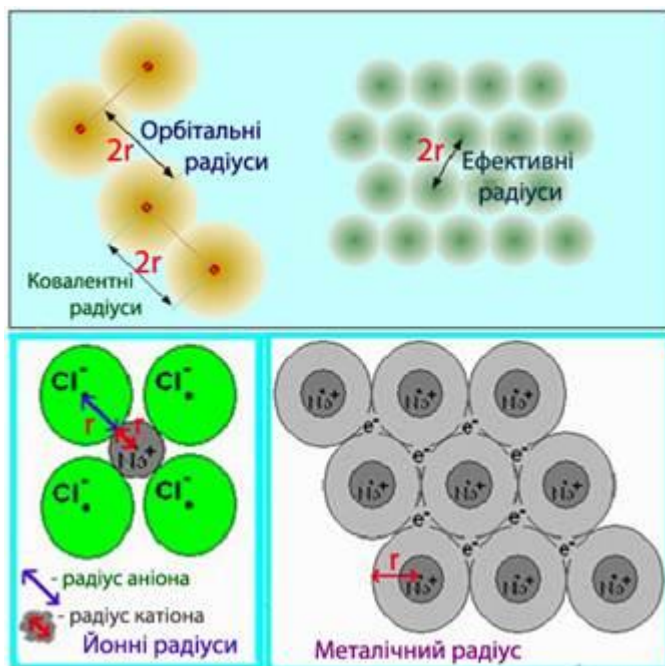


Рисунок 3.2 – Різновиди атомних радіусів

З цієї причини значення атомних радіусів, що наводяться в різних довідникових виданнях, інколи суттєво відрізняються. Однак незважаючи на розбіжності у величинах атомних радіусів для одного і того ж самого елемента, зберігається загальна закономірність, що відображає залежність атомних радіусів від заряду ядра атома Z і має періодичний характер (рис. 3.3).

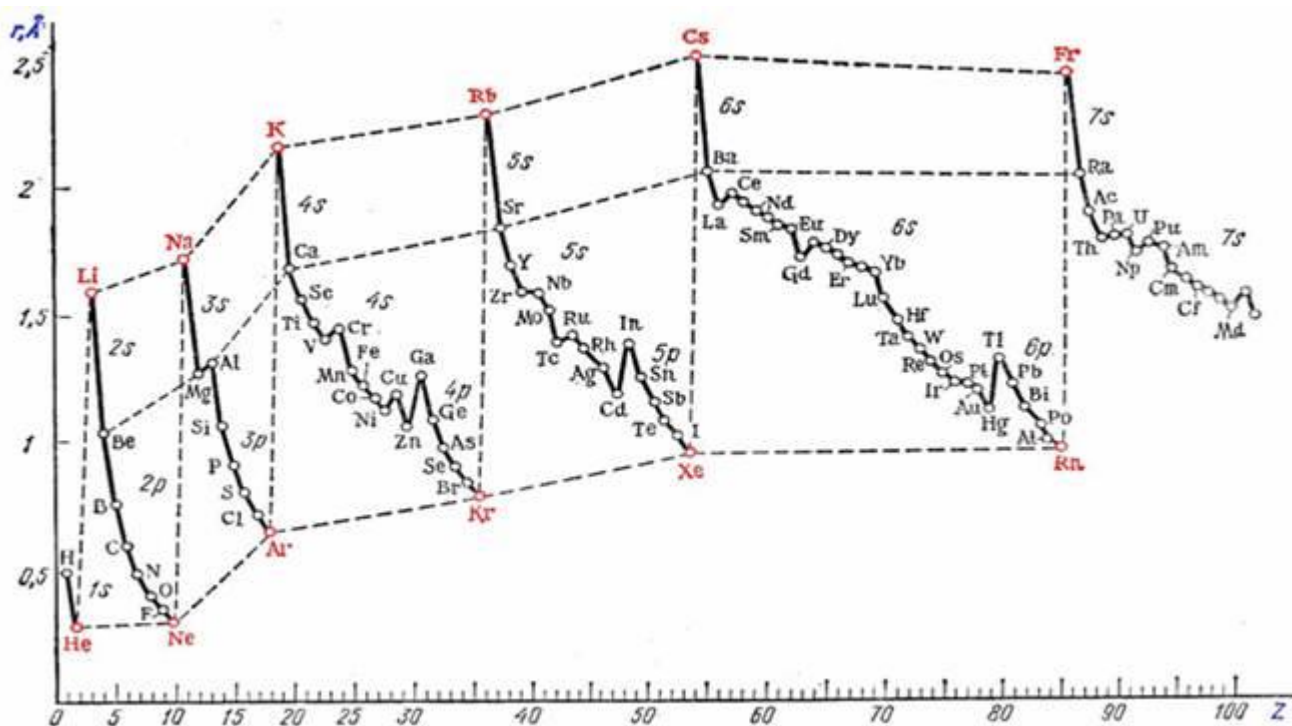


Рисунок 3.3 – Залежність орбітальних радіусів r ($1\text{Å}=10^{-10}\text{м}$) елементів від порядкового номера Z

У межах одного періоду із підвищенням Z спостерігається тенденція до зменшення розмірів атомів (рис. 3.4). Це пояснюється зростаючим притяганням електронів зовнішнього шару до ядра в міру збільшення його заряду.

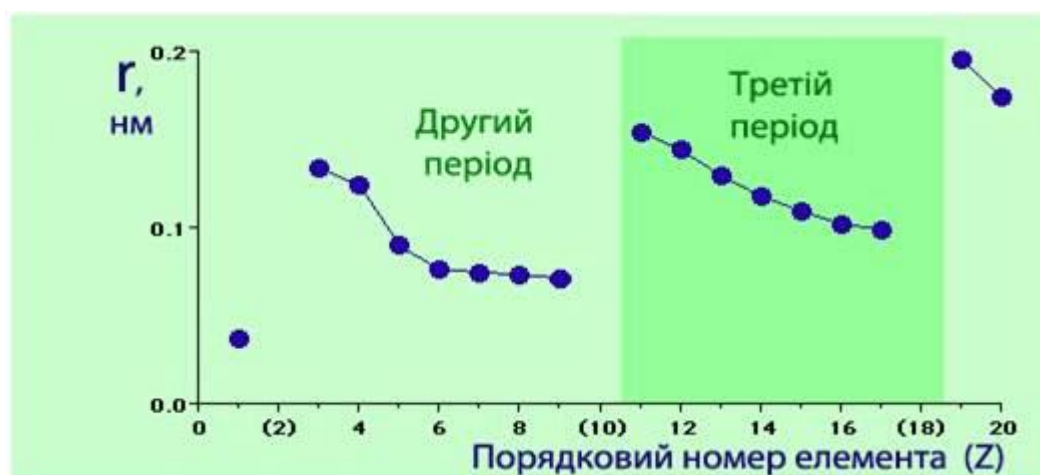


Рисунок 3.4 – Періодичність змінення атомних радіусів залежно від заряду ядра для елементів малих періодів

При переході від попереднього до наступного періоду атомні радіуси збільшуються, оскільки починається забудова нового енергетичного рівня, більш віддаленого від ядра. У результаті *у межах головних підгруп розміри атомів збільшуються із зростанням зарядів ядер. У побічних підгрупах розміри атомів змінюються меншою мірою*, особливо для перехідних d-металів п'ятого і шостого періодів, для яких радіуси атомів приблизно однакові. Це пояснюється тим, що збільшення радіусів за рахунок збільшення кількості квантових рівнів при переході від п'ятого до шостого періоду компенсується *лантанойдним стисненням* (зменшенням атомних радіусів елементів від ${}_{57}\text{La}$ до ${}_{71}\text{Lu}$), яке викликане заповненням 4f-підрівня. Завдяки цьому d-елементи-аналогі п'ятого і шостого періодів мають особливо близькі властивості. Так, у ШВ-підгрупі (Ti-Zr-Hf) у останніх двох елементів радіуси однакові (0,145 нм), тому вони дуже подібні між собою за фізичними та хімічними властивостями і значно відрізняються від Титану, радіус якого дорівнює 0,132 нм.

Втрата атомом електронів призводить до зменшення його ефективних розмірів, а приєднання надлишкових електронів – до збільшення (рис. 3.5). Тому радіус позитивно зарядженого йона (катіона) завжди менший, а радіус негативно зарядженого йона (аніона) завжди більший за радіус відповідного електронейтрального

атома. Так, радіус атома Калію дорівнює 0,236нм, а радіус йона Калію K^+ – 0,133нм, радіуси атома Хлору та йона Хлору Cl^- відповідно дорівнюють 0,099 і 0,181нм.



Рисунок 3.5 – Різновиди атомних радіусів

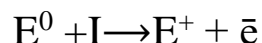
При цьому радіус йона тим сильніше відрізняється від радіуса електронейтрального атома, чим більший заряд йона. Наприклад, радіуси атома Хрому і йонів Cr^{2+} і Cr^{3+} дорівнюють відповідно 0,127, 0,083 і 0,064нм.

У межах однієї підгрупи радіуси йонів однакового заряду зростають із збільшенням заряду ядра. Така закономірність пояснюється збільшенням кількості електронних шарів і збільшенням віддалення зовнішніх електронів від ядра.

3.3.2. Енергія іонізації

Видалення електрона із незбудженого атома при перетворенні його в позитивно заряджений йон – це процес завжди ендоенергетичний (тобто такий, що проходить при поглинанні енергії), тому для його здійснення необхідно докласти певну енергію.

Мінімальна енергія, що потрібна для відриву електрона від незбудженого атома, називається **енергією іонізації I**:



де символами E^0 і E^+ позначені відповідно нейтральний атом і позитивно заряджений йон (катіон) деякого елемента, I – енергія іонізації, \bar{e} – електрон.

Енергія іонізації вимірюється у [кДж/моль] чи [eВ/атом].

1 eВ (електрон-вольт) – це енергія, яку набуває електрон у прискорюючому електричному полі з різницею потенціалів 1В; (1 eВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), у перерахунку на 1моль це відповідає енергії 96,5кДж/моль. Енергію іонізації можна визначити шляхом

бомбардування атомів електронами, прискореними в електричному полі.

Від багатоелектронного атома можна відірвати один, два і більше електронів. Відриву кожного електрона відповідає певне значення енергії іонізації I_1, I_2, \dots, I_n , при цьому завжди $I_1 < I_2 < \dots < I_n$, оскільки збільшення кількості відірваних електронів сприяє зростанню позитивного заряду йона, що утворюється. Зовнішні електрони відриваються від атома досить легко, тому що мають більш високу енергію, ніж електрони попереднього рівня, і їхній відрив потребує порівняно незначних витрат енергії. Але при переході до внутрішнього електронного шару енергія іонізації різко зростає. Отже, повністю заповнені енергетичні рівні виявляють підвищену стійкість.

Енергія іонізації залежить від величини заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном, екрануючим ефектом внутрішніх електронних шарів, електронної конфігурації атома. Взагалі можна сказати, що величина енергії іонізації залежить від положення елемента в періодичній системі і змінюється як у межах груп, так і в межах періодів. Енергія відриву першого електрона від атома залежно від порядкового номера елемента змінюється періодично (рис. 3.6).

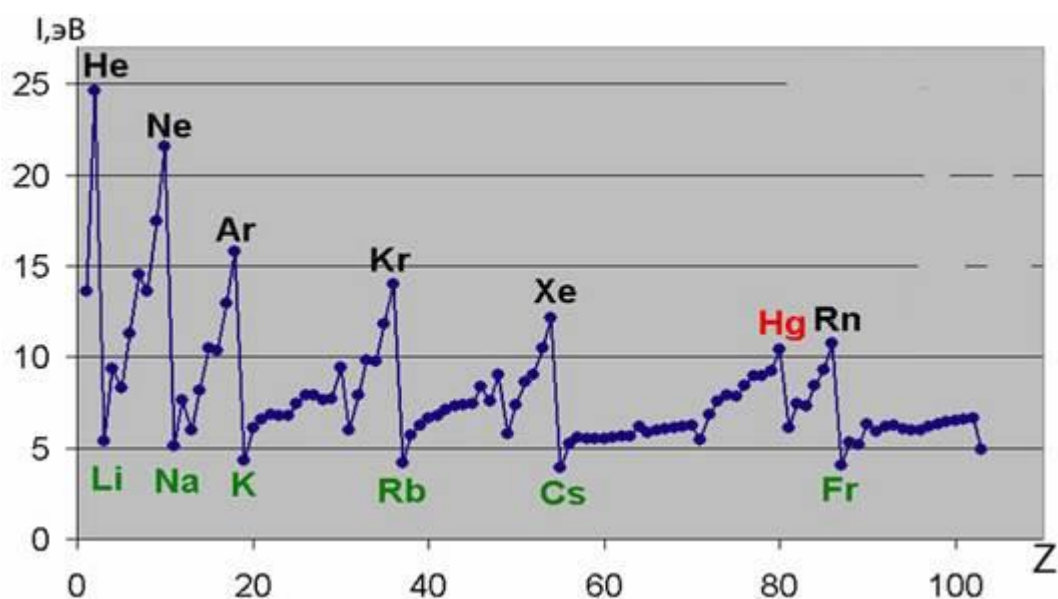


Рисунок 3.6 – Залежність першого потенціалу іонізації I_1 атома від порядкового номера Z елемента

У елементів одного й того самого періоду при переході від лужного металу до інертного газу заряд ядра зростає, а радіус атома зменшується. Тому енергія іонізації поступово збільшується, а металічні властивості послаблюються. Але загальна тенденція до зростання енергії іонізації у межах періоду в деяких випадках

порушується. Так, енергії іонізації атомів Be і N вище, ніж у B і O, що розміщені за ними; аналогічне явище спостерігається й у третьому періоді при переході від Mg до Al і від P до S. При цьому підвищені значення спостерігаються або у атомів з повністю забудованим зовнішнім s-підрівнем (Be, Mg), або у атомів з рівно наполовину забудованим p-підрівнем (N, P). Це один із доказів положення, згідно з яким підвищену енергетичну стійкість мають електронні конфігурації з повністю (s^2 , p^6 , d^{10}) чи рівно наполовину (p^3 , d^5) забудованими підрівнями.

Енергія іонізації в рядах d-елементів змінюється мало. Це пояснюється тим, що збільшення заряду ядра компенсується екранувальною дією електронів, розміщених на внутрішніх енергетичних рівнях.

У межах підгруп періодичної системи збільшення порядкового номера елемента супроводжується збільшенням розміру атома. Збільшення заряду ядра в підгрупах менше впливає на зв'язок зовнішнього електрона з ядром, ніж збільшення розміру атома і числа екранувальних електронів. Тому в межах підгруп s- і p-елементів зв'язок зовнішнього електрона з ядром зменшується, що приводить до зменшення енергії іонізації і посилення металічних властивостей. Виняток становлять підгрупи d-елементів, у межах яких при переході від 3d- до 5d-елементів енергія іонізації збільшується.

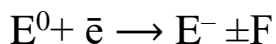


Величина енергії іонізації може характеризувати металічні властивості елемента: вони тим вищі, чим менше значення I.

3.3.3. Спорідненість до електрона

Деякі нейтральні атоми можуть приєднувати електрони – така властивість називається спорідненістю до електрона. Якщо при цьому виділяється енергія, то утворюються стійкі негативно заряджені йони, а якщо енергія поглинається, то утворюються нестійкі негативно заряджені йони. Кількісною мірою спорідненості до електрона є **енергія спорідненості**. Однак на практиці характеризуючи енергію спорідненості до електрона звичайно не використовують слово «енергія», обмежуючись спрощеним терміном «спорідненість до електрона».

Спорідненість до електрона F – це енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його в негативно заряджений йон:



де символами E і E^- позначені відповідно нейтральний атом і негативно заряджений йон (аніон) деякого елемента, F – спорідненість до електрона, \bar{e} – електрон. Вимірюється спорідненість до електрона у [кДж/моль] чи [eВ/атом].

Величина енергії спорідненості до електрона F для атомів елементів має періодичну залежність від заряду ядра атома (рис. 3.7).



Рисунок 3.7 – Залежність енергії спорідненості до електрона F від порядкового номера елемента Z

Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Найбільшу спорідненість до електрона мають р-елементи сьомої групи (F, Cl, Br, I), а найменші і навіть від'ємні значення – атоми з конфігураціями s^2 (Be, Mg), s^2p^6 (Ne, Ar) або p^3 (N, P).

Спорідненість до електрона атомів металів близька до нуля, тобто приєднання електронів до їх атомів енергетично не вигідне. Спорідненість до електрона атомів неметалів має позитивне значення, оскільки цей процес енергетично вигідний.

Приєднання одного електрона до атомів O, S, C та деяких інших супроводжується виділенням енергії. Таким чином, для цих елементів сили притягання до ядра додаткового електрона переважають над силами відштовхування між додатковим електроном і електронною оболонкою атома. Приєднання подальших електронів (двох, трьох і більше) до атома згідно з квантово-механічними розрахунками неможливо. Тому одноатомні багатозарядні аніони (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-}) у вільному стані існувати не можуть.

3.3.4. Електронегативність

Один і той самий атом залежно від умов може приєднувати електрони, виявляючи спорідненість до них, або віддавати електрони атому іншого елемента, у якого спорідненість до електрона більша.

Електронегативність (ЕН) – це узагальнена функція, що характеризує здатність атома даного елемента відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів тієї самої сполуки.

Термін «електронегативність» був введений американським хіміком Л. Полінгом, який склав першу шкалу електронегативностей (рис. 3.8).

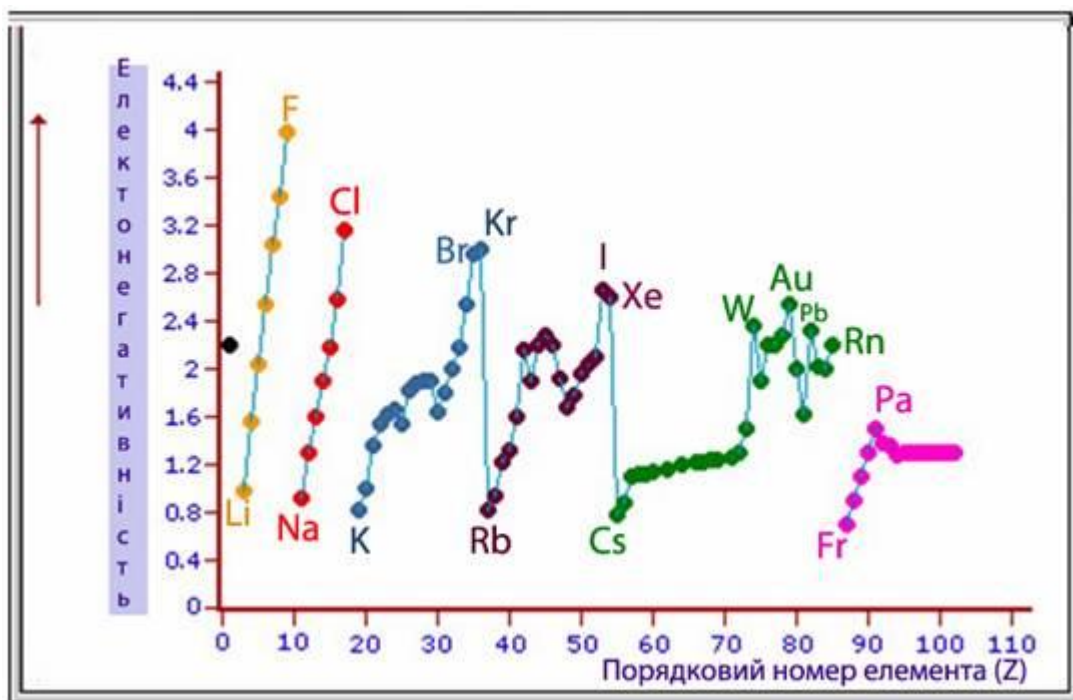


Рисунок 3.8 – Періодичність змінення електронегативності елементів (за шкалою Полінга)

Поняття електронегативності дозволяє оцінити відносну активність елемента і здатність його атомів набувати негативного заряду. Очевидно, ця здатність залежить від енергії іонізації та спорідненості до електрона. Існує декілька способів оцінного розрахунку електронегативності. Відповідно до одного з них електронегативність атома дорівнює напівсумі його першої енергії іонізації та спорідненості до електрона:

$$c = \frac{1}{2} (I_1 + F).$$

Слід зазначити, що електронегативність певного елемента не є постійною. На неї впливають різні фактори: валентний стан елемента,

тип сполуки, до складу якої він входить тощо. Але це поняття корисне для якісного пояснення властивостей елементів та їх сполук.

У межах одного періоду із зростанням порядкового номера Z елемента спостерігається тенденція підвищення електронегативності, а в підгрупах – її зниження. Найменшими значеннями електронегативності характеризуються s-елементи першої групи, а найбільшими – p-елементи сьомої групи.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Які характеристики визначають поведінку атома в хімічних реакціях і при утворенні простих речовин?
2. Які енергетичні рівні і підрівні забудовуються в атомах трьох перших періодів?
3. Максимальна кількість електронів на третьому рівні складає 18, але у третьому періоді міститься лише 8 елементів. Чим пояснюється ця суперечність?
4. Чому 4s-родина елементів передує в періодичній системі 3d-родині?
5. Що таке проскок електронів? У атомів яких елементів він спостерігається і чому?
6. Складіть електронні формули для атомів елементів з порядковими номерами 17 і 21. Скільки електронів міститься на кожному енергетичному рівні і підрівні у атомів цих елементів?
7. Які орбіталі кожного енергетичного рівня займають електрони у атомів елементів з порядковими номерами 24 і 29? Складіть їхні електронні формули, враховуючи проскок одного 4s-електрона на 3d-підрівень.
8. На основі електронних формул атомів елементів з порядковими номерами 16 і 43 визначіть період, групу і підгрупу в періодичній системі. До якої родини належить кожний елемент?
9. Складіть електронні формули для атомів елементів з порядковими номерами 41 і 46, враховуючи, що у першого має місце проскок одного, а у другого – двох електронів з 5s-підрівня на 4d-підрівень.
10. До якої родини належать елементи, в атомах яких останній електрон надходить на 4f- або 5f-орбіталь? Скільки елементів містить кожна з цих родин? Чому?
11. До якого періоду, групи і підгрупи належить елемент з електронною конфігурацією: а) $6s^15d^{10}$; б) $6s^26p^2$; в) $3s^23p^4$; г) $6s^25d^1$; д) $4s^23d^2$?
12. Чим аргументується різниця між сучасним формулюванням періодичного закону і його визначенням Менделєєвим?
13. Охарактеризуйте структуру періодичної таблиці елементів.

14. Що таке період? Чим пояснити причину різної довжини періодів? Які періоди називаються малими, типовими, великими?
15. Як і чому змінюються властивості елементів та їхніх сполук із зростанням порядкового номера у межах другого, четвертого періодів?
16. Які елементи п'ятого періоду утворюють оксид EO_2 ? Який з цих елементів утворює газоподібну сполуку з воднем? Складіть формули орто- і метакислот, утворених цими елементами.
17. Складіть формули оксидів і гідроксидів елементів третього періоду, що відповідають їхній вищій валентності. Як змінюється хімічний характер цих сполук при переході від натрію до хлору?
18. Що таке енергія іонізації, в яких одиницях вона вимірюється? Як змінюється енергія іонізації елементів із зростанням заряду ядра?
19. Як і чому змінюється енергія іонізації атомів елементів у межах періоду, підгрупи?
20. Охарактеризуйте поняття: спорідненість до електрона.
21. Що таке електронегативність? Як змінюється електронегативність атомів елементів у межах періоду, підгрупи?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 3

1. Відзначте правильні твердження:

- А) кожен період без виключення починається лужним металом і закінчується інертним газом;
- Б) всі без виключення елементи в періодичній системі розташовані у порядку зростання відносної атомної маси;
- В) більшість елементів великих періодів належать до металів;
- Г) в малих періодах розташовані елементи тільки головних підгруп, а у великих — як головних, так і побічних підгруп.

2. В яких рядах сполук, формули яких наведені нижче, зростають кислотні властивості?

- А) N_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_5
- Б) HF , HBr , HCl
- В) H_2SeO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4
- Г) Al_2O_3 , P_2O_5 , Cl_2O_7

3. Вкажіть скорочені електронні конфігурації атомів елементів V групи головної підгрупи:

- А) $...3s^2 3p^3$
- Б) $...3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
- В) $...2s^2 2p^5$
- Г) $...3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

4. Вкажіть фізичний сенс номера періоду для елементів в періодичній системі:

- А) показує число валентних електронів;
- Б) показує число енергетичних рівнів в атомі;
- В) дорівнює загальному числу електронів в атомі;
- Г) дорівнює числу електронів на зовнішньому енергетичному рівні атома.

5. У якому ряду метали перераховані у порядку зростання хімічної активності простих речовин?

- А) срібло — мідь — золото;
- Б) золото — срібло — мідь;
- В) мідь — срібло — золото;
- Г) срібло — золото — мідь.

6. Виходячи з скорочених формул електронних конфігурацій атомів, вкажіть елементи однієї групи:

- А) $...3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
- Б) $...3s^2 3p^5$

Б) $\dots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ Г) $\dots 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

7. Вкажіть фізичний сенс номера групи для елементів в періодичній системі:

А) для деяких елементів дорівнює числу електронів на зовнішньому енергетичному рівні;

Б) як правило, дорівнює числу валентних електронів;

В) дорівнює числу енергетичних рівнів в атомі;

Г) для деяких елементів дорівнює сумі числа електронів на зовнішньому енергетичному рівні і d-електронів на передзовнішньому енергетичному рівні.

8. У якого з елементів, скорочені електронні конфігурації атомів яких приведені нижче, металеві властивості виражені сильніше?

А) $\dots 1s^2 2s^2$

В) $\dots 3d^3 4s^2$

Б) $\dots 3s^2 3p^3$

Г) $\dots 3s^2 3p^6 4s^1$

9. Атом елемента має скорочену електронну конфігурацію $\dots 2s^2 2p^2$. Цьому елементу відповідає воднева сполука з формулою:

А) RH

Б) RH_3

В) RH_2

Г) RH_4

10. У головних підгрупах розташовані елементи:

А) тільки s- і p-родин;

Б) як правило, з однаковим числом електронів на зовнішньому енергетичному рівні для всіх елементів даної підгрупи;

В) тільки неметали;

Г) як метали, так і неметали.

11. В яких рядах елементів, символи яких наведені нижче, електронегативність спочатку зростає, а потім спадає?

А) Na, Mg, C

В) I, Cl, Br

Б) Na, K, Rb

Г) K, Be, Cs

12. У яких елементів, скорочені електронні конфігурації атомів яких приведені нижче, однакова формула водневої сполуки?

А) $\dots 2p^6 3s^1$

В) $\dots 3s^2 3p^3$

Б) $\dots 3s^2 3p^4$

Г) $\dots 2s^2 2p^4$

13. У яких рядах сполук, формули яких приведені нижче, зростають зліва направо кислотні властивості водневих сполук?

А) H_2Te , H_2Se , H_2S , H_2O
Б) HF , HCl , HBr , HI

В) H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te
Г) HI , HBr , HCl , HF

14. Вкажіть формулу вищого оксиду елемента зі скороченою електронною конфігурацією атома $\dots 3d^5 4s^2$:

А) R_2O_5 Б) R_2O_7 В) RO_3 Г) RO_2

15. В якому ряду елементів, хімічні знаки яких приведені нижче, радіус атома спочатку зростає, а потім спадає?

А) Li , K , Be В) Cl , Br , I
Б) C , N , O Г) K , Ca , Cs

16. Вкажіть формули водневих сполук, водні розчини яких мають основні властивості:

А) HF Б) NH_3 В) NaOH Г) CH_4

17. У якому ряду вказані символи елементів s-, p- і d-родин?

А) K , H , Ca В) Ba , C , Co
Б) Fe , F , Tl Г) He , Mg , Ag

18. У яких рядах елементів металеві властивості спочатку зростають, а потім спадають?

А) Натрій, Калій, Рубідій; В) Бор, Літій, Магній;
Б) Бор, берилій, Літій; Г) Магній, Літій, Бор.

19. Радіус атома якого елемента найбільший?

А) Берилію Б) Бору В) Магнію Г) Алюмінію

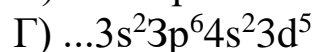
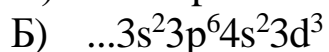
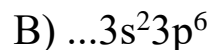
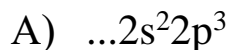
20. У одній групі розташовані елементи:

А) з близькими значеннями електронегативності;
Б) з однаковим (як правило) числом валентних електронів;
В) з подібними хімічними властивостями простих речовин;
Г) з однаковою (в більшості випадків) формулою вищого оксиду.

21. В якому ряду елементів, хімічні знаки яких приведені нижче, неметалічні властивості зліва направо зростають?

А) O , Po , S , Te , Se В) Po , Ti , Se , S , O
Б) O , Se , S , Po , Te Г) O , S , Se , Te , Po

22. Які скорочені електронні конфігурації відповідають d-елементам IV періоду?



23. Елементи V групи утворюють оксиди із загальною формулою:



24. Вкажіть ряд елементів, в якому вони перераховані у порядку зменшення радіусу атома:

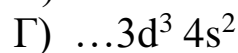
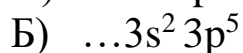
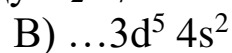
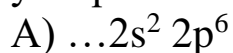
A) Натрій, Силіцій, Алюміній;

Б) Силіцій, Алюміній, Натрій;

В) Натрій, Алюміній, Силіцій;

Г) Алюміній, Натрій, Силіцій.

25. Вкажіть скорочені електронні конфігурації атомів елементів, утворюючих вищі оксиди складу R₂O₇



ТЕМА 4

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА МОЛЕКУЛ

План викладення матеріалу

- 4.1. Умови виникнення хімічного зв'язку.
- 4.2. Типи та характеристики хімічного зв'язку.
 - 4.2.1. Ковалентний зв'язок.
 - 4.2.2. Йонний зв'язок.
 - 4.2.3. Металічний зв'язок.
- 4.3. Дальнодіючий хімічний зв'язок
 - 4.3.1. Водневий зв'язок
 - 4.3.2. Універсальна міжмолекулярна взаємодія.

4.1. Умови виникнення хімічного зв'язку.

Утворення молекул з атомів відбувається за рахунок виникнення хімічних зв'язків між атомами.



Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка двох- або багатоатомна система (молекула, йон, радикал, кристал)

Причиною утворення хімічного зв'язку є взаємодія електронів зовнішніх електронних орбіталей – валентних електронів. Внутрішні електрони впливають лише на міцність і характер хімічного зв'язку.

Зв'язок між атомами *виникає тому*, що енергія двох атомів, зв'язаних між собою хімічним зв'язком, менша, ніж енергія кожного з цих атомів окремо.

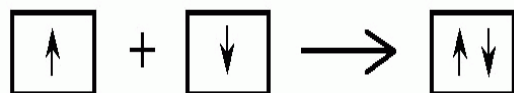
Природа хімічного зв'язку (за англійським вченим Г. Деві) електрична. Це означає, що при його утворенні найбільш суттєву роль відіграють сили взаємодії між електричними зарядами, носіями яких є негативно заряджені електрони й позитивно заряджені ядра атомів.

Типи хімічних зв'язків можуть бути описані двома методами: методом валентних зв'язків (ВЗ) і методом молекулярних орбіталей (МО).

У методі ВЗ механізм виникнення зв'язку полягає в спаруванні електронів, що призводить до злиття електронних хмар під час зближення атомів.

Хімічний зв'язок виникає, коли атоми мають:

1. Неспарені електрони з різними спінами:



2. Вакантну орбіталь у одного атома та спарені електрони у іншого атома:



3. Позитивний заряд у однієї з взаємодіючих частинок та негативний у іншої:



(Йонний кристал або полярна молекула);

4. Несиметричні електронні хмари, в яких електрони одного атома притягуються до ядра іншого атома.

Механізм утворення хімічного зв'язку розглянемо на прикладі молекули водню:



Ядро вільного атома Гідрогену оточено сферичною симетричною електронною хмарою, утвореною 1s-електроном. Під час наближення атомів до певної віддалі між ними виникають як сили притягання, так і сили відштовхування. У разі зближення атомів з антипаралельними спінами електронів їх електромагнітні поля об'єднуються, утворюючи стійку електродинамічну систему. Сила відштовхування буде виникати у випадку наявності електронів з паралельними спінами $\uparrow\uparrow$, тобто в цьому випадку хімічний зв'язок не утворюється.

Зрозуміло, що система буде стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування (рис. 4.1).

Під час утворення хімічного зв'язку електронами з антипаралельними спінами відбувається часткове перекривання їхніх електронних хмар. У результаті між центрами обох ядер

виникає молекулярна двоелектронна хмара, що має максимальну електронну густину у просторі між ядрами: збільшення ж густини негативного заряду сприяє сильному зростанню сил притягання між ядрами і молекулярною хмарою.

Взаємодія двох ядер з двома електронами призводить до виділення енергії – система стає більш стійка ($\Delta H = -436 \text{ кДж/моль}$).



Рисунок 4.1 – Сили міжатомної взаємодії: відштовхування між електронними оболонками двох атомів та між їх ядрами; притягання між ядром одного атома і електронною оболонкою іншого і навпаки.

Отже, рушійною силою утворення хімічного зв'язку є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду, що притягує до себе позитивно заряджені ядра атомів.

Система має мінімальну енергію на деякій відстані між ядрами.

Якщо у атомів Гідрогену, що зблизились до стикування, відстань між ядрами 106 ПМ ($1 \text{ ПМ} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}$), то після перекривання електронних хмар ця відстань становить 74 ПМ.

Довжина зв'язку $l_{\text{зв}}$ – це відстань між ядрами хімічно сполучених атомів.

Довжину зв'язку вимірюють частіше у нанометрах [нм], пікометрах [пм], але інколи – в ангстремах [\AA] ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

В молекулі Гідрогену дорівнює $l_{\text{зв}} = 74 \text{ ПМ}$.

Довжина зв'язку залежить від розмірів атомів та ступеню перекривання їх хмар:

- Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок,

зростає його довжина.

- Хімічний зв'язок тим міцніший, чим більше перекривання електронних орбіталей.

H –		H –		H –		H – J
F		Cl		Br		
92	→	128	→	142	→	162
ПМ		ПМ		ПМ		ПМ

Довжина зв'язку зростає зі збільшенням атомного номера галогенів.

Довжина зв'язку завжди менше суми радіусів двох сполучених атомів, оскільки утворення молекули супроводжується, крім зміни енергії, й зміною густини електронних хмар. Наприклад, якщо при утворенні зв'язку між двома атомами Гідрогену, радіуси яких дорівнюють 0,053 нм, електронні хмари взаємно не проникали б одна в одну, то довжина зв'язку повинна була б дорівнювати подвоєному радіусу: $0,053 \times 2 = 0,106$ нм. Насправді ж довжина зв'язку в молекулі H_2 становить 0,074 нм (рис. 4.2). Це свідчить про перекривання електронних хмар ізольованих атомів, що відбувається при утворенні зв'язку, тобто в молекулі змінюється густина і форма електронних хмар порівняно з ізольованими атомами.

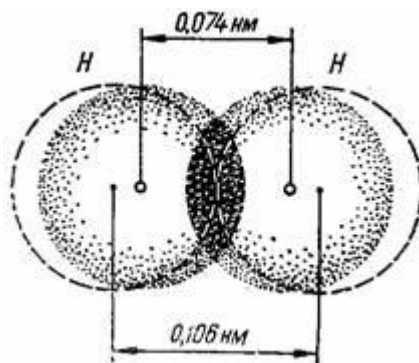


Рисунок 4.2 – Довжина зв'язку в молекулі H_2 .

Отже, при утворенні хімічного зв'язку загальна енергія системи, що складається з двох атомів, зменшується (тобто енергія виділяється). Очевидно, що на розрив зв'язку необхідно витратити таку ж енергію, тобто при розриві зв'язку енергія поглинається.

Кількість енергії, яка виділяється при утворенні 1 моля хімічного зв'язку, називається **енергією зв'язку**.

Енергія зв'язку $E_{зв}$ – це міра міцності зв'язку, що визначається кількістю енергії, яка виділяється внаслідок утворення зв'язку.

Одиниці вимірювання енергії зв'язку: [кДж/моль] або – рідше – [eV]. Енергія зв'язку характеризує його міцність: чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. Міцність зв'язку послаблюється у міру збільшення довжини зв'язку.

За допомогою валентних зв'язків з'ясовано механізм утворення хімічного зв'язку. Але за допомогою цього методу не можна пояснити існування молекулярних іонів H_2^+ , F_2^+ , магнітні властивості кисню, зміцнення зв'язку при відриві електронів від деяких молекул та ін.

Тому була запропонована нова теорія - метод молекулярних орбіталей. **Згідно з методом МО:**

- а) усі електрони належать молекулі в цілому;
- б) кожному електрону в молекулі відповідає молекулярна орбіталь σ , π , δ , φ ;
- в) молекулярну орбіталь можна розглядати як лінійну комбінацію атомних орбіталей.

Хімічний зв'язок за методом МО є результатом розподілення електронів у молекулі за її орбіталями. Орбіталі заповнюються в порядку зростання енергії відповідно до правил Хунда та принципу Паулі.

Розглянемо утворення молекули водню H_2 за методом молекулярних орбіталей.

З двох атомних $1s$ -орбіталей утворюються дві молекулярні орбіталі: одна - зв'язуюча, енергія її менша, ніж енергія двох атомних орбіталей; друга - розпушуюча або антизв'язуюча орбіталь, енергія її більша ніж енергія атомних орбіталей.

Якщо електрони мають антипаралельні спіни, то при утворенні молекули вони переходять на зв'язуючу орбіталь; при цьому енергія виділяється. Зв'язуюча молекулярна орбіталь характеризується підвищеною електронною густиною у між'ядерному просторі.

Якщо електрони мають паралельні спіни, то один з них йде на зв'язуючу орбіталь, інший на розпушуючу орбіталь. Густина електронної хмари в між'ядерному просторі мала і може дорівнювати нулю. Утворення стійких молекул можливо, якщо число електронів на зв'язуючих орбіталях більше, ніж на

антизв'язуючих. Цим пояснюється утворення молекулярно стійкого йону H_2^+ : поодинокий електрон з атомної $1s$ -орбіталі переходить на зв'язуючу молекулярну орбіталь, що супроводжується зменшенням енергії.

Можна стверджувати, що при переході електронів на зв'язуючу орбіталь виділяється стільки енергії, скільки її треба затратити на переведення електронів на антизв'язуючу орбіталь, тому в молекулі завжди є вакантна антизв'язуюча орбіталь.

Теорія методу МО більш точна й загальна, але метод валентних зв'язків знайшов ширше використання, бо є досить наочним і зрозумілим за фізичним змістом.

4.2. Типи та характеристики хімічного зв'язку

Природа хімічного зв'язку єдина – електронна, але в різних випадках вона здійснюється по-різному. Тому говорять про різні типи хімічного зв'язку.

Розрізняють основні типи хімічного зв'язку:

1. Ковалентний.
2. Йонний.
3. Металічний.
4. Водневий.

Льюїс (1916 р.) запропонував розглядати утворення зв'язку як наслідок виникнення спільних для двох атомів електронних пар (рис. 4.3).

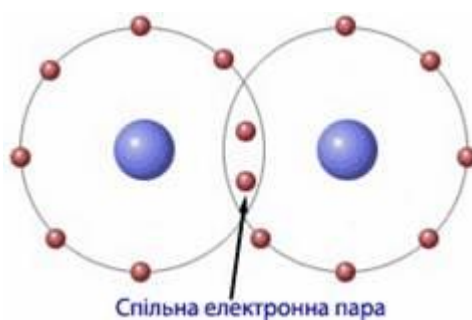


Рисунок 4.3. – Спрощена модель виникнення спільної електронної пари при утворення ковалентного зв'язку.

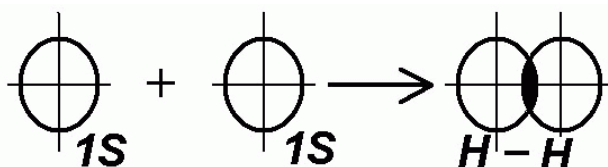
Для цього кожний атом надає однакову кількість електронів і намагається оточити себе октетом або дублетом електронів, характерним для зовнішньої електронної конфігурації інертних газів.

4.2.1. Ковалентний зв'язок

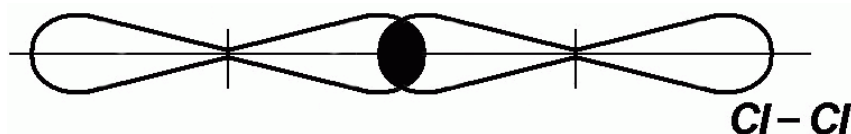
Ковалентний зв'язок – найпоширеніший тип хімічного зв'язку, що здійснюється при взаємодії атомів елементів з однаковими або близькими значеннями електронегативності.

Ковалентний зв'язок здійснюється за допомогою двох спільних електронів, або *електронної пари*, яка належить обом хімічно сполученим атомам.

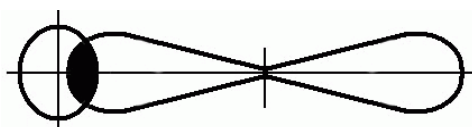
У молекулі водню хімічний зв'язок виникає за рахунок неспарених 1s-електронів кожного атома.



Ковалентний зв'язок у молекулі хлору здійснюється за рахунок неспарених p-p – електронів



У молекулі хлороводню HCl - за допомогою s- і p – електронів



Якщо між атомами виникає один ковалентний зв'язок, *одна спільна електронна пара*, то він називається *одинарним*, якщо більше, то кратним: подвійним, потрійним.

Графічно за методом Льюїса утворення ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів подають за допомогою точок, які позначають зовнішні електрони атома (рис. 4.4).

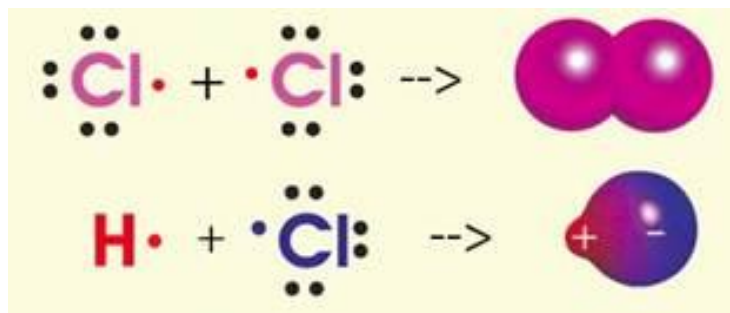
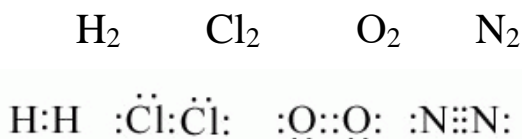


Рисунок 4.4 – Утворення ковалентного зв'язку відповідно до теорії Льюїса.

Розрізняють два види ковалентного зв'язку: неполярний і полярний.

У разі **неполярного ковалентного зв'язку** електронна пара, утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі *симетрично* відносно ядер обох атомів. Прикладом є двоатомні молекули, які складаються з атомів одного елемента:



У разі **полярного ковалентного зв'язку** електронна хмара зміщена в бік атома з більшою відносною електронегативністю



Кількісною мірою полярності хімічного зв'язку є його **дипольний момент**, який визначається формулою:

$$\mu = \bar{e} \cdot \ell$$

де \bar{e} - заряд диполя;

ℓ - відстань між центрами тяжіння позитивного та негативного зарядів.

Дипольний момент *характеризує* відтягування електронної хмари в бік одного з атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

Дипольний момент вимірюється в дебаях ($\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{М}$)

Крім полярності, довжини зв'язку, енергії зв'язку ковалентний зв'язок характеризується насичуваністю та направленістю.

Під **насичуваністю** розуміють здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків. Наприклад, один атом Гідрогену утворює один зв'язок, атом Карбону – чотири зв'язки (чотири неспарених електрони). Однак, при наявності насичених ковалентних зв'язків атоми можуть утворювати складніші молекули за донорно-акцепторним механізмом.

Напрявленність ковалентного зв'язку – це таке розміщення електронної густини між атомами, яке визначається просторовою орієнтацією валентних орбіталей і забезпечує їх максимальне перекривання. Найбільш міцні хімічні зв'язки виникають в напрямі максимального перекривання атомних орбіталей.

Залежно від напрямку перекриття атомних орбіталей розрізняють σ , π , і δ - зв'язки.

σ - зв'язок виникає при перекриванні атомних орбіталей вздовж осі X. Це *найбільш міцний зв'язок*. Перекриття s-p, p-p, p-d, d-d, s-d - орбіталей вздовж осі X зумовлює відтворення σ - зв'язку.

Перекриття атомних орбіталей по обидва боки від осі X, що з'єднує ядра, обумовлює появу π - зв'язку. Цей зв'язок виникає при перекритті p-p - орбіталей по осі Y та Z які перпендикулярні осі X. Цей зв'язок можливий також при перекритті p-d, d-d -орбіталей.

δ – зв'язок виникає при перекриванні двох d-d -орбіталей усьома чотирма пелюстками.

π - та δ - зв'язки, накладаючись на σ - зв'язок, дають *подвійні* та *потрійні* зв'язки.

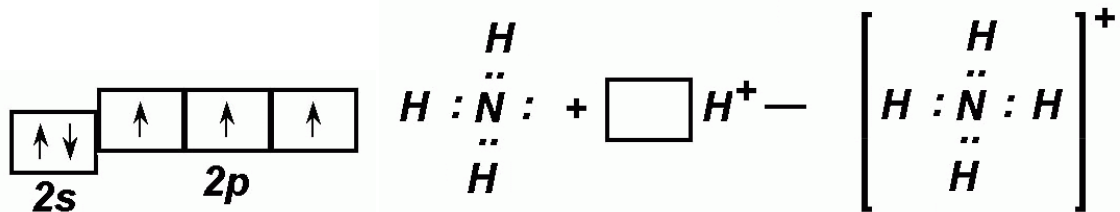
Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари одного атома і вільної орбіталі іншого атома називається донорно-акцепторним.

Атом, що надає неподілену електронну пару, називається **донором**, а атом, що приймає її, тобто надав вільну орбіталь, називається **акцептором**.

Утворений таким шляхом ковалентний зв'язок називається **донорно-акцепторним**, або **координаційним зв'язком**.

Розглянемо механізм утворення йона амонію NH_4^+ :

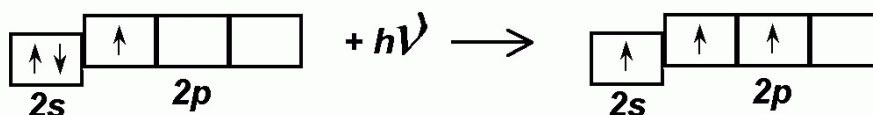
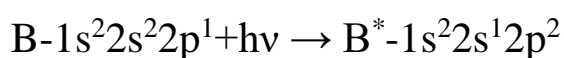




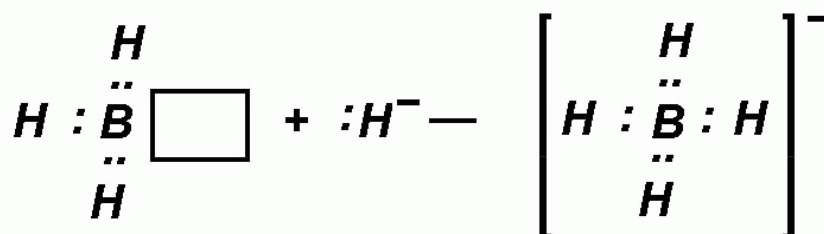
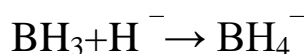
N - донор,

H^+ - акцептор

Аналогічні властивості виявляє молекула BH_3 :

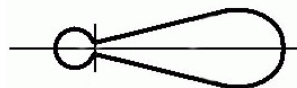


У молекули BH_3 є вільна орбіталь у Бора. Бор є акцептором, а йон H^- донор:



Електрони, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку, перебувають у різних станах, тобто перебувають на різних атомних орбіталах. Здавалося б, що й зв'язки в молекулі за міцністю повинні бути нерівноцінними. Однак досвід показує, що вони рівноцінні, їх рівноцінність пояснює **теорія гібридизації** атомних орбіталей згідно з якої при утворенні молекул відбувається вирівнювання енергії та форми електронних хмар.

Виникають рівноцінні гібридизовані орбіталі, які асиметричні і сильно витягнуті по один бік від ядра:



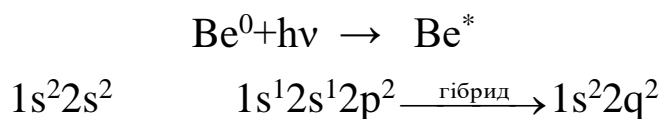
Напрявленість ковалентного зв'язку зумовлена розміщенням орбіталей у просторі. Це зумовлює просторову структуру молекул, тобто їх геометричну форму.

Тип гібридизації залежить від електронів, які беруть участь в гібридизації:

1. **sp-Гібридизація.** При комбінації однієї s- і однієї p-орбіталей виникають дві sp-гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° і мають *лінійну форму*.
2. **sp²-Гібридизація.** Комбінація однієї s- і двох p-орбіталей приводить до утворення sp²-гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом 120° , тому молекула набуває *форми правильного трикутника*.
3. **sp³-Гібридизація.** Комбінація чотирьох орбіталей – однієї s- і трьох p- приводить до sp³-гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин *тетраедра* під кутом $109^{\circ}28'$.
4. **sp³d-Гібридизація.** Комбінація однієї s-, трьох p- і однієї d-орбіталей дає sp³d-гібридизацію, що визначає просторову орієнтацію п'яти sp³d-гібридизованих орбіталей до вершин *тригональної біпірамід*.
5. **Інші типи гібридизації.** У випадку sp³d²-гібридизації шість sp³d²-гібридизованих орбіталей напрямлені до вершин *октаедра*. Орієнтація семи орбіталей до вершин *пентагональної біпірамід* відповідає sp³d³-гібридизації (або іноді sp³d²f) валентних орбіталей центрального атома молекули чи комплексу.

Якщо в перекриванні електронних хмар беруть участь s- та s-валентні електрони, наприклад, молекула H₂, або електрони s- і p-підрівнів (HCl) чи p- і p- електрони (молекула Cl₂), то такі молекули мають лінійну форму.

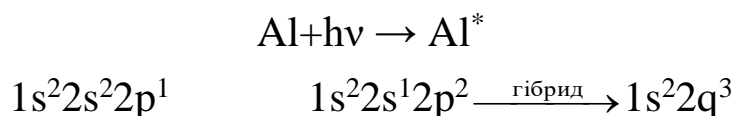
Розглянемо утворення молекули BeCl₂. Ступінь окислення Берилію в молекулі +2, Хлору -1. В основному стані валентність Берилію дорівнює нулю. Перехід атома Берилію в збуджений стан супроводжується роз'єднанням спарених електронів. Перехід 2s-електрона на 2p-орбіталь потребує затрати енергії, яка з надлишком компенсується в реакції за рахунок утворення двох зв'язків, які є рівноцінними (sp - гібридні орбіталі).



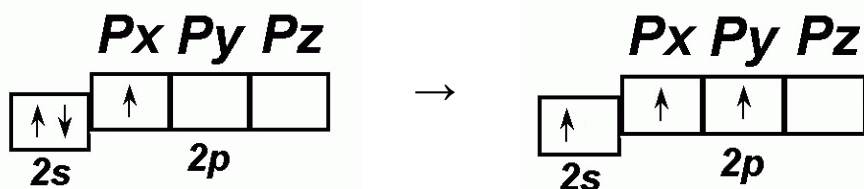
У просторі вони розміщуються під кутом 180° . Завдяки цьому молекула має лінійну форму. sp - гібридизація характерна для елементів II групи.

Для елементів III групи характерна sp^2 -гібридизація. При здійсненні гібридизації утворюються молекули плоскої трикутної форми.

Розглянемо утворення AlCl_3 :



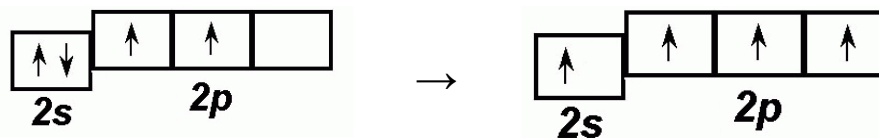
При збудженні атома Алюмінію $2s$ - електрон перейде на $2p$ -орбіталь. Це забезпечує утворення трьох гібридизованих орбіталей, розташованих під кутом 120°



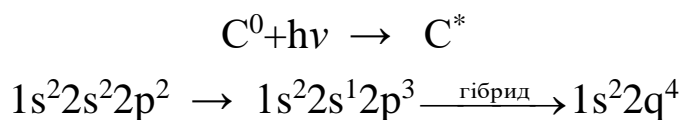
У атома Алюмінію в утворенні зв'язку приймають участь три електрони, а у атома Хлору один неспарений електрон. Молекула AlCl_3 має форму плоского рівностороннього трикутника з атомом Al у центрі. Кут між осями гібридизованих орбіталей становить 120° , усі чотири атоми розташовані в одній площині.

Під час утворення молекули метану атом Карбону переходить у збуджений стан. В основному стані він має два неспарених електрони, у збудженому - чотири:





Орбіталі одного s- і трьох p- електронів утворюють чотири однакові гібридизовані орбіталі. Така гібридизація називається sp-гібридизацією.



Валентний кут між осями гібридизованих орбіталей становить $109^\circ 28'$ і молекула має тетраедричну форму.

У молекул амоніаку та води відбувається sp^3 -гібридизація атомів Нітрогену та Оксигену. За допомогою P_x -, P_y -, P_z - орбіталей утворюються валентні кути зв'язків менші від тетраедричного. Це пояснюється тим, що одна sp-орбіталь з чотирьох у атома Нітрогену зайнята неподіленою електронною парою, а у атома Оксигену ними найняті дві sp-орбіталі. Відбувається зміна кута. Це пояснюється взаємовідштовхуванням ядер атомів Нітрогену і Гідрогену (кут $107,3^\circ$) та ядер атомів Оксигену та Гідрогену (кут $104,5^\circ$).

Речовини з ковалентними зв'язками поділяються на дві нерівні групи: молекулярні та атомні (або немоллекулярні), яких значно менше, ніж моллекулярних.

Молекулярні сполуки за звичайних умов можуть перебувати у різних агрегатних станах: у вигляді газів (CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 , O_2 , NH_3), легколетких рідин (Br_2 , H_2O , C_2H_5OH) чи твердих кристалічних речовин, більшість з яких, навіть при дуже незначному нагріванні, здатні швидко плавитися чи легко сублімуватися (S_8 , P_4 , I_2 , цукор $C_{12}H_{22}O_{11}$, «сухий лід» CO_2).

Низькі температури плавлення, возгонки і кипіння моллекулярних речовин пояснюються дуже слабкими силами міжмоллекулярної взаємодії у кристалах. Саме тому моллекулярним кристалам не притаманна велика міцність, твердість і електрична провідність (лід чи цукор). При цьому речовини з полярними моллекулами мають більш високі температури плавлення і кипіння, ніж неполярні. Деякі з них розчинні у воді або інших полярних розчинниках. А речовини з

неполярними молекулами, навпаки, краще розчиняються у неполярних розчинниках (бензен, тетрахлорометан). Так, йод, у якого молекули неполярні, не розчиняється у полярній воді, але розчиняється у неполярному CCl_4 і малополярному спирті.

Немолекулярні (атомні) речовини з ковалентними зв'язками (алмаз, графіт, кремній Si, кварц SiO_2 , карборунд SiC та інші) утворюють надзвичайно міцні кристали, за винятком графіту, кристалічна ґратка якого має шарувату структуру. Наприклад, кристалічна ґратка алмазу – правильний тримірний каркас, в якому кожний sp^3 -гібридизований атом карбону сполучений з чотирма сусідніми атомами C σ -зв'язками. По суті увесь кристал алмазу – це одна величезна і дуже міцна молекула. Аналогічну будову мають і кристали кремнію Si, який широко застосовується в радіоелектроніці та електронній техніці. Якщо замінити половину атомів C в алмазі атомами Si, не порушуючи каркасну структуру кристалу, то отримаємо кристал карборунду – силіцій карбїду SiC – дуже твердої речовини, що використовується як абразивний матеріал. А якщо в кристалічній ґратці кремнію між кожними двома атомами Si вставити по атому O, то утворюється кристалічна структура кварцу SiO_2 – теж дуже твердої речовини, різновид якої використовують як абразивний матеріал «наждак».

Кристали алмазу, кремнію, кварцу та подібні до них за структурою – це атомні кристали, вони являють собою величезні «супермолекули».

Немолекулярні (атомні) кристали, що складаються зі сполучених між собою хімічними зв'язками атомів одного чи двох елементів, належать до тугоплавких речовин. Високі температури плавлення зумовлюються необхідністю витрати великої кількості енергії для розриву міцних хімічних зв'язків при плавленні атомних кристалів, а не слабкої міжмолекулярної взаємодії, як у випадку молекулярних речовин. З цієї ж причини багато атомних кристалів при нагріванні не плавляться, а розкладаються або одразу переходять у пароподібний стан (возгонка), наприклад, графіт сублимується при 3700°C .

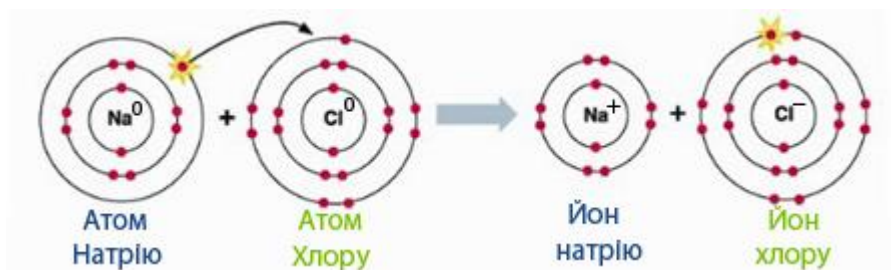
Немолекулярні речовини з ковалентними зв'язками нерозчинні у воді та інших розчинниках, більшість з них не проводить електричний струм (крім графіту, для якого притаманна електропровідність, і напівпровідників – кремнію, германію та ін.).

4.2.2. Йонний зв'язок

Йонний зв'язок – це крайній випадок ковалентного полярного зв'язку, який виникає тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою ($\Delta\chi > 1,7$), а це відбувається при взаємодії йонів, утворених з атомів елементів, що характеризуються суттєво відмінними хімічними властивостями.

Залежно від індивідуальних властивостей у атомів одних елементів переважає тенденція до утрати електронів з перетворенням у *позитивно заряджені йони (катіони)*, а атоми інших елементів, навпаки, прагнуть набути електрони, перетворюючись при цьому в *негативно заряджені йони (аніони)*.

Якщо електронні хмари спарених електронів у молекулі майже повністю зсунуті в бік одного з атомів, то виникає так званий хімічний **йонний зв'язок**. Такий зв'язок можна вважати чисто кулонівським, бо переважають сили електростатичного тяжіння протилежно заряджених йонів, які утворюються за рахунок перебігу одного чи кількох електронів від одного атома до іншого і їх спарювання. Такі сполуки утворюють *галоїди лужних та лужноземельних металів*, наприклад, NaCl, LiF. (рис. 4.5).



Клікніть і тягніть для зауважень



Рисунок 4.5 – Умовна модель утворення йонів Na^+ і Cl^- шляхом повного передавання валентного електрона від атома натрію атому хлору.

Йонний зв'язок можна розглядати як граничний випадок полярного ковалентного хімічного зв'язку з максимально можливою асиметрією зарядів у реальних хімічних сполуках.

На відміну від ковалентного зв'язку йонний зв'язок не має напрямленості та характеризується ненасиченістю.

Отже, *ненапрявленність* пояснюється тим, що електричне поле йона має сферичну симетрію і зменшується із відстанню в усіх напрямках, тому взаємодія між йонами здійснюється незалежно від напрямку.

Зрозуміло, що взаємодія двох йонів протилежного знака не може привести до повної взаємної компенсації їх силових полів. Тому йон з певним зарядом зберігає здатність притягувати інші йони протилежного знака в усіх напрямках. Кількість таких «притягнутих» йонів обмежується лише їх геометричними розмірами і силами взаємного відштовхування.

Ненасиченість – це властивість йонного зв'язку, яка виявляється у здатності йона, що має певний заряд, приєднувати будь-яку кількість йонів протилежного знака.

При йонному зв'язку кожний йон, будучи носієм електричного заряду, є джерелом силового електричного поля, тому при близькій відстані між йонами вони взаємно впливають один на одного.

Поляризація йона – це деформація його електронної оболонки під впливом електричного силового поля іншого йона.

В йонному зв'язку завжди є ковалентна частина хімічного зв'язку, яка обумовлює кристалізацію сполук у певній послідовності.

За звичайних умов йонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин, які мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими. Наприклад, температури плавлення та кипіння NaCl становлять відповідно 801⁰C і 1413⁰C, CaF₂ – 136⁰C і 2500⁰C. У твердому стані йонні сполуки не проводять електричний струм. Вони добре розчиняються у воді і слабо або зовсім не розчиняються в неполярних розчинниках (гас, бензин). У полярних розчинниках йонні сполуки дисоціюють (розпадаються) на йони. Це пояснюється тим, що йони мають більш високі енергії сольватації, які здатні компенсувати енергію дисоціації на йони в газовій фазі.

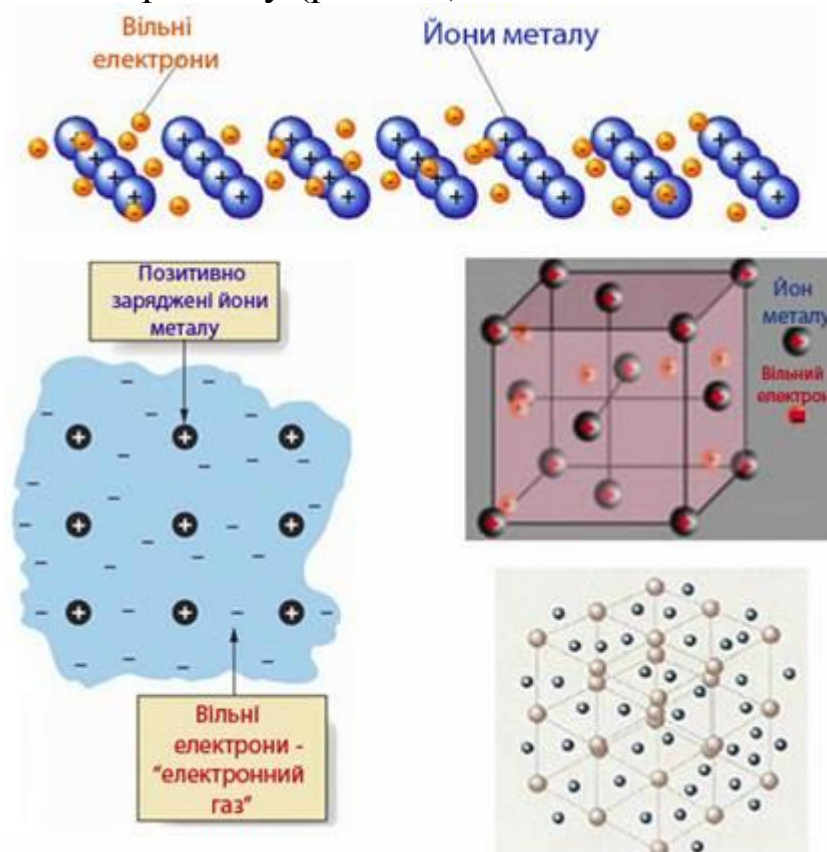
4.2.3. Металічний зв'язок

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні мають невелику кількість валентних електронів, низьку енергію іонізації та надлишок валентних орбіталей. Ці електрони внаслідок

великих радіусів атомів металів достатньо слабо зв'язані зі своїми ядрами і можуть легко відриватися від них.

При зближенні атомів внаслідок утворення кристалічної ґратки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу і стають спільними для всього кристалу металу. В результаті в кристалічній ґратці металу виникають позитивно заряджені йони металу та *електронний газ* – сукупність рухливих електронів, які вільно пересуваються по кристалу металу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала. Такий тип хімічного зв'язку називається металічним.

Металічним називається багатоцентровий зв'язок, який існує в металах та їх сплавах між позитивно зарядженими йонами та валентними електронами, що є спільними для всіх йонів і вільно пересуваються по кристалу (рис. 4.6).



Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 4.6. – Різновиди моделей металічного зв'язку.

Просторова будова металів – це кристал, який можна уявити як ґратку з позитивно зарядженими йонами у вузлах, занурену у негативно заряджений електронний газ (рис.4.6). Всі атоми віддають свої валентні електрони на утворення електронного газу, що вільно переміщуються усередині кристалу, не порушуючи хімічного зв'язку.

Завдяки легкому невпорядкованому пересуванню електронного газу одночасно у всі боки металічний зв'язок є сферично симетричним.

Металічні кристали утворюють, в основному, три види кристалічних ґраток (рис. 4.7), однак деякі метали залежно від температури можуть мати різні структури.

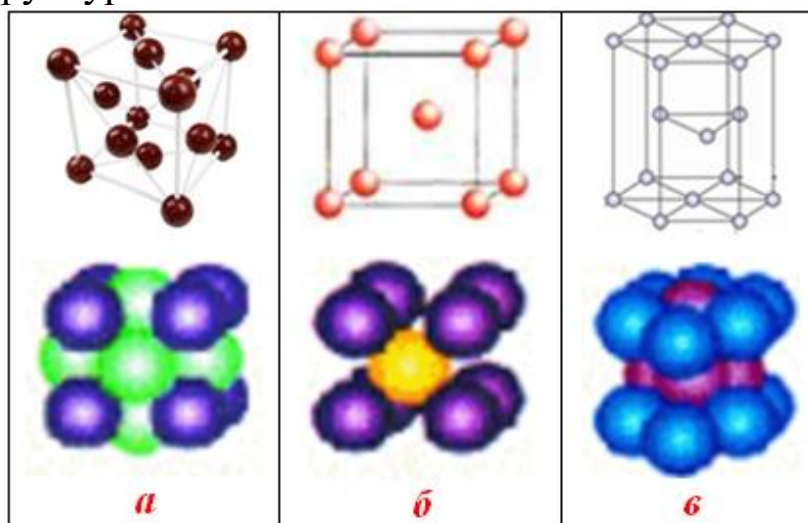


Рисунок 4.7. – Кристалічні ґратки металів: а) кубічна гранецентрована (Cu, Au, Ag, Al); б) кубічна об'ємноцентрована (Li, Na, Ba, Mo, W, V); в) гексагональна (Mg, Zn, Ti, Cd, Cr).

Металічний зв'язок характерний для металів і сплавів у твердому та рідкому стані. У пароподібному стані атоми металів з'єднані між собою ковалентними зв'язками.

У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних d-металів зв'язок між атомами є частково ковалентним.

Металічний зв'язок дещо подібний до ковалентного, оскільки і в його основі лежить усупільнення валентних електронів. Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) та їх рівномірного розподілу по кристалу зумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема, високу тепло- та електропровідність, пластичність (тобто здатність без руйнування зазнавати деформації при звичайних чи підвищених температурах), непрозорість і металічний блиск, зумовлений їх здатністю відбивати світло.

Електрони, які здійснюють металічний зв'язок, вільно переміщуються по всьому кристалу і належать всім його атомам. Саме тому кристали з ковалентним зв'язком крихкі, а з металічним - пластичні, тобто вони змінюють форму при ударі, витягуються в дріт тощо.

4.3. Дальнодіючий хімічний зв'язок

Хімічні властивості речовин на практиці виявляються через хімічну поведінку не окремої частинки речовини, а через велику їх сукупність – *агрегатів, асоціатів, кристалів* тощо. У газоподібному стані сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, оскільки молекули, що мають значну кінетичну енергію, рухаються хаотично і знаходяться одна від одної на великій відстані (порівняно з власними розмірами). Однак у рідкому і твердому стані частинки перебувають на малих відстанях, тому завдяки дальнодіючому зв'язку сили міжмолекулярної взаємодії настільки зростають, що завдяки їм частинки утримуються разом – саме тому в конденсованому стані при постійній температурі рідини і тверді тіла зберігають постійним свій об'єм.

Дальнодіючий хімічний зв'язок зумовлюється наявністю електромагнітних полей, що утворюють атомні ядра і електрони у молекулах, і виникає між окремими частинками на відстанях, які в багато разів перебільшують довжини звичайних короткодійчих зв'язків, тому відповідно у десятки разів поступається міцності вже розглянутих типів зв'язків. Основна характерна ознака дальнодіючих зв'язків полягає у тому, що вони є результатом колективного руху електронів і колективної взаємодії багатьох структурних одиниць сполуки.

Дальнодіючі хімічні зв'язки умовно поділяються на такі групи:

- *специфічна міжмолекулярна взаємодія, до якої належить водневий зв'язок;*
- *універсальна міжмолекулярна взаємодія.*

4.3.1. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входить Гідроген і елемент з високою електронегативністю F, O, N, рідше - Cl, S.

Завдяки малому розміру H^+ і його високій поляризувальній здатності атом H однієї молекули може притягуватися до електронегативного атома сусідньої молекули і навіть з'єднуватися з його електронною оболонкою. Це зумовлює виникнення водневого зв'язку.

Водневий зв'язок – це електростатична взаємодія між протонізованим атомом Гідрогену однієї молекули і атомом електронегативного елемента з негативним зарядом іншої молекули.

У такій молекулі спільна електронна пара дуже зміщена від атома Гідрогену до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд Гідрогену сконцентрований в малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усупільнюючи її. У результаті утворюється другий слабкіший зав'язок, що дістав назву водневого.

В утворення водневого зв'язку крім електростатичного притягіння між протоном та полярною групою робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія. Для цього зв'язку характерні направленість у просторі і насичуваність.



Енергія водневого зв'язку становить 8-40 кДж/моль і за міцністю дещо перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії, проте набагато менша за енергію ковалентного зв'язку. Енергія водневого зв'язку зменшується зі збільшенням температури, тому він більш характерний для речовин у твердому і рідкому станах, а в газах виявляється незначною мірою.

Розглянемо утворення водневого зв'язку на прикладі гідрогенфториду HF. При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомом Н і атомом F, який характеризується високою електронегативністю, електронна хмара атома Гідрогену значно зміщується до атому Флуору. У результаті атом F набуває суттєвого ефективного негативного заряду, а ядро атома Н (протон) із зовнішнього по відношенню до атома Флуору боку майже втрачає електронну хмару. Між протоном атома Н і негативно зарядженим атомом F сусідньої молекули виникає електростатичне притягіння, що й зумовлює утворення водневого зв'язку. Внаслідок водневого зв'язку молекули гідрогенфториду у твердому, рідкому і навіть газоподібному станах асоційовані у зигзагоподібні ланцюги (рис.4.8а). У структурних формулах водневий зв'язок позначається трьома точками (рис. 4.8б).

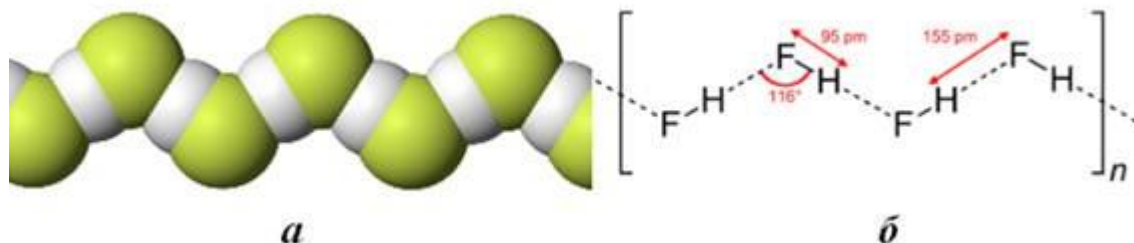
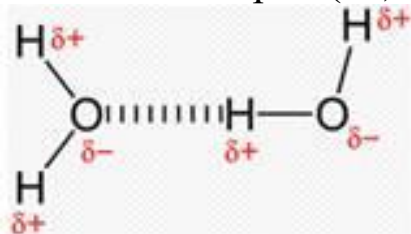


Рисунок 4.8. – Водневий зв'язок в HF: а) молекулярна модель у вигляді зигзагоподібного ланцюгу; б) структурна формула.

Схильність до утворення водневих зв'язків зумовлює специфічні властивості HF. Експериментально встановлено, що при температурі, близькій до температури кипіння, його середній склад приблизно відповідає формулі $(\text{HF})_4$. Навіть у водному розчині зв'язок між молекулами HF настільки міцний, що «одноосновна» гідрогенфторидна кислота дає кислі солі, наприклад KHF_2 з кислотним залишком $[\text{F}-\text{H} \cdot \cdot \cdot \text{F}]^-$. У кристалічному стані HF утворює орторомбічні кристали, які складаються з ланцюгових структур.

Асоціація молекул HF спричиняє аномально високі температури плавлення і кипіння порівняно з гідрогенвмісними сполуками інших елементів підгрупи VIIA (рис. 4.8). Те, що кислота HF на відміну від HCl, HBr і HI належить до слабких електролітів, також є результатом асоціації молекул HF у водневому розчині.

Подібна картина спостерігається й серед сполук елементів VIA-підгрупи з Гідрогеном (H_2O , H_2S), серед яких вода займає особливе місце: вона характеризується аномально високими температурами плавлення і кипіння (рис. 4.8). Водневі зв'язки в ній утворюються за рахунок взаємодії протонізованого атома H (δ^+) однієї молекули і атомом O іншої молекули, на якому зосереджений частковий негативний заряд (δ^-):



Водневі зв'язки у рідкій воді сприяють утворенню *асоціатив молекул* H_2O – димерів, тримерів тощо. Внаслідок утворення водневого зв'язку в кристалі льоду, наприклад, молекули води асоційовані і мають ажурну просторову структуру, в якій кожний атом Оксигену розміщений в центрі тетраедра, вершини якого займають атоми Гідрогену. Саме цим зумовлюється більш низька густина твердої води (льоду) порівняно з рідкою.

Звичайно водневий зв'язок поділяють на два типи:

- Міжмолекулярний водневий зв'язок, який виникає між окремими молекулами, наприклад, H_2O , HF , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, між молекулами води і спиртів чи органічних кислот;
- Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, що виникає між атомами однієї великої молекули, наприклад, в йонах $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ і в багатьох органічних сполуках – при формуванні структур білків, полісахаридів, подвійної спіралі ДНК (α -спіралі, β -складки) тощо.

Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, в хімії органічних сполук, полімерів, білків. Водневі зв'язки помітно впливають на фізичні властивості води і багатьох органічних рідин (спиртів, карбонових кислот, амідів кислот, естерів).

Цікавим є такий факт. Наявністю водневих зв'язків пояснюється блакитний колір чистої води у досить значній її товщі. Коли одна молекула H_2O коливається, вона примушує коливатися й сполучені з нею водневими зв'язками інші молекули. На збудження таких коливань витрачаються червоні промені сонячного світла як найбільш відповідні за енергією. Тому з сонячного спектра «відфільтровуються» червоні промені (їх енергія поглинається і розсіюється молекулами води внаслідок їх коливання у вигляді тепла), але починає проступати інша ділянка спектру – блакитна, що забарвлює воду блакитним кольором. Однак для цього сонячному променю необхідно проникнути не менш, ніж на двохметровий шар чистої води.

4.3.2. Універсальна міжмолекулярна взаємодія

Другий різновид дальнодіючого хімічного зв'язку – **універсальна міжмолекулярна взаємодія**, яка залежно від своєї природи і механізму виникнення поділяється на такі складові: (рис. 4.9): **орієнтаційна, індукційна, дисперсійна – міжмолекулярні сили взаємодії**.

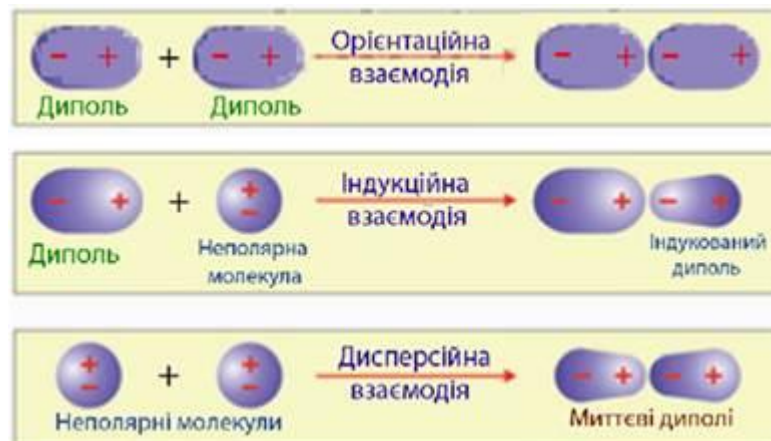


Рисунок 4.9. – Види міжмолекулярної взаємодії.

На відстані одного або декількох нанометрів (10^{-9}м) у речовинах з молекулярною структурою між сусідніми молекулами виникають електростатичні міжмолекулярні сили – так звані **сили Ван-дер-Ваальса**. При цьому електронні хмари не перекриваються і хімічний зв'язок не виникає. Найбільш суттєвою ознакою ванн-дер-ваальсівських сил є універсальність, яка полягає в їх дії між усіма молекулами і атомами без винятку. Вони об'єднують всі види міжмолекулярного притягіння та відштовхування. Ван-дер-ваальсівські сили зростають при зближенні молекул і при збільшенні сумарної кількості електронів. Вони хоч і набагато слабкіші за ковалентні, але діють на значно більших відстанях і тому впливають на структурні, спектральні та інші властивості речовин. Їх основу складає кулонівська взаємодія між електронами однієї молекули та ядрами і електронами багатьох інших молекул, яка на певній відстані врівноважується, створюючи стійку багатомолекулярну систему.

Орієнтаційна взаємодія зумовлюється полярністю молекул. Полярні молекули, в яких центри тяжіння позитивного і негативного зарядів не співпадають, орієнтуються таким чином, щоб полюси з протилежними знаками зарядів розміщувалися поруч, що і зумовлює виникнення притягіння між ними. ***Орієнтаційна міжмолекулярна взаємодія (диполь-дипольна)** – це взаємодія в конденсованому стані речовин, при якій сусідні молекулярні диполі розміщуються один відносно одного протилежно зарядженими полюсами, що забезпечує їх взаємне притягіння.*

Орієнтаційна диполь-дипольна взаємодія збільшується зі збільшенням дипольного моменту й різко падає зі збільшенням відстані між центрами диполів.

Диполь-дипольне притягіння відбувається у тому випадку, коли енергія притягіння перебільшує теплову енергію молекул – звичайно

це спостерігається у твердих і рідких речовинах, які містять полярні молекули (наприклад, HF, H₂O, NH₃, HCl). З підвищенням температури вона помітно слабшає, оскільки тепловий рух молекул заважає їх взаємній орієнтації.

Між сталим диполем полярної й індукованим диполем неполярної молекул здійснюється **індукційна взаємодія**, внаслідок якої індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули, а сама неполярна молекула деформується. Ця деформація тим сильніша, чим більший дипольний момент полярної молекули і чим вища поляризованість неполярної. Індукційна взаємодія може відбуватися також і в речовинах з полярними молекулами, але в цьому випадку вона набагато слабша за орієнтаційну.

Індукційна взаємодія виникає при взаємодії полярної і неполярної молекул. При наближенні полярної молекули до неполярної, але здатної до поляризації, полярна молекула сприяє виникненню в ній наведеного (індукованого) диполя. **Індукційна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія, що зумовлена дією індукованих диполів молекул.

Коли речовина складається з неполярних молекул, наприклад CO₂, виникають диполі, взаємодія яких досить слабка. Безупинна зміна коливання ядер та розміщення електронних хмар спричиняє появу миттєвих диполів, що викликають дисперсійну взаємодію. **Дисперсійна взаємодія** полягає в утворенні миттєвих диполів з неполярних молекул. Внаслідок руху молекул з'являється асиметрія розподілу позитивних і негативних зарядів, що зумовлює виникнення миттєвих диполів, здатних існувати дуже короткий час – порядку 10⁻⁸с. Поперемінно виникаючі диполі різних молекул внаслідок свого руху орієнтуються, як правило, таким чином, що між ними діє то притягіння, то відштовхування, однак завдяки великій швидкості руху електронів, сили притягіння переважають над силами відштовхування. **Дисперсійна міжмолекулярна взаємодія** – це взаємодія між неполярними молекулами, яка виявляється за рахунок їхніх миттєвих мікродиполів, що утворюються внаслідок руху електронів в атомах і коливань ядер.

Енергія, зумовлена дисперсійними силами між молекулами, значно збільшується зі зменшенням відстані між центрами диполів.

Згідно з квантовою механікою миттєві диполі синхронно виникають в усіх речовинах в конденсованому стані. При цьому найближчі ділянки двох сусідніх молекул заряджуються електрикою протилежного знаку, що й призводить до їх взаємного притягіння. Усі

три види ванн-дер-ваальсівської взаємодії властиві для речовин, що перебувають у конденсованому стані, і загальна енергія притягіння між молекулами дорівнює сумі енергій орієнтаційного, індукційного і дисперсійного ефектів. У газоподібному стані ванн-дер-ваальсівські сили виявляються тільки за умов підвищеного тиску, коли відстані між молекулами стають достатніми для міжмолекулярної взаємодії.

Сили відштовхування електронних оболонок молекул – це четверта складова сил міжмолекулярної взаємодії. Енергія сил відштовхування не перевищує 16 кДж/моль, тобто у будь-якому разі вона менше, ніж енергія сил міжмолекулярного притягіння.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що називається хімічним зв'язком? Що є рушійною силою його утворення?
2. У чому полягає природа хімічного зв'язку?
3. Визначте та прокоментуйте поняття: довжина і енергія зв'язку. В яких одиницях вони вимірюються? Як впливають на міцність зв'язку?
4. Що таке ковалентний зв'язок? Сформулюйте основні положення методу валентних зв'язків.
5. У чому суть обмінного і донорно-акцепторного механізмів утворення ковалентного зв'язку?
6. Які частинки називаються донорами електронних пар, а які – акцепторами? Наведіть приклади.
7. Що називається гібридизацією орбіталей? Викладіть основні положення теорії гібридизації.
8. Які типи гібридизації можуть реалізовуватися при утворенні ковалентних зв'язків? Охарактеризуйте їх.
9. Як тип гібридизації впливає на просторову конфігурацію молекули? Наведіть приклади.
10. Що називається напрямленістю ковалентного зв'язку? Як метод валентних зв'язків пояснює напрямленість ковалентних зв'язків у молекулах?
11. Охарактеризуйте σ - і π -зв'язки. При перекриванні яких орбіталей вони утворюються?
12. Охарактеризуйте насиченість ковалентного зв'язку.
13. На які типи поділяється ковалентний зв'язок за характером перекривання валентних орбіталей?
14. Що таке кратність? Якою може бути кратність ковалентного зв'язку?
15. Який зв'язок називається полярним, а який – неполярним? Що називається ефективним зарядом?
16. Охарактеризуйте поняття: диполь, довжина диполю, дипольний момент, індукований диполь.
17. Які властивості притаманні сполукам з ковалентними зв'язками?
18. Що є умовою утворення йонного зв'язку? Що називається йонним зв'язком?
19. Які властивості йонного зв'язку називаються ненапрямленістю і ненасиченістю?

20. Чим зумовлюються структура і міцність йонних сполук? Які властивості для них характерні?
21. Охарактеризуйте металічний зв'язок. Які ознаки металічного зв'язку наближують його до йонного, а які – до ковалентного зв'язку?
22. Що таке водневий зв'язок? Дайте його докладну характеристику.
23. Охарактеризуйте ван-дер-ваальсівські сили міжмолекулярної взаємодії.
24. Що називається орієнтаційною, індукційною і дисперсійною міжмолекулярною взаємодією?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 4

1. В якій з молекул, формули яких наведені нижче, всі зв'язки ковалентні полярні?

- A) H_2O Б) H_2O_2 В) CF_4 Г) P_4

2. В якій з молекул, формули яких наведені нижче, валентність атома карбону рівна двом?

- A) CH_4 Б) CO_2 В) CO Г) H_2CO_3

3. На що перетворився би атом Аргону, якщо б з його ядра зник один протон, а електронна оболонка залишилась без змін?

- A) Cl Б) S^{+4} В) S^{+2} Г) P^{+3}

4. Обчисліть різницю електронегативностей та вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами в молекулі HCl .

- A) ковалентний неполярний; В) йонний;
Б) ковалентний полярний; Г) водневий.

5. Ступінь окиснення атома Хлору дорівнює +1 у молекулі:

- A) Cl_2O Б) HClO_2 В) HCl Г) PbCl_5

6. Орбіталі якого типу перекриваються при утворенні молекули HCl ?

- A) $p \text{ } i \text{ } p$ Б) $s \text{ } i \text{ } p$ В) $s \text{ } i \text{ } s$ Г) $d \text{ } i \text{ } p$

7. Як змінюється енергія іонізації в періоді (зліва – направо)?

- A) зменшується;
Б) залишається незмінною;
В) збільшується;
Г) в малих та великих періодах зміни відбуваються по різному.

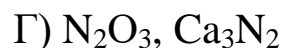
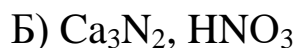
8. Вкажіть формулу речовини, в якій ступінь окиснення атома карбону дорівнює -4:

- A) CO Б) CaC_2 В) Al_4C_3 Г) CO_2

9. Вкажіть назву речовини з йонним зв'язком:

- A) натрій хлорид; В) хлороводень;
Б) озон; Г) фторид нітрогену.

10. Для якої сполуки характерна sp^3 гібридизація ?
А) BCl_3 Б) CH_4 В) $HgCl_2$ Г) $ZnCl_2$
11. Обчисліть різницю електронегативностей та вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами в молекулі Na_3N .
А) ковалентний неполярний; В) йонний;
Б) ковалентний полярний; Г) водневий.
12. Хімічний зв'язок якого типу може утворюватися при взаємодії двох атомних p -орбіталей ?
А) s Б) σ В) d Г) π
13. Обчисліть різницю електронегативностей та вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами в молекулі O_2 .
А) ковалентний неполярний; В) йонний;
Б) ковалентний полярний; Г) водневий.
14. Вкажіть формулу сполук, в яких атоми нітрогену мають однакове значення ступеня окиснення:
А) NO_2, NH_4^+ В) NH_3, HNO_3
Б) Mg_3N_2, NH_3 Г) $(NH_4)_2SO_4, NH_3$
15. Яка з характеристик будови молекули води невірна?
А) водневий зв'язок;
Б) валентний кут $H-O-H$ дорівнює 180° ;
В) 2 зв'язки σ -типу;
Г) зв'язки ковалентні полярні.
16. Вкажіть формулу молекули, що містить як σ так і π -зв'язки:
А) N_2 Б) H_2O_2 В) SO_2 Г) NH_3
17. Якого типу зв'язок виникає між елементами з порядковими номерами в періодичній системі 3 і 9?
А) ковалентний; В) йонний;
Б) металевий; Г) водневий.
18. Вкажіть формули сполук, в яких ступінь окиснення атомів нітрогену однаковий:
А) HNO_3, N_2O_5 . В) N_2O_5, Ca_3N_2



19. Який зв'язок утворюється між молекулами води?

А) ковалентний неполярний;

В) йонний;

Б) ковалентний полярний;

Г) водневий.

20. У якій молекулі зв'язок утворений трьома загальними електронними парами?

А) CO Б) N_2 В) O_2 Г) Br_2

21. Валентний кут Н-В-Н в молекулі BH_3 дорівнює 120° . Який тип гібридизації орбіталей бору використовується для пояснення будови молекули BH_3 ?

А) sp^3 Б) sp В) sp^2 Г) s^2p

22. Міцність зв'язку Н-галоген у ряді молекул:

 $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$

А) поступово зменшується;

Б) практично не змінюється;

В) поступово зростає;

Г) спочатку зростає, а потім зменшується

23. Молекула O_2 містить зв'язки:

А) σ і π Б) σ В) π Г) σ і σ

24. В молекулі якої речовини валентність атома Нітрогену дорівнює п'яти ?

А) азот

В) нітратна кислота

Б) амоніак

Г) нітритна кислота

25. В якому ряду вказані формули лише полярних молекул?

А) O_2 , NH_3 , H_2O В) HF , H_2O , P_4 Б) HCl , NO , H_2 Г) HBr , H_2O , NH_3

ТЕМА 5

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

План викладення матеріалу

- 5.1. Поняття про розчини.
- 5.2. Способи вираження концентрацій розчинів.
- 5.3. Розчинність твердих речовин, рідин і газів у рідинах.
- 5.4. Властивості розведених розчинів.

5.1. Поняття про розчини

Розчинами називаються гомогенні системи, що складаються із двох, або декількох компонентів, кількість яких може змінюватися в досить широких межах. Розчинені речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул, атомів або йонів у розчиннику.

Компонентами розчинів є розчинник (середовище) і розчинена речовина. У випадку водних розчинів розчинником є вода.

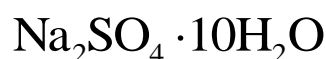
Якщо розчинник і речовина перебувають в однаковому агрегатному стані, то розчинником називається та з речовин, що є в більшій кількості.

Д.І. Менделєєв показав, що розчинення не можна вважати чисто фізичним явищем.

При розчиненні відбувається хімічна взаємодія часток розчинника й речовини, у результаті чого утворюються сполуки, які називаються *сольватами*. Якщо розчинником є вода, то утворені сполуки називаються *гідратами*.

Однак часто гідратна вода при кристалізації входить до складу кристалів. Це *кристалізаційна вода*, а самі кристалічні утворення називаються *кристалогідратами*.

Наприклад,



Розчини бувають насиченими, ненасиченими і пересиченими.

Насичений розчин – це розчин, який знаходиться у рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини при даній температурі.

Ненасичений розчин – це розчин, концентрація якого нижче за насичений при той самій температурі.

Пересичений розчин – це розчин, у якому розчиненої речовини міститься більше, ніж у насиченому при даній температурі.

Процес розчинення відбувається в три основних етапи:

1. Руйнування хімічних і зв'язків у газах, рідинах, твердих тілах, що розчиняються. Енергія затрачується. Ентальпія росте: $\Delta H_1 > 0$;

2. Хімічна взаємодія розчинника з речовиною, що розчиняється, пов'язана з утворенням нових сполук – сольватів (гідратів). Енергія виділяється. Ентальпія системи зменшується: $\Delta H_2 < 0$;

3. Самодовільно протікають процеси, пов'язані з дифузією. Енергія витрачається. Ентальпія системи зростає $\Delta H_3 > 0$.

Сумарний тепловий ефект розчинення може бути позитивним або негативним.

Розчинення протікає самодовільно ($\Delta G < 0$) аж до насичення розчину.

5.2. Способи вираження концентрацій розчинів

Концентрацією називається кількість розчиненої речовини, зосереджена в певній масі або об'ємі розчину або розчинника. Ця величина визначає кількісну сполуку розчину.

1. Масова частка ω (безрозмірна або %) – це відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}} \cdot 100}{m_{\text{розчину}}}$$

де $m_{\text{речовини}}$ – маса розчиненої речовини, г;

$m_{\text{розчину}}$ – маса розчину, г.

2. Молярна частка N_i (безрозмірна або %) – дорівнює відношенню кількості речовини одного з компонентів розчину до загальної кількості речовини всіх компонентів розчину:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i},$$

де n_1 – число моль розчинника;

n_i – число моль розчиненої речовини;

N_i – молярна частка розчиненої речовини. Ця величина показує, яку частину загального числа молей розчину становить розчинена речовина.

3. Об'ємна частка φ речовини в суміші (безрозмірна або %) – показує, яку частину становить об'єм даної речовини до загального об'єму суміші.

$$\varphi = \frac{V_{\text{речовини}} \cdot 100}{V_{\text{суміші}}}$$

де $V_{\text{речовини}}$ – об'єм речовини, л;
 $V_{\text{суміші}}$ – об'єм суміші, л.

4. Молярна концентрація або молярність C_M , (моль/л) – кількість розчиненої речовини в 1 літрі розчину:

$$C_M = \frac{m_{\text{речовини}}}{M \cdot V}$$

де $m_{\text{речовини}}$ – маса розчиненої речовини, г;
 M – молярна маса речовини, г/моль;
 V – об'єм розчину, л.

5. Молярна концентрація або молярність C_m , (моль/кг) – кількість молей речовини, що міститься в одному кілограмі розчинника:

$$C_m = \frac{m_{\text{речовини}}}{M \cdot m_{\text{розчиннику}}}$$

де $m_{\text{речовини}}$ – маса розчиненої речовини, г;
 M – молярна маса речовини, г/моль;
 $m_{\text{розчиннику}}$ – маса розчинника, кг.

6. Еквівалентна концентрація або нормальність. $C_{\text{екв}}$. Або C_N – кількість еквівалентів речовини, що міститься в одному літрі розчину:

$$C_{екв.} = \frac{m_{речовини}}{M_E \cdot V}$$

де $m_{речовини}$ – маса розчиненої речовини, г;

M_E – молярна маса еквівалентна, г/моль;

V – об'єм розчину, л.

При розв'язуванні задач на розведення розчинів еквівалентної концентрації можна використовувати відношення яке вказує на те, що об'єми реагуючих один з одним речовин зворотно пропорційні до їх еквівалентних концентрацій.

$$C_N \cdot V = C'_N \cdot V'$$

Молярна і еквівалентні концентрації зв'язані з масовою часткою відношеннями:

$$C_M = \omega \cdot \rho / (100 \cdot M)$$

$$C_N = \omega \cdot \rho / (100 \cdot E)$$

При приготуванні розчинів з кристалогідратів необхідно враховувати кристалізаційну воду.

$$m_{кр} = m_в M_{кр} / M_в$$

де, $m_{кр}$ і $m_в$ – маса кристалогідрату і безводної речовини,

$M_{кр}$ і $M_в$ – молярна маса кристалогідрату і безводної речовини.

Затрачувані на реакцію об'єми розчинів зворотно пропорційні їх нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{або} \quad V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2.$$

7. Титр розчину T (г/мл) показує, скільки грам розчиненої речовини міститься в 1мл розчину.

$$T = \frac{m}{V},$$

де m – маса речовини, г;

V – об'єм розчину, мл.

Якщо $T = 0,01$ г/мл, це значить, що в 1 мл розчину міститься 0,01г розчиненої речовини.

5.3. Розчинність твердих речовин, рідин і газів у рідинах

Розчинність - це властивість речовини розчинятися у воді або іншому розчиннику.

Розглянемо системи, у яких розчинником є вода.

По розчинності у воді всі речовини поділяються на три групи:

1) добре розчинні – в 100г води при 20°C розчиняється більше 10г речовини (натрій гідроксид, спирт);

2) малорозчинні - в 100г води за тих самих умов розчиняється менше 1г речовини (гіпс, плюмбум сульфат);

3) практично нерозчинні - в 100г води за тих самих умов розчиняється менше 0,1г речовини(скло, срібло, золото, гас).

Однак, слід зазначити, що абсолютно нерозчинних речовин не існує.

Розчинність завжди дорівнює концентрації насиченого за даних умов розчину.

Насичений розчин - це розчин, що перебуває в контакті з надлишком речовини, що не розчинилася. У насиченому розчині при даній температурі міститься максимально можлива кількість розчиненої речовини.

У ненасиченому розчині міститься менше речовини, а в пересиченому - більше, ніж у насиченому.

Загальні фактори, що визначають взаємну розчинність - це природа речовин, температура й тиск.

Природа речовини, що розчиняється, визначається типом молекул. Розчинення протікає відповідно до правила: *подібне розчиняється в подібному*. Вода має дипольну будову, отже у воді краще розчиняються полярні речовини.

Вплив температури. Розчинність *твердих речовин*, як правило, збільшується зі зростанням температури. Однак, є речовини, розчинність яких при підвищенні температури зменшується. Наприклад, гіпс, вапно. Залежність розчинності від температури можна зобразити графічно за допомогою кривих розчинності. Цікава крива розчинності $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Максимальна розчинність при 32°C . Зниження розчинності з температурою завжди пов'язане з переходом речовини в менш гідратовану форму.

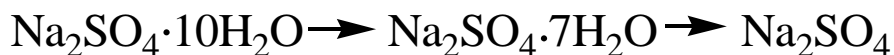
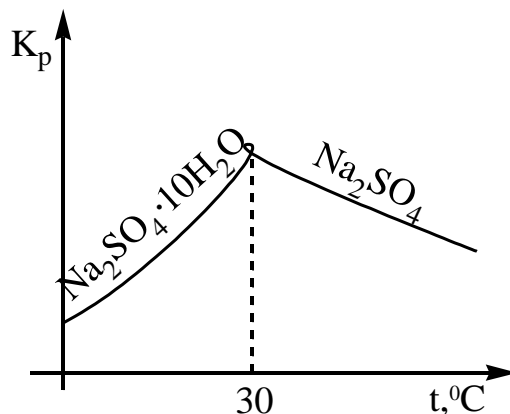


Рис. 5.1. Крива розчинності натрій сульфату.

Розчинність рідин у рідинах. При змішуванні двох рідин вони можуть розчинятися в будь-яких співвідношеннях, практично не розчинятися, розчинятися обмежено.

З підвищенням температури взаємна розчинність рідин зростає й при досягненні певної температури раніше обмежено розчинні рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях.

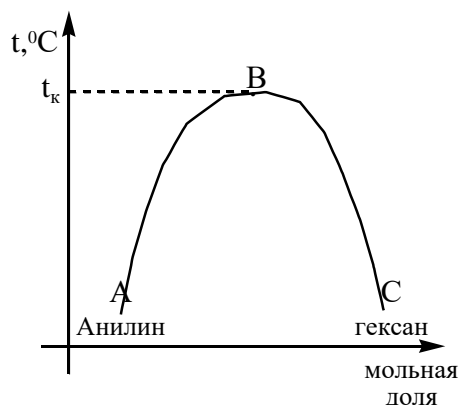


Рис. 5.2. Обмежена розчинність у системі анілін – гексан.

Крапка (А') відповідає t_k , тобто називається критичною температурою розчинення.

Вище критичної температури розчинення анілін (А) і гексан (С) змішуються необмежено.

Розчинність газів у рідинах. Розчинення газів майже завжди йде з виділенням теплоти. З підвищенням температури рівновага зміщується у бік ендотермічного процесу й розчинність газів зменшується. Зі зниженням температури розчинність газів підвищується, тому насичення газом рідин доцільніше проводити при низьких температурах.

Вплив тиску. Розчинення твердих і рідких речовин у воді практично не супроводжується зміною об'єму, тому тиск впливає тільки на розчинність газоподібних речовин.

Залежність розчинення газів від тиску описується **законом Генрі**.



Розчинність газу, виражена в одиницях маси, при даній температурі пропорційна парціальному тиску газу:

$$C = K \cdot p,$$

де C - концентрація газу в насиченому розчині;

K - константа Генрі;

p - тиск газу над розчином.

Закон Генрі справедливий тільки для газів, що не взаємодіють з водою.

5.4. Властивості розведених розчинів

Стан речовин у розчині й газоподібному стані дуже подібні. Гази рівномірно заповнюють об'єм внаслідок великої рухливості молекул. Відстань між молекулами велика й взаємне притягання майже відсутнє. Аналогічне явище спостерігається в розведених розчинах, і в них підтримується однакова в повному об'ємі концентрація речовини.

Наприклад, якщо в посудину помістити концентрований водяний розчин цукру, а потім обережно, щоб не змішати рідини, налити поверх нього чисту воду, то згодом молекули цукру рівномірно розподіляться по всьому об'єму розчину, і концентрація їх у повному об'ємі рідини стане однакою. Такий розподіл молекул цукру й води відбувається двома способами: цукор дифундує у воду, а вода - у розчин цукру.

Розглянемо приклад: вода й цукор розділені напівпроникною перетинкою, що пропускає молекули води й непроникна для молекул цукру. Якщо в посудину, дно якої є напівпроникним, налити розчин цукру й занурити його в посудину із чистою водою, то через перетинку будуть проходити тільки молекули води в обидва боки, але швидкість проходження буде неоднакова. Із зовнішньої посудини у внутрішню посудину вода буде виходити з більшою швидкістю, ніж у зворотному напрямку. Це можна пояснити більш високою концентрацією молекул води в одиниці об'єму в зовнішній посудині, а також гідратацією молекул цукру, що зв'язує молекули води й обмежує їхнє пересування.

Переважаюча однобічна дифузія розчинника в розчин через напівпроникну перетинку називається **осмосом**.

Кількісно осмос характеризується **осмотичним тиском**, під яким розуміють силу (на одиницю площі), що змушує розчинник переходити через напівпроникну перетинку в розчин.

З рис. 5.3 видно, що внаслідок осмосу, об'єм розчину у внутрішній посудині збільшується й розчин заповнює вертикальну трубку.

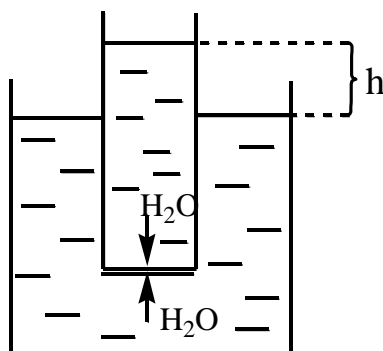


Рис. 5.3. Схема приладу для визначення осмотичного тиску.

У внутрішній посудині створюється надлишковий тиск, що вимірюється різницею рівнів розчину в трубці й води в склянці. При деякій висоті h стовпа рідини в трубці гідростатичний тиск досягає такої величини, при якій швидкості проходження молекул води із зовнішньої посудини у внутрішню посудину, а також із внутрішньої в зовнішню стають рівними, і рідина в трубці перестає підійматися.

Мірою осмотичного тиску може бути гідростатичний тиск стовпа рідини h , тобто тиск, який необхідно прикласти до розчину, щоб припинився осмос.

В 1886 році Вант-Гофф знайшов, що осмотичний тиск у розведених розчинах можна обчислити за рівнянням, подібним з рівнянням стану ідеального газу:

$$PV = nRT$$

де $P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск, кПа;

V -об'єм розчину, л;

n -кількість розчиненої речовини, моль;

R -універсальна газова стала;

T - абсолютна температура, К.

Розчини з однаковими осмотичними тисками називаються *ізотонічними*. Всі вони містять те саме число часток розчиненої речовини в одному літрі розчину. Осмотичний тиск залежить від концентрації розчиненої речовини й від температури:

$$P_{\text{осм}} = CRTi$$

де $P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск, кПа;
 R - універсальна газова стала;
 T – абсолютна температура, К;
 C - молярна концентрація, моль/л.



Закон Вант–Гоффа: осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, що робила б розчинена речовина, якби перебувала в газоподібному стані при тій самій температурі, займаючи той самий об'єм, що займає розчин.

Тиск пари в розчині

Насиченим називається пара, що перебуває в рівновазі з рідиною, з якої вона утворилася.

Випаровування є ендотермічним процесом. Тиск насиченої пари над рідиною є величина стала.

При одній і тій самій температурі тиск пари над чистим розчинником (P_0) завжди більше, ніж тиск пари над розчином (P).

В 1887 році Рауль встановив залежність зниження тиску насиченої пари розчинника від концентрації розчину:

Відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{n}{N + n},$$

Де P_0 – тиск чистої пари розчинника, кПа;

P_1 – тиск пари над розчином, кПа;

n - кількість розчиненої речовини, моль;

N - кількість розчинника, моль.

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Величина, що дорівнює $\frac{P_0 - P_1}{P_0}$ називається відносним зниженням тиску.

Замерзання й кипіння розчинів

Будь-яка рідина закипає, коли тиск пари стає рівним атмосферному тиску.

Замерзає розчин у тому випадку, коли тиск водяної пари над розчином стає рівним тиску пари над твердим розчинником - льодом.

Таким чином, розчини замерзають при більш низьких температурах, а киплять при більш високих температурах, ніж чистий розчинник. Зниження температури замерзання й підвищення температури кипіння залежать від концентрації розчину.

Зниження температури замерзання, що відповідає розчиненню одного моля речовини в 1000г розчинника є величина стала для даного розчинника, і називається *кріоскопічною константою розчинника*.

Підвищення температури кипіння, що відповідає розчиненню одного моля речовини в 1000г розчинника називається *ебуліоскопічною константою розчинника*.



II закон Рауля: зниження температури замерзання й підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційні його молярній концентрації:

$$\Delta t = K \cdot C,$$

Δt - зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчину;

K - кріоскопічна або ебуліоскопічна константа розчинника;

C - молярна концентрація, моль/кг.

$$\Delta t = K \cdot \frac{m}{M},$$

де m - маса розчиненої речовини на 1000 г розчинника, г;

M - молярна маса речовини, г/моль.

Величини $\Delta t_{\text{зам}}$ і $\Delta t_{\text{кип}}$ залежать тільки від числа часток розчиненої речовини й не залежать від її хімічної природи.

Якщо маємо “ m ” грамів речовини, що розчинені в “ L ” грамах розчинника, то молярна концентрація має вигляд:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot L}$$

Робочі рівняння мають вигляд:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L};$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_e \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L},$$

де M – молярна маса розчиненої речовини.

Кріоскопічна константа $K_{\text{кр}}$ показує, на скільки градусів знижується температура замерзання одномолярного розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника; вона залежить тільки від природи розчинника: для води $K_{\text{кр}} = 1,86$; для бензену $K_{\text{кр}} = 5,1$; для оцтової кислоти $K_{\text{кр}} = 3,9$. Ебуліоскопічна константа K_e показує на скільки градусів вище кипить одномолярний розчин неелектроліту порівняно з чистим розчинником; вона залежить тільки від природи розчинника: для води $K_e = 0,52$; для бензену $K_e = 5,5$; для оцтової кислоти $K_e = 16,65$.

З вищезазначеного можна зробити висновок, що зниження температури замерзання одномолярних водних розчинів неелектролітів, які містять $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (1 моль, число Авогадро) вуглеводу сахарози, фруктози або глюкози дорівнює $-1,86^{\circ}$, тому що кріоскопічна константа води дорівнює $-1,86^{\circ}$.

Аналогічно водні одномолярні розчини киплять при температурі $0,52^{\circ}\text{C}$ вище, ніж чиста вода, тобто при температурі $100,52^{\circ}\text{C}$ (за умовою нормального атмосферного тиску, що дорівнює 760 мм рт.ст. або 101,325 кПа).

Визначивши $\Delta t_{\text{зам}}$ або $\Delta t_{\text{кип}}$, можна підрахувати молярні маси розчинених неелектролітів. Відповідно до процесів розпізнають кріоскопічний або ебуліоскопічний метод визначення молярних мас речовин.

Кріоскопічний метод є особливо цінним для речовин, які не можна перетворити у стан пари (білки, цукор, глюкоза, фруктоза тощо). Молярна маса розчиненої речовини розраховується з формули:

$$M = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot L}$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що називають розчином, розчинником?
2. Як розділяють розчини за ступенем насиченості?
3. Розчинність речовин та їх залежність від температури та тиску. Закон Генрі. Закон Дальтона.
4. Пояснити характер зміни розчинності газів в рідині при зміні парціального тиску газу і температури системи.
5. Що уявляють собою кристалогідрати?
6. Що називають концентрацією розчину?
7. Які існують найбільш розповсюджені способи виразу концентрації?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 5

1. Вкажіть правильні твердження. Насичений розчин одночасно:
А) може бути розбавленим; В) не може бути розбавленим;
Б) може бути концентрованим; Г) не може бути концентрованим.
2. При невеликому збільшенні тиску розчинність газів у воді:
А) зростає; В) не змінюється;
Б) зменшується; Г) спочатку збільшується,
а потім зменшується.
3. Вкажіть правильні твердження. Розбавлений розчин:
А) може бути насиченим;
Б) не може бути насиченим;
В) містить дуже невелику масу розчиненої речовини в порівнянні з масою розчинника;
Г) для будь-яких речовин можна зробити концентрованим, розчинивши додатково певну масу речовини при даній температурі.
4. При розчиненні твердих речовин у воді, енергія:
А) завжди поглинається; В) може поглинатися або виділятися;
Б) завжди виділяється; Г) не виділяється і не поглинається.
5. Вкажіть ознаки дійсних розчинів, які відрізняють їх від механічних сумішей:
А) кількісний склад може змінюватися в широких межах;
Б) гомогенність;
В) при змішуванні компонентів відбувається виділення або поглинання енергії;
Г) невиконання закону постійності складу.
6. Вкажіть компоненти розчину сахарози у воді:
А) вода; В) сахароза;
Б) катіони глюкози і аніони фруктози; Г) фруктоза і глюкоза.
7. Розчинність речовин залежить від:
А) їх природи; В) природи розчинника;
Б) для газів від тиску; Г) температури.

8. Які ознаки об'єднують дійсні розчини і механічні суміші?
- А) можливість розділення компонентів порівняно простими фізико-хімічними методами;
 - Б) містять два або більше незалежних компонентів;
 - В) однорідність;
 - Г) залежність мас змішуваних компонентів від температури.
9. Вкажіть ознаки, які свідчать про хімічну сторону процесу розчинення:
- А) виділення енергії;
 - Б) поглинання енергії;
 - В) дифузія частинок розчиненої речовини;
 - Г) зміна забарвлення розчину.
10. На розчинність вуглекислого газу у воді впливає:
- А) тиск
 - Б) температура;
 - В) швидкість пропускання газу при незмінному зовнішньому тиску
 - Г) хімічна взаємодія газу з водою.
11. Розчин, що містить натрій хлорид і воду, можна розділити на окремі компоненти:
- А) центрифугуванням;
 - Б) електролізом;
 - В) фільтруванням;
 - Г) випаровуванням.
12. Розчинність твердих речовин в рідинах:
- А) залежить від характеру хімічних зв'язків в речовині і рідині;
 - Б) залежить від зовнішнього тиску;
 - В) підкоряється правилу «подібне розчиняється в подібному»;
 - Г) завжди супроводжується виділенням енергії.
13. Від яких чинників залежить розчинність газів у воді?
- А) тиск;
 - Б) природа газу;
 - В) температура;
 - Г) швидкість пропускання газу у воду при незмінному зовнішньому тиску.
14. Розчинність кисню у воді збільшується при:
- А) зниженні температури;
 - Б) підвищенні температури;

Б) збільшенні тиску;

Г) зниженні тиску

15. Знайти масову частку розчину калій хлориду, якщо 120 г КСІ розчинили в 1000 г води.

А) 0,22

Б) 0,12

В) 0,21

Г) 0,11

16. Знайти молярну концентрацію розчину натрій гідроксиду, якщо для його приготування взяли 12г NaOH та 200г води. Густина розчину 1,1 г/см³.

А) 0,13 М

Б) 1,56 М

В) 1,35 М

Г) 5,6 М

17. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, в 200 мл якого міститься 0,167 моль цукру при 7°C:

А) 389 кПа

Б) 778 кПа

В) 195 кПа

Г) 620 кПа

18. Скільки грамів гліцерину (молярна маса 92 г/моль) треба розчинити в 100г води, щоб добутий розчин закипів при 101°C (ебуліоскопічна стала води 0,52)?

А) 7,7

Б) 17,7г

В) 35,4г

Г) 9,2г

19. Осмотичний тиск розчину глюкози при 0°C дорівнює 454 кПа. Обчислити молярну концентрацію розчину:

А) 0,4 моль/л

Б) 0,2 моль/л

В) 0,1 моль/л

Г) 1,2 моль/л.

20. Розчин сечовини у воді починає замерзати при -2°C. При якій температурі він закипить (кріоскопічна стала води дорівнює 1,86, ебуліоскопічна стала - 0,52)?

А) 100,559°C

Б) 100,338°C

В) 101,259°C

Г) 100,101°C.

ТЕМА 6

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

План викладення матеріалу.

- 6.1. Особливості розчинів солей, кислот, основ. Положення теорії електролітичної дисоціації.
- 6.2. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації.
- 6.3. Іонні рівняння реакцій.
- 6.4. Дисоціація води. Водневий показник.
- 6.5. Особливості води як розчинника.
- 6.6. Визначення і варіанти гідролізу.
- 6.7. Ступінь і константа гідролізу.
- 6.8. Складання рівнянь гідролізу.

6.1. Особливості розчинів солей, кислот, основ. Положення теорії електролітичної дисоціації.

Відомо, що при розчиненні або розплавленні одні речовини проводять електричний струм, інші за тих же самих умов електричного струму не проводять. Перші дістали назву - електроліти, другі - неелектроліти. До електролітів належать кислоти, солі і основи, до неелектролітів більшість органічних сполук.



Рис. 6.1. Неелектроліти, в яких відсутні переносники електричного струму і провідники другого роду – електроліти, в яких переносниками електричних зарядів є іони.

Електроліти - провідники другого роду, у розчині вони розпадаються на іони. Чим більше буде іонів у розчині, тим краще він буде проводити електричний струм.



Розпад електролітів на іони при розчиненні їх у воді чи інших розчинниках називається електролітичною дисоціацією.

Три положення теорії електролітичної дисоціації:

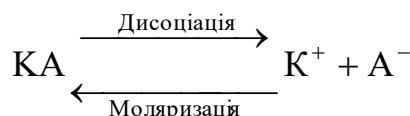
1. Електроліти при розчиненні у воді або в інших іонізуючих розчинниках дисоціюють на іони - позитивно і негативно заряджені частки.

2. Під дією електричного струму іони рухаються:

- позитивно заряджені - до катода (катіони);
- негативно заряджені - до анода (аніони) .

3. Дисоціація - процес зворотний. Це означає, що паралельно до розпаду молекул на іони (дисоціація) відбувається процес з'єднання іонів у молекули (моляризація).

Наприклад, рівняння дисоціації молекули електроліту КА на катіон K^+ і аніон A^- записується так:



Електроліти дисоціюють на іони тому, що молекула розчинника дипольна. Іонізуючі розчинники - H_2O , H_2S , HF , NH_3 та ін.

При розчиненні речовин, в молекулах яких між атомами іонний зв'язок або полярний ковалентний, дипольні молекули розчинника орієнтуються навколо позитивних і негативних частин молекули. Між диполями молекули і розчинника виникають сили взаємного тяжіння, внаслідок цього зв'язок між атомами в молекулі слабшає і під дією хаотичного теплового руху молекул молекула електроліту дисоціює на гидратовані іони, а іони моляризуються в молекули (рис.2).

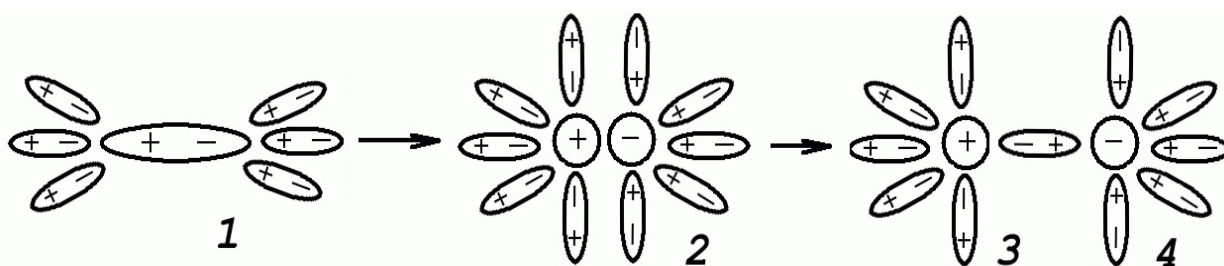


Рис. 6.2. Схема дисоціації полярної молекули на іони:
1 - полярна молекула на початку гидrataції;

2 - перехід полярної молекули в іонну під дією диполів води розчинника;

3 - гідратований катіон (K^+mH_2O);

4 - гідратований аніон (A^-nH_2O);

Гідратація іонів у загальному випадку - сольватація - основна причина дисоціації. Вона частково ускладнює їх зворотне з'єднання у молекулу.

Гідратовані іони можуть мати як сталу, так і змінну кількість молекул води. Гідрат сталого складу утворює іон водню H^+ з молекулою води H_3O^+ , його називають іоном гідроксонію.

У розчинах є тільки іон H_3O^+ , який для спрощення умовно позначають символом H^+ .

6.2. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Константа дисоціації.

Оскільки електролітична дисоціація - процес оборотний, в розчинах електролітів разом з іонами є й молекули. Тому розчини електролітів характеризуються ступенем дисоціації, який являє собою відношення числа молекул n що розпалися на іони, до загального числа молекул N розчиненої речовини:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{або в \%} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} 100\%$$

Якщо $\alpha = 0$, то дисоціації немає, а якщо $\alpha = 1$ або 100 %, то електроліт повністю розпадається на іони.

Залежно від ступеня дисоціації розрізняють **сильні і слабкі електроліти**. Сильні електроліти при розчиненні у воді повністю дисоціюють на іони. До них належать:

а) майже всі солі (крім солей Pt^{+2} , Hg^{+2});

б) багато мінеральних кислот, наприклад H_2SO_4 , HCl , HBr , HJ , $HMnO_4$, $HClO_4$;

в) основи лужних і лужноземельних металів: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $FrOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Слабкі електроліти при розчиненні у воді лише частково дисоціюють на іони. До них належать:

а) майже всі органічні кислоти;

б) деякі мінеральні кислоти, наприклад H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 ...

в) багато гідроксидів (крім гідроксидів лужних і лужноземельних металів), а також NH_4OH .

До слабких електролітів належить вода.

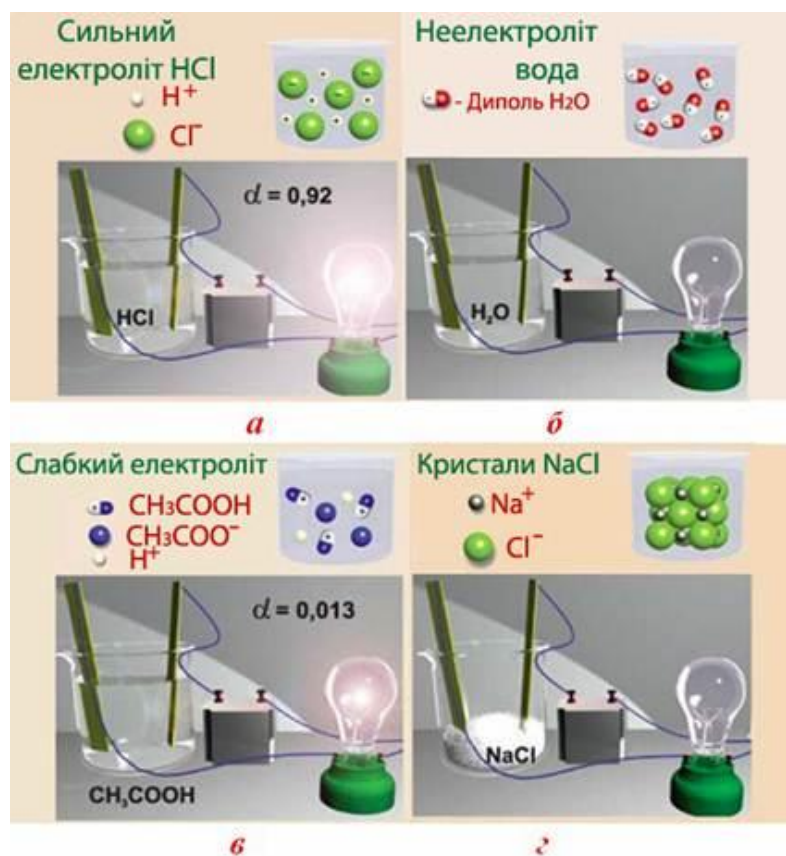


Рис. 6.3. Сильні та слабкі електроліти.

На ступінь дисоціації впливають такі фактори:

а) *природа розчинника*. Це зв'язано з величиною діелектричної проникності ϵ . У воді $\epsilon = 80,4$, а у бензолу $\epsilon = 2,3$. Із закону Кулона сила f електричного тяжіння двох заряджених частинок

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де $e_{1,2}$ - величина зарядів частинок; r - відстань між ними. Сила притягання різнойменних частинок у воді у 80,4 разу слабша, ніж у вакуумі. Тому хлороводень добре дисоціює у воді і практично не дисоціює в бензолі;

б) *температура*. У сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у слабких проходить через максимум у межах 60°C . Процес дисоціації води ендотермічний



З підвищенням температури (згідно з принципом Ле-Шательє) ступінь дисоціації води сильно зростає, але вже після 20°C він зменшується;

в) *концентрація розчину*. Із збільшенням концентрації ступінь дисоціації зменшується (принцип Ле-Шательє);

г) *наявність однойменних іонів*. Додавання однойменних іонів зменшує ступінь дисоціації. І навпаки, зменшення концентрації одного із іонів зміщує рівновагу вправо.

Наприклад, у системі $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ рівновагу можна зміщувати вправо або вліво. При розбавленні розчину оцтової кислоти водою рівновага зміститься вправо - при цьому зростає ступінь дисоціації кислоти.

При упарюванні розчину рівновага буде зміщуватись вліво і ступінь дисоціації відповідно зменшуватиметься.

Зміщення рівноваги можна досягти також, змінюючи рівноважні концентрації іонів, які знаходяться у розчині.

Більш загальною характеристикою електролітів буде константа дисоціації K_d , вона справедлива для слабких та електролітів середньої сили, яка являється константою рівноваги для реакції



$$K = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]},$$

де $[\text{K}^+]$ - концентрація катіонів;

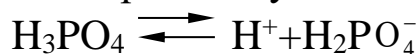
$[\text{A}^-]$ - концентрація аніонів;

$[\text{KA}]$ - концентрація молекул KA.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, а залежить тільки від температури, природи розчинника і розчиненої речовини. Значення K_d знаходимо в довідниках.

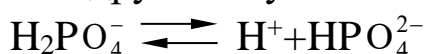
Розглянемо дисоціацію багатоосновної кислоти H_3PO_4 (ортофосфорна кислота) при 25°C:

- перший ступінь:

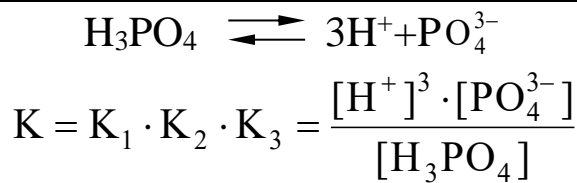


$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

- другий ступінь:



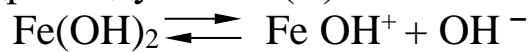
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



завжди

$$K_1 > K_2 > K_3$$

Аналогічні співвідношення характеризують і ступінчасту дисоціацію основ багатовалентних металів. Наприклад, двом ступеням дисоціації гідроксиду заліза (II)



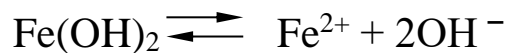
відповідають константи дисоціації першого ступеня

$$K_1 = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

другого ступеню

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

сумарній дисоціації



відповідає константа

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

При цьому

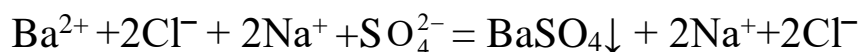
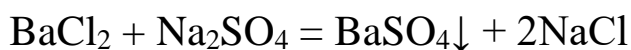
$$K = K_1 \cdot K_2$$

6.3. Іонні рівняння реакцій

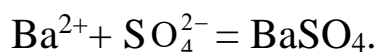
Теорія електролітичної дисоціації визнає, що всі реакції у водних розчинах електролітів є реакції між іонами. Подібні реакції зображаються у вигляді іонних рівнянь.

При складанні іонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що речовини малодисоційовані, малорозчинні (ті, що випадають в осад) і

газоподібні зображають у вигляді молекул. Знак ↓ , який стоїть біля формули речовини, означає, що ця речовина вибуває із сфери реакції у вигляді осаду; знак ↑ означає, що речовина вибуває із сфери реакції у вигляді газу. Сильні розчинні електроліти, які повністю дисоційовані, пишуться у вигляді іонів. Суми електричних зарядів правої і лівої частин рівняння повинні бути однаковими. Приклад



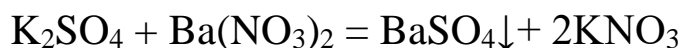
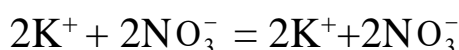
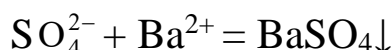
Виключаємо з обох частин рівняння однакові іони, одержуємо



Це є скорочене іонне рівняння реакції.

На основі іонного рівняння легко написати молекулярне. Для цього потрібно до іонів лівої частини приписати іони протилежного знаку, які б утворювали з вихідними іонами розчинні сполуки, потім такі ж самі іони і в тій самій кількості написати у правій частині рівняння, після чого об'єднати іони у відповідні молекули.

Приклад



6.4. Дисоціація води. Водневий показник

Чиста вода дуже погано проводить електричний струм, але все-таки має вимірну електропровідність, яка пояснюється невеликою дисоціацією води на іони водню і гідроксилу



За величиною електропровідності чистої води можна обчислити концентрацію іонів водню та іонів гідроксилу у воді. При 25°C вона дорівнює 10⁻⁷ г-іон/л.

Напишемо вираз для константи дисоціації води:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Перепишемо це рівняння так:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H_2O]K.$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то концентрація недисоційованих молекул у воді практично дорівнює загальній концентрації води, тобто 55.55 моль/л (1л містить 1000г води, тобто $1000 : 18.02 = 55.55$ г/моль). У розбавлених водних розчинах концентрацію води можна вважати такою ж самою. Тому, змінивши в останньому рівнянні добуток $[H_2O]K$ новою константою K_{H_2O} , матимемо

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}.$$

Це рівняння показує, що для води і розбавлених водних розчинів при незмінній температурі добуток концентрацій іонів водню і гідроксилу є великою сталою. Ця стала величина називається **іонним добутком води**. Числове значення її неважко дістати, підставивши в останнє рівняння концентрації іонів водню і гідроксилу. У чистій воді при 25°C $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л. Тому для зазначеної температури

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Розчини, у яких концентрація іонів водню і гідроксилу однакові, називаються *нейтральними розчинами*. При 25°C, як уже сказано, в нейтральних розчинах концентрація іонів водню і гідроксилу дорівнює 10^{-7} г-іон/л. У кислих розчинах більша концентрація іонів водню, у лужних - концентрація іонів гідроксилу. Але яка б не була реакція розчину, добуток концентрацій іонів водню і гідроксилу лишається сталим.

Якщо, наприклад, до чистої води додати стільки кислоти, щоб концентрація іонів водню підвищилася до 10^{-3} , то концентрація іонів гідроксилу знизиться так, що добуток $[H^+] \cdot [OH^-]$ дорівнюватиме 10^{-14} . Отже, у цьому розчині концентрація іонів гідроксилу буде

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

Навпаки, якщо до води додати ЛУГУ і цим підвищити концентрацію іонів гідроксиду, наприклад до 10^{-5} , то концентрація іонів водню становитиме:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}.$$

Ці приклади показують, що коли концентрація іонів водню у водному розчині відома, то тим самим визначена і концентрація іонів гідроксиду. Тому як кислотність, так і лужність розчину можна кількісно охарактеризувати концентрацією іонів водню:

- нейтральний розчин - $[\text{H}^+] = 10^{-7}$;
- кислий - $[\text{H}^+] > 10^{-7}$;
- лужний - $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.



Кислотність або лужність можна виразити іншим, зручнішим способом: замість концентрації іонів водню вказують її десятиковий логарифм, взятий з оберненим знаком. Ця величина називається **водневим показником** і позначається через **pH**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Наприклад, якщо $[\text{H}^+] = 10^{-5}$, то $\text{pH} = 5$; якщо $[\text{H}^+] = 10^{-9}$, то $\text{pH} = 9$ і т.д. Отже, в нейтральному розчині $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$. У кислих розчинах $\text{pH} < 7$, і тим менше, чим кисліший розчин. Навпаки, у лужних розчинах $\text{pH} > 7$, і тим більше, чим більша лужність розчину (рис.6.4).

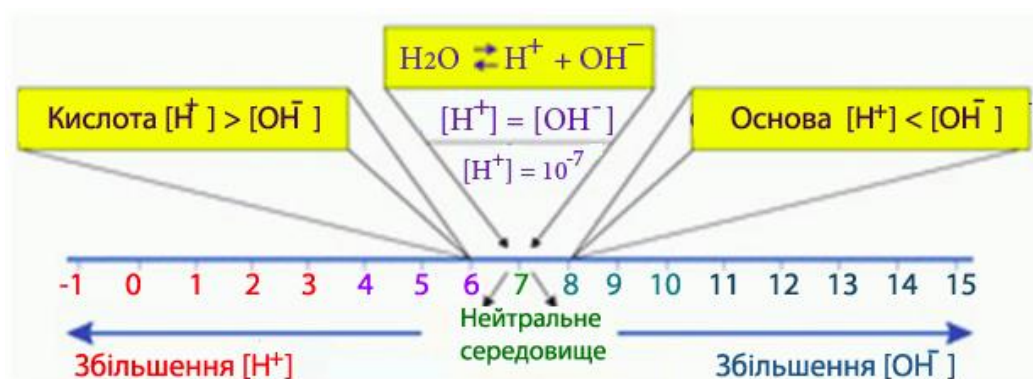


Рис. 6.4. Зв'язок між кислотністю середовища і величиною pH.

Для вимірювання рН існують різні методи. Наближено реакцію розчину можна визначити за допомогою спеціальних реактивів, які називаються індикаторами, забарвлення яких змінюється залежно від концентрації іонів водню. Найчастіше застосовують індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн. У табл. 6.1 та рис. 6.5 подано характеристику деяких індикаторів.

Таблиця 6.1

Найважливіші індикатори

Назва індикатору	Колір індикатору в різних середовищах		
	у кислому	у нейтральному	у лужному
Метиловий оранжевий	Червоний $\text{pH} < 3.1$	Оранжевий $3.1 < \text{pH} < 4.4$	Жовтий $\text{pH} > 4.4$
Метиловий червоний	Червоний $\text{pH} < 4.2$	Оранжевий $4.2 < \text{pH} < 6.3$	Жовтий $\text{pH} > 6.3$
Фенолфталеїн	Безбарвний $\text{pH} < 8.0$	Блідно-малиновий $8.0 < \text{pH} < 9.8$	Малиновий $\text{pH} > 9.8$
Лакмус	Червоний $\text{pH} < 5$	Оранжевий $5 < \text{pH} < 8$	Жовтий $\text{pH} > 8$

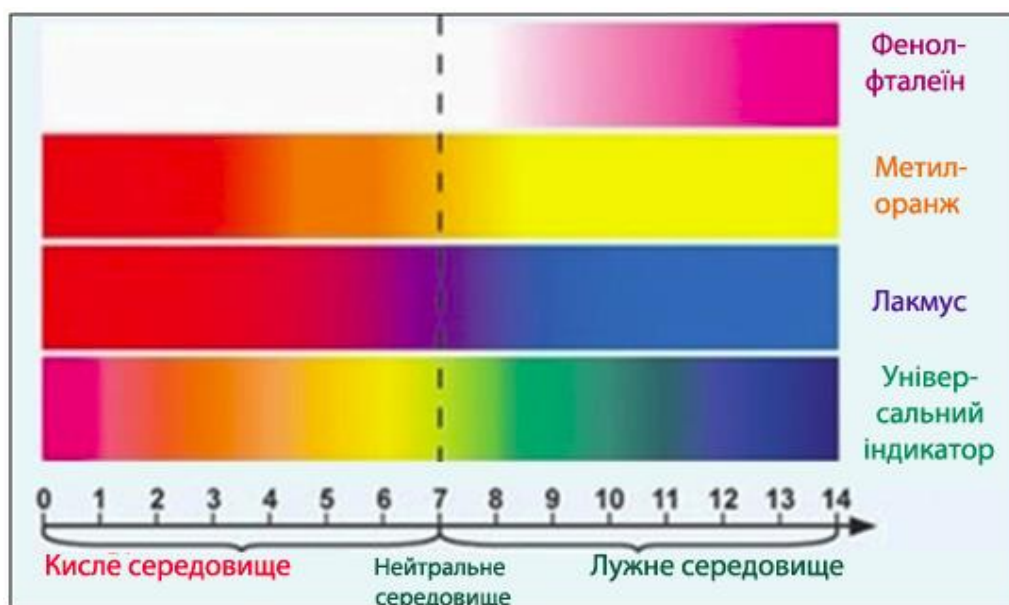


Рис. 6.5. Змінення забарвлення деяких індикаторів залежно від рН середовища.

Для багатьох процесів величина рН має велике значення. Так, рН крові людини і тварини має точно певне значення. Рослини можуть нормально рости лише тоді, коли рН лежить у певному інтервалі,

характерному для певного виду рослин. Властивості природних вод, зокрема їхня корозійна активність, дуже залежать від їх рН.

6.5. Особливості води як розчинника

Особливості води як розчинника зв'язані з будовою молекули води (рис.2).

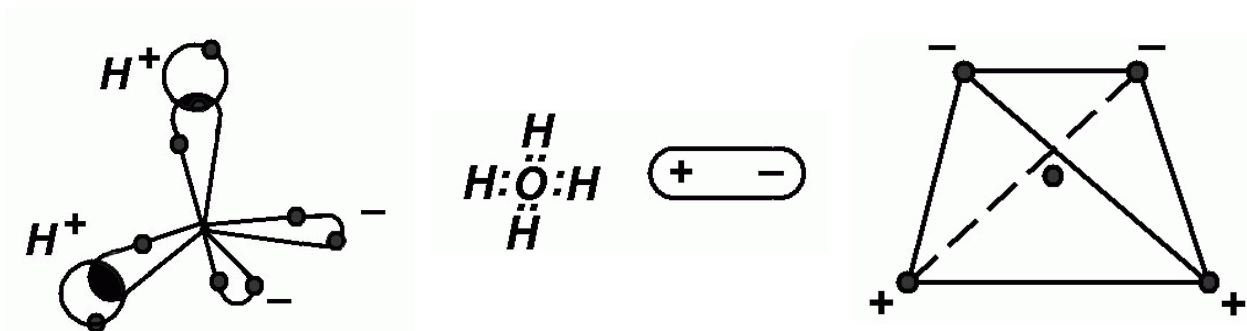
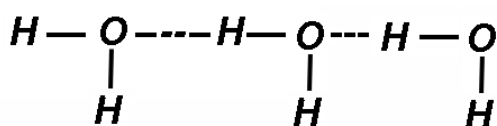


Рис.6.4. Моделі відображення будови молекули води.

Із восьми електронів, які утворюють зовнішній електронний шар атома кисню в молекулі води, дві електронні пари утворюють ковалентні зв'язки O-H, а останні чотири електрони утворюють дві двоелектронні орбіталі. Атом кисню в молекулі води знаходиться в стані гібридизації. Валентний кут НОН дорівнює 104.3° , що близько до тетраедричного кута $109^\circ 28'$. Молярна маса води в пароподібному стані дорівнює 18 г/моль. Молярна маса води в рідкому стані більша за 18 г/моль – це означає, що в рідкій воді молекули асоційовані за допомогою водневих зв'язків:



Таким чином, молекула води являє собою диполь (+ -), ось чому діелектрична проникність води дуже велика і дорівнює 80.

Розчинники з дипольними молекулами називають іонізуючими. До них відносяться аміак, фтороводень тощо.

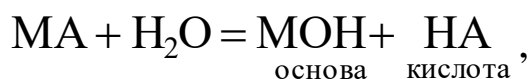
6.6. Визначення і варіанти гідролізу



Гідролізом називається взаємодія речовин з водою, при якій складові частини речовини вступають у взаємодію з частинами води.

Таке визначення охоплює гідроліз неорганічних сполук: солей, карбідів, галогенів, галогенідів металів і гідроліз органічних сполук - складних ефірів, жирів, вуглеводів, білків. Зупинимось на гідролізі солей.

Гідролізом солі називається взаємодія іонів солі з водою, яка призводить до утворення слабого електроліту. Запишемо рівняння гідролізу солі у загальному вигляді



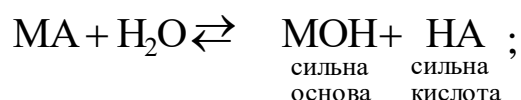
де M^+ - катіон;

A^- - аніон.

Як ми вже знаємо, рівновага реакції зміщується в напрямі утворення малодисоційованих речовин, газів або мало чи погано розчинних речовин.

Розглянемо чотири варіанти гідролізу солей:

1. Сіль утворена сильною основою та сильною кислотою:



в іонній формі

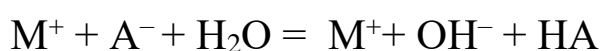
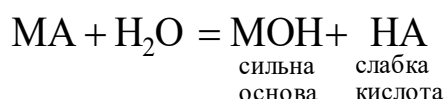


Скорочуємо в обох частинах рівняння однакові іони і одержимо рівняння дисоціації води

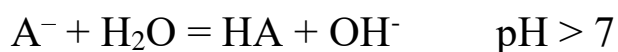


Тобто реакція гідролізу не відбувається.

2. Сіль утворена сильною основою та слабкою кислотою:

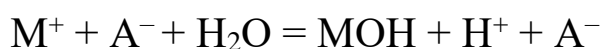
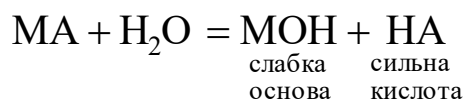


Скорочене рівняння гідролізу



Це рівняння свідчить, що внаслідок утворення слабого електроліту (слабкої кислоти HA) зміщується іонна рівновага дисоціації води і утворюється надлишок OH⁻-іонів, а тому розчин набув лужної реакції pH > 7.

3. Сіль утворена слабкою основою та сильною кислотою:

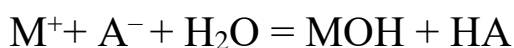
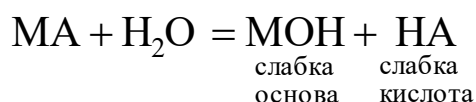


Скорочує рівняння гідролізу



Це рівняння свідчить, що внаслідок утворення слабого електроліту (слабкої основи MOH) зміщується іонна рівновага дисоціації води і утворюється надлишок H⁺-іонів, а тому розчин набуває кислої реакції pH < 7.

4. Сіль утворена слабкою основою та слабкою кислотою:

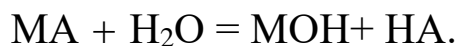


Уданому випадку одночасно зв'язані іони H⁺ і OH⁻, реакція розчину залежить від ступеня дисоціації продуктів гідролізу кислоти і основи. Якщо переважають іони OH⁻ - лужна, якщо іони H⁺ - кисла, а якщо їх порівну - нейтральна.

6.7. Ступінь і константа гідролізу

Для більшості солей гідроліз - процес оборотний. Тому гідролітична рівновага кількісно характеризується ступенем гідролізу і константою гідролізу.

Ступінь гідролізу солі – це відношення числа гідролізованих молекул до загальної кількості молекул розчиненої речовини. Константу гідролізу солі виведемо таким чином. Запишемо рівняння гідролізу:



Цій рівновазі відповідає константа рівноваги

$$K = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA] \cdot [H_2O]}.$$

Концентрація води в розбавленому розчині практично величина стала. Запишемо добуток $K[H_2O] = K_{\Gamma}$; одержимо

$$K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA]}.$$

Величину K_{Γ} називають константою гідролізу. Її значення показує здатність солі до гідролізу: чим більше K_{Γ} , тим більше буде гідроліз солі.

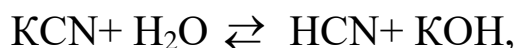
Значення константи гідролізу можна розрахувати за рівнянням:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (\text{сіль слабкої кислоти і сильної основи})$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{осн.}}} \quad (\text{сіль слабкої кислоти і сильної основи})$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (\text{сіль слабкої основи і слабкої кислоти})$$

Ступінь гідролізу визначається природою солі, її концентрацією і температурою. Природа солі виявляється у величині константи гідролізу. Залежність від концентрації виражається в тому, що з розбавленням розчину ступінь гідролізу збільшується. Справді, нехай ми маємо, наприклад, розчин ціаніду калію. У ньому встановлюється рівновага



якій відповідає константа

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{KOH}]}{[\text{KCN}]}.$$

Розбавимо розчин у 10 разів. У перший момент концентрації всіх речовин - KCN, HCN та KOH - зменшуються в 10 разів. Внаслідок цього чисельник правої частини рівняння константи гідролізу зменшиться в 100 разів, а знаменник тільки в 10 разів. Але константа гідролізу, як всяка константа рівноваги, не залежить від концентрацій речовин. Тому рівновага в розчині порушиться. Щоб вона знову встановилася, чисельник дробу має зрости, а знаменник - зменшитися, тобто деяка кількість солі має додатково гідролізуватися. У результаті цього концентрації HCN і KOH зростуть, а концентрація KCN - зменшиться. Отже, ступінь гідролізу солі збільшиться.

Вплив температури на ступінь гідролізу впливає з принципу Ле-Шательє. Всі реакції нейтралізації відбуваються з виділенням теплоти, а гідроліз - з поглинанням теплоти. Оскільки вихід ендотермічних реакцій з підвищенням температури збільшується, то і ступінь гідролізу зростає з підвищенням температури.

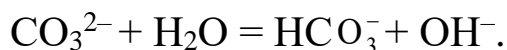
Із сказаного ясно, що для ослаблення гідролізу розчини слід зберігати концентрованими і при низьких температурах. Крім того, пригніченню гідролізу сприяє підкислення у випадку солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою, або підлугування для солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою.

6.8. Складання рівнянь гідролізу

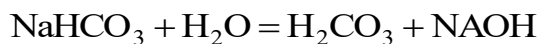
Тепер розглянемо гідроліз солей, утворених слабкою багатоосновною кислотою або слабкою основою багатовалентного металу. Гідроліз таких солей відбувається ступінчато. Так, перший ступінь гідролізу карбонату натрію відбувається згідно з рівнянням:



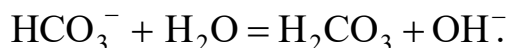
або в іонно-молекулярній формі



Кисла сіль, що утворилася, також гідролізується (другий ступінь гідролізу)



або



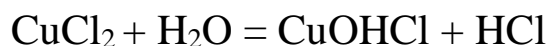
Як видно, під час першого ступеня гідролізу утворюється іон HCO_3^- , дисоціація якого характеризується другою константою дисоціації вугільної кислоти, а під час другого ступеня гідролізу утворюється вугільна кислота, дисоціацію якої характеризує перша константа її дисоціації. Тому константа першого ступеня гідролізу $K_{Г,1}$ зв'язана з другою константою дисоціації кислоти, а константа другого ступеня гідролізу $K_{Г,2}$ - з першою константою дисоціації кислоти. Цей зв'язок виражається співвідношеннями:

$$K_{Г,1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2, \text{кисл}}}; \quad K_{Г,2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1, \text{кисл}}}.$$

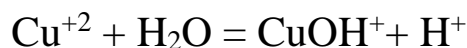
Оскільки перша константа дисоціації кислоти завжди більша за другу, то константа першого ступеня гідролізу завжди більша, ніж константа другого ступеня гідролізу: $K_{Г,1} > K_{Г,2}$

З цієї причини перший ступінь гідролізу завжди відбувається більшою мірою, ніж другий. Крім того, іони, що утворюються під час першого ступеня гідролізу (в розглянутому прикладі -іони OH^-), сприяють зміщенню рівноваги другого ступеня вліво, тобто також пригнічують другий ступінь гідролізу.

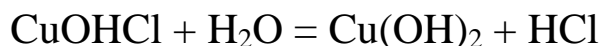
Аналогічно відбувається гідроліз солей, утворений слабкою основою багатовалентного металу. Наприклад, перший ступінь гідролізу хлориду міді (II) відбувається з утворенням гідроксохлориду міді:



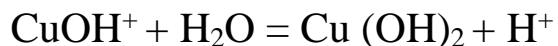
або в іонно-молекулярній формі:



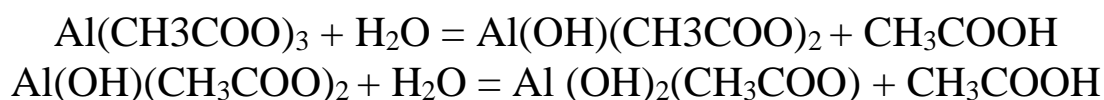
Другий ступінь гідролізу відбувається дуже незначною мірою:



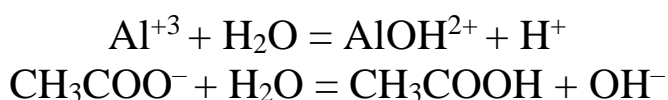
або



Особливо глибоко відбувається гідроліз солей, утворених слабкою кислотою і слабкою основою. Згідно з наведеним вище виразом, константа гідролізу в цьому випадку обернено пропорційна добутку констант дисоціації кислоти і основи, тобто її значення особливо велике. Прикладом цього випадку може бути гідроліз ацетату алюмінію, що відбувається до утворення основних солей - гідроксоацетату і дигідроксоацетату алюмінію

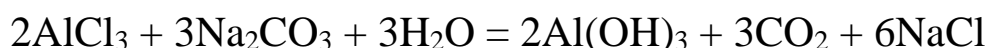


Розглянемо для цього випадку окремо гідроліз катіона і гідроліз аніона. Ці процеси виражаються іонно-молекулярними рівняннями



Отже, при гідролізі катіона утворюються іони H^+ , а при гідролізі аніона - іони OH^- . Ці іони не можуть у значних концентраціях співіснувати. Вони сполучаються, утворюючи молекули води. Це призводить до зміщення обох рівноваг вправо. Інакше кажучи, гідроліз катіона і гідроліз аніона в цьому випадку посилюють один одного.

Якщо кислота і основа, які утворюють сіль, не тільки слабкі електроліти, а й малорозчинні, або нестійкі і розкладаються з утворенням летких продуктів, то гідроліз солі часто відбувається необоротно, тобто супроводиться повним розкладанням солі. Так, при взаємодії в розчині солі алюмінію, наприклад AlCl_3 , з карбонатом натрію випадає осад алюмінію гідроксиду і виділяється діоксид вуглецю:

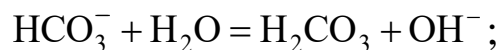


або

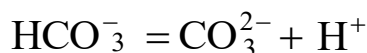


Кислі солі слабких кислот також гідролізуються. Але, тут поряд з гідролізом відбувається і дисоціація аніона кислої солі. Так, у розчині

гідрокарбонату натрію одночасно відбуваються гідроліз іона HCO_3^- , що призводить до нагромадження іонів OH^-



і дисоціація іона HCO_3^- , у результаті якої утворюються іони H^+



Отже, реакція розчину кислої солі може бути лужна, якщо гідроліз аніона переважає над його дисоціацією або кисла (в оберненому випадку). Це визначається співвідношенням константи гідролізу солі і відповідної константи дисоціації кислоти. У розглянутому прикладі константа гідролізу аніона перевищує відповідну константу дисоціації кислоти, тому розчин має лужну реакцію. При оберненому співвідношенні (наприклад, у випадку гідролізу NaHCO реакція розчину кисла).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що називається електролітом, а що – неелектролітом? У чому різниця між процесами дисоціації та йонізації?
2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
3. Охарактеризуйте ступінь дисоціації та її залежність від різних чинників.
4. Який фізичний зміст константи рівноваги?
5. Зазначте межі застосування закону розведення Оствальда.
6. Охарактеризуйте властивості кислот, основ і солей з точки зору теорії електролітичної дисоціації.
7. У чому особливості протікання обмінних реакцій у розчинах?
8. Дисоціація води. Що називають йонним добутком води?
9. Пояснити, як залежить величина йонного добутку води від температури?
10. Поняття про водневий (рН) та гідроксильний (рОН) показники.
11. Зв'язок водневого показника зі ступенем та константою дисоціації.
12. Методи визначення величини рН.
13. Поняття про гідроліз розчинів солей.
14. Типи гідролізу в залежності від складу солей.
15. Ступінь гідролізу. Фактори від яких вона залежить.
16. Константа гідролізу для різних випадків гідролізу.
17. Умови зміщення рівноваги гідролізу.
18. Маємо розчини солей KCl , $NaCl$, $CuCl_2$ і $AlCl_3$. В яких розчинах концентрація йона H^+ дорівнює концентрації йона OH^- ? Відповідь пояснити.
19. Чи можна, користуючись фенолфталеїном, відрізнити водний розчин Na_2SiO_3 від водного розчину Na_2SO_4 ? Відповідь пояснити.
20. Чи можна за допомогою рН-метра відрізнити водний розчин KCl від водного розчину NH_4Cl ?
21. Чи вірно твердження про те, що водні розчини $NaCl$ і KCl мають однакові значення водневого показника середовища? Відповідь пояснити.

9. Ступінь дисоціації оцтової кислоти в її водному розчині можна підвищити, якщо:

- А) додати в розчин кислоту; В) підігріти розчин;
Б) додати в розчин воду; Г) додати в розчин небагато лугу.

10. Вкажіть формули електролітів, які утворюють при дисоціації тільки катіони металу (гідроліз не враховуйте):

- А) CH_3COOK В) CuCl_2
Б) KHCO_3 Г) NH_4Cl

11. В якій з реакцій, що описуються наведеними нижче йонними схемами, виділяється газ?

- А) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$ В) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow$
Б) $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow$ Г) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow$

12. За яких умов реакції обміну між електролітами протікають практично необернено?

- А) якщо випадає осад;
Б) якщо утворюється малодисоціююча речовина;
В) якщо виділяється газ;
Г) продуктом реакції є вода.

13. При дисоціації яких електролітів як аніони утворюються тільки гідроксид-йони?

- А) вода; В) магній гідроксохлорид;
Б) калій гідроксид; Г) амоній гідроортофосфат.

14. Які чинники впливають на ступінь електролітичної дисоціації?

- А) температура;
Б) природа розчинника;
В) концентрація розчиненої у воді речовини;
Г) природа розчиненої у воді речовини.

15. Ступінь дисоціації залежить від:

- А) природи розчинника та розчиненої речовини, тиску, температури;
Б) природи розчинника та розчиненої речовини, концентрації, температури, додавання одноіменного йону;
В) концентрації, тиску, природи розчинника.

16. Визначте рН 0,001 н. розчину HNO_3 . Вважати дисоціацію повною.
А) 10; Б) 11; В) 3; Г) 1; Д) -3.
17. Розрахуйте C_m одноосновної кислоти у розчині, якщо рН = 4, $\alpha = 0,01$:
А) 10,0 М Б) 1,0 М В) 0,1 М Г) 0,01 М Д) 0,001 М
18. Обчисліть рН $1 \cdot 10^{-3}$ н. розчину слабкої одноосновної кислоти, якщо константа дисоціації дорівнює $1 \cdot 10^{-7}$.
А) 3; Б) 5; В) 4; Г) 6; Д) 7.
19. Яка з наведених солей не підлягає гідролізу?
А) NaCl Б) Na_2S В) CdCl_2 Г) CdSO_4
20. Яку реакцію середовища має розчин NaNO_3 ?
А) кислу Б) лужну В) нейтральну
21. Розчин якої солі має нейтральну реакцію середовища?
А) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Б) NH_4NO_3 В) NH_4Cl Г) CH_3COONa
22. Розчин якої солі має нейтральну реакцію середовища?
А) KCl Б) K_2CO_3 В) CuCl_2 Г) CuSO_4
23. Якими чинниками можна підсилити гідроліз ферум (III)хлориду?
А) підвищення температури; В) підкислення розчину;
Б) збільшення концентрації солі; Г) підлуження розчину.
24. Виберіть формули солей, що гідролізують у водному розчині:
А) KCl Б) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ В) FeSO_4 Г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
25. Розчин якої солі має кислу реакцію?
А) CaBr_2 Б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ В) Na_2SO_4 Г) Na_2SiO_3

ТЕМА 7

ОКИСНО - ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

План викладення матеріалу.

- 7.1. Поняття про ступінь окиснення елемента.
- 7.2. Окисно-відновні реакції, найважливіші окисники і відновники. Окисно-відновна двоїстість.
- 7.3. Типи окисно-відновних реакцій та вплив різних факторів на їх перебіг.
- 7.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

7.1. Поняття про ступінь окиснення елемента

Для характеристики стану елемента в сполуках використовують поняття ступеня окиснення. Коли елемент перебуває у вільному стані - утворює просту речовину - тоді рух електронів навколо всіх атомів цієї речовини відбувається однаково. Це справедливо для всіх простих речовин незалежно від їхньої структури. У складних речовинах, де хімічні зв'язки між атомами різних елементів несиметричні, мають місце, як правило, полярні ковалентні зв'язки, в йонних сполуках ця нерівномірність розподілу електронів максимальна.

Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках дістала назву **окислюваності**. Умовний заряд, якого набуває атом елемента при зміщенні електронів від одного атома до другого, називається **ступенем окиснення елемента**. При цьому елемент, електрони якого зміщуються до атомів іншого елемента, виявляє позитивну окислюваність. Елемент, до атомів якого зміщуються електрони атома другого елемента, виявляє негативний ступінь окиснення.

У простих речовинах ступінь окиснення елемента завжди дорівнює нулю. У сполуках деякі елементи виявляють завжди один і той самий ступінь окиснення, але для більшості елементів він у різних сполуках різний. Сталий ступінь окиснення мають лужні метали +1, лужно – земельні +2, Флуор -1. Для Гідрогену у більшості сполук +1, а в гідридах металів -1. Ступінь окиснення Оксигену, як правило, дорівнює -2, у пероксидах він -1, а у фториді Оксигену (OF₂)+2.

Для елементів зі змінним ступенем окиснення його значення легко обчислити, знаючи формулу сполуки і враховуючи, що сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю. Визначимо,

як приклад, ступінь окиснення Мангану в KMnO_4 , позначимо його через x . Тоді, пам'ятаючи, що ступінь окиснення Калію $+1$, а Оксигену -2 , матимемо:

$$\begin{array}{l} \overset{+1}{\text{K}} \overset{x}{\text{Mn}} \overset{-2}{\text{O}_4}; \quad +1 + x + 4(-2) = 0 \\ x = +7. \end{array}$$

Щоб установити ступінь окиснення елементів у сполуках, можна користуватися таблицею електронегативностей (ЕН) елементів, маючи при цьому на увазі, що при утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються до атома більш електронегативного елемента. У сполуці PI_3 ($\text{EN}_\text{P} = 2.2$; $\text{EN}_\text{I} = 2.6$) спільні електрони зміщені до атомів йоду і ступені окиснення Фосфору і Йоду дорівнюють відповідно $+3$ і -1 .

Не слід плутати поняття ступінь окиснення і валентність. **Валентність** – це кількість хімічних зв'язків, утворених атомом елемента, при цьому не береться до уваги електронегативність елемента і зміщення електронних хмар. Валентність не може бути позитивною або негативною.

7.2. Окисно-відновні реакції, найважливіші окисники і відновники. Окисно-відновна двоїстість

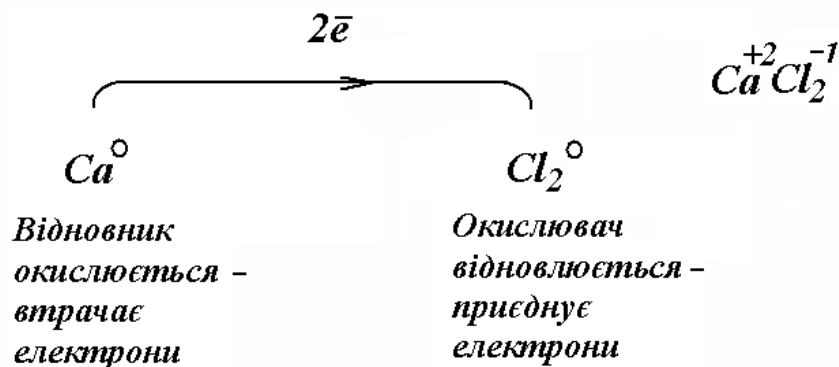


Окисно-відновні реакції – реакції II роду в результаті яких змінюються ступені окиснення елементів.

Елемент, який віддає електрони, називається **відновником**; при цьому він окиснюється, а ступінь окиснення його підвищується.

Елемент, який приєднує електрони, називається **окисником**; при цьому він відновлюється, а ступінь окиснення його знижується.

Наведені визначення можна проілюструвати схемою:





Окиснення і відновлення - єдиний процес, що відбувається одночасно; одні речовини віддають електрони, а інші їх приймають.

При цьому кількість електронів, відданих відновником, дорівнює кількості електронів, приєднаних окисником.

Найважливіші відновники:

1. Метали $Mg^0 - 2e \rightarrow Mg^{+2}$

Якщо металу властиві кілька ступенів окиснення, то ті його сполуки, у яких він проявляє нижчий з них, також є відновниками. Наприклад: сполуки Феруму(II), Стануму (II), Хрому (II), Купрум(II).

2. Аніони прості та складні, у яких центральний атом має нижчий або проміжний ступінь окиснення (Cl^- , S^{-2} , SO_3^{-2} , NO_2^- тощо).

3. Гідриди. Наприклад: CaH_2 , $NaNH_2$, CH_4 , SiH_4

4. Водень, вуглець, моно оксид вуглецю

Найважливіші окисники:

1. Неметали $Cl^0 + e \rightarrow Cl^-$

2. Сполуки металів, у яких ступінь окиснення металу високий і дорівнює номеру групи, у якій знаходиться метал, або близький до нього.

3. Аніони, у яких центральний атом має вищий, або значний ступінь окиснення ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , SO_4^{2-})

4. Пероксиди металів (Na_2O_2 , BaO_2)

Сполуки вищого ступеня окиснення, властивого певному елементу, виступають в окисно - відновних реакціях як окисники; сполуки нижчого ступеня окиснення можуть бути, навпаки, тільки відновниками. Якщо ж елемент перебуває у проміжному ступені окиснення, то його атоми можуть, залежно від умов, приймати і віддавати електрони. Тому сполуки, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, мають окисно-відновну двоїстість - здатність вступати в реакції з окисниками і відновниками.

Наприклад

S^{-2}	S^0 S^{+4}	S^{+6}
H_2S	S, SO_2, H_2SO_3	SO_3, H_2SO_4
відновник	Можуть виконувати функцію окисника і відновника	окисник

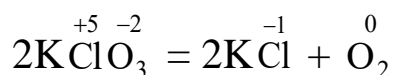
7.3. Типи окисно-відновних реакцій та вплив різних факторів на їх перебіг

Окисно-відновних реакцій відомо досить багато. Однак їх можна поділити на три основних типи: міжмолекулярні, самоокиснення – самовідновлення (диспропорціонування) та внутрішньомолекулярні реакції.

Міжмолекулярні реакції – це реакції, в яких окисник та відновник належать до різних молекул або атомів. Наприклад:

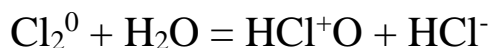


Внутрішньомолекулярні реакції – це реакції, в яких окисник та відновник належать до однієї й тієї самої молекули. Наприклад:



У молекулі KClO_3 окисником буде Cl^{+5} , а відновником O^{-2} .

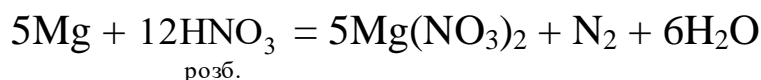
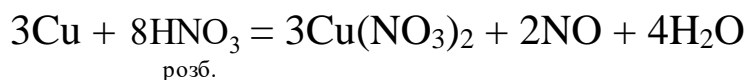
Реакції самоокиснення – самовідновлення – це реакції, в яких окисником та відновником будуть атоми однієї й тієї ж речовини, які мають однаковий, обов'язково проміжний ступінь окиснення. Наприклад:



Тут Хлор і окиснюється, і відновлюється.

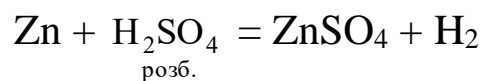
На характер перебігу окисно-відновних реакцій впливають:

1) природа реагуючих речовин, наприклад:

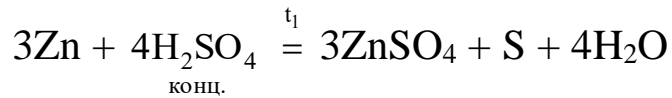


Mg - більш активний відновник;

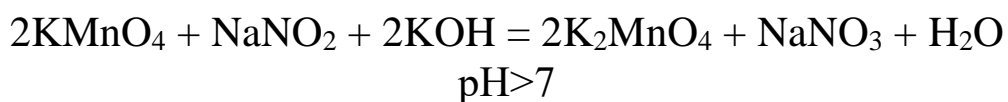
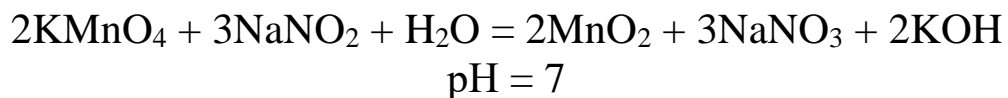
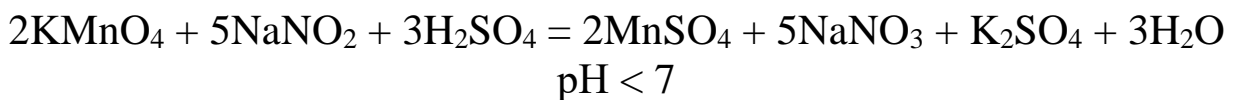
2) концентрація окисника, наприклад:



3) температура ($t_2 > t_1$), наприклад:



4) водневий показник середовища, наприклад:



Відновлення окисника відбувається найповніше у кислому середовищі.

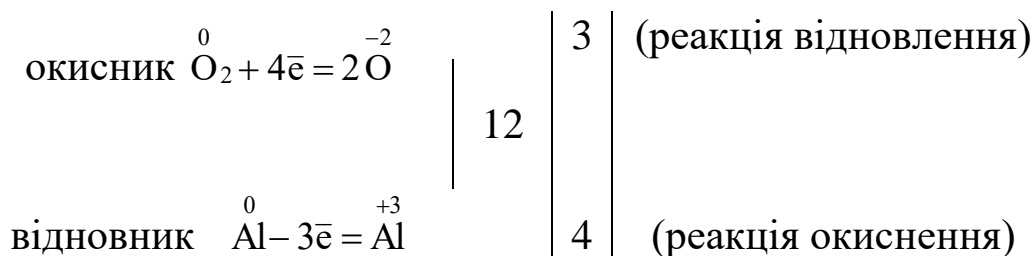
7.4. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Звичайно рівняння окисно-відновних реакцій мають складний характер і розставляння у них коефіцієнтів часто є дуже важким завданням.

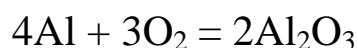
З метою визначення коефіцієнтів для рівнянь окисно-відновних реакцій користуються методом електронного балансу або електронно-йонного балансу.

Метод електронного балансу базується на порівнянні ступенів окиснення атомів у вихідних речовинах та продуктах реакції. Число електронів, відданих відновником, повинно дорівнювати числу електронів, приєднаних окисником. Пояснимо на прикладі.

Якщо дається схема реакції $\overset{0}{\text{Al}} + \overset{0}{\text{O}_2} \rightarrow \overset{+3}{\text{Al}}_2 \overset{-2}{\text{O}_3}$, то треба спочатку визначити ступені окиснення атомів до і після реакції, а потім встановити, які атоми або йони виступають у ролі окисників та відновників. На основі ступеня окиснення визначаємо, що окисником є O_2 , він здатний знижувати свій ступінь окиснення, а відновником - Al , він здатний підвищувати свій ступінь окиснення. Складемо схему перенесення електронів, яка відбувається під час перебігу даної реакції:



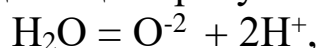
Визначаємо найменше спільне кратне, яке буде 12, та обчислюємо стехіометричні коефіцієнти, розділивши це число на кількість електронів, для молекули O_2 це 3, а для Al - 4. Розставляємо перед окисником та відновником ці коефіцієнти і отримуємо:



Метод електронного балансу використовується для реакцій, які перебігають при високих температурах (реакцій горіння, вибуху, сплавлення), рідше для реакцій у розчинах.

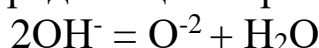
Метод електронно-йонного балансу (метод напівреакцій) використовується для окисно-відновних реакцій, які перебігають у розчинах у кислотному, лужному та нейтральному середовищах. Метод базується на складанні окремих рівнянь окиснення та відновлення. Щоб отримати сумарне рівняння реакції, складають рівняння процесів відновлення і окиснення. При цьому ступені окиснення атомів не визначаються; потрібно, керуючись загальними правилами складання йонних рівнянь (сильні, добре розчинні електроліти пишуть у вигляді йонів, а неелектроліти, слабкі електроліти, нерозчинні і малорозчинні речовини - у вигляді молекул), написати йонну схему процесу. Коли реакція перебігає між йонами і молекулами, які мають Оксиген, то в результаті взаємодії може змінитися кількість атомів Оксигену в продуктах окиснення або відновлення, тобто у процесі беруть участь молекули H_2O , йони H^+ або OH^- середовища. У таких випадках керуються одним із правил:

1. Коли речовини, що утворилися, мають більше Оксигену, ніж вихідні, то недостатню кількість Оксигену поповнюють в кислому, нейтральному водному середовищі за рахунок води:



у сполуку

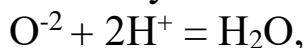
а в лужному водному середовищі - за рахунок йонів OH^- :



у сполуку

(йони O^{2-} у вільному стані з'явитися не можуть).

2. Коли речовини, що утворилися, мають менше Оксигену ніж вихідні, то Оксиген, що звільнився, у кислому середовищі, реагує з катіонами Гідрогену і утворює молекули H_2O :



із сполуки

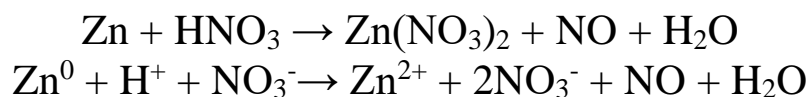
а у нейтральному і лужному середовищах з Гідрогену утворює аніони OH^- :



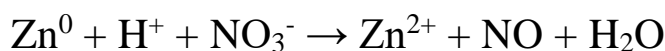
із сполуки

Далі, за законом збереження зарядів (сума зарядів лівої частини напівреакції дорівнює сумі зарядів правої частини), визначають кількість відданих відновником та приєднаних окисником електронів, а потім і коефіцієнти (кількість відданих відновником електронів дорівнює кількості електронів, приєднаних окисником).

Приклад:



Вибираємо йони, атоми, молекули, які змінились у реакції

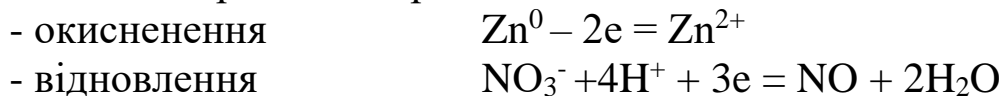


Складаємо схеми процесів окиснення та відновлення

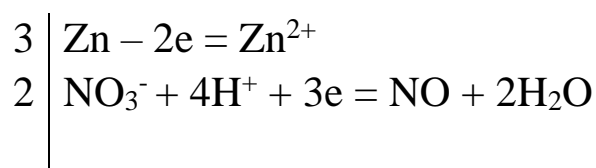


Присутність йонів H^+ у лівій частині рівняння вказує на кисле середовище.

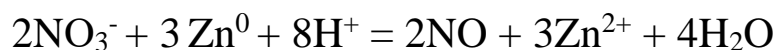
Складаємо рівняння процесів окиснення та відновлення:



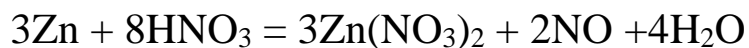
Визначаємо коефіцієнти при окиснику та відновнику (кількість відданих відновником електронів повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних окисником):



Додаємо рівняння процесів окиснення і відновлення, маючи на увазі коефіцієнти, одержуємо повне йонне рівняння процесу



Переносимо коефіцієнти в молекулярне рівняння



Тепер можна порівняти метод електронного балансу та метод напівреакцій. Перший допускає значні спрощення, використовуючи електронні рівняння, які не відображають реальну картину процесу. Перевага методу напівреакцій у тому, що при складанні електронно-йонних рівнянь враховуються реально існуючі йони, а також характер середовища, в якому перебігає хімічна реакція.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Які реакції називаються окисно-відновними?
2. Що називається ступенем окиснення? Чому ця величина є формальною?
3. Перелічіть основні правила щодо визначення ступенів окиснення атомів елементів у простих і складних сполуках та в йонах.
4. Який ступінь окиснення називається найвищим (максимальним), а який – найнижчим (мінімальним)?
5. Назвіть вищі і нижчі ступені окиснення для елементів: N, S, Cl, F, O, As.
6. Обчисліть ступені окиснення елементів у сполуках: NaNO_3 , Bi_2S_3 , H_5IO_6 , KMnO_4 , SOCl_2 , $\text{NbO}(\text{OH})_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, NH_4NO_3 .
7. Охарактеризуйте процеси окиснення і відновлення.
8. Що називається окисником, а що – відновником? Які сполуки належать до типових окисників і до типових відновників.
9. В якому випадку атоми елементів можуть виявляти окисно-відновну двоїстість? У чому вона полягає? Наведіть приклади.
10. Які властивості в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у найвищих, найнижчих і проміжних ступенях окиснення?
11. У чому полягає сутність метода електронного балансу?
12. На які типи поділяються окисно-відновні реакції? Охарактеризуйте кожний тип, наведіть приклади.
13. До якого типу належить окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук?
14. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу різних сполук?
15. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?
16. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї сполуки?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 7

1. Як змінюється ступінь окиснення елементу при окисненні?

- А) підвищується; В) залишається без зміни;
Б) знижується; Г) може як підвищуватися, так і знижуватися.

2. Які реакції є окисно-відновними?

- А) $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ В) $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHSO}_3$
Б) $\text{FeO} + \text{P} \rightarrow \text{Fe} + \text{P}_2\text{O}_5$ Г) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

3. У яких рядах речовини перераховані у порядку зростання окисних властивостей ?

- А) Хлор, Бром, Флуор; В) Сульфур, Гідроген, Оксиген;
Б) Бром, Хлор, Флуор; Г) Карбон, Нітроген, Оксиген.

4. Із запропонованих схем реакцій виберіть лише реакції розкладання, що супроводжуються зміною ступенів окиснення:

- А) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ В) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
Б) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ Г) $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{O}_2$

5. Як змінюється ступінь окиснення атомів елементу при відновленні?

- А) підвищується; В) залишається без зміни;
Б) знижується; Г) може як підвищуватися, так і знижуватися.

6. Вкажіть схеми процесів окиснення:

- А) $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ В) $2\text{O}^{-1} \rightarrow \text{O}_2$
Б) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$ Г) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

7. Вкажіть значення суми ступенів окиснення елементу окислювача, до і після реакції (у відновленій формі) в реакції: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- А) +4 Б) +2 В) +6 Г) +10

8. Що перетворення $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$?

- А) окиснення; В) без зміни ступеня окиснення;

Б) відновлення; Г) процес утворення катіона амонію.

9. Вкажіть схеми ОВР, в яких вода є окисником:

- А) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ В) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
Б) $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ Г) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

10. Які властивості в ОВР йодид-аніон?

- А) тільки окисника; В) тільки відновника
Б) ні окисника, ні відновника; Г) і окисника, і відновника.

11. Вкажіть схеми реакцій сполучення, в яких ступені окиснення елементів не змінюються:

- А) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ В) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
Б) $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$ Г) $\text{BaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

12. В яких парах обидві речовини, формули яких наведені нижче, виявляють подвійні окисно - відновні властивості?

- А) KMnO_4 і SO_3 В) SO_2 і N_2O_3
Б) S і HNO_2 Г) H_2O_2 і HCl

13. Які схеми описують ОВР:

- А) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ В) $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
Б) $\text{Mg} + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{MgCl}_2$ Г) $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

14. У якому ряду речовин, формули яких наведені нижче, ступінь окиснення Оксигену у всіх сполуках дорівнює (-2)?

- А) H_2O , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, OF_2 В) SO_2 , H_3PO_4 , Fe_3O_4
Б) NO , SO_3 , H_2O_2 Г) KO_2 , P_2O_5 , Cl_2O

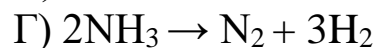
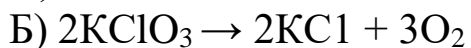
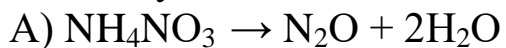
15. Вкажіть схеми процесів відновлення:

- А) $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ В) $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$
Б) $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$ Г) $\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$

16. Які сполуки в реакціях з іншими речовинами виявляють тільки окисні властивості ?

- А) калій перманганат; В) йодоводень
Б) натрій дихромат; Г) нітратна кислота.

17. У якій реакції ступінь окиснення змінюють атоми одного і того ж елементу?

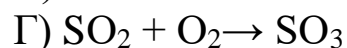
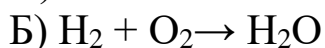
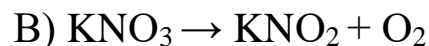


18. Яку роль в окисно-відновних реакціях відграє сульфід-аніон?

А) тільки відновник; В) і окисник, і відновник;

Б) тільки окисник; Г) не виявляє окисно-відновних властивостей.

19. Вкажіть схеми реакцій, які є окисно-відновними:



20. Як змінюється ступінь окиснення атомів елементу при відновленні?

А) підвищується; В) залишається без зміни;

Б) знижується; Г) може як підвищуватися, так і знижуватися.

ТЕМА 8

ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

План викладення матеріалу.

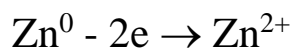
- 8.1. Поняття про електрохімію.
- 8.2. Поняття про гальванічні елементи.
- 8.3. Електродні потенціали. Ряд напруг металів. Формула Нернста.
- 8.4. Електрорушійна сила. Поляризація електродів та її усунення.
- 8.5. Напрямок ОВР у гальванічних елементах.

8.1. Поняття про електрохімію

Електрохімія вивчає окисно-відновні реакції, які супроводжуються перетворенням хімічної енергії в електричну і навпаки.

При будь-якій окисно-відновній реакції (ОВР) відбувається перехід електронів від відновника до окисника, наприклад:

Відновник Zn віддає електрони:



Окисник Си приймає електрони:



У цьому прикладі обидві напівреакції відбуваються на межі дотику Цинку з розчином, так що електрони безпосередньо переходять від атомів Цинку до йонів Купруму.

Цю реакцію можна здійснити так, що окисно-відновні напівреакції будуть просторово розділені і електрони переходитимуть від Цинку до йонів Купруму не безпосередньо, а по провіднику електричного струму - по зовнішньому колу. Цей спрямований потік електронів і є електричний струм. При такому здійсненні ОВР її хімічна енергія перетворюється в електричну, яку можна використати, вмикаючи у зовнішнє коло різні прилади.

8.2. Поняття про гальванічні елементи



Пристрої, які застосовують для безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну, називають хімічними джерелами електричної енергії або гальванічними елементами (названі так на честь італійського фізика Луїджі Гальвані).

Розглянемо роботу мідно-цинкового гальванічного елемента. Цей гальванічний елемент Даніеля-Якобі складається з мідного та цинкового електродів, які занурені у розчини своїх солей CuSO_4 та ZnSO_4 відповідно. Обидва розчини стикаються один з одним, але щоб вони не змішувалися, їх розділили пористою перетинкою. Зовнішнє коло – це провідник, що з'єднує електроди, а внутрішнє – це розчини електролітів, у які занурені електроди (рис. 8.1).

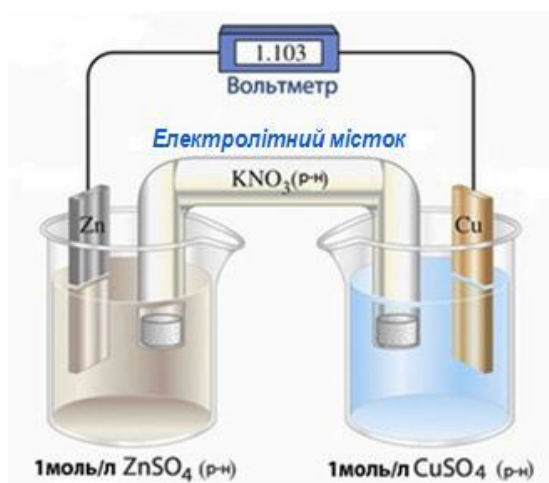
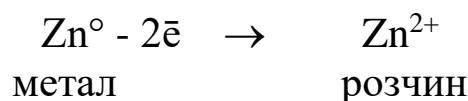
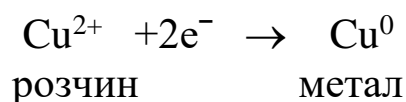


Рисунок 8.1. – Гальванічний елемент Даніеля-Якобі.

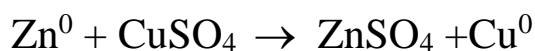
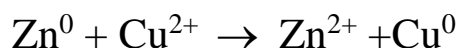
Якщо елемент працює, тобто коли зовнішнє коло замкнуте, то цинковий електрод окиснюється:



Його електрони по зовнішньому колу йдуть до мідного електрода, і на його поверхні відбувається відновлення йонів Купруму:



Сумарне рівняння реакції, що відбувається в елементі, отримаємо, якщо складемо рівняння обох напівреакцій:



Біля цинкового електрода, катіони Zn^{2+} створюють надлишковий позитивний заряд, а біля мідного електрода розчин збіднюється на катіони Cu^{2+} і розчин тут заряджається негативно. У результаті цього створюється електричне поле, у якому катіони в розчині ($\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) рухаються від цинкового електрода до мідного, а аніони SO_4^{2-} у зворотному напрямі. У результаті рідина біля обох електродів залишається електронейтральною (рис. 8.2).

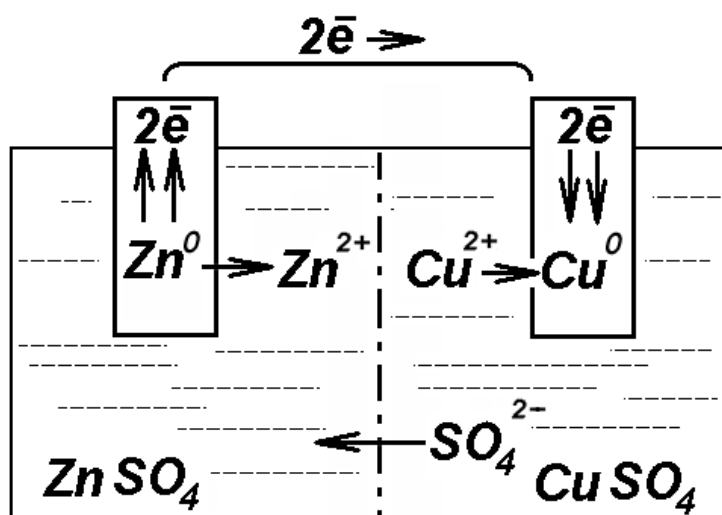
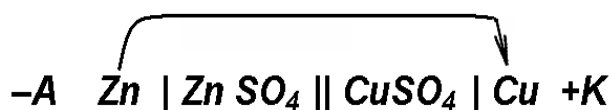


Рисунок 8.2. – Схема мідно-цинкового гальванічного елемента.

Електрод, який окиснюється (Zn), називається анодом (-А), а електрод, на якому відбувається відновлення (Cu), називається катодом (+К).

За рішенням Міжнародної конвенції (Стокгольм, 1983 р.), анод пишуть зліва, а катод — справа.

Електрохімічну схему гальванічного елемента записують так:



Анод (-А) - більш активний метал, ніж катод (+К). Анод при роботі гальванічного елемента окиснюється, а на катоді йде процес

відновлення. Причиною виникнення електричного струму є різна кількість вільних електронів на катоді і аноді.

8.3. Електродні потенціали. ряд напруг металів. Формула Нернста.

При зануренні металу у розчин він “дисоціює” - катіони металу (Zn^{2+}) йдуть у розчин, а валентні електрони залишаються на металі. Такі електроди називають металевими. Метал заряджається позитивно, а розчин – негативно. Виникає подвійний електричний шар.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі розподілу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів (рис. 8.3.).

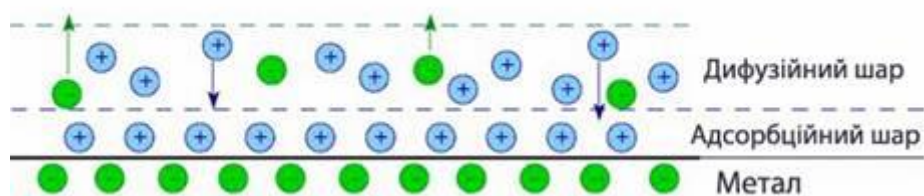
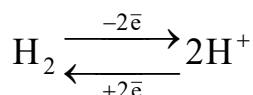


Рисунок 8.3 – Подвійний електричний шар.

Електродний потенціал – це певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.

Різниця електричних потенціалів між металом і розчином при встановленні йонної рівноваги називається **рівноважним електродним потенціалом** та є кількісною характеристикою подвійного електричного шару, а також називається електродним потенціалом (позначається символами ϵ чи ϕ), який може набувати позитивного або негативного значення.

До цього часу виміряти абсолютну величину рівноважного електродного потенціалу для будь-якої речовини ще не вдалося. Коли треба побудувати числову шкалу електродних потенціалів, то вважають, що потенціал будь-якого електродного процесу дорівнює нулю. За еталон для створення такої шкали прийнято електродний процес:



Цей процес відбувається на **водневому електроді**. Останній являє собою платинову пластинку, покриту губчастою платиною і занурену в розчин кислоти, через який пропускається водень. Електроди такого типу називають *газовими* (рис. 8.4).

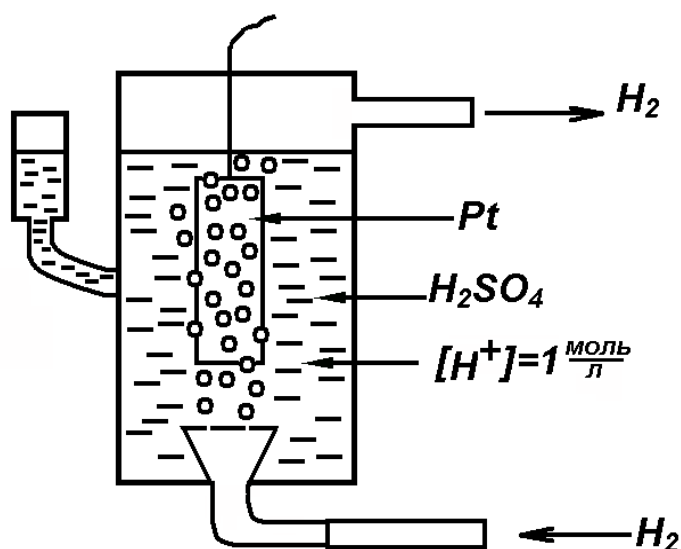


Рисунок 8.4 – Схема водневого електрода.

За стандартних умов ($P = 101325$ Па, $T = 298$ К, $[H^+] = 1$ моль/л) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю, $\varepsilon^0_{2H^+/H_2} = 0$.

Для вимірювання стандартного електродного потенціалу металу складають гальванічний елемент при стандартних умовах, одним електродом якого є вимірюваний метал, а другим – водневий електрод (рис. 8.5).



Стандартний електродний потенціал ε^0 – це потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/л.

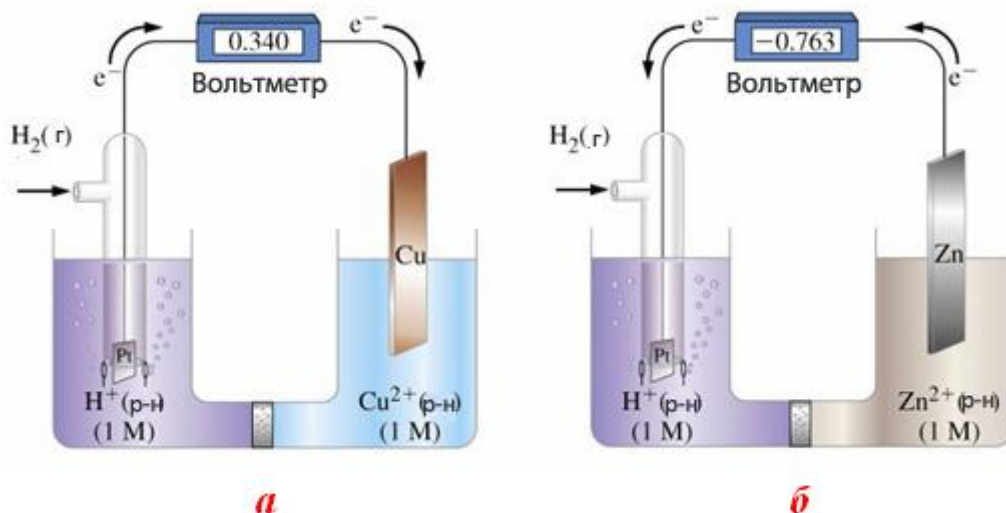
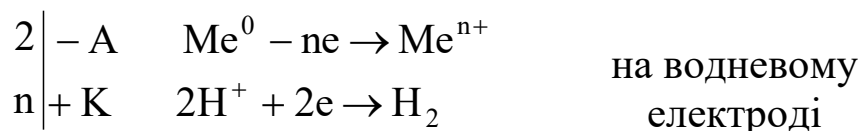


Рисунок 8.5 – Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів: а) міді; б) цинку.

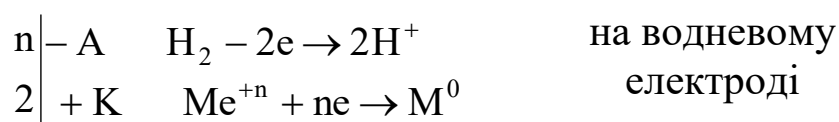
ЕРС цього гальванічного елемента і буде стандартним електродним потенціалом цього металу



Якщо кількість електронів на металі більша ніж на водневому електроді, то потенціал металу негативний:



а якщо менша – то позитивний:



У парі із стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

Якщо розмістити метали в порядку збільшення їх стандартних електродних потенціалів, то одержимо ряд напруг або ряд активностей металів (рис. 8.6).



Рисунок 8.6 – Електрохімічний ряд напруг металів.


Чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу, тим сильніші відновлювальні властивості має метал, і тим менші окислювальні властивості виявляє катіон цього металу. Здатність металів витіснити менш активні метали із їх розчинів вивчав Микола Миколайович Бекетов (1826-1911).

Крім металевих та газових електродів використовують також *окисно-відновні (редоксі-) електроди*, які представлені металевим провідником, зануреним у розчин, в якому є окисник і відновник. Металевий провідник як і у газових електродів – це платинові метали, графіт.



де O_x - окислена форма речовини;

Red - відновлена форма речовини.

 **Величина електродного потенціалу залежить від природи речовин-учасників електродного процесу, від концентрацій (точніше властивостей цих речовин), температури і тиску (для газів). Ця залежність виражається рівнянням Нернста (Вальтер Фрідріх Герман Нернст — 1864-1941).**

Для металевих електродів воно має вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

де φ° - стандартний електродний потенціал, В;

R - універсальна газова стала $R = 8,314$ Дж/(моль·К);
 n - кількість електронів, які віддав відновник або прийняв окисник;
 F - число Фарадея $F = 96485$ (≈ 96500) Кл/моль;
 $[Me^{n+}]$ - концентрація катіонів металу в розчині, М, моль/л.
 У спрощеному вигляді при $T=298$ К:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059 \cdot R \cdot T}{n} \lg[Me^{n+}]$$

Для газових електродів, наприклад для водневого, у якого рівновага на електроді виражена рівнянням $2H^+ + 2e = H_2$, воно має вигляд:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,295 \lg P_{H_2} - 0,059 \text{pH}.$$

За стандартних умов та $\text{pH}=7$. $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,413$ В (рис. 8.7).

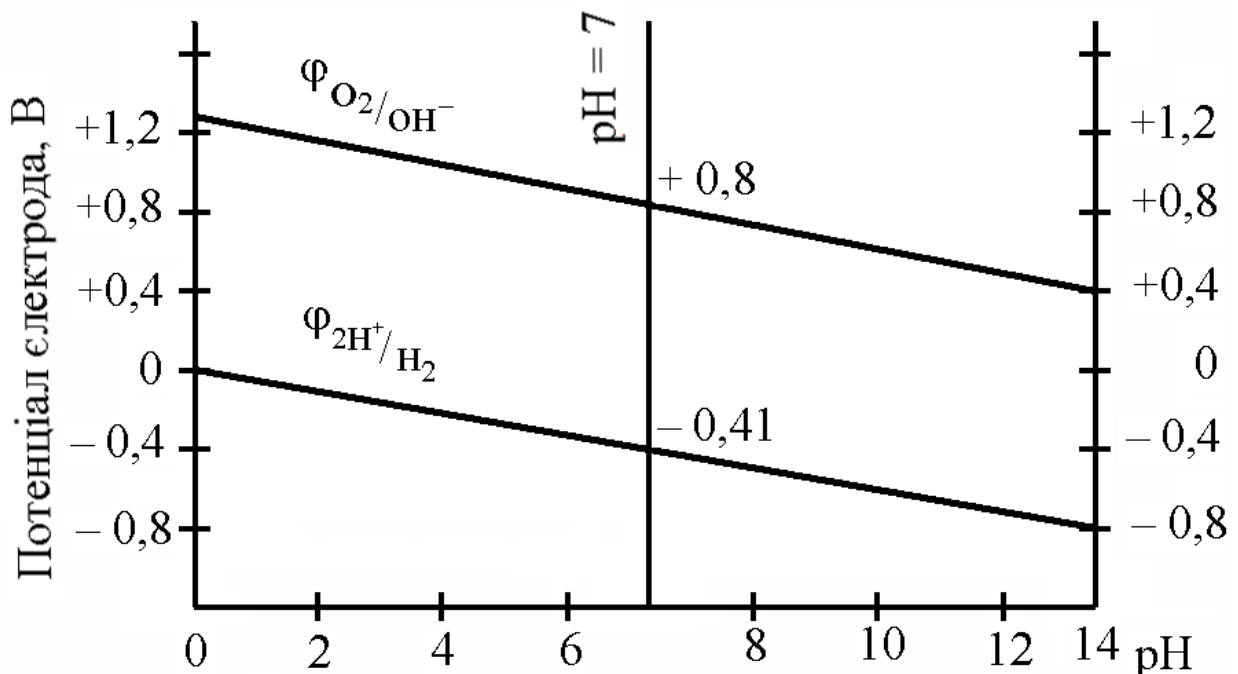


Рисунок 8.7 – Залежність потенціалів водневого та кисневого електродів від pH середовища при $P_{H_2} = 101$ кПа, $P_{O_2} = 101$ кПа.

Потенціали окисно-відновних редоксі-електродів обчислюють за формулою:

$$\varphi_{\text{Red/Ox}} = \varphi_{\text{Red/Ox}}^{\circ} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} ;$$

де [Red], [Ox] – концентрації C_m , моль/л, окисленої та відновленої форми речовин, що беруть участь у процесі.

8.4. Електрорушійна сила. Поляризація електродів та її усунення

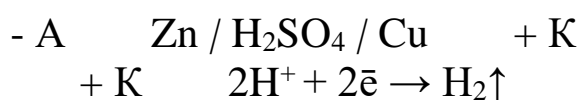
Максимальне значення напруги гальванічного елемента, що відповідає оборотному перебігу реакції, називається **електрорушійною силою (ЕРС)** гальванічного елемента. ЕРС завжди позитивна величина:

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Практична величина ЕРС завжди менша теоретично вичисленої. Причина цього – поляризація електродів.

Поляризація – це зміна величини електродного потенціалу катода чи анода через зміну стану поверхні електрода – утворення нерозчинних солей, оксидних і газових плівок, які виникають на поверхні електрода при роботі гальванічного елемента.

Наприклад, хімічна поляризація:



Газова плівка водню ізолює поверхню катода від розчину електроліту, а це призводить до зниження ЕРС. При роботі мідно-цинкового гальванічного елемента:



Зростає концентрація катіонів Zn^{2+} біля анода і зменшується концентрація Cu^{2+} біля катода, це призводить до зближення потенціалів катода і анода, тобто до зменшення ЕРС. Це приклад концентраційної поляризації. Усунення або зниження поляризації називається **деполяризацією**. Концентраційна поляризація

зменшується перемішуванням електроліту. А хімічна – введенням **деполяризаторів** – це речовини, які у відновленій формі добре проводять електричний струм.



Великий внесок в теорію ЕРС гальванічного елементу зробив академік Олександр Наумович Фрумкін (1895-1976).

8.5. Напрямок ОВР в гальванічних елементах

Система (електрод) з більш високим потенціалом завжди є окислювачем (+К), а з меншим – відновлювачем (-А)



Якщо електродні потенціали приблизно однакової величини, то окисником буде електрод з більшою концентрацією електроліту



Якщо в ОВР беруть участь H^+ , OH^- , H_2O , то треба враховувати рН електролітів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що є предметом вивчення електрохімії?
2. Яке явище називається електрохімічним процесом? На які типи та за якими ознаками поділяються електрохімічні процеси?
3. Що називається електродом; анодом, катодом?
4. Що таке подвійний електричний шар, які складові він містить?
5. Що називається електродним потенціалом? Як його вимірюють на практиці?
6. Опишіть дію водневого електрода.
7. Що таке стандартний електродний потенціал? Чому дорівнює стандартний електродний потенціал водневого електрода?
8. Як на підставі значень стандартних електродних потенціалів ε^0 двох електрохімічних систем визначити, яка з них є активнішим окисником, а яка – активнішим відновником?
9. За допомогою якого рівняння обчислюють електродні потенціали? Наведіть його математичний вираз.
10. Що є мірою електрохімічної активності металу?
11. Що називається електрохімічним рядом напруг металів? Які висновки щодо електрохімічної активності металів можна зробити, виходячи з їх розташування в електрохімічному ряді напруг?
12. Охарактеризуйте поняття: хімічні джерела електричного струму, гальванічний елемент.
13. Запишіть схему гальванічного елемента Даніеля-Якобі і електронні рівняння анодного і катодного процесів.
14. Як обчислити ЕРС гальванічного елемента? Запишіть схему і розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, складеного з кадмієвого і свинцевого електродів, занурених у розчини солей з концентраціями $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л.
15. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Наведіть приклади. Обчисліть ЕРС концентраційного гальванічного елемента, схема якого має вигляд: $(-) \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) || \text{Cu}^{2+} (1,0 \text{ моль/л}) | \text{Cu} (+)$.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 8

1. Чи зарядиться метал у воді?
 - А) ні;
 - Б) зарядиться негативно;
 - В) зарядиться позитивно.
2. По якій формулі розраховують ЕРС гальванічного елемента?
 - А) по формулі Нернста $E_{\text{э}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg c$
 - Б) по закону Ома $U = I * R$
 - В) по формулі $E = E_{\text{ок}} - E_{\text{відн}}$
3. Що таке електродний потенціал металу?
 - А) це різниця потенціалів між металами;
 - Б) це різниця потенціалів між металом і розчином електроліту;
 - В) це різниця потенціалів між металом і розчином неелектроліту.
4. Що таке концентраційні гальванічні елементи?
 - А) це елементи з різними електродами, які занурені в розчини своїх солей з однаковою концентрацією;
 - Б) це елементи з різними електродами, які занурені в розчини своїх солей з різною концентрацією;
 - В) це елементи з однаковими електродами, які занурені в розчини своїх солей з різною концентрацією;
 - Г) це елементи з однаковими електродами, які занурені в сірчану кислоту.
5. Чи можна виміряти абсолютний електродний потенціал.
 - А) ні;
 - Б) можна;
 - В) можна, але не точно.
6. По якій формулі можна розрахувати електродний потенціал?
 - А) по формулі Фарадея $m = \frac{\text{э}}{F} * I * t$
 - Б) по формулі Нернста $E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg Ci$
 - В) по формулі Ома $U = I * R$
7. Рівноважний потенціал – це потенціал, який виникає:
 - А) між металом і розчином;

- Б) між металом і водневим електроном;
- В) між металом і розчином, де йони металу знаходяться в рівновазі.

8. Чи зміниться потенціал металу, якщо змінити концентрацію розчину?

- А) ні;
- Б) можна;
- В) можна, але не зовсім.

9. Що називається стандартним (нормальним) електродним потенціалом.

- А) це різниця потенціалів між металом і розчином;
- Б) це різниця потенціалів між металами зануреними в розчини своїх солей;
- В) це різниця потенціалів між металом зануреним у розчин своєї солі і водневим електродом.

10. Який метал буде анодом і який катодом у гальванічному елементі, що складається із Цинку і Нікелю?

- А) Zn – анодом, Ni – катодом;
- Б) Zn – катодом, Ni – анодом.

11. Які йони називаються аніонами?

- А) нейтральні;
- Б) негативні;
- В) позитивні.

12. У якому гальванічному елементі Купрум є анодом?

- А) Cu / CuSO₄ // ZnSO₄ / Zn
- Б) Cu / CuSO₄ // CoNO₃ / Co
- В) Cu / CuSO₄ // PtSO₄ / Pt

13. Що називається гальванічним елементом?

- А) пристрій, в якому виробляється електричний струм;
- Б) пристрій, в якому енергія окисно-відновних реакцій перетворюється в електричну;
- В) пристрій, в якому накопичується електрична енергія.

14. У якому гальванічному елементі Ферум є анодом?

- А) Fe / FeSO₄ // ZnSO₄ / Zn
- Б) Fe / FeSO₄ // AgNO₃ / Ag
- В) Fe / FeSO₄ // CrSO₄ / Cr

15. Який метал буде анодом і який катодом у гальванічному елементі, що складається із Феруму і Кадмію?
- А) Fe – анодом, Cd – катодом;
 - Б) Fe – катодом, Cd – анодом.
16. Алгебраїчне значення стандартного електродного потенціалу одного металу більше за електродний потенціал іншого металу. Чи може перший метал витиснути другий із розчину його солі при стандартних умовах?
- А) може;
 - Б) не може;
 - В) за представленим даними визначити не можна.
17. Процеси, що протікають у гальванічному елементі, відрізняються від процесів електролізу тим, що:
- А) при електролізі на катоді йде окиснення, а в гальванічному елементі – відновлення;
 - Б) при електролізі процеси йдуть із витратою енергії, а в гальванічному елементі – самодовільно;
 - В) при електролізі процеси йдуть самодовільно, а в гальванічному елементі - з витратою енергії;
 - Г) при електролізі обов'язкове підкислення розчину для поліпшення електропровідності, а в гальванічному елементі – ні.
18. Визначте електродний потенціал Плюмбуму в 0,1М розчині солі $PbCl_2$.
- А) – 0,159 Б) + 0,159 В) – 0,130 Г) – 0,111 Д) – 0,029
19. ЕРС гальванічного елементу з електродами Cd^{2+}/Cd і Pb^{2+}/Pb дорівнює:
- А) +0,53 Б) –0,27 В) –0,53 Г) +0,27
20. ЕРС гальванічного елементу з електродами Fe^{2+}/Fe і Ni^{2+}/Ni дорівнює:
- А) –0,21 Б) –0,69 В) +0,21 Г) +0,69


ТЕМА 9

ЕЛЕКТРОЛІЗ

План викладення матеріалу.

- 9.1. Поняття про електроліз
- 9.2. Електроліз у розчинах електролітів
- 9.3. Закони Фарадея

9.1. Поняття про електроліз

 **Електролізом називається окисно-відновний процес, який здійснюється на електродах при пропусканні постійного електричного струму крізь розплави або розчини електроліту.** Цей процес супроводжується перетворенням електричної енергії у хімічну.

Під час електролізу позитивно заряджені йони переміщуються до катоду (катіони), а негативно заряджені – до аноду (аніони).

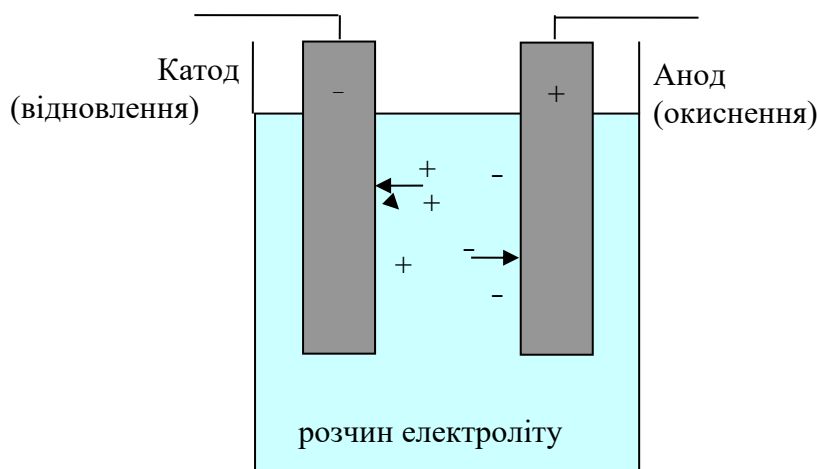


Рисунок 9.1. – Загальна схема електролізу.

Внаслідок цього на електродах виділяються продукти окиснення (на аноді) і відновлення (на катоді). Первинні продукти можуть взаємодіяти між собою з утворенням вторинних продуктів електролізу. Тому сутністю процесу електролізу є окиснення аніонів на аноді і відновлення катіонів на катоді.

Електроліз проводять у спеціальних судинах (електролізерах), які обладнані двома електродами. Електроди бувають інертні

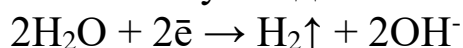
(нерозчинні), які вироблені з платини, іридію, графіту або вугілля, і активні, тобто розчинні.

9.2. Електроліз у розчинах електролітів

При електролізі розчинів електролітів спостерігається нижчезазначена послідовність розряду катіонів і аніонів.

На катоді. До катоду одночасно підходять катіони металів і Гідрогену. Послідовність їх розряду визначається величиною стандартного електродного потенціалу відповідного процесу відновлення. В першу чергу відновлюються частинки з найбільшим електродним потенціалом, вони є найсильнішими окисниками у системі.

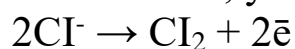
Тому при електролізі водних розчинів солей найбільш активних металів, що розташовуються до алюмінію включно, відновлюються не катіони металів, а водень з молекул води:



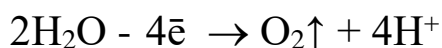
Якщо до катоду підходять катіони різних металів, то їх відновлення йде у відповідності із зменшенням їх стандартних електродних потенціалів. Наприклад, якщо у склад електроліту входять йони Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , H^+ , то в першу чергу будуть розряджатися йони H^+ (найбільший електродний потенціал), а потім йони металів у такій послідовності: Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} .

На аноді. До аноду підходять аніони кислот та йони OH^- . В першу чергу окиснюються частинки з найменшим потенціалом, вони є найсильнішими відновниками.

Аніони безоксигенових кислот є добрими відновниками. Тому Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} та інші легко окиснюються, утворюючи прості речовини:



Аніони оксигеновмісних кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} та інші) у водних розчинах не окиснюються. Замість цього йде окиснення кисню з молекул води:



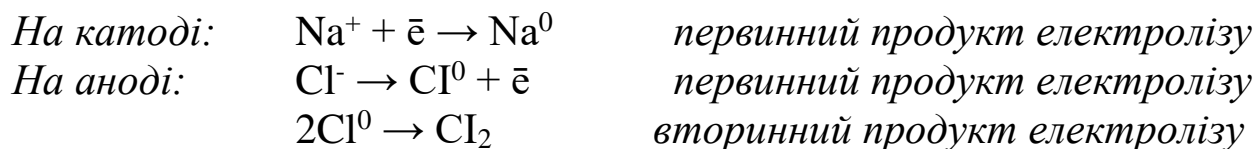
На основі вищезначених закономірностей можна складати схеми електролізу розплавів або розчинів будь-яких електролітів.

При нерозчинних електродах.

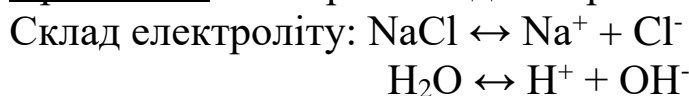
Приклад 1. Електроліз розплаву натрій хлориду.

Склад електроліту: $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

На електродах відбуваються такі електрохімічні процеси:



Приклад 2. Електроліз водного розчину натрій хлориду.



Електродні процеси:



У розчині залишаються йони Na^+ і OH^- , які утворюють NaOH . Тому NaOH є вторинним продуктом цього процесу.

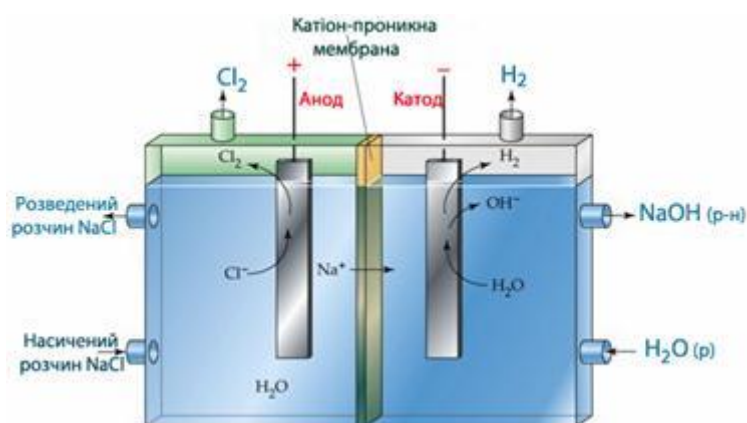
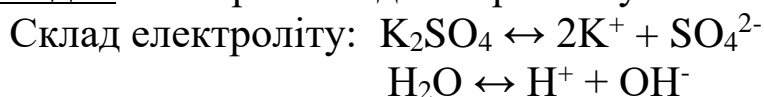


Рисунок 9.2 – Схема електролізу водного розчину натрій хлориду NaCl .

Приклад 3. Електроліз водного розчину калій сульфату.

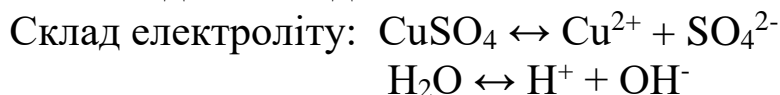


Електродні процеси:



За величиною електродних потенціалів на катоді йде відновлення водню з води, а не K^+ ; на аноді йде окиснення кисню із води, а не SO_4^{2-} . Тому йони солі в цьому випадку просто є провідниками електричного струму. Вторинними продуктами будуть біля катоду – KOH , а біля аноду – H_2SO_4 .

Приклад 4. Електроліз водного розчину купрум (II) сульфату з розчинним мідним анодом.



Електродні процеси:

На катоді: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$, катіони переходять на електрод, при цьому утворюють шар металевієї міді.

На аноді: $\text{Cu}^0 \xrightarrow{-2\bar{e}} \text{Cu}^{2+}$, атоми Купруму з активного аноду окиснюються переходячи у розчин у вигляді Cu^{2+} . Спостерігається перехід речовини з аноду на катод.

9.3. Закони Фарадея

З кількісної точки зору електроліз характеризується законами Фарадея.

Перший закон Фарадея.



Маси речовин, що виділяються під час електролізу на електродах, прямопропорційні кількості електрики, що проходить крізь електроліт.

$$m = K \cdot Q$$

, де m – маса речовини у грамах;

Q – кількість електрики у кулонах;

K – електрохімічний еквівалент.

Кількість електрики дорівнює добутку сили струму (у амперах) на час (у секундах).

$$Q = I \cdot t, \text{ тому}$$

$$M = K \cdot I \cdot t$$

, де I – сила струму в амперах;

t – час у секундах.

Другий закон Фарадея.



При електролізі однакові кількості електрики виділяють на електродах еквівалентні маси речовин.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Наслідок з цього закону: щоб виділити на електроді один моль еквівалентів будь-якої речовини, треба витратити одну і ту кількість електрики (96500 кулонів). Це число називають *числом Фарадея* ($F = 96500$ Кл).

Математичне рівняння, що узагальнює закони Фарадея має вигляд:

$$m = K \cdot \frac{I \cdot t}{F}$$

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що називається електролізом?
2. В чому полягає відмінність електролізу водних, розчинів солей від електролізу їх розплавів?
3. Які процеси проходять на катоді при електролізі водних розчинів неорганічних сполук?
4. В якій послідовності відбувається розрядка катіонів на катоді з водного розчину, що містить суміш катіонів?
5. Які аноди називаються інертними, а які – розчинними? Які процеси на них перебігають під час електролізу?
6. Наведіть приклади електролізу з розчинним і нерозчинним анодом.
7. Наведіть приклади електролізу водних розчинів солей, коли на електродах не розряджуються йони солі.
8. Чи можливо добути металевий натрій під час електролізу водного розчину сульфату натрію?
9. Що буде виділятися на електродах при електролізі розплаву CaSO_4 , NaNO_3 і KCl ?
10. У чому полягають закони електролізу?
11. Де знаходить застосування процес електролізу?

- Б) відновлення іонів хрому; Г) окиснення іонів хрому.
9. При електролізі водних розчинів яких речовин на аноді виділяється кисень?
- А) натрій гідроксид; В) калій сульфід;
Б) аргентум (І) фторид; Г) калій сульфат.
10. Який процес протікає на аноді при електролізі розплаву натрій гідроксиду?
- А) $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}^\circ$ В) $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$
Б) $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ Г) $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
11. При електролізі водних розчинів яких речовин на катоді виділяється тільки водень?
- А) калій хлорид; В) натрій нітрат;
Б) купрум (ІІ) сульфат; Г) аргентум (І) фторид.
12. При електролізі водних розчинів яких речовин вода не бере участь в процесах окиснення-відновлення на електродах?
- А) Cu (ІІ) бромід; В) Co (ІІ) сульфат;
Б) Ag (І) фторид; Г) Hg (ІІ) хлорид.
13. Для водних розчинів яких речовин продукти електролізу ті ж, що і при електролізі їх розплавів?
- А) K гідроксид; В) Na сульфід;
Б) Cu (ІІ) хлорид; Г) Hg (ІІ) хлорид.
14. При електролізі водних розчинів яких електролітів, формули яких наведені нижче, на аноді виділяється кисень?
- А) NaF Б) H_2SO_4 В) K_2S Г) KOH
15. При електролізі водних розчинів яких речовин вода бере участь в процесах окиснення-відновлення на електродах?
- А) Cu (ІІ) бромід; В) Cu (ІІ) сульфат
Б) Ag (І) фторид; Г) Hg (ІІ) хлорид
16. При електролізі водних розчинів яких речовин на катоді виділяється тільки водень?
- А) кальцій хлорид; В) натрій сульфат;
Б) купрум (ІІ) сульфат; Г) аргентум (І) нітрат.

17. При електролізі водних розчинів яких речовин на електродах окиснюються і відновлюються тільки молекули води?
А) калію гідроксид; В) кальцію нітрат;
Б) хлороводнева кислота; Г) калію фторид.
18. Для водних розчинів яких речовин продукти електролізу ті ж, що і при електролізі їх розплавів?
А) калій гідроксид; В) натрій сульфід;
Б) купрум (II) хлорид; Г) меркурій (II) хлорид
19. При електролізі водних розчинів яких речовин можна одержати гідроксид?
А) калій хлорид; В) магній хлорид;
Б) купрум (II) нітрат Г) барій бромід.
20. При рівності концентрацій у водному розчині катіон якого металу (вказіть його символ) першим відновлюється на катоді?
А) Fe²⁺ Б) Cu²⁺ В) Ag⁺ Г) Ni²⁺
21. Які продукти утворюються при електролізі розплаву гідроксиду калію?
А) водень; Б) кисень; В) калій; Г) вода.
22. При електролізі водних розчинів яких речовин їх масова частка зростає?
А) калій хлорид; В) калій гідроксид;
Б) калій сульфат; Г) калій фторид.
23. При електролізі водних розчинів яких речовин можна одержати кислоту?
А) купрум (II) сульфат; В) калій сульфід;
Б) купрум (II) хлорид; Г) аргентум (I) нітрат.
24. Який процес протікає на катоді при електролізі розчину гідроксиду натрію?
А) $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}^\circ$ В) $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$
Б) $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ Г) $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

25. Які процеси можуть протікати при електролізі водного розчину ферум(III) хлориду?

А) дисоціація солі;

В) окиснення молекул води;

Б) відновлення йонів Fe^{3+} ;

Г) відновлення молекул води.

ТЕМА 10

ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ S-ЕЛЕМЕНТІВ

План викладення матеріалу

- 10.1 Загальна характеристика хімічних елементів I та II A-підгрупи.
- 10.2. Розповсюдженість у природі елементів I та II A-підгрупи.
- 10.3. Фізичні та хімічні властивості лужних та лужноземельних металів.
- 10.4. Сполуки лужних і лужноземельних металів та їх властивості.
- 10.5. Застосування s-елементів та їх сполук.
- 10.6. Жорсткість води та методи її усунення.

10.1. Загальна характеристика хімічних елементів I та II A-підгрупи

Загальна електронна формула s-металів IA-підгрупи ns^1 , де n – номер періоду і, одночасно, номер зовнішнього енергетичного рівня атома. Попередній електронний шар містить 8 електронів за винятком атомів літію, у яких є тільки два електрони на передзовнішньому шарі. Починаючи з четвертого періоду, атоми калію, рубідію, цезію мають вільні d-, f- і g-підрівні, які заповнюються лише у наступних періодах.

Низькі значення перших потенціалів йонізації і, навпаки, дуже високі – других потенціалів йонізації є причиною того, що лужні метали у складних сполуках виявляють сталий ступінь окиснення +1. Незважаючи на те, що спорідненість до електрона у лужних металів має позитивне значення (тобто приєднання електрона до нейтрального атома супроводжується виділенням енергії), вони практично ніколи не виявляють негативних ступенів окиснення. Правда, нещодавно з'явилися відомості про те, що штучно одержано сполуку, в якій натрій перебуває у ступені окиснення –1, але це виключно рідкий випадок.

При переході від Li до Fr послідовно зменшуються такі властивості:

- а) температури плавлення і теплоти сублімації;
- б) енергії утворення кристалічних ґраток усіх солей (за винятком солей з аніонами, що мають дуже невеликі радіуси);
- в) легкість термічного розкладання нітратів і карбонатів (збільшується їх міцність);
- г) ефективні радіуси гідратованих йонів і енергії гідратації;

- д) міцність ковалентних зв'язків у молекулах типу M_2 ;
- е) теплоти утворення фторидів, гідридів, оксидів і карбідів – внаслідок великих енергій кристалічних ґраток сполук, утворених невеликими за розміром аніонами.

Для атомів лужних металів притаманне дуже невелике значення роботи виходу електрона, завдяки чому вони знайшли широке застосування в електроніці як емітери електронів для фотоелементів, фотомножників, перетворювачів світлових сигналів у електричні.

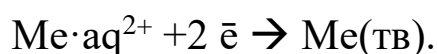
Головна підгрупа ІІ групи періодичної системи елементів містить Берилій Be, Магній Mg і **лужноземельні метали**: Кальцій Ca, Стронцій Sr, Барій Ba. Шостий елемент – Радій Ra – є штучним радіоактивним елементом, одержаним під час ядерних реакцій. Берилій та магній не належать до лужноземельних металів, оскільки за своїми властивостями вони помітно відрізняються від лужноземельних металів: Берилій за реакційною здатністю більше походить на Алюміній, а Магній окремими властивостями нагадує Літій, а деякими іншими – Цинк.

Електронна структура s-металів ІІ групи – ns^2 . Найбільш характерний ступінь окиснення дорівнює +2. Перший потенціал йонізації I_1 вищий, ніж у s-металів ІА – підгрупи, що є наслідком зростання заряду ядра і зменшення атомних радіусів порівняно з лужними металами, а також підвищеної стійкості повністю заповненої електронами ns^2 – конфігурації на відміну від ns^1 .

Метали ІІА – підгрупи – це речовини, що мають більшу твердість і меншу активність, ніж лужні метали.

У межах ІІА – підгрупи хімічна активність металів зростає згори вниз, причому, за багатьма своїми показниками різко виділяється Берилій.

Вони виявляють певну схильність до утворення ковалентних зв'язків, особливо Be, сполуки якого у розчинах і в твердому стані мають переважно ковалентні зв'язки. У Магнію теж спостерігається тенденція до утворення ковалентних зв'язків, а Ca, Sr і Ba, навпаки, утворюють частіше йонні зв'язки. У розчинах ці метали знаходяться, в основному, у вигляді йонів Me^{2+} . Незважаючи на те, що електронегативності (ЕН) і потенціали (або енергії) йонізації у лужноземельних металів більші, ніж у лужних, їх стандартні електродні потенціали (табл. 1) мають близькі значення з металами ІА-підгрупи внаслідок великої енергії гідратації йонів Me^{2+} :



Всі йони Me^{2+} мають менші радіуси і поляризуються значно менше, ніж Me^+ , тому їх солі майже не відхиляються від йонності, яка зумовлюється поляризацією катіонів. Проте катіони Магнію Mg^{2+} і особливо Берилію Be^{2+} завдяки їх поляризувальній здатності помітно поляризують аніони, з якими контактують, - саме з цієї причини спостерігається тенденція до утворення ними ковалентних зв'язків. (табл. 10.1).

Таблиця 10.1

Властивості металів ІА- підгрупи

Метал	<i>⁴Be</i>	<i>¹²Mg</i>	<i>²⁰Ca</i>	<i>³⁸Sr</i>	<i>⁵⁶Ba</i>	<i>⁸⁸Ra</i>
Атомна маса	9,01	24,31	40,08	37,62	137,34	[226]
Електронна	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Атомний радіус,нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Радіус йона,нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Енергія іонізації, еВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Електронегативність	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Електродний	-1,85	-2,31	-2,57	-2,89	-2,90	-

10.2. Розповсюдженість у природі елементів І та ІІ А-підгрупи

Вміст Літію у земній корі становить усього 5-10⁻³% (мас.). Літій утворює власні рідкі мінерали: сподумен $LiAl(Si_2O_6)$, амблігонит $LiFePO_4$, але найчастіше він зустрічається у природі як домішка до сполук натрію та калію.

Натрій становить 2,6 % від маси земної кори і знаходиться у вигляді $NaCl$ у твердому мінералі – кам'яній солі – і в морській воді, а також у мінералах: тенардит Na_2SO_4 , глауберова сіль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; глауберит $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$; чилійська селитра $NaNO_3$; сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Калій, кількість якого у земній корі дорівнює 2,4 %, утворює мінерали: сильвін KCl , карналіт $KCl \times MgCl \cdot 6H_2O$, каїніт $KCl \times MgSO_4$, селітра KNO_3 .

Рубідій і Цезій у невеликих кількостях знаходяться, як правило, разом із Натрієм і Калієм в їх сполуках.

У земній корі міститься Берилію – 0,0005%, Магнію – 1,95%, Кальцію – 3,38%, Стронцію – 0,014%, Барію – 0,026%, Радій – штучний

елемент. У природі елементи ІІА – підгрупи, крім штучно одержаного Радію, зустрічаються лише у вигляді складних сполук – силікатів, карбонатів, сульфатів, фосфатів тощо. Найважливішими є такі мінерали: Берилію – берил $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (до речі, прозорі забарвлені домішками різновиди берила є дорогоцінними каміннями: зелений – ізумруд, блакитний – аквамарин), фенакит Be_2SiO_4 , хризоберил $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; Магнію – магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$, бішофіт $\text{MgCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каїніт $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Кальцію – кальцит (крейда, вапняк, мрамур) CaCO_3 , гіпс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорит (плавиковий шпат) CaF_2 , фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{CaF}_2$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; Стронцію – целестин SrSO_4 , стронцініт SrCO_3 ; Барію – барит BaSO_4 , вітерит BaCO_3 .

10.3. Фізичні та хімічні властивості лужних та лужноземельних металів

Лужні метали – сріблясто-білі речовини, крім цезію, у якого золотаве забарвлення. На свіжому повітрі s-метали у розрізі мають блискучу поверхню, але при контакті з киснем повітря дуже швидко тускніє, тому їх зберігають під шаром гасу. Більшість складних сполук лужних металів безбарвні, оскільки електронна оболонка Me^+ (оболонка інертного газу) є дуже стійкою, а йони не деформовані (якщо йони не деформовані, то сполука безбарвна).

Фізичні властивості лужних металів змінюються досить закономірно залежно від положення у періодичній системі елементів, будови атома і структури кристалічної ґратки (табл. 10.2).

Таблиця 10.2

Фізичні властивості лужних металів

Метал	Густина, г/см ³	Кристалічна структура	Темп. Плавлення, К	Темп. Кипіння, К
Li	0,534	Об'ємно-центрована кубічна	461	1613
Na	0,97	«	371	1163
K	0,86	«	336	1033
Rb	1,50	«	312	969
Cs	1,90	«	301,5	981

Температури плавлення і кипіння для металів ІА-підгрупи низькі, вони зменшуються по групі згори униз, а густини, навпаки, збільшуються.

Поряд із зростанням радіусів збільшується й маса атомів. У Калію відбувається різке збільшення радіуса порівняно з Натрієм (за рахунок появи d-підрівня), тому вплив об'єму переважає над впливом маси, що призводить до зниження густини порівняно з Натрієм (табл.1).

Хімічний аналіз лужних металів проводять за допомогою метода пламеневої фотометрії, оскільки їх пари інтенсивно забарвлені: Літію – у червоний колір, Натрію – у жовтий, Калію – у фіолетовий, Рубідію – у фіолетово-рожевий, Цезію – у блакитний. В атмосфері водню пари Натрію мають фіолетове забарвлення, Калію – блакитнувато-зелене, а у Рубідію та Цезію, навпаки, - зеленувато-блакитне.

Лужні метали дуже м'які, пластичні, легко ріжуться ножом, тому їх неможливо використовувати як конструкційні матеріали, але літій і натрій застосовуються у сплавах з іншими металами.

У вільному стані всі метали ІІА-підгрупи – сріблясто-білі речовини за винятком берилію, який має світло-сірий колір.

Загальна закономірність змінення фізичних властивостей нагадує лужні метали (табл. 10.3).

Таблиця 10.3

Фізичні властивості металів ІІА-підгрупи

Метал	Густина, г/см ³	T _{пл.} , К	T _{кип.} , К
Be	1,85	1557	2700
Mg	1,74	923	1380
Ca	1,55	1124	1760
Sr	2,63	1041	1640
Ba	3,76	983	1910
Ra	6,0	970	1410

За винятком берилію та радію, всі вони є достатньо ковкими, пластичними і м'якими, хоч і твердіші за лужні метали. Берилій відрізняється значною твердістю та крихкістю, барій при різкому сильному ударі розколюється на окремі шматки.

Температури плавлення та кипіння цих металів вищі, ніж у лужних, причому із зростанням порядкового номера T_{пл.} змінюються не монотонно, що пов'язано зі зміною типу кристалічних ґраток. У кристалічному стані за звичайних умов берилій та магній мають гексагональну кристалічну ґратку, кальцій та стронцій – кубічну гранецентровану, а барій – кубічну об'ємцентровану. Від Be до Mg при однаковому типі ґратки температури плавлення зменшуються.

При переході від Mg до Ca змінюється тип кристалічної ґратки, тому $T_{\text{пл.}}(\text{Mg}) < T_{\text{пл.}}(\text{Ca})$. Потім, починаючи від Ca, температури плавлення знов зменшуються.

Тип зв'язку – металічний – зумовлює високу тепло- і електропровідність. Найслабшим провідником електричного струму є берилій.

Крім радію, метали підгрупи ПА є легкими. Порядок змінення густин повинен бути монотонним, але з цього ряду випадають магній та кальцій. Справа в тому, що при зростанні порядкового номера по підгрупі збільшуються об'єми і маси атомів і тому можна було б очікувати зростання густини. Але насправді при переході від Mg до Ca радіус атома змінюється дуже різко, а маса – мало, що й призводить до стрибка густини.

Берилій та магній покриті оксидною плівкою і не змінюються на повітрі. Завдяки хімічній активності та для запобігання взаємодії з повітрям лужноземельні метали зберігають у запаяних ампулах під шаром гасу чи вазелинового масла.

При внесенні у вогонь деякі лужноземельні метали дають характерне забарвлення: Кальцій – темно-помаранчеве, Барій та Радій – темно-червоне, Стронцій – блідо-зелене.

Хімічні властивості лужних металів визначаються будовою їх атомів і енергетичними характеристиками (табл. 10.4).

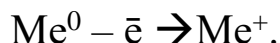
Таблиця 10.4

Енергетичні характеристики лужних металів

Елемент	Заряд ядра	Електронна формула	Радіус атома, нм	Радіус йона, нм	Потенціал йонізації, В	Електро-негативність	Електродний потенціал, В
Li	3	$1s^2 2s^1$	0,155	0,078	5,37	0,98	-3,02
Na	11	$2s^2 2p^6 3s$	0,189	0,098	5,12	0,93	-2,71
K	19	$3s^2 3p^6 4s$	0,236	0,133	4,32	0,82	-2,92
Rb	37	$4s^2 4p^6 5s$	0,248	0,149	4,19	0,82	-2,93
Cs	55	$5s^2 5p^6 6s$	0,268	0,165	3,86	0,79	-2,93

Низькі значення перших потенціалів йонізації, великі ефективні радіуси атомів, які різко зменшуються при утворенні з нейтральних атомів позитивно заряджених йонів, - все це сприяє зростанню хімічної активності у міру збільшення порядкового номера. У хімічних реакціях атоми лужних металів виявляють сильні відновні властивості, вони легко втрачають валентні електрони, перетворюючись на

позитивно заряджені йони – катіони:



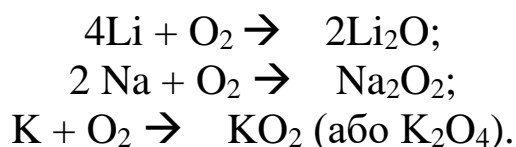
Відношення до води. Літій з водою взаємодіє досить повільно, Натрій – вже енергійно, Цезій – з вибухом відповідно до загальної схеми (символом Me позначений лужний метал):



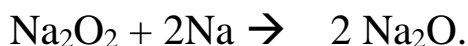
Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються сильні основи – луги.

Взаємодія з елементарними окисниками. Завдяки великій відновній активності лужні метали взаємодіють із більшістю елементів, утворюючи бінарні сполуки, в яких неметали виявляють негативні ступені окиснення, найчастіше – мінімальні. Відносно до лужних металів всі елементи з високими електронегативностями є окисниками, в тому числі й Гідроген. Реакції лужних металів з елементарними окисниками можуть проходити при нагріванні чи за звичайних умов – залежно від активності як металу, так і окисника.

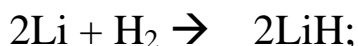
З киснем тільки Літій окиснюється до *оксиду*, решта лужних металів дає *перокси*ди (в яких ступінь окиснення Оксигену дорівнює -1) чи *суперокси*ди (в старій номенклатурі – *надперокси*ди, в яких $\text{O}^{-1/2}$)



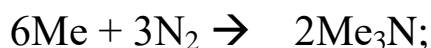
Доречно згадати, що оксиди Калію та Натрію можуть бути одержані тільки при нагріванні суміші пероксиду з надлишком металу при повній відсутності кисню:



– з **воднем** лужні метали утворюють *гідриди*:



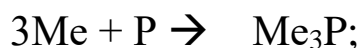
– з **азотом** – *нітриди*; при кімнатній температурі у реакцію вступає Літій, решта лужних металів – при нагріванні:



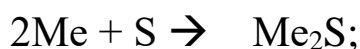
– з *галогенами* – *галіти*:



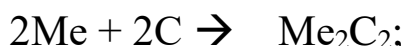
– з *фосфором* – *фосфіди*:



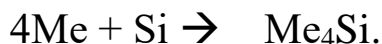
– з *сіркою* та її аналогами (Se, Te) у розплавленому стані чи при нагріванні – *халькогеніди*:



– з *графітом* – *карбіди*:



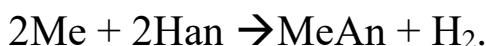
– з *кремнієм* – *силіциди*:



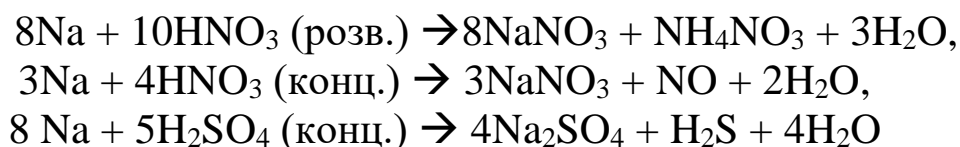
Крім того, лужні метали здатні енергійно, з виділенням теплоти розчинятися у *ртуті*, утворюючи *амальгами* змінного складу, які використовують як м'які, але сильні окисники.

Відношення до кислот. *Взаємодія всіх лужних металів з кислотами супроводжується вибухом, тому спеціально такі реакції не проводять.* Однак корисно знати, які продукти утворюються внаслідок таких реакцій, якщо за якихось причин їх все ж таки необхідно буде здійснити.

Взаємодія з кислотами-неокисниками (розведена сульфатна H_2SO_4 , галогеноводневі HF , HCl , HBr , HI , ортофосфатна H_3PO_4 , оцтова CH_3COOH та інші слабкі кислоти), в яких окисником завжди є йон Гідрогену H^+ (чи, точніше, гідроксоній-катион H_3O^+) супроводжується виділенням водню та утворенням солі і проходить за загальною схемою:



Взаємодія з кислотами-окисниками (нітратна HNO_3 , концентрована сульфатна H_2SO_4 та ін.), окиснювальна здатність яких зумовлюється не наявністю йона Гідрогену, а властивостями недисоційованих молекул самих кислот чи їх кислотних залишків – аніонів. Особливість дії цих кислот полягає в тому, що вони окиснюють метал *без виділення водню*. Однак у випадку реакції лужних металів (Li, Na, K) з *дуже* розведеними розчинами окиснювальних кислот, яка проходить надзвичайно бурхливо, поряд з основними продуктами реакції може виділятися і водень, але це є результатом побічної реакції, тобто взаємодії металу не з кислотою, а з водою, наявною у розчині кислоти. Розглянемо відношення лужних металів до кислот-окисників на прикладі натрію:

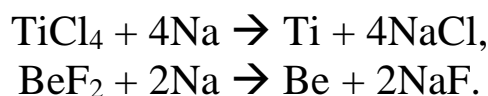


Як видно з рівнянь реакцій Натрій відновлює Нітроген(+5) у концентрованій HNO_3 до ступеня окиснення +2, а в розведеній – аж до -3. Сульфур (+6) в концентрованій H_2SO_4 теж відновлюється максимально – до найнижчого ступеня окиснення -2.

Відношення до солей. Лужні метали, які розміщуються на самому початку ряду напруг, належать до найбільш активних відновників, тому при внесенні їх у *водні розчини солей* малоактивних металів вступають у взаємодію не з самою сіллю, а з водою, що міститься у розчині, наприклад:

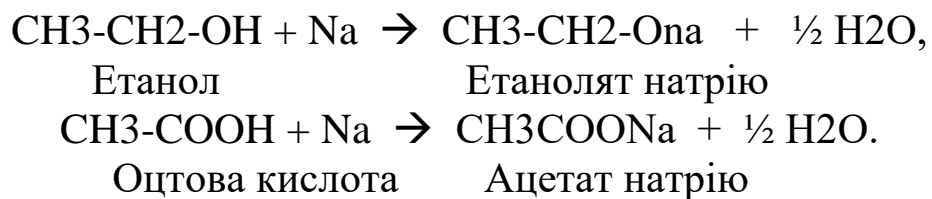


Однак натрій здатний взаємодіяти з *розплавами солей* – переважно з хлоридами чи фторидами менш активних металів. На цьому заснований металургійний метод добування металів, так звана *натрістермія* – одержання Ti, Zr, Nb, Ta та ін. При відновлюванні їх за допомогою натрію:



З органічними сполуками. Метали ІА-підгрупи можуть взаємодіяти зі спиртами, утворюючи алкогольати, з органічними

кислотами з утворенням органічних солей – карбоксилатів



Натрієві солі вищих жирних кислот широко застосовуються при одержанні мил та миючих засобів. Крім того, лужні метали здатні вступати в реакції з іншими органічними речовинами, продуктами чого є так звані металоорганічні сполуки, у тому числі – натрійорганічні сполуки.

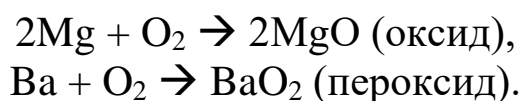
Метали ІІА-підгрупи мають загальну електронну формулу зовнішнього енергетичного рівня ns^2 , на попередньому електронному шарі містять по 8 електронів, а атом Берилію – тільки 2. Починаючи від Са, з'являються вільні d-підрівні, що зумовлює вищу активність лужноземельних металів (Са, Sr, Ва) і відмінність хімічних властивостей від Берилію і Магнію.

Відношення до води. З водою Be і Mg завдяки наявності на їх поверхні інертної оксидної плівки взаємодіють дуже помірно тільки при нагріванні, а лужноземельні метали – вже за звичайних температур, причому Са реагує досить повільно, Sr – енергійно, а Ва – бурхливо. Реакція проходить згідно із загальною схемою:

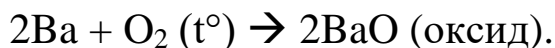


Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються основи: $\text{Be}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – нерозчинні у воді, а гідроксиди $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і, особливо, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ і $\text{Ba}(\text{OH})_2$ розчиняються достатньо добре, належать до сильних основ, тому їх називають *лугами*.

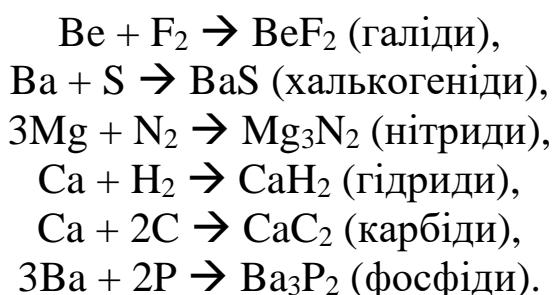
Взаємодія з елементарними окисниками лужноземельних металів проходить подібно до реакцій лужних металів, але менш енергійно. При прямому окисненні *киснем* всі ІІА-метали дають *оксиди*, а барій – *пероксид*:



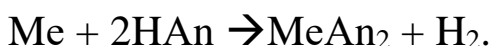
Однак при температурі 800°C Барій пероксиди розкладаються, тому при спалюванні Ва одразу утворюється оксид:



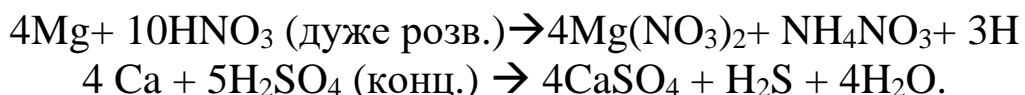
З іншими окисниками s-метали II групи утворюють **бінарні сполуки**. Взаємодія з **сіркою, азотом, фосфором, вуглецем** протікає при нагріванні, з **галогенами** – за звичайних температур, за винятком Берилію, який реагує при кімнатній температурі лише з фтором, а з рештою галогенів – при нагріванні. Внаслідок цих реакцій метали окиснюються до ступеня окиснення +2, а окисник набуває мінімального ступеня окиснення: S^{-2} , N^{-3} , P^{-3} , Hal^{-1} , C^{-4} (крім Кальцію, який звичайно відновлює Карбон до ступеня окиснення C^{-1}). З **воднем** безпосередньо взаємодіють лише лужноземельні метали, а Be і Mg в таку реакцію не вступають. Приклади реакцій (в дужках наводяться назви відповідних типів бінарних сполук):



Відношення до кислот. Усі метали ІІА-підгрупи з різною мірою енергійності взаємодіють з **неокиснювальними кислотами**, утворюючи сіль і вільний водень:



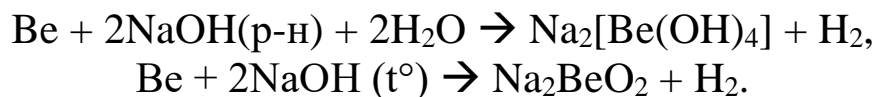
Взаємодія з окиснювальними кислотами проходить досить бурхливо, причому окисники, що містяться в нітратній HNO_3 чи концентрованій сульфатній H_2SO_4 кислотах, відновлюються до мінімального ступеня окиснення, наприклад:



Дещо отсторонь у цьому ряді стоїть Be, який **пасивується** (тобто вкривається захисною оксидною плівкою) у присутності холодних концентрованих HNO_3 H_2SO_4) і може вступати з ними у взаємодію лише при тривалому нагріванні – цим Be нагадує Al.

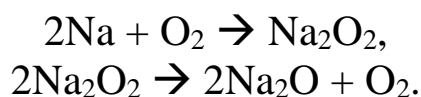
Відношення до лугів. Усі лужноземельні метали і Магній

виявляють стійкість до лугів, але Берилій подібно до алюмінію розчиняється у рідких лугах з утворенням комплексних солей – тетрагідроксоберилатів, а при високих температурах здатний сплаватися з твердими лугами, внаслідок чого утворюються середні солі – берилати:



10.4. Сполуки лужних і лужноземельних металів та їх властивості

Оксиди (загальна формула M_2O) добувають, як вже згадувалося, при безпосередньому контакті з киснем в умовах його недостатності і контрольованого доступу в реакційне середовище. Причому, спочатку утворюється пероксид, який розкладається при підвищеному температурному режимі за схемою:

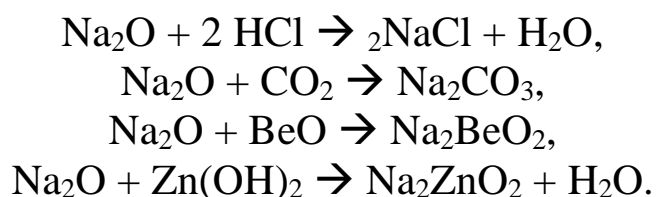


Оксиди мають такі забарвлення: Li_2O і Na_2O – безбарвні, K_2O і Rb_2O – жовті, Cs_2O – помаранчевий. Забарвлення посилюється, оскільки у міру збільшення розмірів йонів M^+ збільшується їх поляризованість.

При контакті з водою оксиди лужних металів швидко розчиняються з утворенням сильних основ – лугів:



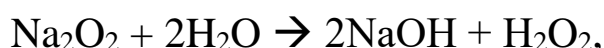
Оксиди лужних металів виявляють властивості типових основних оксидів, тому легко вступають у взаємодію з кислотами, кислотними і навіть амфотерними оксидами і основами (останні дві реакції відбуваються при сумісному сплавленні вихідних речовин)



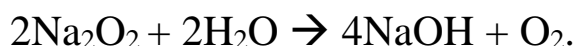
Крім звичайних оксидів лужні метали з Оксигеном утворюють

пероксиди загального складу M_2O_2 , що містять йони O_2^{2-} , в яких ступінь окиснення Оксигену дорівнює -1 , і *супероксиди* M_2O_4 (чи MO_2) зі ступенем окиснення Оксигену $-1/2$. Стійкість пероксидів і супероксидів зростає при збільшенні розміру йона металу M^+ , оскільки зі збільшенням радіуса катіона стабілізується кристалічна ґратка.

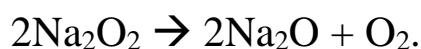
Пероксиди – солеподібні речовини, їх можна розглядати як сіль надто слабкої кислоти H_2O_2 . При дії на них холодною водою пероксиди піддаються швидкому гідролізу, внаслідок якого утворюється гідроген пероксид:



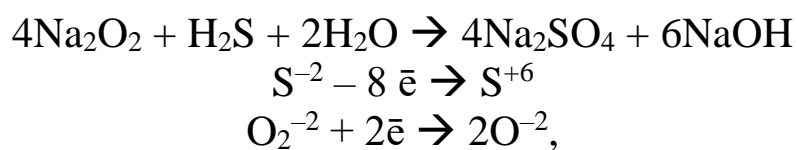
однак при дії гарячою водою чи при нагріванні пероксиди диспропорціонують за схемою:



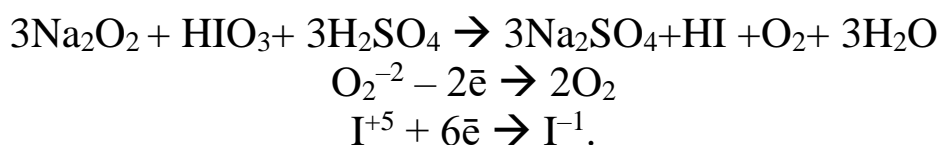
Натрій пероксид уявляє собою жовтий кристалічний порошок, який розкладається при триваловому зберіганні:



Оскільки пероксиди містять атоми Оксигену в проміжному ступені окиснення (-1), то для них притаманна окисно-відновна двоїстіть. Із сильними відновниками вони виступають як окисники, наприклад:



але – з сильними окисниками – як відновники:



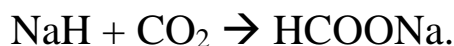
Супероксиди належать до сильніших окисників: у них майже миттєво згоряє алюміній, а деревинні ошурки – при незначному нагріванні. Вони реагують з водою з утворенням кисню і гідроген пероксиду:



Гідриди – білі кристалічні речовини, що містять аніон H^- . Їх термічна стійкість зменшується у ряді $\text{LiH-NaH-KH-RbH-CsH}$, а реакційна здатність, навпаки, - збільшується від LiH до CsH . Завдяки невеликій стікості вони розкладаються водою, при цьому Гідроген (-1), що входить до складу гідриду відновлює Гідроген ($+1$), який знаходиться у воді:



Їх вважають солеподібними сполуками, оскільки вони легко вступають у реакцію з кислотними оксидами, наприклад, з вуглекислим газом, утворюючи натрій формиат – сіль органічної (мурашиної) кислоти:



Гідроксиди лужних металів – луги. Це безбарвні кристалічні речовини, легкоплавкі: $T_{\text{пл}}$ зменшується від LiOH (473°C) до CsOH (346°C), дуже добре розчинні у воді (за винятком LiOH), стійкі до нагрівання навіть до 1000°C , крім LiOH , який розкладається вже при температурі 500°C

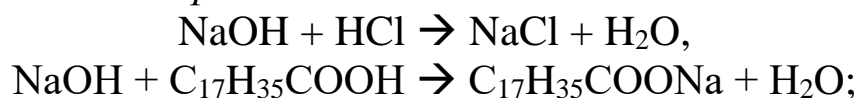


Луги належать до дуже сильних електролітів, вони майже повністю дисоціюють у водних розчинах, утворюючи незв'язані йони:

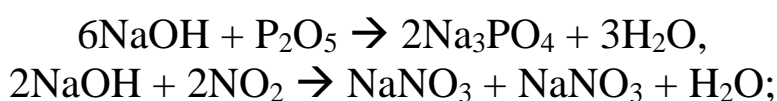


Наявність у розчинах лугів незв'язаного гідроксилу OH^- зумовлює високу реакційну здатність гідроксидів лужних металів, які взаємодіють з чисельними речовинами багатьох класів неорганічних і органічних сполук:

– з мінеральними і органічними кислотами:



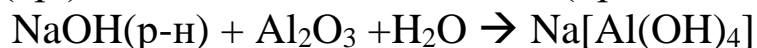
– з кислотними оксидами:



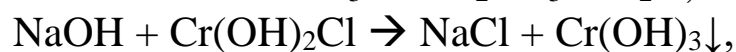
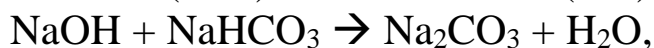
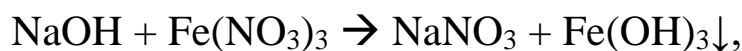
вони добре поглинають із повітря вуглекислий газ, який теж належить до кислотних оксидів:



– з амфотерними оксидами і основами:



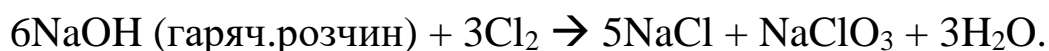
– з нормальними, кислими, основними і амонійними солями (умовою протікання цих реакцій є утворення внаслідок неї газу, осаду чи малодисоційованої сполуки):



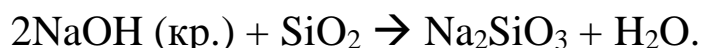
однак при нагріванні остання реакція проходить іншим шляхом:



– з деякими неметалами, наприклад:

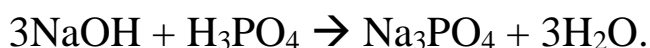


Луги є настільки сильними основами, що при плавленні реагують навіть зі склом і фарфором:



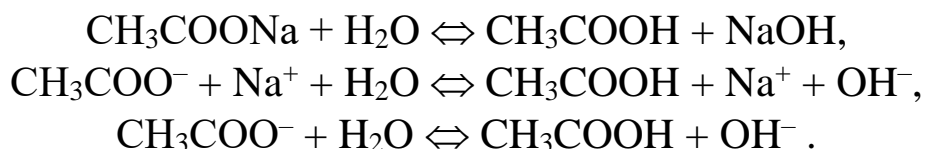
Соли. Лужні метали утворюють солі з усіма оксигеновмісними і безоксигеновими кислотами. Корисно пам'ятати, що для деяких солей лужних металів більш поширеними є не номенклатурні, а тривіальні назви, наприклад: NaCl – поварена сіль, Na_2CO_3 – сода, або кальцінована сода NaHCO_3 – питна сода, K_2CO_3 – поташ, NaNO_3 і KNO_3 – селітри, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – бура, а натрієві солі вищих карбонових кислот загального складу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}$ – мила.

Майже всі солі лужних металів добре розчиняються у воді, тому найчастіше їх добувають за обмінними реакціями нейтралізації:

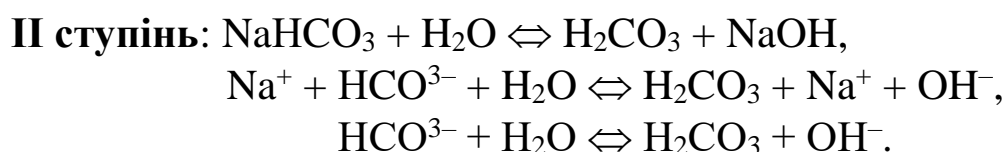
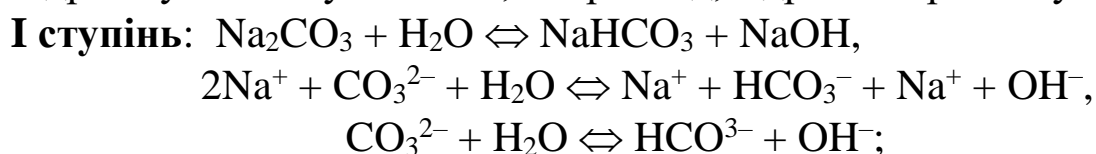


Соли лужних металів і слабких кислот гідролізуються у водних

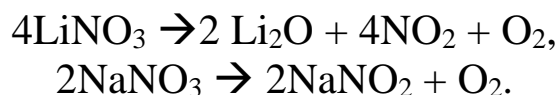
розчинах з утворенням лужного середовища, в якому $\text{pH} > 7$:



Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, наприклад, гідроліз карбонату натрію:



Солі безоксигенових кислот стійкі до нагрівання, при високих температурах вони просто переходять з твердого стану в рідкий розплав. Однак солі оксигеновмісних кислот не завжди витримують значне підвищення температури. Нітрати розкладаються, причому літій нітрат розкладається за однією схемою, а нітрати всіх інших лужних металів – за іншою, як показано на прикладі натрій нітрату:



Стійкість солей лужних металів до підвищених температур зростає згори вниз – від солей Літію до солей Цезію. Так, літій карбонат розкладається:



а натрій карбонат Na_2CO_3 та карбонати інших лужних металів плавляться без розкладання.

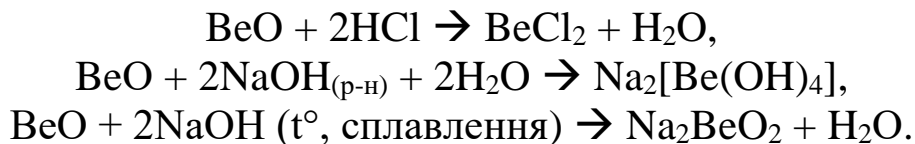
Завдяки високій реакційній здатності s-метали II групи утворюють чисельні сполуки.

Оксиди мають загальну формулу MeO . Деякі оксиди мають поширені тривіальні назви: MgO – *палена магnezія*, CaO – *негашене вапно*.

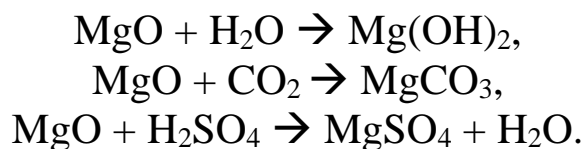
Оксиди лужноземельних металів CaO , SrO і BaO належать до типових **основних** оксидів: при розчиненні у воді вони дають відповідні

гідроксиди – луги, а при взаємодії з кислотами і кислотними оксидами – солі.

Окреме місце займають оксиди Берилію та Магнію. Оксид BeO не розчиняється у воді і виявляє амфотерні властивості, тобто реагує не тільки з кислотами, але й з лугами:

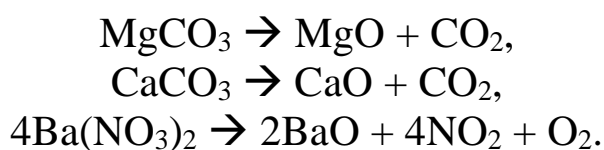


Оксид магнію відносно до води та інших реагентів теж поводить себе неоднозначно: дрібнокристалічний MgO є хімічно активним: помірно розчиняється у воді, поглинає CO₂ та інші кислотні оксиди, легко взаємодіє з кислотами:



Однак прокалений MgO стає твердим і втрачає хімічну активність.

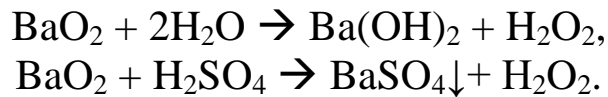
Добувають оксиди металів ІА-підгрупи не прямою взаємодією з киснем, оскільки це був би дуже дорогий спосіб, а при розкладанні солей, найчастіше – карбонатів. Однак розкладання барій карбонату проходить при високій температурі (1625°C), тому для добування BaO розкладають нітратну сіль:



Магній та елементи підгрупи Кальцію утворюють *пероксиди* MeO₂ і *супероксиди* (надпероксиди) MeO₄. Пероксиди – білі тверді речовини, які можна вважати солями Гідроген пероксиду, тому у присутності води вони піддаються необоротному гідролізу:



Стійкість пероксидів зростає у ряді: BeO₂<MgO₂<CaO₂<SrO₂<BaO₂. Барій пероксид використовується для одержання Гідроген пероксиду:



Супероксиди – речовини жовтого кольору, менш стійкі, ніж пероксиди, утворюються як побічний продукт при добуванні пероксидів.

Гідриди s-металів II групи – тверді речовини, в яких атоми Гідрогену перебувають у ступені окиснення -1. При безпосередній взаємодії з воднем вдається одержати тільки гідриди лужноземельних металів, а BeH_2 і MgH_2 утворюються через обмінні реакції з літій гібридом в етерних розчинах, наприклад:

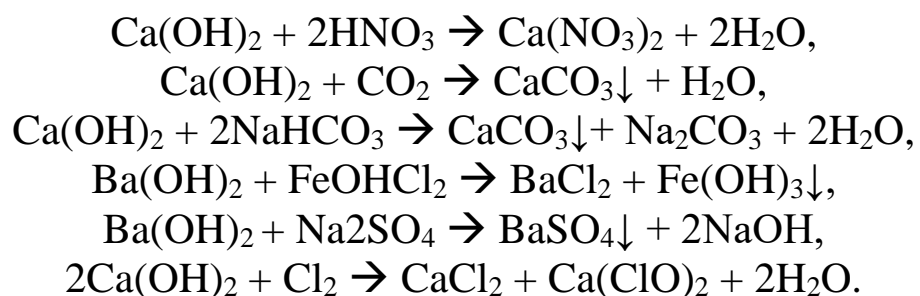


Берилій Гібрид – типово ковалентна сполука, яка нагадує за властивостями AlH_3 , у MgH_2 більш чітко виявляється йонний зв'язок, а в гібридах лужноземельних металів йонний зв'язок переважає. Всі гібриди є сильними відновниками, при розчиненні у воді вони розкладаються з виділенням водню:

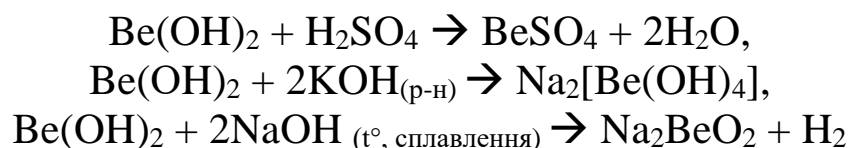
Гідроксиди s-металів II групи складу $\text{Me}(\text{OH})_2$ – білі кристалічні речовини. Для деяких з них застосовуються тривіальні назви: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – *гашене вапно*, або *вапняне молоко*, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – *баритова вода*.

Розчинність гідроксидів збільшується по підгрупі згори вниз: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і навіть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ належать до малорозчинних сполук, розчинність $\text{Sr}(\text{OH})_2$ і $\text{Ba}(\text{OH})_2$ дещо краща. Сила основ теж зростає по підгрупі: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – слабка *амфотерна* основа, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основа середньої сили, а решта гідроксидів вважаються сильними основами – лугами.

Для всіх гідроксидів, крім $\text{Be}(\text{OH})_2$, характерні типові **основні властивості**: взаємодія з кислотами, кислотними оксидами, кислотними, основними і нормальними солями, з деякими неметалами подібно до лугів s-металів I групи. Наприклад:



Щодо берилій гідроксиду, то його амфотерний характер можна виразити рівняннями реакцій як з кислотами, так і з лугами:



Соли s-металів II групи в основному – білі кристалічні речовини. Якщо солі мають інше забарвлення – це наслідок впливу аніона, наприклад, сіль барій хромат BaCrO_4 зобов'язана своїм яскраво жовтим кольором наявності хромат-аніона CrO_4^{2-} . Розчинність солей (сульфатів, хлоридів, карбонатів) зменшується по групі згори вниз (рис. 10.1).

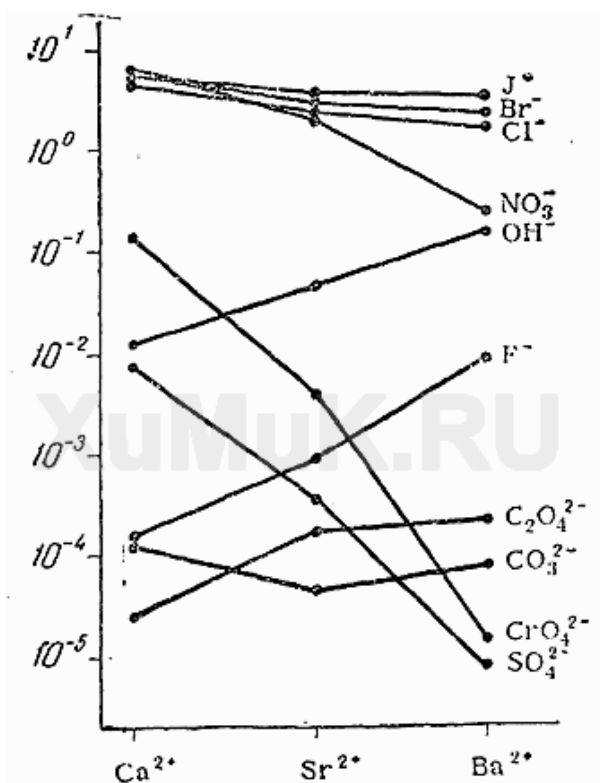
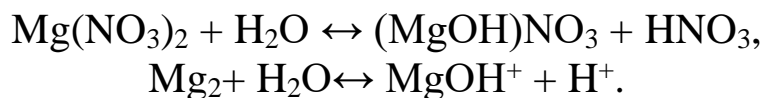


Рисунок 10.1 – Розчинність солей Ca, Sr, Ba у воді (моль/лН₂О).

Це пояснюється зменшенням енергії гідратації йонів Me^{2+} і збільшенням міцності кристалічної ґратки. У такій самій закономірності зростає і термічна стійкість солей.

Соли, утворені лужними металами і аніонами сильних кислот, у воді не гідролізуються, а берилієві та магнієві солі таких кислот у розведених розчинах піддаються гідролізу, даючи кислу реакцію середовища, в яких $\text{pH} < 7$, наприклад:

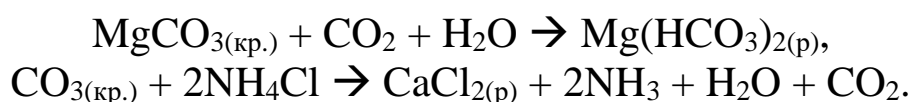


Нітрати у кристалічному стані теж існують у формі кристалогідратів, крім барій нітрату, який частіше утворюється безводним, але можна виділити і кристалогідрати $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n=2,4$). За високих температур нітрати розкладаються за схемою:



Сульфати MeSO_4 – білі кристалічні речовини, розчинність яких зменшується у міру зростання порядкового номера металу. BeSO_4 і MgSO_4 добре розчиняються у воді, а розчинність CaSO_4 , SrSO_4 і BaSO_4 на 100г води становить відповідно 0,202г; 0,014г; 0,0002г. Сульфати SrSO_4 і BaSO_4 кристалізуються без кристалізаційної води, а сульфати кальцію і магнію – у формі кристалогідратів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Останню формулу іноді записують у вигляді комплексної сполуки, яка містить у зовнішній сфері тільки одну молекулу води: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Карбонати MeCO_3 – білі кристалічні речовини, важкорозчинні у воді, причому розчинність, як і у сульфатів, зменшується по підгрупі згори вниз. Розчинити карбонат металу ІА-підгрупи вдається тільки хімічним шляхом, пропускаючи вуглекислий газ через їх зависі (взбовтані у воді роздрібнені частинки кристалічного осаду), чи, використовуючи амоній хлорид:



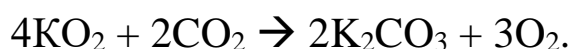
10.5. Застосування s-елементів та їх сполук

Деякі шляхи використання лужних металів та їх сполук вже були згадані у попередньому тексті. До того слід додати ще кілька моментів.

Металевий натрій – найширше застосований метал. Він використовується у металургії як відновник, для абсолютування органічних розчинників, як теплоносій в ядерних реакторах сумісно з калієм, для добування Na_2O_2 , який, у свою чергу, застосовується для очищення та регенерації повітря в апаратах штучного дихання.

Сполуки Натрію використовуються у медицині і багатьох галузях промисловості. Пероксиди застосовують для вибілювання тканин, натрій гідроксид - при виробництві целюлози, виготовленні мил і миючих засобів, штучного волокна, очищення мастил, виробництві барвників тощо. Натрій Фторид використовують для просочення деревини і як флюс.

Металевий калій застосовують рідше, ніж натрій. Його використовують у металотермії та органічних синтезах для одержання сплавів з натрієм та іншими металами, а також для вимірювання поглинання рентгенівського випромінювання за допомогою калієвої пластинки. З нього одержують супероксид, який використовують у підводних човнах для регенерації повітря:



Сполуки калію застосовують у сільському господарстві як добрива, в скляній промисловості, при виробництві рідкого мила та ін.

Берилій використовують для виготовлення інтерметалічних сполук - *берилідів* складу MeBe_{12} (де Me - Ti, Nb, Ta, Mo) чи MeBe_{11} (де Me - Nb, Ta), які мають високу температуру плавлення і не окиснюються навіть при нагріванні до 1200-1600°C. Крім того, берилій застосовують як легуючий компонент у багатьох сплавах, який надає їм підвищену корозійну стійкість, велику міцність і твердість. Берилій оксид застосовують як хімічно стійкий вогнестійкий матеріал для виготовлення тиглів і спеціальної кераміки, BeO входить до складу деяких склоутворюючих сумішей. *Сполуки берилію отруйні!*

Магній в основному використовується для виробництва «надлегких» сплавів (таких як дюралімін, електрон, магналій, гідроналій, необхідних у машинобудуванні та авіації); в металургії - як розкислювач і десульфуючий агент, оскільки він відновлює оксиди і сульфіди з утворенням важкорозчинних у розплавлених металах сполук. Суміші порошку магнію з окисниками використовують для освітлювальних і запалювальних ракет, снарядів, у фото- і освітлювальній техніці.

Оксид магнію, або *палену магnezію* MgO застосовують при виробництві чистого магнію, як наповнювач гуми для очищення нафтопродуктів при виготовленні вогнестійкої цегли, будівельних матеріалів.

Кальцій вводять у сплави заліза для видалення з них вуглецю та сірки, а також використовують для добування кальцій гідриду і

карбиду. *Кальцій гідроксид* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняне молоко, або гашене вапно) застосовують як дешеву розчинну основу. *Кальцій хлорид* завдяки його високій гігроскопічності застосовують як зневоднюючий засіб. *Кальцій нітрат* - мінеральне добриво.

Кальцій сульфат поряд з іншими сполуками широко використовують для виробництва в'язучих матеріалів.

Застосування природних різновидів *кальцій карбонату* дуже поширене. Вапняк CaCO_3 є вихідною сировиною для одержання важливих будівельних матеріалів - *вапна і цементу*.

Стронцій та його сполуки застосовуються менше, ніж кальцій. Металевий стронцій додають до сплавів магнію, алюмінію, свинця, нікелю та міді. Нітрати Стронцію використовують у піротехніці для виготовлення сумішей, що згоряють червоним полум'ям.

Барій використовують в антифрикційних сплавах на основі Плюмбуму у вакуумній техніці, а в останній час - у поліграфії. Розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - *баритова вода* - лабораторний реактив для відкриття CO_2 . *Барій нітрат* $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ застосовується у виробництві сигнальних ракет для забарвлення вогнів зеленим кольором. Солі барію на відміну від солей Ca і Sr отруйні!

10.6. Жорсткість води та методи її усунення

Важливою обставиною є те, що на відміну від кальцій карбонату CaCO_3 кисла сіль - кальцій гідрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - розчиняється у воді. Завдяки цьому у природі протікають цікаві процеси. Коли холодна дощова чи річкова вода, насичена вуглекислим газом, проникає під землю і попадає на вапняки, то відбувається їх поступове розчинення:



А в тих місцях, де насичена гідрокарбонатом вода виходить на поверхню землі і нагрівається соняшними проміннями, проходить зворотна реакція:



Так, у природі відбувається перенесення великих мас речовини. У результаті під землею можуть утворюватися величезні провалля та печери із сталактитами.

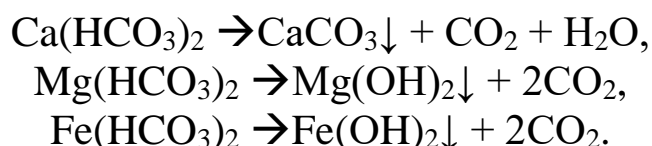
Природна вода, яка містить розчинені гідрокарбонати Кальцію та Магнію, називається *жорсткою*. І відповідно *жорсткість* - це наявність у природній воді розчинених солей Кальцію та Магнію.

Присутність у воді значних кількостей солей Кальцію та Магнію шкодить безпечному використанню води для технічних потреб. Так, при тривалій роботі парових котлів з жорсткою водою їх стінки поступово покриваються щільною плівкою накипу, який погано проводить тепло і робота котла стає неекономічною: так, шар накипу товщиною 1мм підвищує витрати палива приблизно на 5%. З іншого боку, ізолювані від води шаром накипу стінки котла нагріваються до високих температур, покриваються тріщинами і вздуттями. При цьому вони втрачають міцність, що може призвести до вибуху. Жорсткість набагато збільшує витрати миючих засобів при пранні і погіршує якість тканин, оскільки катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} утворюють з милами (загальний склад мил $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}$) нерозчинні солі вищих карбонових кислот (пластівці складу $\text{Ca}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2\downarrow$), які осідають на випраних речах. У воді з високою жорсткістю погано розварюються овочі та м'ясо, тому що катіони Кальцію утворюють з білками харчових продуктів нерозчинні сполуки. Солі Магнію надають питній воді гіркого присмаку. Для запобігання зниженню органолептичних властивостей води її загальна жорсткість не повинна перебільшувати 7ммоль-екв./л.

З цих причин проблеми, пов'язані з усуненням жорсткості води, набувають практичного значення.

Розрізняють тимчасову і постійну жорсткість.

Тимчасова жорсткість води зумовлюється наявністю в ній $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а іноді - ще й $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, тому таку жорсткість називають ще *гідрокарбонатною*. Її усувають простим кип'ятінням води, внаслідок чого розчинні гідрокарбонати розкладаються і випадають в осад у вигляді карбонатів чи гідроксидів – залежно від того, яка сполука має меншу розчинність:



Нерозчинні продукти розкладання гідрокарбонатів осідають на стінках посудини у вигляді накипу, по забарвленню якого можна оцінити наявність заліза у воді: якщо воно відсутнє, то накип має білий колір, а при значній кількості $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ - бурий.

Постійна, або некарбонатна жорсткість пов'язана з присутністю у воді Кальцієвих і Магнієвих солей сильних кислот - переважно сульфатів і хлоридів. Таку жорсткість не вдається усунути кип'ятінням, для цього необхідні спеціальні методи.

Сумарна кількість тимчасової і постійної жорсткості називається **загальною жорсткістю** води.

Будь-який тип жорсткості оцінюється кількістю мілімоль-еквівалентів солі в 1л води:

$$Ж = m/m_{\text{екв.}} \cdot V \cdot 1000$$

Ж - жорсткість, ммоль-екв./л;

m - маса солі, що зумовлює жорсткість, г;

m - еквівалента маса солі, г/моль-екв;

V - об'єм, л. (У старих підручниках ще можна зустріти замість розмірності ммоль-екв./л іншу назву цієї одиниці вимірювання - мг-екв/л).

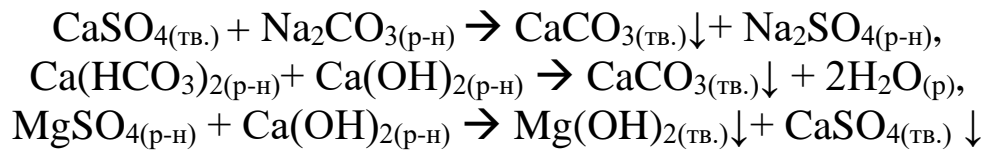
Залежно від кількості розчиненої солі вода поділяються на типи:

- *дуже м'яка* (< 1,5мг-екв./л),
- *м'яка* (1,5-3,0мг-екв./л),
- *середньожорстка* (3-6мг-екв./л),
- *жорстка* (6-9мг-екв./л),
- *дуже жорстка* (>9мг-екв./л).

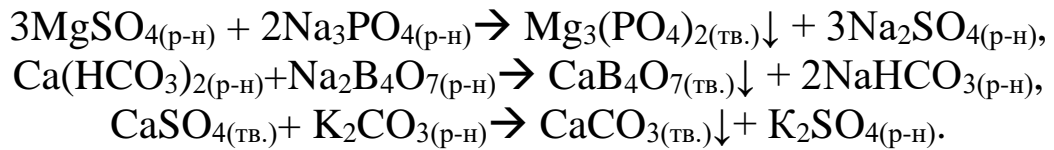
Останнім часом цей поділ дещо спростився і згідно з ним розрізняють воду *м'яку* (до 2 ммоль-екв./л), *середньожорстку* (2-10 ммоль-екв./л) і *жорстку* (більше 10 ммоль-екв./л). За кордоном користуються умовними «градусами жорсткості», величини яких у різних країнах різні (1мг-екв./л відповідає 2,8 німецьким, 3,5 англійським, 5 французьким і 50 американським «градусам жорсткості»). Жорсткість окремих природних вод коливається у широких межах. Для відкритих водоймищ вона залежить від сезону року і навіть від погоди. Найбільш м'якою природною водою є атмосферна (дощ, сніг), яка містить дуже мало розчинених солей.

Хімічний метод реалізується, по-перше, при кип'ятінні води - у випадку гідрокарбонатної жорсткості, про що вже згадувалося раніше. По-друге, - при карбонатній жорсткості - через додавання до води певних реагентів, що вступають у хімічну взаємодію із забруднюючими речовинами і осаджують їх у вигляді нерозчинних

сполук. Один із шляхів - додавання до води гашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи соди Na_2CO_3 , під час чого протікають реакції:



Для видалення йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} також застосовують фосфати лужних металів Na_3PO_4 , буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, поташ K_2CO_3 тощо. Наприклад:



Фізико-хімічні методи базуються на зворотному осмосі та електродіалізі, а також на використанні йоннообмінних властивостей деяких природних і синтетичних високомолекулярних матеріалів, які за природою йонів, що обмінюються, поділяються на *катіоніти* і *аніоніти*.

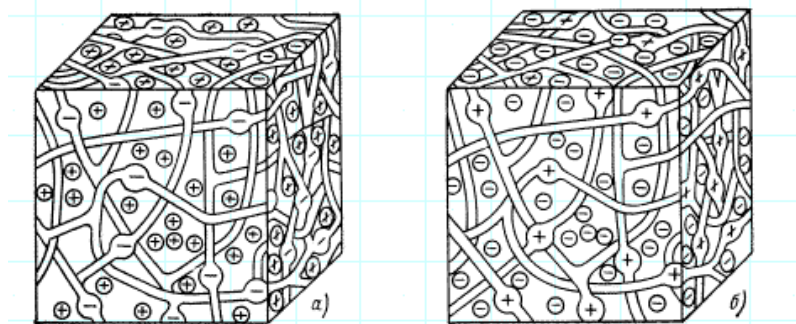
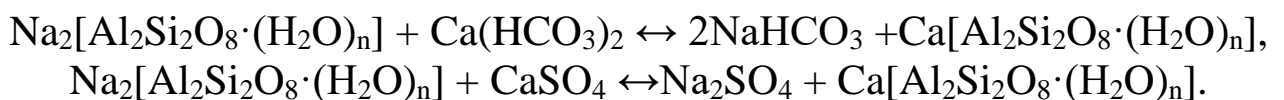


Рисунок 10.2 – Моделі катіоніта і аніоніта.

Органічні та неорганічні йоніти нерозчинні у воді. Вони являють собою тримірний каркас, в який включені групи атомів, що несуть позитивний (у катіонітах) чи негативний (в аніонітах) заряд (рис. 10.2).

Катіоніти - це найчастіше алюмосилікати приблизного складу $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також органічні смоли, які мають у своєму складі рухливі, здатні до обміну, катіони H^+ - їх позначають загальною формулою HR . Для пом'якшення воду пропускають через колону, заповнену шаром катіоніту, де проходять реакції йонного обміну:



У деяких випадках необхідно видалити з води не тільки катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} , але й аніони. Тоді використовують аніоніти, в яких обмінними групами є гідроксильні йони OH^- , що містяться на поверхні йонообмінної смоли.

Якщо пропускати природну жорстку воду спочатку через катіонообмінну колону (рис.10.3), а потім - через аніонообмінну, то вдається одержати майже повністю очищену воду.

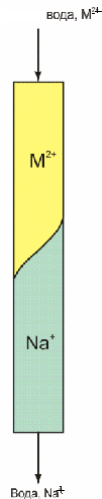
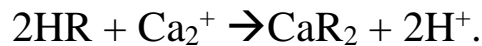


Рисунок 10.3 – Схема катіонітної колони.

Катіонообмінна реакція:



Аніонообмінна реакція:



ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. У чому полягають особливості електронної будови атомів s-металів?
2. Які метали II групи називають лужноземельними, чому вони отримали таку назву?
3. Як змінюються радіуси атомів, потенціали йонізації та хімічна активність лужних металів від Літію до Цезію?
4. Як виявляються у металів фізичні властивості?
5. Чи можливо отримати лужні метали електролізом їх розчинів? Які існують методи отримання лужних металів?
6. Охарактеризуйте відношення металів до простих речовин на прикладі взаємодії з киснем, воднем, сіркою, азотом, галогенами. До яких класів сполук належать продукти таких реакцій?
7. Поясніть, чому магній розчиняється у воді значно швидше у присутності амоній хлориду? Складіть рівняння реакцій Магнію з амоній хлоридом.
8. Які метали і чому взаємодіють з водою? Які продукти при цьому утворюються?
9. Охарактеризуйте відношення металів до неокиснювальних кислот, до концентрованої сульфатної кислоти, до нітратної кислоти. Наведіть приклади.
10. В якому випадку можлива взаємодія металів з солями?
11. Як змінюється розчинність та сила гідроксидів від Літію до Цезію?
12. Яким чином слід зберігати луги та їх розчини? Відповідь обґрунтуйте.
13. Як змінюються властивості оксидів елементів II групи головної підгрупи?
14. Якими властивостями володіють гідроксиди Берилію та Барію?
15. Які хімічні процеси протікають при твердінні на повітрі гашеного вапна?
16. Що називається металічними сплавами?
17. Які катіони називають йонами жорсткості?
18. Який технологічний показник якості води називають жорсткістю?
19. Який метод пом'якшення води називають термічним? Які хімічні реакції протікають при пом'якшенні води цим методом?
20. Поясніть суть хімічного методу пом'якшення води.

21. Який процес потрібно проводити для пом'якшення води: катіонування або аніонування? Чому? Складіть рівняння реакцій, що протікають під час пом'якшення води методом йонного обміну.
22. Як визначають загальну, карбонатну та некарбонатну жорсткість води?

11. Яка речовина утворюється при взаємодії лужного металу з надлишком кисню?

- А) Na_2O Б) K_2O В) K_2O_4 Г) Li_2O

12. Яка з наведених солей не гідролізує

- А) K_2S Б) K_2SO_4 В) K_2CO_3 Г) CH_3COOK

13. Яку з наведених сполук не використовують для пом'якшення жорсткої води:

- А) Na_3PO_4 В) $\text{Na}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Б) $(\text{NaPO}_3)_6$ Г) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

14. Який з варіантів містить всі іони, що обумовлюють жорсткість води:

- А) Ca^{2+} ; Na^+ ; HCO_3^- ; Cl^- . В) Mg^{2+} ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ;
Б) Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; HCO_3^- ; SO_4^{2-} . Г) K^+ ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; SO_4^{2-} .

15. Як змінюється розчинність у воді гідроксидів лужноземельних металів від $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $\text{Ba}(\text{OH})_2$

- А) зростає; Б) зменшується; В) не змінюється.

16. Який тип гібридизації властивий елементам II – А групи:

- А) sp Б) sp^3 В) sp^2 Г) sp^3d^2

17. В результаті кип'ятіння води усувається:

- А) тимчасова жорсткість; В) загальна жорсткість;
Б) постійна жорсткість; Г) жорсткість не усувається.

18. Як змінюються відносна активність елементів в II – А групі:

- А) зростає; Б) зменшується; В) не змінюється.

19. Яку речовину використовують для відновлення катіоніту:

- А) H_2SiO_3 Б) LiOH В) NaOH Г) HCl

20. Яка з наведених сполук використовується для пом'якшення жорсткої води:

- А) NaCl Б) Na_2CO_3 В) NaOH Г) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

21. Формула $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відповідає

А) магнезиту; Б) тальку; В) азбесту; Г) карноліту.

22. За якою схемою отримують оксид кальцію в промисловості:

А) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t}$ Б) $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t}$ В) $\text{Ca} + \text{O}_2 \longrightarrow$

23. Жорсткість води дорівнює 7,5 мг-екв./л. Дана вода :

А) м'яка; Б) жорстка; В) середня; Г) дуже жорстка.

24. Формула $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ відповідає:

А) вапняку; Б) фосфориту; В) доломіту; Г) апатиту

25. Тимчасова жорсткість води обумовлена наявністю іонів:

А) Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; HCO_3^-

В) Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Cl^-

Б) Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; SO_4^{2-}

Г) Mg^{2+} ; Na^+ ; SO_4^{2-}

ТЕМА 11

ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ Р – ЕЛЕМЕНТІВ

План викладення матеріалу:

- 11.1. Загальна характеристика р- елементів.
- 11.2. Властивості Алюмінію та його сполук.
- 11.3. Властивості Карбону та його сполук.
- 11.4. Властивості Нітрогену та його сполук.
- 11.5. Властивості Оксигену та його сполук.
- 11.6. Властивості Флуору та його сполук.

11.1. Загальна характеристика р - елементів

До р-елементів відносять елементи головних підгруп III-VIII груп періодичної системи елементів. Відомо, що у р-елементів заповнюється електронами р-підрівень зовнішнього електронного рівня, на якому можуть знаходитися від одного до шести електронів.

У періодичній системі 30 р-елементів. Ці р-елементи, або їх р-електронні аналоги, утворюють головні підгрупи III, IV, V, VI, VII, VIII груп. Будова зовнішнього електронного рівня атомів елементів цих груп розвивається наступним чином: ns^2np^1 , ns^2np^2 , ns^2np^3 , ns^2np^4 , ns^2np^5 , ns^2np^6 .

В цілому у р-елементів, крім Алюмінію, відновна активність виражена слабо. Навпаки, при переході від III до VII головної підгрупи спостерігається посилення окисної активності нейтральних атомів, ростуть величини спорідненості до електрону й енергії йонізації, збільшується електронегативність р-елементів.

В атомах р-елементів валентні не тільки р-електрони, а й s-електрони зовнішнього рівня. Найвищий позитивний ступінь окиснення р-електронних аналогів дорівнює номеру групи, у якій вони знаходяться.

Головна підгрупа третьої групи періодичної системи об'єднує широко розповсюджені елементи - Бор (B) і Алюміній (Al), а також мало розповсюджені - Галій (Ga), Індій (In), Талій (Tl).

Сполуки більшості цих елементів, у яких їх ступінь окиснення +1, дуже нестійкі. Найбільш характерний для них ступінь окиснення +3, тому що для переведення електрона з s- у р-стан (sp^2) потрібно небагато енергії. Тільки для Талію найбільш характерний ступінь окиснення +1 (табл. 11.1).

Таблиця 11.1

Властивості елементів головної підгрупи III -групи

Властивості	B	Al	Ga	In	Tl
Внутрішні електронні остови	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфігурації електронних підрівнів	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	4s ² 4p ¹	5s ² 5p ¹	6s ² 6p ¹
Вакантні підрівні	-	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Потенціали йонізації, кДж/моль	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
I ¹	2427,0	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
I ²	3659,8	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
I ³					
Електронегативність	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Ступінь окиснення ¹	-3, +3	±3,+1	±3, +1	±3,+1	±1, +3
Йонний радіус катіону M ³⁺ , нм	41	67,5	76	94	102,5
Типи гібридизації	sp ²	sp ² , sp ³ , sp ³ d ²			
Основні геометричні форми сполук	Плоский трикутник тетраедр	Плоский трикутник, тетраедр, октаедр			
Металічний радіус, нм	79,4	143	122	162	170
Тип Кристалічної ґратки	декілька	Кубічна	тетрагональна	ромб	Гексагональна
Густина, г/см ³	2,46-2,37	2,699	5,097	7,31	11,849
Температура плавлення, °С	207,5	660,4	29,8	156,8	303,6
Температура, кипіння, °С	3700	2500	2403	2024	1457
Електродний потенціал E ^{3+ > E}	-	-1,66	-0,52	-0,34	-0,34 (Tl/Tl ⁺)

Розповсюдження елементів III A підгрупи та форми знаходження у земній корі представлено у таблиці 11.2.

Поширеність і типи природних сполук р-елементів III A групи

Кларк	B	Al	Ga	In	Tl
	$5 \cdot 10^{-6} \%$	8,8%	$1,5 \cdot 10^{-3} \%$	$1,4 \cdot 10^{-3} \%$	$4,5 \cdot 10^{-3} \%$
Основні сполуки земної оболонки	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{CaBSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Польові шпати: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Слюди, боксит	Галліт CuGaS_2	Рокезит CuInS_2 Індит FeIn_2S_4	Домішка у кристаличних ґратках PbS , FeS_2
Активність	Життєво необхідний	Ґрунтоутворюючий елемент	Токсичні. Біологічна активність не виявлена		

Елементи головної підгрупи IV групи, а саме, Карбон (C), Силіцій (Si), Германій (Ge), Станум (Sn), Плюмбум (Pb) відрізняються один від одного більше, ніж елементи головної підгрупи III групи.

Карбон і Силіцій - неметали. Станум і Плюмбум у цілому мають властивості металів. Германій займає проміжне положення. Карбон і Силіцій відрізняються від інших елементів підгрупи різноманітністю і великим числом хімічних сполук.

Карбон у більшості оксигеновмісних сполук (крім деяких винятків) проявляє ступінь окиснення +4, сполуки Силіцію зі ступенем окиснення +4 також досить стійкі. Та від Германію до Плюмбуму стійкість сполук, у яких вони проявляють ступінь окиснення +4, зменшується.

Для елементів цієї підгрупи характерні також сполуки, у яких вони проявляють ступінь окиснення +2; стійкість таких сполук у Силіцію невелика, але зростає при переході до Плюмбуму.

Елементи підгрупи можуть проявляти також ступінь окиснення - 4, наприклад, у летких гідридах, стійкість яких швидко зменшується з ростом порядкових номерів елементів (табл. 11.3).

Властивості елементів головної підгрупи IV групи

Властивості	C	Si	Ge	Sn	Pb
Внутрішні остови	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфігурації підрівнів	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	4s ² 4p ²	5s ² 5p ²	6s ² 6p ²
Вакантні підрівні	-	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Електронегативність	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Ковалентний радіус, нм	77	117	122	141	175
Ступінь окиснення	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, ±4	-4, +2, +4	-4, +2, ±4	+2, ±4	+2, +4
Типи гібридизації	sp, sp ² , sp ³			sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²	
Основні геометричні форми	Тетраедр			Тетраедри, тригональні біпіраміди, октаедри	
Перший йонізаційний потенціал, eВ	11,32	8,21	7,95	7,41	7,48
Умовний радіус йона E ⁴⁺ , А		0,34	0,44	0,67	0,76
Стандартний електродний потенціал, в			+0,05	-0,136	-0,126
Густина, г/см ³	2,2-графіт	2,33	5,35	7,29	11,34
Температура плавлення, °С	3800 (графіт)	1423	958	232	327
Температура кипіння, °С	"	2355	2850	2690	1750

Германій і Станум - досить рідкісні елементи. Нараховується близько 20 мінералів Стануму, 180 мінералів Плюмбуму. Біогенна роль усіх цих елементів дуже значна (табл. 11.4).

Таблиця 11.4

Поширеність і типи природних сполук р-елементів IV

Кларк	C	Si	Ge	Sn	Pb
	2,3*10 ⁻² %	29,5%	1,4*10 ⁻⁴ %	2,5*10 ⁻⁴ %	1,6*10 ⁻³ %
Основні сполуки літосфери	Карбонати, горючі сланці, кам'яне вугілля, нафта, природний газ	Кварц, силікати, алюмосилікати	Домішки в силікатах і сульфідах металів	Сульфіди	Сульфіди
Основні типи сполук біосфери і біоактивність	Білки, нуклеїнові кислоти, ліпіди, вуглеводи, жири	Компонент и твердих тканин, стеблів, скелетів	Міститься в золі кам'яного вугілля; біоактивність не виявлено	Біоактивність не виявлено	Акумулюється в кісткових тканинах, отруйний

У VA-підгрупу періодичної системи входять типові р-елементи Нітроген і Фосфор, а також подібні до них елементи великих періодів: Арсен, Стий і Вісмут. На s-підрівні електрони спарені, а на p-підрівні всі три електрони неспарені. При збудженні атомів відбувається розпарювання s-електронів і перехід одного з них на d- підрівень (за винятком атома Нітрогену, на зовнішньому рівні якого немає d-підрівня). Нітроген і Фосфор - типові неметали, тобто кислотоутворювачі. В Арсену сильно виражені неметалічні властивості. У Стийю неметалічні і металічні властивості проявляються приблизно в однаковій мірі. Для Вісмуту характерна перевага металічних (основних) властивостей.

Елементи VIA-підгрупи - це Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і радіоактивний Полоній. Перші чотири з них мають неметалічний характер і поєднуються загальною назвою халькогени, що означає "утворюючі руди". Елементи VIA-підгрупи, за винятком Полонію, - типові неметали.

У сполуках із електропозитивними елементами (із Гідрогеном та ін.) халькогени проявляють ступінь окиснення -2. У сполуках з Оксигеном і іншими неметалами Сульфур, Селен і Телур можуть мати ступінь окиснення +4 чи +6. Оксиген, що уступає Флуору за електронегативністю, має в оксиген флуориді OF₂ ступінь окиснення +2, у пероксидах -1, у інших сполуках -2.

До галогенів належать Флуор (F), Хлор (Cl), Бром (Br), Іод (I) і Астат (At). Назва “галогени” (солеродні) зумовлена властивістю аналогів Флуору утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами. Атоми елементів головної підгрупи VII групи мають таку будову зовнішнього електронного рівня: s^2p^5 . На відміну від Хлору, Броду, Іоду й Астату Флуор в усіх своїх сполуках має ступінь окиснення тільки -1. Решта галогенів проявляють ступені окиснення від -1 до +7.

Найбільш електронегативним елементом з усіх галогенів (як і з усіх елементів взагалі) є Флуор.

Таблиця 11.5

Деякі властивості атомів, йонів та молекул галогенів

Елемент	Будова	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+, eV$	Споріднен. до електрона,	Електронегативність	Радіус атома, нм	Довжина зв'язку E-E, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль
F	$2s^2 2p^5$	17,42	3,45	4,0	0,064	0,142	159
Cl	$3s^2 3p^5 3d^0$	12,97	3,61	3,0	0,099	0,199	243
Br	$4s^2 4p^5 4d^0$	11,84	3,37	2,8	0,114	0,228	192
I	$5s^2 5p^5 5d^0$	10,45	3,08	2,6	0,133	0,267	151
At	$6s^2 6p^5 6d^0$	9,2	2,8	2,2	—	—	109

Таблиця 11.6

Хлоровмісні кислоти

Формула	Назва кислоти	Назва солей	Властивості
HCl	Хлоридна	Хлориди	Сильна
HOCl	Гіпохлоритна	Гіпохлорити	Слабка
HOCl ₂	Хлоритна	Хлорити	Слабка
HOCl ₃	Хлоратна	Хлорати	Сильна
HOCl ₄	Перхлоратна	Перхлорати	Найсильніша

Таблиця 11.7

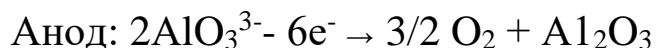
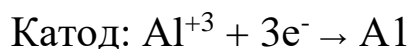
Деякі характеристики гідроген галогенідів

Формула сполуки	Довжина зв'язку, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Ступінь дисоціації (0,1 н водний рочин)
HF	0,091	566,1	0,080
HCl	0,127	431,0	0,926
HBr	0,141	366,5	0,350
HI	0,170	298,4	0,950

11.2. Властивості алюмінію та його сполук

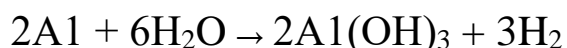
Алюміній - сріблясто-білий метал, за своєю розповсюдженістю поступається тільки Оксигену та Силіцію.

Отримують алюміній шляхом електролізу розплаву (6-8%) Al_2O_3 у криоліті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$:

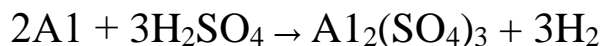


Алюміній має значну теплопровідність і електропровідність, володіє високою пластичністю. Дуже активний метал. У результаті окиснення на поверхні алюмінію утворюється оксидна плівка Al_2O_3 , яка захищає його від подальшого окиснення.

Алюміній без захисної плівки енергійно взаємодіє з водою, витісняючи водень:

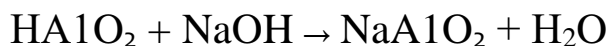
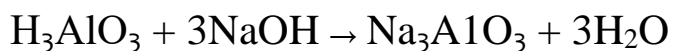


У концентрованій холодній нітратній кислоті алюміній пасивується. При дії інших сильних мінеральних кислот і лугів алюміній легко розчиняється:



Алюміній оксид Al_2O_3 (глинозем) являє собою білу кристалічну масу. Зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду. Має амфотерний характер, розчиняється й у кислотах і в лугах, у воді не розчиняється.

При сплавленні з лугами алюміній гідроксид утворює солі (орто- або метаалюмінати):

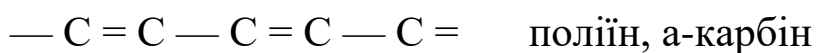


Алюміній незамінний біоелемент, його основна кількість міститься в сироватці крові, печінці, кістках, у нервовій системі, підшлунковій залозі. Біологічна роль Алюмінію основана на участі його в процесах формування епітеліальних клітин і сполучної тканини, обміні фосфатів. Пил, що вміщує сполуки Алюмінію токсичний для людини. Вдихання такого пилу визиває захворювання легень - алюміноз.

11.3. Властивості Карбону та його сполук

Карбон – основа органічного світу. У природі зустрічається як у вільному стані так і у вигляді багаточисельних сполук, різноманітність яких пояснюється здатністю атомів Карбону зв'язуватись між собою з утворенням довгих ланцюгів або кілець.

Відомі алотропічні модифікації Карбону: карбіни (поліін – а-карбін, полікумулен – Р-карбін), графіт і алмаз. Поліін і полікумулен отримані синтетично й мають структуру паралельно розміщених лінійних ланцюгів з подвійними зв'язками чи з чергуванням потрійних і одинарних зв'язків:

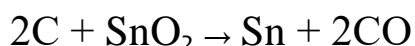
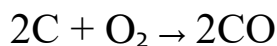


Алмаз – безбарвна, прозора, кристалічна речовина з дуже високим заломленням світла. Це найтвердіший, але й найбільш крихкий мінерал. У 1990 році було синтезовано нову сферичну модифікацію Карбону C_{60} – букібол, що має форму футбольного м'яча. Букібол має незвичайні властивості. Він кристалізується з гексану у вигляді чорних кубиків. Його густина $1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$, він не плавиться до 360°C , стійкий на повітрі, дуже міцний. Гранецентрована кубічна ґратка букібола витримує тиск до 20 Гпа. Встановлено, що букібол – лише один з представників великого класу сполук нового типу (фулеренів). Найближчий його родич – C_{70} , що має форму м'яча для гри в регбі. Прогнозуються більш складні форми: C_{240} і C_{540} . Синтез букібола та

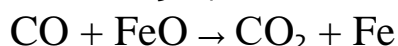
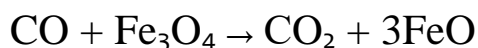
його похідних відкриває нові перспективи в технологіях надпровідності, очищення промислових відходів від важких металів і радіонуклідів.

Щодо неорганічних сполук Карбону, то до них належать насамперед два оксиди: монооксид (карбон (II) оксид чи чадний газ CO) і діоксид (карбон (IV) оксид чи вуглекислий газ CO₂).

CO утворюється при неповному окисненні вуглецю, сполук Карбону киснем чи багатьма іншими сильними окисниками:



CO має властивості сильного відновника. За підвищених температур він відновлює оксиди металів.



Випаровування рідкого CO₂ призводить до охолодження й утворення твердого діоксиду, відомого під назвою “сухий лід”. Отримання CO₂ у лабораторії проводять за реакцією:



Карбонатна кислота, будучи двохосновною, утворює два ряди солей: гідрогенкарбонати й карбонати.

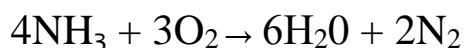
11.4. Властивості Нітрогену та його сполук

Нітроген-складова частина повітря, білків, нуклеїнових кислот. Газоподібний азот – одна з самих стійких хімічних речовин, не має кольору, запаху й малорозчинна у воді.

Азот отримують розділенням повітря за низьких температур, а також із нітратів біогенного походження – KNO₃ (індійська селітра) і NaNO₃ (чилійська селітра).

При нагріванні азот реагує з багатьма металами (магнієм, кальцієм, титаном). З воднем азот вступає у взаємодію за високої температури й тиску в присутності каталізатора й утворює декілька сполук, з яких найбільше значення має амоніак – безбарвний газ із

різким запахом. Амоніак добре розчиняється у воді. А при його горінні утворюється вода й вільний азот:



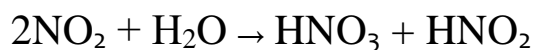
Реагує з кислотами, утворюючи солі амонію:



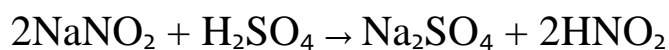
Взаємодія амоніаку з водою призводить до утворення не тільки гідратів амоніаку, але й частково до йону амонію:



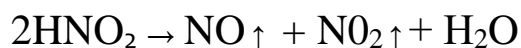
Усі оксиди Нітрогену – N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , - ендотермічні сполуки. Нітроген діоксид реагуючи з водою, дає нітратну та нітритну кислоти:



При дії на розчин нітриту розбавленою сульфатною кислотою утворюється вільна нітритна кислота:



Це слабка кислота, при концентруванні розчину або при його нагріванні розкладається:



Чиста нітратна кислота HNO_3 – безбарвна рідина, сильна кислота, володіє окисною здатністю. Практично діє на усі метали (виключення: золото, платина, тантал, родій, іридій), перетворюючи їх у нітрати, деякі – у оксиди.

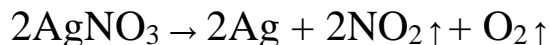
Солі нітратної кислоти – нітрати – добре розчиняються у воді, а при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. При цьому нітрати найбільш активних металів переходять у нітрити:



Нітрати інших металів розкладаються на оксид металу, кисень і нітроген діоксид:



а найменш активних металів розкладаються до вільного металу:



Амоній хлорид NH_4Cl використовують при паянні, фарбуванні, у гальванічних елементах, амонію гідрокарбонат у кондитерській справі. Нітратну кислоту HNO_3 застосовують у виробництві азотних добрив, вибухових речовин, сульфатної кислоти та виготовленні лаків, кіноплівки та ін. Серед азотних добрив найбільш відомі рідкий амоніак NH_3 , аміачна вода NH_4OH , карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, аміачна селітра NH_4NO_3 .

Нітроген – один із найбільш поширених елементів у природі й важливий біогенний елемент.

11.5. Властивості Оксигену та його сполук

Оксиген – самий розповсюджений елемент земної кори. У вільному стані (кисень) він міститься в атмосферному повітрі (20,9%); у зв'язаному вигляді входить до складу води, мінералів (1200), гірських порід та усіх речовин, з яких побудовані живі організми. Без кисню неможливе життя. Алотропічна модифікація Оксигену- озон O_3 – блакитний газ з сильним запахом. Його добувають при дії на кисень тихим електричним розрядом (у озонаторах). Озон – сильний окисник, вбиває мікроорганізми. Не стійкий:



Озон – сильна отрута, руйнує еритроцити крові. Вдихання на протязі 10 хвилин озону концентрацією 10^{-5} % рівнозначно дозі радіації 250 Рентген.

Основні хімічні властивості кисню представлені на рисунку 11.1.

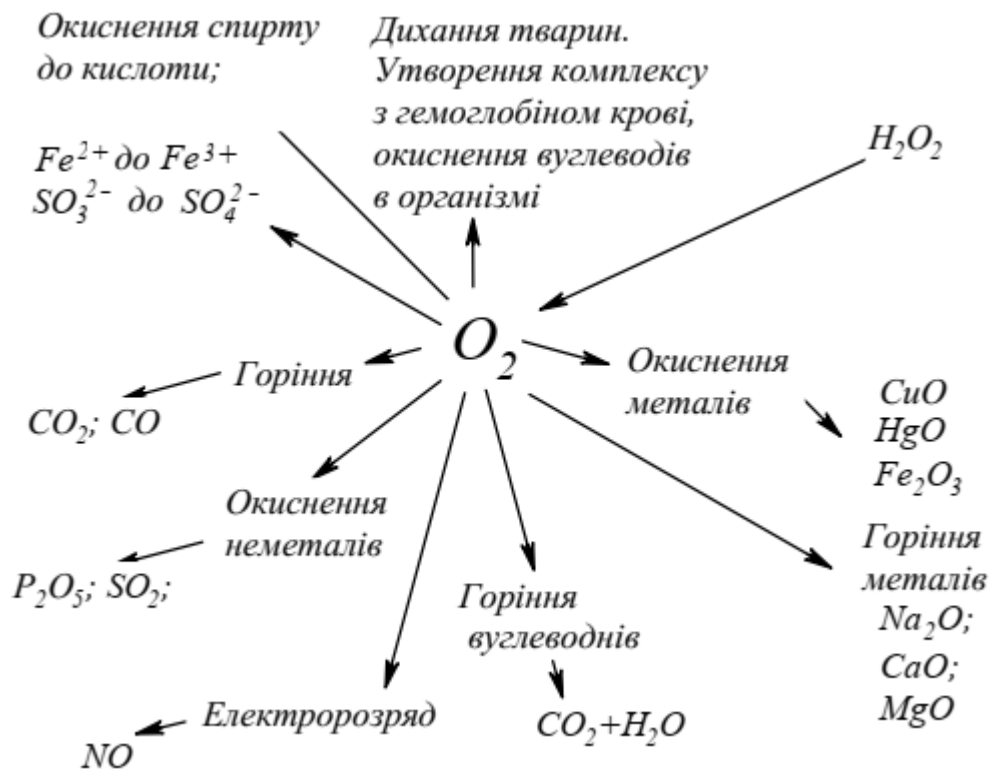


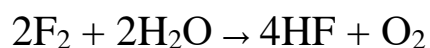
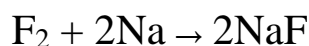
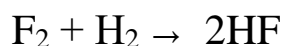
Рисунок 11.1 – Схема деяких реакцій кисню

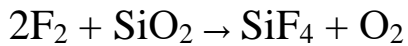
Оксиген практично входить до складу усіх життєво важливих молекул. Виключно велика його роль у процесах фотосинтезу. Основними біогеохімічними процесами в зв'язуванні й звільненні кисню для нових реакцій у живих організмах є окиснення – відновлення, аеробне дихання, анаеробне бродіння. Дуже важливою й складною життєвою проблемою в сучасному житті є збереження балансу кисню й озону в повітряному середовищі.

11.5. Властивості Флуору та його сполук

Флуор є найбільш електронегативним елементом, у сполуках проявляє ступінь окиснення -1. У вільному стані фтор (F_2) не зустрічається. Фтор за звичайних умов — це газ світло-зеленого кольору з різким неприємним запахом. Температура плавлення фтору становить $-219,7^\circ C$, температура кипіння $-188,2^\circ C$.

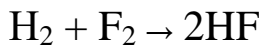
Фтор — надзвичайно хімічно активна речовина, він є найсильнішим окисником.





З водою фтор взаємодіє надзвичайно енергійно. Внаслідок реакції утворюються гідроген флуорид і кисень. Крім кисню можуть утворюватись також озон та OF_2 .

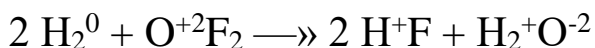
Фтор взаємодіє з воднем із вибухом навіть за низьких температур і в темряві (на відміну від хлору) з утворенням гідроген флуориду:



Гідроген флуорид — безбарвний газ, надзвичайно отруйний. Температура плавлення його становить -83°C , температура кипіння $-19,5^\circ\text{C}$. Гідроген флуорид добре розчиняється у воді, утворюючи кислоту, яку називають флуоридною, або плавиковою. Гідроген флуорид здатний роз'їдати кварц і скло, борати й силікати. Він взаємодіє із сполуками Силіцію й Бору за такими рівняннями реакцій:



Тому гідроген флуорид та його водні розчини зберігають у поліетиленовому посуді. Відомо декілька сполук Флуору з Оксигеном; стійким за кімнатної температури є лише оксиген флуорид OF_2 - сильний окисник, здатний окиснювати водень, азот, амоніак:



Флуор - дуже важливий біогенний елемент. Він є постійною складовою частиною рослин і тварин. У найбільших кількостях накопичується в кістках морських організмів і птахів. При надлишку Флуору у воді розвивається ендемічне захворювання, при нестачі його виникає карієс зубів. У більшості випадків сполуки Флуору, особливо його підвищені концентрації, токсичні як для рослин, так і для живих організмів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Чому Алюміній, як активний метал не реагує з водою за нормальних умов?
2. Чи може Алюміній розчинятися у водному розчині натрій карбонату? Пояснити.
3. Чи можливо зберігати кислі продукти у алюмінієвому посуді? Пояснити.
4. Як практично переконатися в амфотерності алюміній гідроксиду? Написати рівняння відповідних реакцій.
5. Чому Алюміній витискує Гідроген з води лише при додаванні лугу?
6. Охарактеризуйте особливості електронної будови атому Карбону в нормальному та збудженому станах.
7. Чому алмаз і графіт, утворені тим самим елементом – Карбоном, різко різняться за фізичними властивостями?
8. Як отримують вуглекислий газ в лабораторіях та промисловості?
9. Який газ утворюється при сильному прожарюванні вапняку, при сильному прожарюванні суміші вапняку з вугіллям?
10. Чому карбон (II) оксид викликає сильне отруєння, а за великих доз – смерть?
11. Які процеси треба провести, щоб з кремнезему отримати кремнієву кислоту?
12. Написати електронну формулу зовнішнього рівня в атомах Нітрогену та Фосфору у нормальному та збудженому станах.
13. Дією яких сполук на: а) Нітроген, б) сіль амонію, в) нітратну кислоту, г) алюміній нітрид можливо отримати амоніак? Написати відповідні реакції.
14. Написати рівняння послідовних реакцій промислового способу отримання нітратної кислоти з амоніаку.
15. Напишіть електронні формули атомів галогенів в нормальному та збудженому станах.
16. Порівняйте фізичні та хімічні властивості галогенів, покажіть залежність властивостей галогенів від будови їх атомів.
17. Як змінюється міцність зв'язку між атомами в ряду молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 .
18. В якому ступеню окислення галогени можуть проявляти лише окисні властивості; лише відновні?
19. Як отримують Хлор в лабораторіях?
20. Чому можна отримати хлорну воду, проте неможливо - фторну воду?

21. Як змінюється міцність хімічного зв'язку в ряду: HF – HCl – HBr – HI?
22. Написати реакцію отримання хлороводню трьома способами. Яка з реакцій не використовується для отримання чистих бромоводню та йодоводню?
23. З якими металами може реагувати соляна кислота? Чи впливає зміна концентрації цієї кислоти на характер реакції з металами?
24. Який з галогеноводнів найбільш сильний відновник, а який – найбільш слабкий?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 11

1. Яка з наведених формул відповідає бокситу:

- A) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Б) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ В) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{l}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

2. Яка з наведених реакцій неможлива:

- A) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ В) $\text{Al} + \text{H}_2 \rightarrow$
Б) $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Г) $\text{Al} + \text{NaOH} \rightarrow$

3. Як змінюються відновні властивості в ряду В – Al – Ga – In – Tl

- A) зростають; Б) зменшуються; В) не змінюються.

4. Який тип гібридизації властивий елементам III – A групи

- A) sp Б) sp^3 В) sp^2 Г) sp^3d^2

5. З якою з наведених речовин не взаємодіє алюміній:

- A) розведена HNO_3 В) розведена H_2SO_4
Б) розчин KOH Г) концентрована H_2SO_4

6. Яка з електронних формул відповідає атому карбону у збудженому стані:

- A) $1s^22s^2$ Б) $1s^22s^02p^4$ В) $1s^22s^12p^3$ Г) $1s^22s^22p^2$

7. В якій з наведених сполук ступінь окиснення карбону найвищий:

- A) $(\text{CN})_2$ Б) CO В) CH_4 Г) CO_2

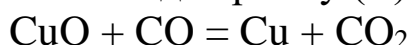
8. Який тип гібридизації характерний для елементів IV-A групи:

- A) sp Б) sp^3 В) sp^2 Г) sp^3d^2

9. В якій з наведених сполук ступень окиснення карбону – найнижчий:

- A) $(\text{CN})_2$ Б) CO В) CH_4 Г) HCOH

10. Які властивості виявляє оксид карбону (II) в реакції



- A) окислювальні; В) окисно-відновні;
Б) відновні; Г) радикальні.

11. В промисловості диоксид карбону отримують:

- A) в реакції вапняка з хлороводневою кислотою;

- Б) в реакції Йоду з хлороводневою кислотою;
 В) електролізом розчинів карбонатів лужних металів;
 Г) випаленням вапняку.

12. За якою схемою отримують CO_2 в лабораторії:

- А) $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO}$
 Б) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 В) $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

13. Який опис алотропічної модифікації карбону відповідає графіту:

- А) прозорі, безкольорові кристали, не проводять електричний струм;
 Б) темно-сіра кристалічна речовина з металевим блиском, проводить електричний струм;
 В) тверда кристалічна речовина білого або чорного кольору, напівпровідник.

14. Яка схема відображає лабораторний спосіб отримання нітрогену:

- А) повітря $\xrightarrow{\text{Т,Р}}$ В) $\text{HNO}_3 \rightarrow$
 Б) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Т}}$ Г) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$

15. Як змінюються окисні властивості елементів V-А групи із зростанням заряду ядра атома:

- А) зростають; Б) зменшуються; В) не змінюються.

16. За якою схемою можливо отримати фосфін:

- А) $\text{P} + \text{H}_2 \rightarrow$ В) $\text{Mg}_3\text{P}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 Б) $\text{Mg}_3\text{P}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ Г) $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

17. В якому випадку використана HNO_3 (конц.):

- А) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 Б) $\text{Ca} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 В) $\text{Pb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 Г) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

18. В лабораторії оксид нітрогену (II) отримують дією на мідь:

- А) дуже розведеною HNO_3 В) концентрованою HNO_3
 Б) розведеною HNO_3 Г) розчином аміаку.

19. В якій реакції нітроген – відновник:

- А) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ В) $\text{N}_2 + \text{Li} \rightarrow$
 Б) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ Г) $\text{N}_2 + \text{Mg} \rightarrow$

20. В якій з наведених сполук ступінь окиснення нітрогену дорівнює -1:

- А) NH_3 Б) NH_2OH В) HNO_3 Г) N_2H_2

21. Які властивості виявляє аміак в окисно-відновних реакціях:

- А) окислювальні; В) окисно-відновні;
Б) відновні; Г) радикальні.

22. Яка сіль розкладається з виділенням аміаку:

- А) NH_4NO_2 Б) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ В) NH_4NO_3 Г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

23. В якій з наведених реакцій сульфур виявляє відновні властивості:

- А) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Б) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
В) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Г) $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

24. Яка сполука виявляє лише окислювальні властивості:

- А) H_2SO_4 Б) H_2S В) H_2SO_3 Г) S

25. В сірчаноокислотному виробництві оксид сульфуру (VI) отримують випаленням:

- А) доломиту; Б) апатиту; В) мірабіліту; Г) піриту.

26. В якій реакції хлор окислюється:

- А) $2\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ В) $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}^-$
Б) $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$ Г) $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$

27. Які сполуки утворюються при взаємодії фтору з водою:

- А) $\text{HF} + \text{HFO}$ В) $\text{HF} + \text{O}_2$
Б) $\text{H}_2 + \text{F}_2\text{O}$ Г) H_2FO

28. Як змінюється міцність зв'язку між атомами в ряді молекул:

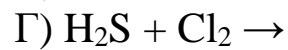
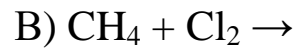
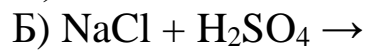
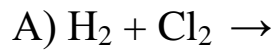


- А) зростає; Б) зменшується; В) не змінюється.

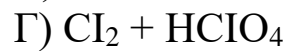
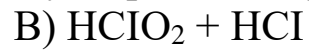
29. В якій молекулі полярність зв'язку більша:

- А) HBr Б) HF В) HCl Г) HI

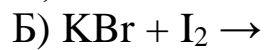
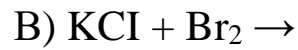
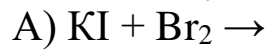
30. Яка схема відображає лабораторний метод отримання хлороводню:



31. При розчиненні хлору у воді утворюється суміш:



32. В якому випадку галоген може окислити сіль іншого галогену:



ТЕМА 12

ВЛАСТИВОСТІ БІОГЕНИХ D-ЕЛЕМЕНТІВ

План викладення матеріалу

- 12.1. Загальна характеристика d- елементів I-IV груп
- 12.2. Властивості Хрому та його сполук
- 12.3. Властивості Мангану та його сполук
- 12.4. Властивості елементів родини Феруму
- 12.5. Властивості елементів підгрупи Купруму
- 12.6. Властивості елементів підгрупи Цинку

12.1. Загальна характеристика d- елементів I-IV груп

Починаючи з четвертого періоду періодичної системи після лужноземельного елемента Кальцію наступні десять елементів не повторюють характер зміни властивостей як у I-III періодах. Навпаки, за своїми властивостями вони подібні й всі є металами. Їх називають першим рядом перехідних металів. Аналогічна картина й у V-VI періодах. У VII-му періоді (незавершеному) - таких елементів всього три: Актиній, Курчатовій, Нільсборій.

За електронною будовою ці елементи називають: d-елементи. Електрона формула: $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$.

У періодичній системі таких елементів — 35. Всі вони, як прості речовини, мають більш високу твердість і густину, ніж s- елементи відповідних періодів.

Побічну підгрупу I-групи періодичної системи Д.І. Менделєєва утворюють такі метали: Купрум (Cu), Аргентум (Ag), Аурум (Au).

Таблиця 12.1

Властивості d-елементів I-групи

Властивості	Купрум	Аргентум	Аурум
Хімічний символ	Cu	Ag	Au
Будова зовнішнього і передостаннього електронних рівнів атома	$3s^2 3p^6 3d^1 4s^1$	$4s^2 4p^6 4d^10 5s^1$	$5s^2 5p^6 5d^10 6s^1$
Радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радіус йона Me^+ , нм	0,096	0,116	0,137
Енергія йонізації, eV $E^{\circ} \rightarrow E^+$	7,733	7,57	9,233

$E^+ \rightarrow E^{2+}$	20,29	21,48	20,5
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	36,83	34,82	30,46
Густина, г/см*	8,96	10,5	19,3
Температура плавлення	1083	960,5	1063
Температура кипіння	2543	2167	2880
Міцність за Брюнелем	42	25	18,5
Розповсюдження у земних надрах, %	1-Ю ^{"2}	МО ^{"5}	5-Ю ^{"7}
Масові числа ізоотопів	65,65	107, 109	197
Стандартна ентальпія атомізації металу за 250С, кДж на 1 моль ат	339	286	354
Стандартний електродний потенціал $E^+ \rightarrow E$, В	0,520	0,799	1,692
Спорідненість до електрона, еВ	1,2	1,3	2,3
Відносна електронегативність	1,75	1,42	1,42

Елементи підгрупи Купруму проявляють ступінь окиснення не тільки +1, а й +2, +3. Для Купруму найхарактернішим є ступінь окиснення +2 (рідко +3), для Аргентуму +1 (рідко +2), для Ауруму +3 (навіть +5).

У побічну підгрупу ІІ-групи періодичної системи входять такі метали: Цинк (Zn), Кадмій (Cd), Меркурій (Hg).

Таблиця 12.2

Властивості d-елементів ІІ групи

Властивості	Цинк	Кадмій	Меркурій
Хімічний символ	Zn	Cd	Hg
Порядковий номер	30	48	80
Будова зовнішнього і передостаннього електронних рівнів атома	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s$
Радіус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радіус йона, нм	0,074	0,097	0,110
Енергія йонанізації, еВ			
$E^{\circ} \rightarrow E^+ I$	9,39	8,99	10,33
$E^+ \rightarrow E^{2+} II$	17,96	16,9	18,75
$E^{2+} \rightarrow E^{3+} III$	39,70	37,47	32,43
Густина, г/см ³	7,14	8,64	13,595
Температура плавлення, °С	419,44	320,9	-38,87

Температура кипіння, °С	907	767	357
Міцність за Брюнелем	32,7	22	-
Розповсюдження у земних надрах	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Стандартна ентальпія атомізації металу за 25°C, кДж/моль ат	130,5	111,7	61,5
Стандартний електродний потенціал процесу, В	-0,7633	-0,403	+0,850
Спорідненість до електрону, еВ	1,66	1,46	1,44

У створенні хімічних зв'язків приймають участь лише s-електрони зовнішнього рівня цих елементів. Цинк, Кадмій та Меркурій в сполуках мають ступінь окиснення +2, але в Меркурію можлива й ступінь окиснення +1 (при утворенні катіону Hg_2^{2+}). Всі ці елементи виявляють валентність, що дорівнює II. Метали - діамагнітні, мають досить великі значення густини й невисокі температури плавлення. На властивості Меркурію напевно впливає лантаноїдне стиснення: він більш відрізняється від Кадмію, ніж Кадмій від Цинку. Ртуть єдиний метал, що кристалізує за температури нижче за 0°C (-38°C), відрізняється від цинку та кадмію зниженою хімічною активністю. Металічні властивості у Цинку, Кадмію та Меркурію виражені слабо. Цинк та Кадмій є амфотерними.

Побічну підгрупу III групи періодичної системи складають: Скандій (Sc); Ітрій (Y); Лантан (La); Актиній (Ac).

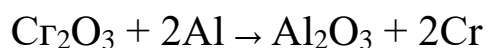
Особливість електронної будови атомів цих елементів полягає в наявності в них не лише зовнішніх s-електронів, але й одного d-електрона на d-орбіталі. d-Електрон легко відщеплюється. Скандій, Ітрій іноді об'єднують загальною назвою (рідкісні землі) або рідкоземельні елементи, так як вони зустрічаються в мінералах. Лише Скандій, який має значну схожість з Алюмінієм і за хімічними властивостями він стоїть у деякій мірі відособлено, утворює мінерали, які не містять інших рідких земель, або містять їх у досить невеликих кількостях. Всі метали побічної підгрупи III групи мають валентність, що дорівнює III і є елементами переважно з металічними характеристиками.

Побічну підгрупу IV групи періодичної системи складають Титан (Ti), Цирконій (Zr), Гафній (Hf), Дубній (Db). Дубній- штучний елемент.

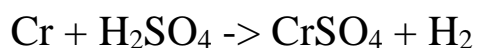
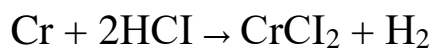
Найбільш стійкі сполуки, які містять ці елементи з ступенем окиснення +4, у таких сполуках в утворенні зв'язку приймає 4 електрони: два s- та два d-електрони.

12.2. Властивості Хрому та його сполук

У земній корі Хрому є 0,02% (мас.) У природі він зустрічається головним чином у вигляді хромистого залізняку $\text{CrO} \cdot \text{FeO}$. При відновленні хромистого залізняку вугіллям утворюється сплав хрому з залізом - ферохром, який безпосередньо використовується в металургійній промисловості при виготовленні хромистих сплавів. Щоб добути чистий хром, спочатку добувають хром (III) оксид, а потім відновлюють його алюмотермічним методом:



Хром являє собою твердий блискучий метал, що плавиться за 1890°C , густина його $7,19 \text{ г/см}^3$. За кімнатної температури хром стійкий проти дії води й повітря. Розбавлені сульфатна й хлоридна кислоти розчиняють хром з виділенням водню:



У холодній концентрованій нітратній кислоті хром не розчиняється й після обробки нею стає пасивним.

Металічний хром використовують для хромування, а також як один із найважливіших компонентів легованих сталей. Введення хрому в сталь підвищує її стійкість проти корозії у водних середовищах, за звичайних температур, і в газах за підвищених температур. Крім того, хромисті сталі мають підвищену твердість.

Хром утворює три оксиди: хром (II) оксид CrO , що має основний характер; хром (III) оксид Cr_2O_3 , що проявляє амфотерні властивості, і хром (VI) оксид CrO_3 - кислотний оксид. Відповідно до цих трьох оксидів відомі й три ряди сполук хрому.

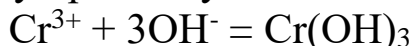
Сполуки Хрому(II) нестійкі і швидко окиснюються киснем повітря у сполуки Хрому (III).

Хром(III) оксид Cr_2O_3 - тугоплавка речовина зеленого кольору, що застосовується під назвою зеленого крону для виготовлення фарб. При сплавленні з силікатами хром(III) оксид забарвлює їх у зелений колір,

тому його застосовують для забарвлення скла й фарфору.

Cr_2O_3 входить до складу також полірувальних засобів.

Хром(III) гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ випадає у вигляді синювато-сірого осаду при дії лугів на солі Хрому (III):



Подібно до алюміній і цинк гідроксидів, хром (III) гідроксид має амфотерний характер і розчиняється в кислотах з утворенням солей Хрому(III), а в лугах - з утворенням ізумрудно-зелених розчинів хромітів:



З солей Хрому (III) найбільш поширена подвійна сіль Хрому і Калію - хромокалієвий галун $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що утворює синьо-фіолетові кристали. Хромокалієвий галун застосовують у шкіряній промисловості для дублення шкіри й у текстильній промисловості для протрави при фарбуванні.

Розчини солей Хрому (III) звичайно мають синьо-фіолетове забарвлення, але при нагріванні стають зеленими, а через деякий час після охолодження знову набувають попереднього забарвлення. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - темно-зелений; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - синьо-фіолетовий; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - світло-зелений.

Найважливішими сполуками Хрому (VI) є CrO_3 і солі кислот, що їй відповідають — хроматної H_2CrO_4 і дихроматної $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обидві кислоти існують лише у водному розчині й при спробі виділити їх із розчину розкладаються на хром (VI) оксид та воду, але їхні солі досить стійкі. Солі хроматної кислоти називають хроматами, а дихроматної - дихроматами або біхроматами

Майже всі хромати мають жовте забарвлення. Деякі з них застосовують як фарби. Наприклад, розчинений у воді плюмбум хромат PbCrO_4 під назвою “жовтий крон” застосовують для виготовлення жовтої олійної фарби.

Хромати й дихромати сильні окисники. Тому їх широко використовують для окиснення різних речовин. Окиснення проводять у кислому розчині й воно часто супроводжується різкою зміною забарвлення (дихромати забарвленні в помаранчевий колір, а солі Хрому (III)- у зелений або зеленувато-фіолетовий).

Найважливішими з дихроматів є калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і натрій дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які утворюють помаранчево-червоні кристали. Обидві солі, відомі також під назвою хромпиків, широко

застосовуються, як окиснювачі, у виробництві багатьох органічних сполук, у шкіряній промисловості для дублення шкір, у сірниковій і текстильній промисловості. Суміш концентрованої сульфатної кислоти з водним розчином калій або натрій дихромату під назвою “хромової суміші” часто застосовується для енергійного окиснення й для очищення хімічного посуду.

Хром - постійна складова частина рослинних та тваринних організмів. У крові знаходиться від 0,012 до 0,035% Хрому. Хром входить до складу деяких ферментів, які здійснюють окисно- відновні реакції в клітинах, бере участь у регуляції засвоєння глюкози тканинами тварин.

12.3. Властивості Мангану та його сполук

VII В групу періодичної системи утворюють Манган, Технецій і Реній. Атоми їх елементів мають електронну конфігурацію d^5s^2 , орбіталі d -підрівня мають по одному неспареному електрону. В утворенні хімічного зв'язку можуть приймати участь всі валентні електрони, тому вищий ступінь окиснення +7. Для Мангану малохарактерні сполуки, де він виявляє ступінь окислення +1, +5. Відновна активність металів VII В групи знижується від Мангану до Ренію.

З сполук, що містять Манган, найчастіше трапляється мінерал піролюзит, що являє собою манган діоксид MnO_2 . Велике значення мають також мінерали гаусманіт Mn_3O_4 та брауніт $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$. Манган добувають або електролізом розчину $MnSO_4$, або відновленням його оксидів Силіцієм у електричних печах. Другий (силіційтермічний) метод економічніший, але дає не такий чистий продукт. При електрохімічному методі руду відновлюють до сполук Мангану з ступенем окиснення +2, а потім розчиняють у суміші сульфатної кислоти з амоній сульфатом. Добутий розчин піддають електролізу.

Манган - сріблясто-білий, твердий, крихкий метал. Його густина 7,44 г/см³, температура плавлення 1245°C. На повітрі Манган вкривається тонкою оксидною плівкою, що захищає його від подальшого окиснення навіть при нагріванні. Він розчиняється в розбавлених сульфатній та хлоридній кислотах, а також у гарячій концентрованій сульфатній кислоті, при цьому утворюються катіони Мангану. Манган витискує з розведених хлороводневої та сульфатної кислот Гідроген. Концентровану сульфатну кислоту він відновлює до

сульфур (IV) оксиду, а нітратну кислоту – до нітроген (II) оксиду. Відомі дигаліди, сульфіді, нітриди, карбіді, силіциди Мангану.

Манган, головним чином, застосовують у виробництві легованих сталей. Сталь, що містить до 15% Mn має високу твердість і міцність. З Оксигеном Манган утворює п'ять оксидів : MnO, Mn₂O₃, MnO₂, MnO₃, Mn₂O₇. При збільшенні ступеню окиснення Мангану згасають основні та підсилюються кислотні властивості його оксидів та гідроксидів. Оксиди Мангану (II) та (III) і відповідні до них гідроксиди мають основний характер. Нерозчинний манган (II) гідроксид на повітрі легко окиснюється до темно-бурого манган (IV) гідроксиду. Дією сильних окисників сполуки Мангану (II) можуть бути переведені до сполук з більш високими ступенями окиснення.

У твердому стані солі Мангану (II) звичайно рожевого кольору, розчини їх майже безбарвні. Найстійкішою сполукою Мангану є темно-бурий манган діоксид MnO₂; він легко утворюється при окисненні нижчих і при відновленні вищих сполук Мангану. Як уже зазначалося, MnO₂ - амфотерний оксид; але й кислотні, і основні властивості в нього виявлені дуже слабко.

Оксид Мангану (IV) – чорна, нерозчинна у воді речовина з помірно виразними амфотерними властивостями. У кислому середовищі виявляється сильним окисником, при цьому відновлюється до солей Мангану (II). Дією більш сильних окисників може бути переведений до сполук Мангану (VI) та (VII). Манган (IV) оксиду відповідає амфотерний гідроксид Mn(OH)₄ або H₄MnO₄ – *Манганцоватиста кислота*. Солі Мангану (IV) нестійкі, тому за дії сильних кислот на оксид або гідроксид (IV) утворюються солі Мангану (II).



Оксид Мангану (VI) та (VII) мають кислотний характер, їм відповідають *Манганцовиста* (H₂MnO₄) та *Манганцова* (HMnO₄) *кислоти*. MnO₃ та H₂MnO₄ у вільному вигляді не отримані. Солі марганцовистої кислоти – *Манганати*, забарвлені у темно-зелений колір, стійкі лише у лужному середовищі. В водних розчинах поступово розкладаються:



При сплавленні манган діоксиду з калій карбонатом і калій нітратом утворюється зелений сплав, що розчиняється у воді з утворенням

зеленого розчину. З цього розчину можна виділити темно-зелені кристали калій манганату K_2MnO_4 - солі манганатної кислоти H_2MnO_4 , дуже нестійкої навіть у розчині.

Всі сполуки Мангану (VI) – сильні окисники і легко відновлюються до манган (IV) оксиду в нейтральному та лужному середовищі або солей Мангану (II) – в кислому середовищі. При дії сильних окисників вони можуть бути переведені до сполук Мангану (VII).

Mn_2O_7 – зеленувато-чорна рідина, що добре розчиняється у воді. Сильний окисник, нестійкий при температурах більше $0^\circ C$, розкладається з вибухом.

Манганцова кислота відома лише в розчинах. Її солі – *перманганати*, розкладаються при нагріванні з виділенням Оксигену. Вони є сильними окисниками. В кислому середовищі вони відновлюються до солей Мангану (II), в нейтральному середовищі і слабко-лужному – до манган (IV) оксиду. Якщо середовище сильно лужне, то перманганати відновлюються спочатку до манганатів, а останні поступово переходять до сполук Мангану (IV).

Кристалізується калій перманганат у вигляді темно-фіолетових, майже чорних призм, які помірно розчиняються у воді. Розчини мають темно-малинове, а при великих концентраціях - фіолетове забарвлення, властиве йонам MnO_4^- . Як і всі сполуки Мангану (VII), $KMnO_4$ легко окиснює багато органічних речовин, перетворює солі Феруму (II) у солі Феруму (III), сульфатну кислоту окиснює в сульфатну, з хлоридної кислоти виділяє хлор і т.д.

Манган - біоелемент, він необхідний для нормального розвитку організмів. Деякі тварини та рослини накопичують Манган (морська трава, водяний горіх - до 1%). Невелику кількість Мангану накопичують деякі бактерії. У крові людини знаходиться від 0,002 до 0,003% Мангану. У клітини він надходить у формі Mn^{2+} . Його йони беруть участь у виділенні кисню при фоторозкладанні води. Він входить до складу оксидаз, сприяє надходженню вуглеводів і відтоку їх із листя. Йони Мангану активують деякі дегідрогенази циклу Кребса, забезпечують нормальне функціонування нітратредуктази й сприяють росту клітин. При нестачі Мангану порушується співвідношення елементів мінерального живлення, знижується вміст хлорофілу, уповільнюється фотосинтез і відновлення нітратів.

12.4. Властивості елементів родини Феруму

Ферум, Кобальт і Нікол – елементи першої тріади VIII В групи називають родиною Феруму. Атоми цих елементів на зовнішньому енергетичному рівні мають два s-електрони та відповідно 6, 7, 8 d-електронів. У збудженому стані один s-електрон атома Феруму переходить на p-підрівень в результаті чого максимальний ступінь окиснення Феруму +6, для Кобальту +5, для Ніколу +4. Проте, в найбільш стійких сполуках елементів родини Феруму вони виявляють ступені окиснення +2, +3.

Ферум — найбільш поширений після Алюмінію елемент на земній кулі, що становить 4% (мас.) земної кори. Ферум зустрічається у вигляді різних сполук: оксидів, сульфатів, силікатів. У вільному стані залізо знаходять лише в метеоритах.

Зі сплавів заліза були відомі в основному його сплави з Карбоном, що дістали назву сталі й чавуну. Але згодом були створені нові сплави на основі Феруму, що містять Хром, Нікол та інші елементи. Температура плавлення заліза дорівнює $1539 \pm 5^\circ\text{C}$. Ферум, Кобальт, Нікол – сріблясто-білі метали, електропровідні, володіють магнітними властивостями.

Ферум добре підлягає куванню, прокатуванню та іншим видам механічної обробки. Механічні властивості заліза дуже залежать від його чистоти - вмісту в ньому навіть дуже малої кількості інших елементів.

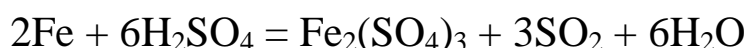
За звичайних температур Ферум не взаємодіє навіть з самими активними неметалами (галогени, Оксиген, Сульфур, Фосфор), але при нагріванні реагує з ними енергійно. У вологому повітрі Ферум швидко вкривається іржею.



Стійкість до зовнішнього середовища зростає від Феруму до Ніколу.

Елементи тріади Феруму розчиняються у розведених хлороводневій, сульфатній кислотах. Ферум пасивується холодними концентрованими сульфатною та нітратною кислотами.

У концентрованих розчинах сульфатної кислоти залізо окиснюється до ферум (III) сульфату:



Проте в сульфатній кислоті, концентрація якої наближається до

100%, залізо стає пасивним і взаємодія практично не відбувається.

У розбавлених і помірно концентрованих розчинах нітратної кислоти залізо розчиняється:



При високих концентраціях HNO_3 розчинення уповільнюється й залізо стає пасивним.

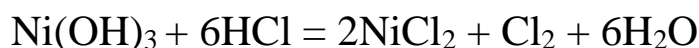
Для Феруму характерні два ряди сполук: сполуки Феруму (II) і сполуки Феруму(III). Крім того, відомі солі феритної кислоти H_2FeO_4 , у якій ступінь окиснення Феруму дорівнює +6.

Елементи тріади Феруму утворюють нерозчинні у воді оксиди складів FeO , Fe_2O_3 та сумішний оксид Fe_3O_4 , що виявляють основні властивості (крім Fe_2O_3 з слабо амфотерними властивостями). При сплавленні з натрій карбонатом або лугами утворює солі *метазалізистої кислоти* HFeO_2 – *ферриту*.

Гідроксиди Феруму, Кобальту, Ніколу (II) нерозчинні у воді, реагують з кислотами. На повітрі білий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окиснюється до червоно-бурого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, повільніше окиснюється рожевий $\text{Co}(\text{OH})_2$ до бурого $\text{Co}(\text{OH})_3$. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ стійкий на повітрі, і окиснюється до $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (чорного кольору) лише за дії сильних окисників.

Ферум (III) гідроксид володіє слабо вираженими основними властивостями. Він розчиняється у кислотах та гарячих концентрованих розчинах лугів. При окисненні ферум (III) гідроксиду у лужному середовищі утворюються солі *залізної кислоти* H_2FeO_4 – *ферати*.

Гідроксиди Кобальту і Ніколу (III) володіють лише основними властивостями і є окисниками:



Більшість солей, утворених металами родини Феруму і сильними кислотами розчинні у воді. Гідратовані йони Fe^{2+} забарвлені у блідо-зелений колір, Co^{2+} - у рожево-червоний, Ni^{2+} - у зелений. Солі Феруму (III) сильно гідролізовані, тому через утворені основні солі мають жовто-буре забарвлення, сам йон Fe^{3+} практично безбарвний.

Ферум (II) сульфат застосовують для боротьби з шкідниками рослин, у виробництві чорнила й мінеральних фарб, для фарбування тканин.

Ферум (III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - дуже гігроскопічні білі кристали, що розпливаються на повітрі. Утворює кристалогідрат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(жовті кристали). У водних розчинах сульфатів лужних металів і амонію він утворює подвійні солі - галуни, наприклад, ферумамонійний галун $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - добре розчинні у воді світло-фіолетові кристали. Якщо ферум (III) сульфат прожарити за температури понад 500°C , то він розкладається згідно з рівнянням:



Ферум (III) сульфат застосовують як коагулянт для очищення води, а також для травлення металів.

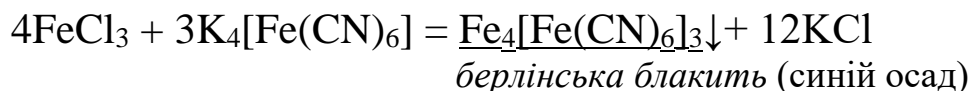
Ферум(III) оксид зустрічається в природі у вигляді червоного залізняку й застосовується як коричнева фарба - залізний сурик, або мумія.

Ферум - хороший комплексоутворювач і входить до складу гемоглобіну у вигляді йону Fe^{2+} . Гемоглобін транспортує кисень в організмі. Ферум входить до складу міоглобіну й цито- хрому, що створюють запас кисню й переносять електрони по клітинам.

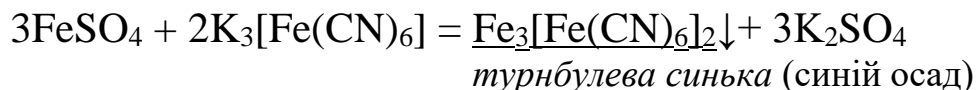
Крім того, Ферум знаходиться в печінці й селезінці людини й тварин.

Ферум необхідний і рослинам; він бере участь в окисно-відновних процесах, у кисневому обміні. При нестачі Феруму в ґрунті рослини хворіють, гальмується синтез хлорофілу, їх ріст і розвиток.

Для Феруму, кобальту та Ніколу характерною є властивість утворювати комплексні сполуки, де в більшості координаційне число дорівнює шести. Наприклад: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Досить міцний комплексний аніон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ утворюється при взаємодії солей Феруму (II) з ціанідами. Комплексна сполука, що утворюється $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексаціано (II) ферат Калію) – *жовта кров'яна сіль* є якісним реактивом на Fe^{3+} :



Гексаціано (III) ферат Калію – *червона кров'яна сіль* є якісним реактивом на Fe^{2+} :



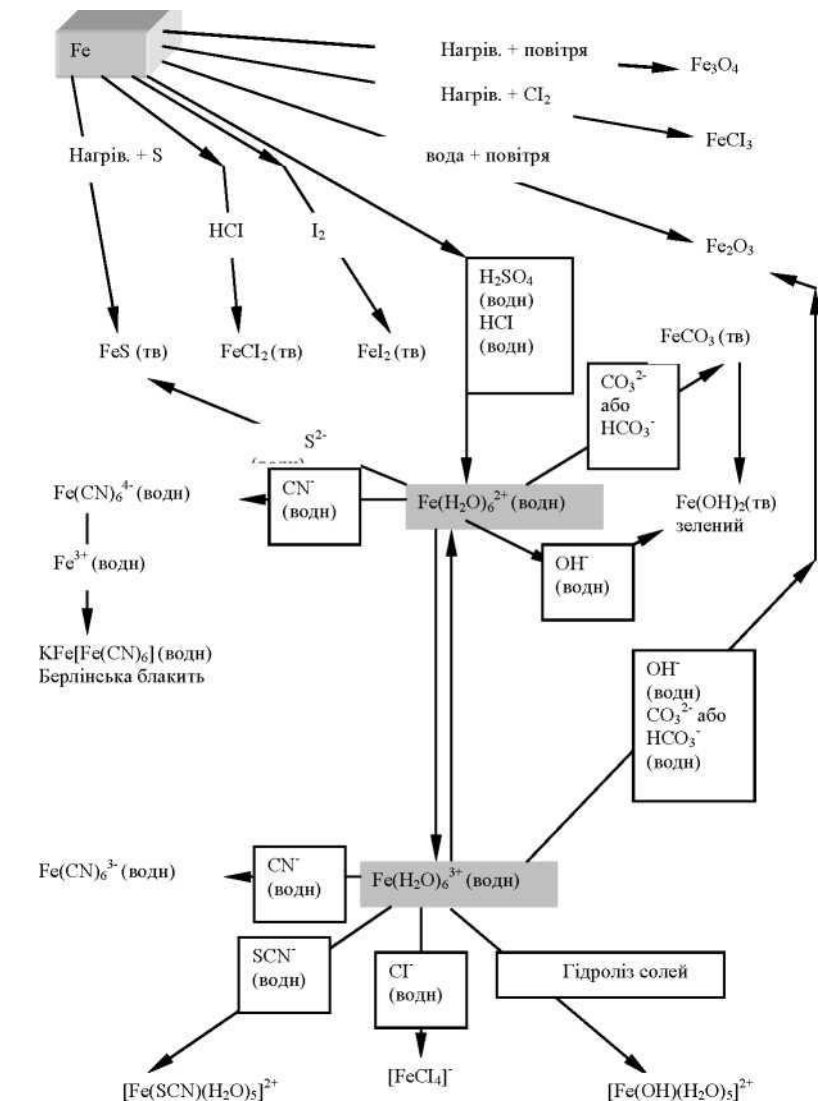


Рисунок 12.1 – Схема деяких реакцій Феруму

Таблиця 12.3

Склад та застосування деяких сплавів

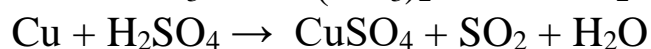
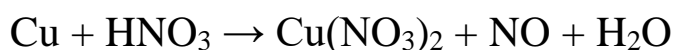
Назва	Склад, %	Застосування
Амальга зубна	Cu-30, Hg-70	Зубні пломби
Бронза звичайна	Cu-90, Sn-10	Декоративні вироби, машинобудування
Золото монетне	Au-90, Cu-10	Карбування цінних монет
Латунь	Cu-60, Zn-40	Машинобудування, декоративні вироби
Мельхіор	Cu-80, Ni-20	Посуд, прикраси
Ніхром	Ni-60, Cr-20, Fe-14- 18	Нагрівні елементи, провідники
Припій звичайний	Sn-50, Pb -50	Припаювання залізних предметів
Свинець	Pb-94, Sn-6	Пластини акумуляторів

аккумуляторний		
Сталь інструментальна	Fe-95-90, Mo-5-7, Cr-10-20	Інструменти
Чавун	Fe-95, C-2 (Mn, Si, P)	Конструкційні матеріали
Срібло монетне	Ag-90, Cu-10	Карбування монет
Інвар	Ni-36, 64-сталь	Вимірні прилади
Монель	Ni-67, Cu-33	Хімічне обладнання
Латунь	Cu-60, Zn-40	Машинобудування, приладобудування
Інконель	Ni-78, Cr-15, Fe-6	Термостійке обладнання

12.4. Властивості елементів підгрупи Купруму

До I В групи періодичної системи входять Купрум, Аргентум та Аурум. Атоми їх елементів мають електронну конфігурацію $d^{10}s^1$, більш стійку, ніж d^9s^2 . подібно елементам I А групи Купрум, Аргентум та Аурум мають один s -електрон на зовнішньому рівні, проте дуже мало сходні з лужними металами. Наявність d електронів, а також значно менші радіуси атомів призводять до різкої зміни властивостей цих елементів порівняно з лужними металами. Не зважаючи на те, що d -підрівень заповнений до кінця, він ще не зовсім стабільний. Від нього можуть відриватися два електрони. Ось чому ці елементи можуть виявляти ступені окиснення від +1 до +3. В дійсності для Купруму найбільш характерний ступінь окиснення +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +3.

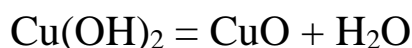
Метали I В групи за звичайних температур стійкі до дії повітря і води. З Гідрогеном і Нітрогеном вони безпосередньо не взаємодіють. В ряду напруг металів вони стоять після Гідрогену, тому не витискують його з розчинів кислот. Купрум та Аргентум розчиняються у концентрованій сульфатній кислоті при нагріванні, а також в нітратній кислоті будь-якої концентрації. Аурум розчиняється в „царській горілці” – суміш концентрованих нітратної і хлороводневої кислот (1:4) з утворенням $H[AuCl_4]$.



Оксиди цих металів типу E_2O розкладаються при нагріванні, виявляють основні властивості, з водою не взаємодіють, за

виключенням аргентум (I) оксиду. Оксиди типу EO відомі лише для Купруму і Аргентуму.

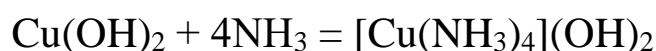
Гідроксиди металів I B групи отримують дією на їх солі розчинів лугів. Купрум (I) гідроксид – нерозчинна у воді сполука жовтого кольору, легко розпадається на купрум (I) оксид та воду. Синє-блакитний осад купрум (II) гідроксиду розкладається при нагріванні з виділенням чорного купрум (II) оксиду:



Купрум (II) гідроксид амфотерний, розчиняється у кислотах та при надлишку лугів при нагріванні з утворенням купритів:



Купрум (II) гідроксид легко розчиняються в розчині амоніаку з утворенням комплексної сполуки (гідроксиду тетраамін купруму (II)):



В комплексних сполуках для Купруму характерним є координаційне число 4, а для срібла - 2.

Аргентум (I) оксид практично не розчиняється у воді і з'єднується з нею у малій мірі з утворенням AgOH, який є більш сильною основою, ніж гідроксиди Купруму. Аргентум гідроксид нестійка у водних розчинах сполука, тому при взаємодії розчинів солей Аргентуму та лугів утворюється темно-бурий осад Ag₂O:



Більшість солей Купруму (II) розчинні у воді, розчини мають блакитний колір. У водних розчинах солі Купруму підлягають гідролізу.

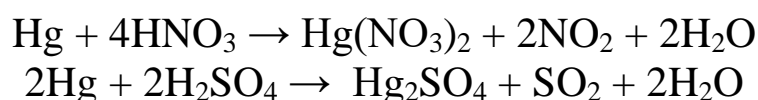
12.5. Властивості елементів підгрупи Цинку

До II B групи періодичної системи належать Цинк, Кадмій та Меркурій, які закінчують декаду *d* елементів 4-го, 5-го, 6-го періодів. Атоми їх елементів мають електронну конфігурацію $d^{10}s^2$. Передостанній електронний рівень атомів Цинку, Кадмію та Меркурію на відміну від атомів I B групи стабільний та електронів не віддає.

Тому, в утворенні хімічного зв'язку беруть участь лише s-електрони. Цинк, Кадмій і Меркурій можуть у сполуках виявляти ступінь окиснення +2, але для Меркурію формально можливий і ступінь окиснення +1.

Від Цинку до Меркурію зростає густина та атомні об'єми, знижуються температури плавлення і кипіння. Відновна активність цих елементів слабкіша за елементи II А групи і згасає при переході від Цинку до Меркурію.

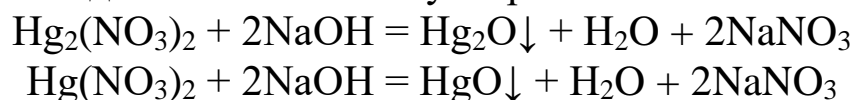
Всі метали II В групи за звичайних температур стійкі на повітрі і не взаємодіють з водою. У вологому повітрі Цинк вкривається захисною плівкою основної солі $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Цинк та Кадмій розчиняються у розведених кислотах з виділенням Гідрогену. Ртуть розчинна лише у кислотах-окисниках:



Цинк розчиняється також і в концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксоцинкатів. За високих температур метали II В групи з'єднуються з галогенами, Сульфуром, Фосфором.

Для металів II В групи характерними є оксиди типу EO (Меркурій також має Hg_2O). Цинк (II) оксид амфотерний, тому розчиняється у кислотах та лугах.

Гідроксиди Цинку та Кадмію амфотерні, не розчиняються у воді, з лугами утворюють гідроксоцинкати. При взаємодії розчинів солей Меркурію з лугами утворюються оксиди, так як гідроксиди Меркурію нестійкі і розкладаються в момент утворення:



Більшість солей металів II В групи малорозчинні, проте хлориди, сульфати, нітрати добре розчиняються у воді, легко гідролізуються у розчинах.

В комплексних сполуках для Цинку і Кадмію характерним є координаційне число 4 та 6, а для Меркурію лише 4.

Для визначення йонів Меркурій (I) використовують реакції з соляною кислотою, коли випадає білий осад Меркурій (I) хлориду (каломель). З розчином амоніаку солі Меркурію (I) та (II) утворюють осад комплексної сполуки, проте за наявності йонів $[Hg_2]^{2+}$ ще виділяється металічна ртуть чорного кольору. Таким чином можливо відрізнити йони Hg^{2+} та $[Hg_2]^{2+}$ один від одного.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Охарактеризуйте електронну будову атомів d-елементів.
2. Які ступені окиснення властиві для Хрому, Молібдену і Вольфраму?
3. Вкажіть, яка з кислот – H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 є найбільш сильною?
4. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів в ряду: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 ?
5. Охарактеризуйте хімічні властивості елементів підгрупи Хрому.
6. Вкажіть область використання Хрому, хром (III) оксиду, солей Хрому.
7. Які ступені окиснення властиві для Мангану?
8. Пояснити, чому Манган розчиняється в воді у присутності хлориду амонію?
9. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів в ряду: MnO – Mn_2O_3 – MnO_2 – MnO_3 – Mn_2O_7 ?
10. Які сполуки Мангану можливо використовувати для отримання Хлору з хлоридів? Відповідь підтвердити відповідними рівняннями реакцій.
11. В чому полягають особливості електронної будови атомів Феруму, Кобальту і Ніколу.
12. Які ступені окиснення найбільш характерні для Феруму?
13. Як Ферум, Кобальт і Нікол відносяться до концентрованих та розведених кислот (хлороводневої, сульфатної, нітратної)? Чи впливає температура на цю взаємодію?
14. Як з металічного Феруму отримати ферум (II) сульфат та ферум (III) сульфат? Скласти рівняння реакцій.
15. Як змінюються окисно-відновні властивості йонів в ряду: Fe^{2+} – Co^{2+} – Ni^{2+} ?
16. В чому подібність та різниця у будові атомів елементів підгрупи Купруму від лужних металів?
17. Складіть рівняння реакції розчинення Купруму і Аргентуму у концентрованій сульфатній кислоті при нагріванні.
18. Яка речовина випадає в осад при зливанні гарячих розчинів купрум (II) нітрату і калій гідроксиду?
19. Вкажіть окисника і відновника в реакції взаємодії аргентум оксиду з воднем пероксидом, якщо при цьому відбувається виділення газоподібного кисню? Написати рівняння реакції.

20. Який з елементів Цинку або Кадмію володіє більш виразними металічними властивостями?
21. На основі будови атомів пояснити, в чому полягає подібність та різниця хімічних властивостей металів головної та побічної підгруп II групи періодичної системи?
22. Який з гідроксидів Цинку чи Кадмію повинен проявляти більш основні властивості?
23. За допомогою яких реакцій можливо відрізнити йони, що знаходяться у розчині: а) Zn^{2+} та Cd^{2+} , б) Hg^{2+} та $[Hg_2]^{2+}$? Написати рівняння відповідних реакцій.
24. Написати рівняння реакцій взаємодії хлоридів Цинку та Кадмію з розчином амоніаку.
25. Металічна ртуть часто містить домішки „неблагородних” металів – Цинку, Стануму, Плюмбуму. Для їх видалення ртуть обробляють розчином $Hg(NO_3)_2$. на чому заснований такий засіб очищення Меркурію?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 12

1. Який з варіантів містить лише елементи з „провалом” одного s -електрону на d -підрівень:

A) Cr, Ag, Sc

B) Cr, Mo, Cu

Б) Au, Ti, V

Г) Ru, Zr, W

2. Як змінюються кислотні властивості оксидів в ряду:



A) зростають;

Б) зменшуються;

В) не змінюються.

3. При термічному розкладенні біхромату амонію утворюється:

A) хром (III) оксид

Б) хром (VI) оксид

Б) хром (II) оксид

Г) хром

4. В якій з наведених сполук ступінь окиснення хрому найвищий:

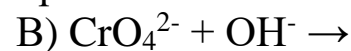
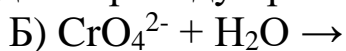
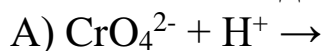
A) CrO

Б) CrCl₃

В) K₂Cr₂O₇

Г) Cr(OH)₃

5. Яка схема відповідає переходу хроматів у біхромати:



6. Яка з наведених кислот не розчиняє хром:

A) розведена хлороводнева кислота;

Б) нітратна кислота;

Б) розведена сульфатна кислота;

Г) фтороводнева кислота.

7. Процес відновлення іонів хрому (VI) відбувається у:

A) кислому середовищі;

Б) лужному середовищі;

В) нейтральному середовищі.

8. Яка з наведених сполук є сіллю манганцевої кислоти:

A) K₂MnO₄

Б) Mn₂O₇

В) K₂MnO₃

Г) KMnO₄

9. Яку з наведених сполук можливо використовувати для отримання хлору із хлоридів:

A) MnO₂

Б) K₂MnO₄

В) Mn(OH)₄

Г) MnSO₄

10. Який з наведених металів взаємодіє з розведеною H₂SO₄:

A) Ag

Б) Hg

В) Cu

Г) Fe

11. Вкажіть, який з наведених оксидів виявляє основні властивості:

А) MnO Б) Mn_2O_7 В) CrO_3 Г) Cr_2O_3

12. За якою схемою відбувається відновлення перманганату у лужному середовищі:

А) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ В) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$
Б) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ Г) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}$

13. В наведеній реакції перманганат калію:



А) відновлюється до Mn^{+6} В) окиснюється
Б) відновлюється до Mn^{+2} Г) не виявляє окисно-відновних властивостей

14. Найвища ступінь окиснення для Fe, Co, Ni відповідно дорівнює :

А) +6, +6, +6 В) +8, +5, +6
Б) +6, +5, +4 Г) +7, +6, +4

15. Як змінюються окисні властивості йонів в ряду: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$

А) зростають; Б) зменшуються; В) не змінюються.

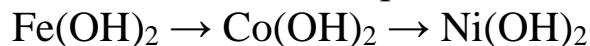
16. Хімічна формула Fe_2O_3 відповідає залізній руді:

А) магнетит; Б) лімоніт; В) гематит; Г) пірит.

17. Які властивості виявляє сульфат феруму (II) в реакції з перманганатом калію, якщо розчин останнього знебарвлюється:

А) окислювальні; В) окисно-відновні;
Б) відновні; Г) радикальні.

18. Як змінюється стійкість гідроксидів до окислення в ряду:



А) зростає; Б) зменшується; В) не змінюється.

19. У якій кислоті розчиняється ферум:

А) конц. H_2SO_4 Б) конц. HCl В) конц. HNO_3

20. Формула $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ відповідає мінералу:

А) халькопіриту; В) халькозину;
Б) малахіту; Г) куприту.

21. Як змінюються відновні властивості в ряду $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$

А) зростають; Б) зменшуються; В) не змінюються.

22. Який метал не розчиняється в HNO_3 (конц.):

- А) Ag Б) Pb В) Cu Г) Au

23. За якою схемою не можливо отримати срібло:

- А) AgBr (розчин) \rightarrow електроліз В) Ag_2O + формальдегід \rightarrow
Б) AgBr + гідрохінон \rightarrow Г) AgBr + KCN \rightarrow

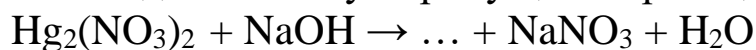
24. Які властивості виявляє CuO в хімічних реакціях:

- А) окислювальні; В) окисно-відновні;
Б) відновні; Г) радикальні.

25. Найбільш характерний ступінь окислення для купрум, срібла, золота у сполуках відповідно дорівнює:

- А) +1, +1, +1 В) +1, +2, +3
Б) +2, +1, +3 Г) +2, +2, +2

26. Яка з наведених сполук пропущена в реакції



- А) HgO Б) $\text{Hg}(\text{OH})_2$ В) HgOH Г) Hg_2O

27. Срібло з часом чорніє завдяки утворенню на поверхні:

- А) Ag_2O Б) AgBr В) Ag_2S Г) AgI

28. В якій з наведених сполук золото виявляє ступінь окислення +1:

- А) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ В) Au_2O
Б) $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ Г) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

29. Як змінюються окислювальні властивості в ряду:



- А) зростають; Б) зменшуються; В) не змінюються.

30. Який з наведених металів не взаємодіє з конц. H_2SO_4 :

- А) Zn Б) Fe В) Cu Г) Hg

ТЕМА 13

ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В ОБОЛОНКАХ ЗЕМЛІ

План викладення матеріалу

- 13.1. Історія становлення біогеохімії як наукової дисципліни.
- 13.2. Предмет та задачі біогеохімії
- 13.3. Розповсюдження хімічних елементів у літосфері, атмосфері та гідросфері.
- 13.4. Геохімічна класифікація елементів.
- 13.5. Мінералогічний склад земної кори.

13.1. Історія становлення біогеохімії як наукової дисципліни. Предмет та задачі біогеохімії

Біогеохімія виникла як науковий напрямок у надрах науки геохімії, основні положення якої сформулював В.І. Вернадський. Ще у 19 віці німецький мінералог І. Брейтгаупт встановив, що у природі спостерігається постійна повторність асоціацій хімічних елементів і мінералів. В літосфері хімічні елементи розподілені з визначеною закономірністю, а не розкидані хаотично. Вперше думка про системний порядок серед царства мінералів була висловлена російським вченим В.М. Севергінін. Важлива роль у розвитку геохімії належить норвезькому вченому В.М. Гольдшмідту, який встановив загальні закономірності розповсюдження ряду елементів та поклав початок кристалохімічному напрямку в геохімії.

Американським геохіміком Ф. Кларком був визначений кількісний вміст хімічних елементів в літосфері.

Великий вплив на формування геохімії як науки виявило відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєвим, а також дослідження руського ґрунтознавця В.В. Докучаєва.

Розробляючи вчення про геохімію, В. І. Вернадський розглянув думку свого вчителя В.В. Докучаєва про роль живої речовини в геологічній історії планети. Докучаєв вперше звернув увагу на те, що ґрунт не геологічне, а біокосне тіло, що виникло завдяки дії живої речовини на геологічні утворення. В.І. Вернадський розвиваючи ідеї Докучаєва В.В., вперше сформулював такі фундаментальні поняття, як „жива речовина”, „біосфера” і вперше встановив геологічну роль живої речовини. Вчений писав, що на Землі немає хімічної сили більш

постійно діючої, а тому більш могутньої за своїми кінцевими наслідками, ніж живі організми, взяті в цілому.

Вказуючи на роль живої речовини в геологічній історії, В. І. Вернадський підходить до висновку про те, що цей науковий напрямок слід відокремити як самостійну науку, яку він назвав **біогеохімією**. Сформулював її задачі, які полягають в дослідженні хімічного складу живих організмів і участі живої речовини і продуктів розкладення в процесах міграції, розподілу, розсіяння і накопичення хімічних елементів.

Традиційно фізики, біологи, геологи працювали кожний у своїй галузі, зі своїми об'єктами, розглядаючи решту як зовнішнє по відношенню до об'єкту їх уваги. Геохімічний підхід дозволив об'єднати живе та косне в одну біокосну систему. Рослини живляться мінеральними речовинами літосфери і обмінюються з атмосферою в процесі дихання, а, відмираючи, збагачують ґрунт новими елементами. Йде постійний метаболізм між живою та косною матерією. Основуючись на цілісному сприйнятті природи В.І. Вернадський підійшов до нового, системного розгляду взаємодії живої та косної речовини земної кори.

Сформулював задачі нової науки, В.І. Вернадський утворює біогеохімічну лабораторію, на базі якої організується Інститут геохімії та аналітичної хімії.

Предметом дослідження біогеохімії служать процеси міграції і масообміну хімічних елементів між живими організмами та оточуючим середовищем. А якщо розглянути більш сучасні визначення (Добровольський, 1998) -біогеохімія - наука, що досліджує життєдіяльність організмів в якості ведучого фактору міграції і розповсюдження мас хімічних елементів на Землі. Процеси масообміну елементів об'єктивно характеризують геохімічну діяльність організмів, завдяки їм біосфера має і підтримує організованість.

В.І. Вернадський вважав (1940) "... чтобы правильно оценить геохимическое значение живого вещества, мы должны знать для этого, во-первых, средний элементарный химический состав всех организмов живого вещества и, во-вторых, выразить его количественно, знать вес живого вещества. Этот состав и этот вес мы должны связать с весом и составом среды, в которой земное вещество находится". Проте, визначення маси живих організмів і середній елементарний склад всіх хімічних елементів велика і досить важка робота. Ця робота, після

смерті В.І. Вернадського, була розгорнута і продовжується в другій половині ХХ ст. біологами, екологами, ґрунтознавцями, океанологами. В.І. Вернадський був впевнений у перспективності біогеохімічних досліджень не лише для пізнання фундаментальних законів життя, а і для рішення комплексних виробничих задач. Хоча його пропозиції тоді не викликали інтересу у багатьох керівників сільського господарства країни. Лише в кінці ХХ в. відокремлені декілька напрямків пов'язаних з сільським господарством (агробіогеохімія, біогеохімія рослин, мікроорганізмів і тварин, техногенна біогеохімія). За ініціативою Вернадського В.І. в середині 30-х років була розпочата робота по створенню біогеохімічного методу пошуку руд і відкрито ряд рідкоземельних містонароджень. Таким чином, ідеї та підходи біогеохімії перспективні для розвитку екології. Відомо, що дослідження масообміну речовин в екосистемах приділяється велика увага при екологічних дослідженнях.

Важливе місце в розвитку ідей В.І. Вернадського про живу речовину і біосферу займають його роботи з геохімії ґрунтів. Він розглядав ґрунт як центральний компонент біосфери, в якому сходяться різні міграційні цикли хімічних елементів.

Роботи В.І. Вернадського послужили потужним поштовхом для розвитку досліджень не лише в галузі геохімії, а й в інших напрямках: про кору вивітрювання (Б.Б. Полинов), про геохімію ландшафтів (А.І. Перельман) і біогеохімії (А.П. Виноградов, В.А. Ковда, С.В. Зонн).

Ідеї В.І. Вернадського лягли в основу понять про великий геологічний і малий біологічний кругообіг, розроблені радянським ґрунтознавцем В.Р. Вільямсом.

Великий вклад в розвиток біогеохімії зробили учень В.І. Вернадського А.П. Виноградов, який сформулював уявлення про біогеохімічні провінції, і В.В. Ковальський, який здійснив біогеохімічне районування. В.В. Ковальський (1974) та його співробітники знайшли зв'язок між продуктивністю сільськогосподарських тварин та надлишком і недостатком В, Со, Си, Мо, Се та ін. Досліджуючи ендемічні захворювання, він розробив новий науковий напрямок – геохімічну екологію. Аналогічні дослідження біли виконані в Англії та Ірландії під керівництвом Дж. Уебба (1964, 1966), в США - Р. Ібінсом (1976), в Польщі -К. Пендіасом (1989), в Німеччині - М. Анке (1993).

М.Я. Школьник, П.Я. Власик багато зробили в галузі дослідження хімічного складу рослин. Над описом та оцінкою біогеохімічних циклів багато працює В.А. Ковда, Л.Е. Родін, які особливу увагу

приділяє впливу техногенних факторів на ці кругообіги та на біосферу в цілому.

Як розділ біогеохімії слід розглядати дослідження мікроелементів та їх ролі в різних природних об'єктах. В другій половині ХХ ст. розгорнулось дослідження мікроелементів в зв'язку з проблемами сільського господарства і медицини. Одним з ініціаторів цих досліджень був також руський вчений ґрунтознавець В.А. Ковда.

Таким чином, за останні роки інтереси біогеохімії стали більш різноманітними, а головне, чітко визначився новий напрямок – досліджувати зворотній зв'язок живої речовини та геохімічного середовища. На даний час біогеохімія займає проміжне положення між науками про живу та неживу природу. Неживу природу досліджують геологічні науки, живу – біологічні, а взаємодію живої та неживої природи досліджують такі науки, як ландшафтознавство, геохімія ландшафтів, екологія, біогеоценологія і біогеохімія. Тобто біогеохімія займає центральне місце в системі наук, що розглядають різні форми взаємодії живої та неживої природи. Об'єктом біогеохімії є жива та нежива природа, їх хімічний склад, вплив хімічного складу неживої природи на живі організми і, навпаки, вплив живої речовини на неживу природу.

Основні задачі біогеохімії:

- Вивчення хімічного складу живих організмів і роль різних хімічних елементів в формуванні їх хімічного складу;
- Визначення ролі різних елементів в еволюції живих організмів;
- Встановлення існуючих взаємодій між різними хімічними елементами в біохімічних процесах;
- Аналіз впливу геохімічного середовища на життєдіяльність живих організмів;
- Встановлення оптимальних потреб живих організмів в хімічних елементах;
- Встановлення ролі живої речовини в процесах гіпергенезу, ґрунтоутворення, біологічному кругообігу;
- Аналіз біогеохімічних циклів міграції хімічних елементів.

Рішення цих задач буде сприяти розробці ряду практичних проблем, наприклад отримання збалансованого за хімічним складом врожаю сільськогосподарських культур шляхом внесення до ґрунту чітко розрахованої кількості різних хімічних добрив і як результат попередження різних хвороб. Задачі біогеохімії вирішуються спеціалістами геохіміками, біохіміками, ґрунтознавцями, агрономами,

екологами, хіміками, ботаніками, лікарями, зоологами, зоотехніками, мікробіологами.

13.2. Розповсюдження хімічних елементів у літосфері, атмосфері та гідросфері

З чого складається земна кора? Чи легко відповісти на це питання, така титанічна робота непосильна однієї людині і навіть цілому поколінню. Для рішення цієї проблеми вимагалися зусилля багатьох вчених, представників різних наук. Особливо важливу роль мали в цьому хімічні дослідження.

Ще у 1815 році англійський мінералог В. Філіпс намагався приблизно визначити середній вміст десяти хімічних елементів у земній корі. У 80-роки проблемою визначення середнього складу земної кори став систематично займатися Ф.У. Кларк – керівник хімічної лабораторії американського геологічного комітету у Вашингтоні.



F. W. Clarke

Відібравши 880 аналізів гірських порід, Кларк у 1889 році визначив середній вміст в них 10 хімічних елементів. До земної кори Кларк включав також всю гідросферу і атмосферу. Але, якщо прийняти масу біосфери за 1 одиницю, то маса атмосфери буде складати 300 одиниць, гідросфери 69 тис. одиниць, поверхневої літосфери – порядку 10^6 одиниць. Тому, літосфера представляє собою найбільш важливішу геосферу і цифри Кларка відображали склад останньої. Норвезький вчений Фохт І. визначав вміст цинку, олова, свинцю, нікелю та інших

важких металів у гірських породах. Якщо перші дані містили лише 10 елементів, то в 1924 році було опубліковано дані про вміст 54 елементів. В 1933 році Ферсман А.Е. запропонував називати *кларком* середнє значення вмісту елемента у земній корі.

елемент	в земній корі, %
Оксиген	47
Силіцій	29
Алюміній	8,05
Ферум	4,65

Кальцій	2,96
Натрій	2,5
Калій	2,5
Магній	1,87
Гідроген	1,0
Титан	0,45

Відомо, що за своєю структурою літосфера неоднорідна (рис.13.1).

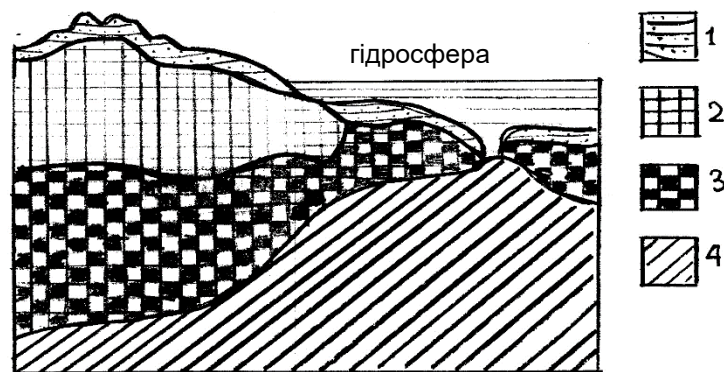


Рис.13.1 Структура літосфери. (1- осадкові породи, 2 – гранітні породи, 3- базальтові породи, 4 – верхня мантія).

Виділяють магматичні породи, що утворюються при застиганні розплавленої магми. До цих порід відносять граніти, базальти, порфіри, діабазити тощо. Магматичні породи складають 95% літосфери, проте мають незначну роль на земній поверхні. Метаморфічні породи утворюються з осадкових і магматичних порід в результаті дії на них високих температури і тиску. До метаморфічних порід належать сланці, гнейси, мармури, кварцити. Осадкові породи утворюються з метаморфічних та магматичних порід в результаті процесів вивітрювання і вкривають більшу частину поверхні суші. Якщо кларки елементів гранітного шару встановлено чітко, то знання про середній вміст елементів базальтового шару досить гіпотетичні.

Практично половина твердої земної кори складається з одного елемента – кисню. На другому місці стоїть кремній, а на третьому алюміній. Сумарний вміст цих елементів та заліза, магнію, марганцю, кальцію, натрію, калію, титану, водню складає 99,48%. Решта елементів займає менш ніж 1 %. Вміст більшості елементів в земній корі не перебільшує 0,01-0,0001%. Такі елементи в геохімії прийнято називати – **рідкими**. Якщо рідкі елементи володіють слабкою

здатністю до концентрації, то вони називаються – **рідкими розсіяними**. До них відносять бром, індій, йод, гафній, реній тощо.

За підрахунками В.М. Гольдшмідта на кожний см² земної поверхні приходить 273 л води, у тому числі 268,45 л морської води, 0,1 л прісної води, 4,5л води у льодах, 0,003л води у формі водяного пару. Аналізуючи дані про вміст деяких іонів у воді можна отримати уявлення про хімічний склад гідросфери.

З 3% всього об'єму природних вод, що включені у ландшафти материків, за розрахунками Р. Гордона, 75% знаходиться у полярних льодах та кригах, 14% - у горизонтах підземних вод на висотах 762-3810 м над рівнем моря, 11% - у горизонтах підземних вод нижче 762 м, 0,3% - у озерах, 0,06% - у ґрунтовій вологі, 0,035% - в атмосфері і 0,03% - у річках.

Хімічний склад різних природних вод представлено у таблиці 13.1.

Таблиця 13.1 – Склад природних вод (Wedepohl, 1971)

<i>компонент</i>	<i>Дощова вода, (% *10⁻⁴)</i>	<i>Річна вода, (% *10⁻⁴)</i>	<i>Морська вода, (%)</i>
Na	1.1	5.8	1.06
K	0.26	2.1	0.038
Ca	0.97	20.0	0.04
Mg	0.36	3.4	0.13
Cl	1.1	5.7	1.89
SO₄²⁻	4.2	12.0	0.27
HCO₃⁻	1.2	35.0	0.014

З огляду на подібні цифри важко відобразити розподіл хімічних елементів у прісних водах за допомогою будь-якого показника.

Атмосфера може розглядатися як потенційне джерело привнесення всіх видів речовин у завислому стані. Середній склад атмосфери можна проаналізувати розглянув дані наведені у таблиці 13.2.

Слід зазначити, що у 1975 році оцінка вмісту вуглекислого газу була підвищена до $0,0257 \cdot 10^{17}$ т з урахуванням діяльності людини. Дж. Гіддінгс запропонував розрізняти гази на вміст яких не впливає діяльність людини і гази, присутність яких в атмосфері є функція антропогенного впливу. Так, до першої групи відносять азот, кисень, та аргон. До другої – водяний пар, вуглекислий газ, неон, криптон, метан, озон, оксид вуглецю (II), водень, оксид сірки (IV), сірководень

тощо.

Таблиця 13.2 - Середній склад атмосфери у масових та об'ємних відсотках (за Мейсоном, 1966)

<i>Газ</i>	<i>Склад за об'ємом, %</i>	<i>Склад за масою, %</i>	<i>Загальна маса, *10¹⁷т</i>
Азот	78	75,5	38648
Кисень	20,9	23,2	11841
Аргон	0,93	1,28	0,655
Вуглекислий газ	0,03	0,046	0,0233
Неон	0,0018	0,0013	0,000636
Гелій	0,0005	0,000072	0,000037
Метан	0,0002	0,000094	0,000043
Криптон	0,0001	0,0003	0,000146
Оксид азоту (I)	0,00005	0,00008	0,00004
Водень	0,00005	0,0000035	0,000002
Озон	0,00004	0,00007	0,000035

Оскільки елементний склад атмосфери знаходиться під впливом значних коливань навіть в одному місці земної кулі, потрапляння речовин з атмосфери до інших геосфер змінюється у просторі та у часі.

Таким чином, всі елементи є всюди, у кожному грамі гірської породи, у кожній краплині води і йдеться лише про недостатню чутливість методів їх визначення. Положення про загальне розсіювання хімічних елементів запропоновано називати **законом Кларка-Вернадського**.

Елементи можуть утворювати власні мінерали, знаходитися у вигляді акцесорних домішок у мінералах або бути у розсіяному стані. Вернадський В.І. запропонував розрізняти такі основні **форми знаходження елементів**: 1) гірські породи та мінерали (у тому числі гази та природні води); 2) жива речовина; 3) магми (силікатні розплави); 4) розсіяння.

Квятковський Е.М. запропонував розрізняти мінеральний, безмінеральний, концентрований та розсіяний види існування елементів.

Для того щоб оцінити вміст елементів в різних геосферах Землі наведемо дані про масу та об'єм геосфер, наведених у таблиці 13.3.

Таблиця 13.3 – Маса та об'єм геосфер Землі

Геосфера	Товщина, км	Маса, т	Об'єм, км ³
Літосфера	30	$4,3 \cdot 10^{25}$	$1,54 \cdot 10^{16}$
Атмосфера	300	$5,0 \cdot 10^{21}$	$3,85 \cdot 10^{15}$
Гідросфера (океан)	-	$1,42 \cdot 10^{18}$	$1,37 \cdot 10^9$
Гідросфера (прісна вода)	-	$2,24 \cdot 10^{17}$	$4,17 \cdot 10^8$
Біосфера	-	$2,44 \cdot 10^{12}$	-



З наведених вище даних впливає питання, чи є взагалі будь-яка закономірність у розподілі елементів у земній корі та в чому полягає причина нерівномірного розповсюдження елементів?

Було з'ясовано, що кларки не залежать від будови зовнішніх електронних орбіт атомів, але залежать від заряду ядра атомів. Ферсман А.Е. побудував графік залежності атомних кларків парних та непарних елементів від їх порядкового номеру.

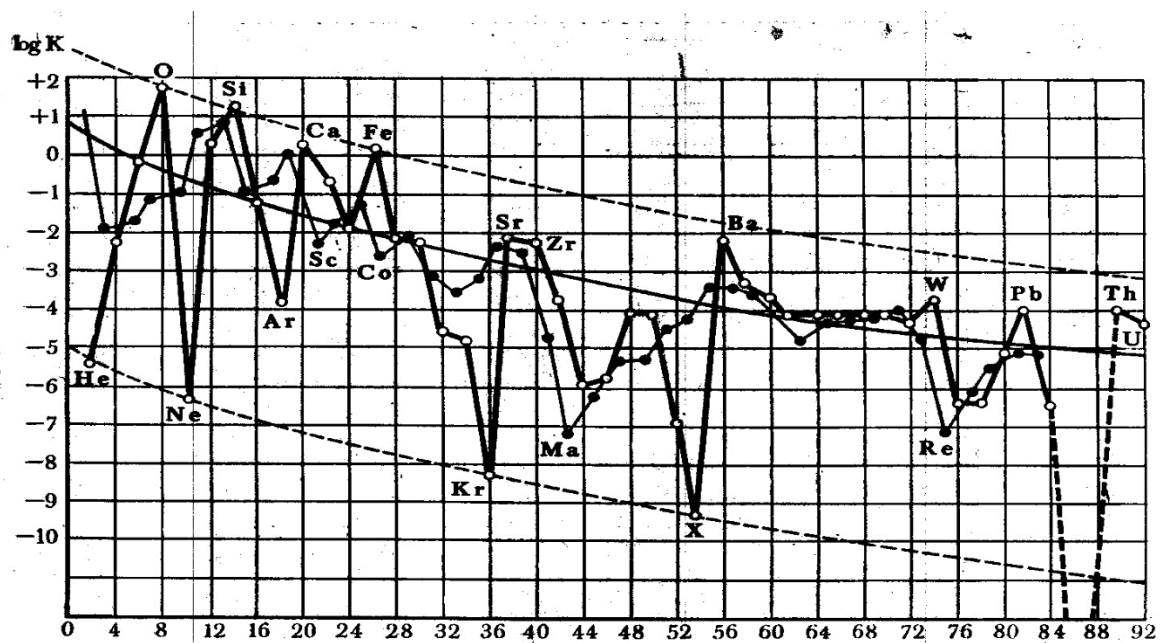


Рис. 13.2. Логарифми атомних кларків елементів (за Ферсманом А.Е.)

Виявилась тенденція – по мірі ускладнення будови атомного ядра елементів їх кларки зменшуються. Так як зміна була не монотонною, а скачкоподібною, то при проведенні середньої лінії частина елементів знаходилася над лінією (надлишкові елементи), а частина під нею (дефіцитні елементи).

В 1914 році Г. Оддо, а згодом і В. Гаркінс встановили, що в земній корі переважають елементи з парним порядковим номером та з парними атомними масами. Серед сусідніх елементів у парних кларки практично завжди вище, ніж у непарних. Для перших за розповсюдженістю 9 елементів масові кларки складають у сумі 86,43%, а кларки непарних – 13,03%.

Особливо великі кларки елементів, атомна маса яких поділяється на 4. Це кисень, магній, кремній, кальцій і т.д. крім того, серед атомів одного і того самого елемента переважають ізотопи з масовим числом, що поділяється на 4. Подібну будову атомного ядра Ферсман позначив символом $4q$. Ядра типу $4q$ складають 86,3 % земної кори. Менш розповсюджені ядра, побудовані по типу $4q + 3$ (12,7%) та $4q + 1$ і $4q + 2$ (1%).

Причина подібних особливостей розповсюдження елементів пояснюється більшою вірогідністю утворення ядер, що містять невелику кількість протонів та нейтронів ще на етапі зіркового розвитку планети, коли речовина була розігріта до стану плазми у якій відбувалися ядерні реакції. Подібні атоми більш стійкі, вони не переповнені протонами та нейтронами. Ядра, що містять так звану магічну кількість (2,8,20,28,50,82,126) протонів або нейтронів особливо стійкі.

13.3. Геохімічна класифікація елементів

Класифікація елементів Д.І. Менделєєва – періодична система – має велике значення для геохімії. Проте, вона враховує лише загальні особливості елементів і не характеризує їх поведінку в природних умовах. Елементи, що об'єднують в геохімічних класифікаціях до груп, як правило, представляють собою парагенні асоціації. (**парагенні асоціації** – термін запропонований В.І.Вернадським у 1919 році, позначає групу елементів які сумісно концентруються у єдиному процесі). Досліджені парагенні асоціації в мінералах, гірських породах, рудах. Причинами утворення парагенних асоціації можуть бути близькі радіуси іонів, радіоактивний розпад, сорбція. Так, для

олівину характерні домішки Ni, Co, для халькопіриту - Au, Ag, Cd, Ni, Co.)

Для кожної системи земної кори розроблені класифікації елементів, проте більшу розповсюдженість отримали класифікації, що враховують міграцію елементів в великих системах. А.Е.Ферсман розробив класифікацію елементів за їх поведінкою у гіпогенних процесах.

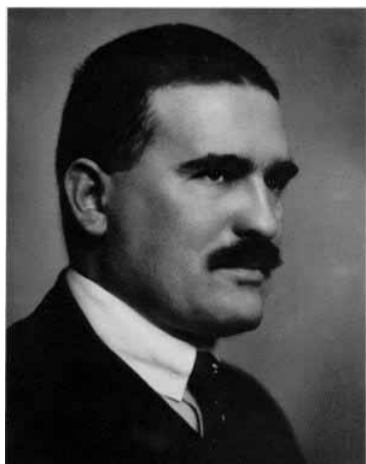
Гіпергенна міграція елементів відрізняється від гіпогенної, тому класифікація хімічних елементів за їх поведінкою у біосфері, ландшафтах істотно різниця з класифікацією Ферсмана. Класифікацію, що враховує найбільш розповсюджені міграції елементів в зоні гіпергенезу запропонував О.І. Перельман. Головним в його класифікації є розподіл елементів на повітряні і водні мігранти. Перші мігрують переважно у газоподібному стані, у вигляді летких сполук і бувають активні та пасивні. Вони мігрують і з водними розчинами (кисень та водень у воді, вуглець у вигляді гідрокарбонату). Другі, мігрують у розчинах у вигляді іонів, недисоційованих молекул і колоїдних часток. Перельман розрізняв дуже рухомі водні мігранти – аніони хлору, сірки; рухомі катіони (кальцію, натрію, магнію) і аніони (фтору) та слаборухомі катіони (калію, барію, літію) і аніони (олова, сурми).

В.І. Вернадський виділив шість груп елементів, з огляду на їх історію, явища радіоактивності, зворотності і незворотності міграції, здатності елементів утворювати мінерали. Найбільш велика група – „циклічних елементів”, які приймають участь у складних кругообігах. За масою вони переважають у земній корі, з них в загальному складаються гірські породи, води, організми (табл. 1.4).

Таблиця 13.4 - Геохімічна класифікація елементів
(за В.І.Вернадським, 1934)

<i>група</i>	<i>Склад групи</i>	<i>Число елементів</i>	<i>% від загального числа елементів</i>	<i>Маса елементів в земній корі, т</i>	<i>% від загальної маси земної кори</i>
Шляхетні гази	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5	5,44	10^{14}	$5 \cdot 10^{-4}$

Шляхетні метали	Ru, Rh, Rd, Os, Ir, Pt, Au	7	7,61	10^{12}	$5 \cdot 10^{-6}$
Циклічні елементи	H, B, C, N, O, F, Na, K, Al, V, Mn, Ag,...	44	47,82	$2 \cdot 10^{19}$	99,8
Розсіяні елементи	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, In, I...	11	11,95	10^{16}	$5 \cdot 10^{-2}$
Радіоактивні елементи	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,61	10^{15}	$5 \cdot 10^{-3}$
Елементи рідких земель	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy...	15	16,30	10^{16}	$5 \cdot 10^{-2}$



В.М. Гольдшмідт в 1922 році розробив гіпотезу, згідно з якою Земля знаходилася у розплавленому стані. Розподіл елементів по оболонках залежить від атомних об'ємів елементів (відношення атомної маси до густини елементу). Відповідно до атомних об'ємів всі хімічні елементи поділені на чотири геохімічні групи.

Сама багаточисельна з них - перша, що включає 54 елементи. Вони називаються *літофільними*, (в перекладі з грецької означає "каменелюбиві"). Вони складають основу більшості гірських порід і легко утворюють кисневмісні мінерали. З точки зору будови атомів літофільні елементи мають характерну загальну ознаку: на зовнішній електронній оболонці їх іонів знаходиться 8 електронів. Ці елементи у вільному стані в земній корі існувати не можуть. Близько 95% земної кори складається зі сполук літофільних елементів (рис 1.4).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																					He	
2	Li	Be	B											C	N	O	F					Ne	
3	Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl					Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																	

1
 2
 3
 4

Рис. 13.3. Геохімічна класифікація елементів за В.М.Гольдшмідтом (1-атмофільні, 2-літофільні, 3-халькофільні, 4-сідерофільні)

Наступна за чисельністю (19 елементів) група *халькофільних* елементів (“міднолюбивих” в перекладі з грецької). Свою назву вони отримали в зв’язку з певними властивостями міді, на яку вони схожі в своїй геохімічній поведінці. Ці елементи виявляють схильність утворювати природні сполуки з сіркою і її аналогами по групі періодичної таблиці Д.І. Менделєєва - селеном і теллуром. На зовнішній оболонці катіонів халькофільних елементів міститься 18 електронів. До халькофілів належать такі елементи, як мідь, срібло, золото, цинк, ртуть, германій, свинець, сірка; деякі з них зустрічаються в природі у вільному стані.

Сідерофільних (або “залізолубивих”) елементів одинадцять. Багато з них зустрічаються у самородному стані. Це елементи VIII групи періодичної системи: родина заліза і родина платинових металів, а також молібден і реній. На зовнішній оболонці їх іонів міститься від 9 до 17 електронів.

Всього 8 елементів, що складають атмосферу, відносяться до *атмофільних*. елементів (водень, азот, кисень і шквотні гази). Їх атоми або іони містять на зовнішній оболонці 2 або 8 електронів.

Ця геохімічна класифікація елементів пояснює розподіл окремих елементів по різних шарах Землі. Можна провести аналогію з плавкою шихти у доменній пічці. При доменному виплавлянні металу до гори видаляються гази, зверху розплаву спливає шлак, під шлаком накопичуються сульфідні сполуки, а в нижній частині домни

утворюється металічне залізо. Відбувається начебто розділення елементів на чотири геохімічні групи. Зверху - газова фаза (атмофіли), нижче - шлаки, накопичення різних оксидів (літофіли), ще нижче - сульфіди (халькофіли) і, на кінець, в самому низу - металічне залізо (сідерофіли).

В наш час, геохімічна класифікація Гольдшмідта вдосконалена з урахуванням здатності елементів вести себе як катіоногенні або, як аніоногенні елементи, змінювати валентність, переходити з однієї групи до іншої. За цією класифікацією виділено 9 груп, деякі з яких збігаються з попередніми.

1. типові катіоногенні елементи
2. типові аніоногенні елементи
3. літофільні елементи з постійною валентністю (мігрують як катіони і як аніони)
4. ліофільні та сідерофільні елементи з перемінною валентністю (мігрують як катіони і як аніони)
5. елементи групи заліза
6. платини та платиноїди
7. халькофільні метали
8. халькофільні неметали
9. інертні гази.
- 10.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	O		
1	H															He		
2	Li	Be	B									C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	Al									Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

123456789

Рис.13.4. Геохімічна класифікація за особливостями міграції елементів у земній корі (А.І.Перельман)

(1-типові катіоногенні елементи, 2-типові аніоногенні елементи, 3-елементи, що мігрують і як аніони з постійною валентністю

(літофільні), 4-елементи зі змінною валентністю, що мігрують і як катіони і як аніони (літофільні і сідерофільні), 5-елементи групи заліза, 6-платина і платиноїди, 7-халькофільні метали, 8-халькофільні неметали, 9-шляхетні гази).

13.4. Мінералогічний склад земної кори

Основну масу магматичних порід складають так звані первинні мінерали: кварц, польові шпати, амфіболи, піроксени, слюди. Первинні мінерали відрізняються різновидністю хімічного складу і кристалічною будовою, а тому і різняться стійкістю до вивітрювання. В зв'язку з цим їх вміст у ґрунтоутворюючих породах і ґрунтах дещо інакший, ніж в магматичних породах. Середній мінералогічний склад магматичних і осадкових порід представлено у табл. 1.5.

Розглянемо кристалічну структуру первинних кремнієвих мінералів. Мінерали мають властивості сполук іонного типу, що утворені протилежно зарядженими іонами. Іони в кристалах мінералів розташовані у вигляді геометрично вірної просторової ґратки. Для кожного мінералу характерна власна кристалічна ґратка і певна форма кристалів.

Таблиця 13.5 - Середній мінералогічний склад магматичних і осадкових порід, % (за Jeffris, 1947)

<i>Групи мінералів</i>	<i>Магматичні породи</i>	<i>Осадкові породи</i>
Польові шпати	57,8	7,0
Амфіболи і піроксени	16,0	-
Кварц	12,8	38,0
Слюди	3,6	20,0

Число іонів протилежного знаку, що оточують даний іон має назву координаційного числа; величина його залежить від співвідношення радіусів іонів і визначає форму оточення, а відповідно і характер елементарної одиниці. Наприклад, при відношенні радіусу катіона до радіусу аніона 0,15-0,22 координаційне число дорівнює 3, а форма оточення трикутник. При співвідношенні 0,22-0,41 координаційне число – 4, а форма оточення тетраedr.

Елементарною одиницею кремнекисневої сполуки є тетраедр (рис.5), чотири вершини якого зайняті крупними аніонами O^{2-} ($r=1.32$ А), а в центрі знаходиться маленький катіон Si^{4+} ($r=0.39$ А). Тетраедр $(SiO_4)^{4-}$ є основна структурна одиниця всіх існуючих в природі сполук кремнію з киснем.

Для компенсації негативного заряду ячейки відбувається або приєднання катіонів металів, або з'єднання тетраедрів один з одним. Приєднання катіонів за рахунок вільних валентностей приводить до утворення таких мінералів як олівіни $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$.

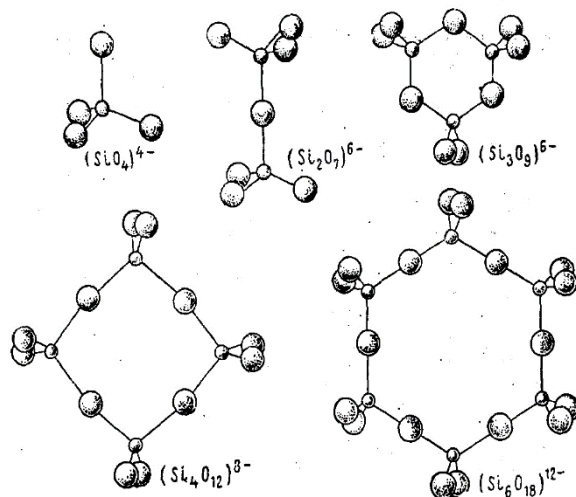


Рис.13.5. Форми окремих кремнекисневих груп.

З'єднання тетраедрів між собою відбувається через вершини, тобто кисневі іони зв'язуються одночасно з двома іонами кремнію. Вільні валентності, що залишаються заповнюються катіонами. В природі існують мінерали, які відповідають кожному типу ізольованих груп тетраедрів (рис.1.6).

Кремнекисневі тетраедри можуть утворювати і безперервні структури, з'єднуючись у одинарні ланцюги (піроксени), або у подвійні ланцюги (амфіболи), або утворювати шарову структуру (слюди) (рис.1.7).

Для польових шпатів також характерні трьохмірні каркаси, але в частині тетраедрів іон кремнію заміщений на іон алюмінію. Алюмокисневий комплекс, що утворюється має на одиницю більший негативний заряд, який компенсується катіоном ($NaAlSi_3O_8$). Серед польових шпатів важливе значення мають підгрупи плагіоклазу і ортоклазу.

Плагіоклази – натрієво-вапнякові польові шпати, в яких натрій і кальцій ізоморфно заміщують один одного. Ортоклази – калі-натрієві польові шпати (ортоклаз – $K_2Al_2Si_2O_{16}$).

Мінерали в яких іон кремнію частково заміщений на Fe^{3+} - називають ферисилікатами.

Первинні мінерали нестійкі в умовах гіпергенезу і підлягають процесам зміни хімічного і структурного складу за дії фізико-хімічних і біологічних факторів. Серед реакцій які приводять до утворення вторинних мінералів найбільш важливі реакції гідратації силікатів, поступового гідролізу – зменшення вмісту лугів і заміщення їх водненими іонами, розчинення, окисно-відновні реакції (окислення заліза), виносу кремнезему.

$N^{5+}: O^{2-}$ 0,15 $C^{4+}: O^{2-}$ 0,14 $B^{3+}: O^{2-}$ 0,17	3	$[NO_3]^-$ $[CO_3]^{2-}$ $[BO_3]^{3-}$	<p>Треугольник</p>
$S^{6+}: O^{2-}$ 0,26 $P^{5+}: O^{2-}$ 0,26 $Si^{4+}: O^{2-}$ 0,31 $Al^{3+}: O^{2-}$ 0,43	4	$[SO_4]^{2-}$ $[PO_4]^{3-}$ $[SiO_4]^{4-}$ $[AlO_4]^{5-}$	<p>Тетраэдр</p>
$Al^{3+}: O^{2-}$ 0,43 $Mg^{2+}: O^{2-}$ 0,57 $Fe^{2+}: O^{2-}$ 0,62 $Cu^{2+}: O^{2-}$ 0,62	6	$[AlO_6]^{9-}$ MgO_6 FeO_6 CuO_6	<p>Октаэдр</p>
$Na^+: O^{2-}$ 0,75 $Ca^{2+}: O^{2-}$ 0,80	8	NaO_8 CaO_8	<p>Куб</p>
$K^+: O^{2-}$ 1,00	12	KO_{12}	<p>Кубо-октаэдр</p>

Рис.13.6 Різні типи координації катіонів і аніонів.

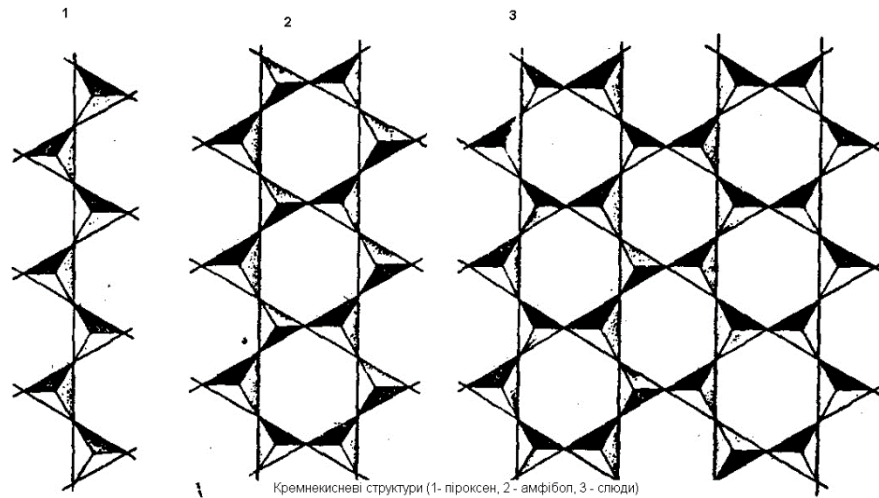


Рис. 13.7 Мінеральні структури кремнекисневих груп

При руйнуванні силікатів, алюмо-, ферисилікатів утворюються гідрати оксидів алюмінію, заліза ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ - гіббсіт, $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ - лімоніт), кремнієва кислота, вугільна, соляна, сірчана кислоти. Крім простих вторинних мінералів утворюються вторинні алюмо- і ферисилікати, так звані **глинисті мінерали**. Число цих мінералів дуже велико, але найбільше значення для осадкових порід мають групи каолініту, монтморіллону і гідрослюди. Структурна схема каолініту наведена на рисунку 1.8.

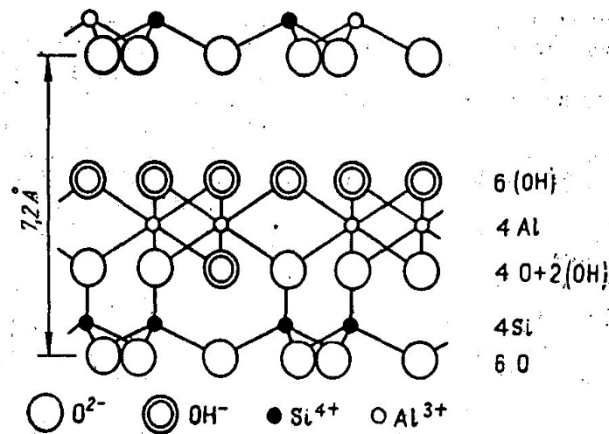
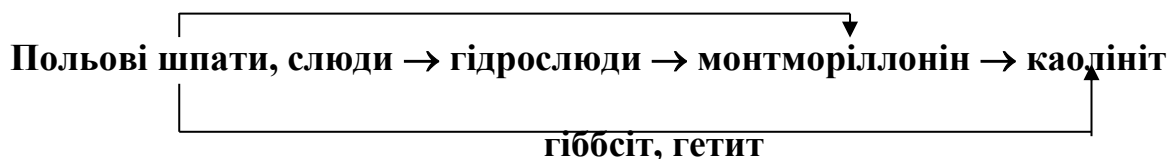


Рис. 13.8. Структурна схема каолініту

Виникнення вторинних мінералів може йти шляхом послідовних змін первинних мінералів і проходити наступні стадії:



На швидкість руйнування первинних мінералів впливають ряд факторів, таких як власні структурні особливості мінералу, температура, рН, вологість, умови виносу продуктів вивітрювання, діяльність живих організмів. Так, основні породи руйнуються швидше, ніж кислі. Сухий і холодний клімат затримують руйнування мінералів, а теплий і вологий – прискорюють його. Рослинність та мікроорганізми сприяють процесам перетворення мінералів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

27. Назвіть основні елементи, що входять до хімічного складу земної кори.
28. На що вказує величина кларк?
29. Які елементи називають рідкими, розсіяними?
30. Хімічний склад гідросфери та атмосфери, його особливості.
31. Сформулюйте закон Кларка-Вернадського.
32. Які форми знаходження хімічних елементів виділяють?
33. В чому полягають причини нерівномірного розповсюдження елементів?
34. Залежність розповсюдженості елементів від будови їх атомів. Правило Оддо-Гаркінса.
35. Дайте характеристику геохімічним класифікаціям елементів за Гольдшмідтом, Перельманом, Вернадським.
36. Яка атомна групування полягає в основі силікатних мінералів?
37. За яким принципом відбувається побудова кристалічних структур мінералів? Які типи мінералів ви знаєте?
38. Як формуються вторинні мінерали?

Б) N Г) Sr

8. Який з наведених елементів відноситься до атмофільних елементів?

А) Cu В) Ca

Б) Fe Г) H

9. Який з наведених елементів відноситься до халькофільних елементів?

А) Cr В) Cl

Б) Co Г) Ca

10. Який з наведених елементів відноситься до літофільних елементів?

А) O В) Fe

Б) Na Г) Cu

11. До рідких елементів відноситься:

А) Si В) Al

Б) Zn Г) Na

12. У складі природних вод переважає вміст наступних іонів:

А) S, Pb, Ti, F В) Cl, Sr, Ba, B

Б) Sn, Mg, Al, Si Г) Na, K, Ca, Mg

13. До перших трьох найрозповсюджених елементів літосфери відносять:

А) O, Si, Al В) O, Fe, Ca

Б) Ti, H, Mg Г) Na, Ca, K

14. Вміст азоту в атмосфері становить (% за об'ємом):

А) 20,9 В) 78,0

Б) 23,0 Г) 0,03

15. Вміст вуглекислого газу в атмосфері приблизно становить (% за об'ємом):

А) 0,93 В) 0,001

Б) 0,03 Г) 20,9

16. Вміст якого газу може змінюватися в атмосфері в результаті антропогенного впливу?

А) CO₂ В) O₂

Б) N₂ Г) Ar

17. Яка з геосфер має найбільшу масу?

- А) гідросфера В) атмосфера
Б) літосфера Г) біосфера

18. За визначенням Ферсмана кларки хімічних елементів:

- А) зменшуються по мірі ускладнення будови атомного ядра;
Б) збільшуються по мірі ускладнення будови атомного ядра;
В) не змінюються по мірі ускладнення будови атомного ядра;
Г) взагалі відсутня залежність між цими показниками.

19. До первинних мінералів відносять:

- А) каолініт В) монтморілоніт
Б) кварц Г) гідрослюди

20. До вторинних мінералів відносять:

- А) піроксени В) амфіболи
Б) польовий шпат Г) каолініт

21. Структурною одиницею силікатних порід є:

- А) Si⁺⁴ В) (Si₆O₁₈)⁻¹²
Б) (SiO₄)⁻⁴ Г) (Si₄O₁₂)⁻⁸

22. Кремнекисневі тетраедри, що утворюють безперервні одинарні ланцюги називають:

- А) амфіболи В) піроксени
Б) слюди Г) плагіоклази

23. Кремнекисневі тетраедри, що утворюють сферичні структури називають:

- А) амфіболи В) піроксени
Б) слюди Г) ортоклази

24. Мінерали, в яких частина іонів кремнію заміщена іонами алюмінію називають:

- А) феросилікати В) слюди
Б) кварц Г) польові шпати

ТЕМА 14

МІГРАЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ЛАНДШАФТАХ ТА ЇЇ ОСОБЛИВОСТІ

План викладення матеріалу

- 14.1. Загальні особливості міграції елементів в земній корі.
- 14.2. Геохімічні потоки елементів в природних ландшафтах
- 14.3. Водна міграція та фактори її перебігу.
- 14.4. Інтенсивність водної міграції.
- 14.5. Повітряна міграція.

14.1. Загальні особливості міграції елементів в земній корі

Ферсман А.Е. запропонував розрізняти внутрішні та зовнішні фактори міграції. До внутрішніх він відносив властивості хімічних елементів (розчинність, осаджуватися з розчинів і розплавів, сорбуватися). До зовнішніх – параметри оточення (температура, тиск, кислотно-лужні та окисно-відновні характеристики розчинів і розплавів).

Основний геохімічний закон Гольдшмідта: *абсолютна кількість елементів (кларки) залежать від будови атомного ядра, а розподіл елементів, пов'язаний з їх міграцією залежить від будови зовнішніх електронних оболонок.*

Необхідно дати деякі пояснення стосовно цього закону. Відомо, що кларки елементів залежать як від будови ядра, так і від будови електронних оболонок, що в сукупності визначає властивості елементів. З іншого боку, міграція залежить не лише від хімічних властивостей, але і від кларків, хоча перше має ведуче значення. Тому, і розповсюдження елементів та їх міграція пов'язані з будовами атомного ядра та електронних оболонок.

Здатність до міграції елементів залежить від форми їх знаходження. Якщо елемент входить до складу мінералу, то він не виявляє свої власні властивості. Його подальша міграція визначається швидкістю руйнування кристалічної ґратки мінералу.

Завдяки міграції відбувається розсіювання деяких елементів, або їх концентрація на ділянках з різким зменшенням міграції – **геохімічних бар'єрах**. Тобто можливо говорити про геохімічну неоднорідність, непостійність хімічного складу земної кори. Тому, в 1937 році Вернадський В.І. запропонував ввести показник: **кларк**

концентрації (КК) – відношення вмісту елементу у даній системі до його кларку в земній корі. Якщо КК менше 1, то раціонально користуватися зворотною величиною – **кларком розсіювання (КР)**, що представляє собою відношення кларку елементу в літосфері до його вмісту у даній системі.

Умови міграції хімічних елементів в даній системі визначаються невеликою кількістю елементів, іонів і сполук, які можуть бути названі – **ведучими елементами**. Наприклад, міграція в океані визначається киснем, що розчинений у воді, хлором, натрієм. У болотах тайги ведучі елементи – залізо, марганець, протони водню, у степах – кальцій. Таким чином, геохімічна особливість системи визначається ведучими елементами, тобто елементами з високими кларками та які найбільш активно мігрують і накопичуються.

Різновид міграції елементу залежить від його хімічних властивостей та його кларку. Навіть для хімічно подібних елементів (натрій та цезій) різновид міграції різко знижується зі зменшенням кларку. Від кларку та КК залежить у свою чергу здатність елементу до мінералоутворення: число мінералів зменшується разом зі зменшенням кларку. Так, для елементів з кларками від 1 до 10% середня кількість мінералів на один елемент складає 239, а для елементів з кларками 10^{-5} – 10^{-6} лише 23.

14.2. Геохімічні потоки елементів в природних ландшафтах

Поведінка того чи іншого елементу в конкретних екосистемах біосфери визначається комплексом міграційних параметрів, які пов'язані з хімічними властивостями елементу і його сполук, його кларком, роллю в технобіогеохімічних процесах, співвідношенням між його біологічним, геологічним і техногенним циклами.

Під міграцією речовин розуміють всі форми їх пересування, розділення і накопичення. Диференціація речовин в географічному просторі є слідством різниці їх міграційній здатності і швидкості переміщення. Міграція речовин здійснюється в міграційних потоках, пов'язаних з рухом мас речовини по схилу під дією сил тяжіння (гравітаційний потік), з рухом повітряних мас (еоловий потік), з рухом води у поверхневих, внутригрунтових підземних і річних потоках (водний потік), з споживанням елементів живлення організмами і поверненням їх до середовища (біологічний циклічний потік), з переміщенням організмів по території (біогенний потік), з

переміщенням великих мас речовин людиною в його господарській і біологічній діяльності (антропогенний або техногенний потік).

Розрізняють наступні види міграції: механічну, фізико-хімічну (водна, газова), біогенну, техногенну.

Опис міграційних процесів хімічних елементів можливий на рівні окремих геохімічних ландшафтів. Ф.І.Козловський (1972) дає наступне визначення геохімічному ландшафту.

Геохімічний ландшафт – сукупність уявлених траєкторій атомів речовини, що мігрує у деякій області, яка безпосередньо приєднується до поверхні землі і охоплює верхні шари літосфери, біоценоз і нижні шари атмосфери.

Природні мігранти він розділив на дві основні категорії: 1) незалежні мігранти – утворюють в ландшафті рухому фазу (потік); 2) залежні мігранти – переносяться потоком незалежних мігрантів. Наприклад, ґрунтові води – незалежний мігрант, а розчинені в них солі – залежні.

Він виділив три типи потоку елементів, що відбуваються в ландшафті одночасно.

Основний міграційний цикл (ОМЦ) – потік елементів в ході біогеохімічного кругообігу, що відбувається в сформованих ландшафтах. Переміщення речовин відбувається в основному спочатку по вертикалі догори з ґрунту до рослин і тварин, а потім вниз, від рослин до ґрунтів.

Ландшафтно-геохімічний потік (ЛГП) – спрямований рух речовини паралельно земної поверхні. В межах ландшафту може перебігати в атмосфері, ґрунті, літосфері.

Позаландшафтний геохімічний потік (ПГП) – обумовлює приход та відтік елементів з ландшафту. У разі позитивного ВГП приход елементів з підземних вод та атмосфери переважає. При негативному ВГП переважає відтік елементів з ландшафту до підземних вод, до поверхневих водних басейнів, під силою тяжіння, до атмосфери.

Область всередині ландшафту, в межах якої ОМЦ переважає над іншими міграційними потоками запропоновано називати **елементарними ячейками ландшафту (ЕЯЛ)**. ЕЯЛ мають менші розміри у порівнянні з елементарними ландшафтами, а на однорідних в ґрунтовому відношенні територіях – більші.

Козловський Ф.І. сформулював чотири принципи міграції речовини в ландшафтах.

1. Принцип макроструктурності геохімічних ландшафтів – підкреслює важливість просторової і часової періодичності геохімічних процесів в ландшафтах.
2. Принцип геохімічної специфічності процесів міграції – дозволяє розмежовувати міграційні цикли від загальних геохімічних потоків.
3. Принцип стійкості геохімічних параметрів макропроцесів міграції – визначає взаємозв'язок між літологічними умовами міграції речовин і активними процесами їх циркуляції в ландшафтах.
4. Принцип геохімічної специфічності мігрантів – стверджує про індивідуальні особливості поведінки кожного елемента в ландшафті.

14.3. Водна міграція та фактори її перебігу

В цілому, найбільш велике значення має водний потік, який переміщує речовини у великому об'ємі і на великі відстані і має достатню стійкість у часі.

У водному потоку більшість хімічних елементів мігрує в іонному, молекулярному або колоїдному станах у розчині. До складу природної води входять такі іони як Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Вміст у водах таких розповсюджених у літосфері елементів як К, Р, Si, Al, Ti, а також рідких елементів Ni, Cu, Co, Zn, Mo, U частіше не перевищує $10^{-5} - 10^{-7}$ г/л. Велика роль розчиненої органічної речовини і газів (CO_2 , O_2 , H_2S). Хімічний склад вод залежить від їх рухомості. З цієї точки зору розрізняють порові води і вільні гравітаційні. До перших відносять ґрунтові, мулові і гірські розчини, які відносно нерухомі і довгий час контактують з породами. Водна міграція здійснюється дифузією або фільтрацією.

Як було вже сказано здатність до міграції залежить від *форми* *находження елемента* на стадії переносу. В.М. Гольдшмідт відмічав, що поведінка елементів у ландшафтах пов'язана з іонним потенціалом відповідних іонів. На основі цього, він поділив елементи на елементи, що утворюють катіони і назвав їх – катіоногенними, а аніони – аніоногенними (рис.14.1).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	O	
1	H																He	
2	Li	Be	B									C	N	O	F		Ne	
3	Na	Mg	Al									Si	P	S	Cl		Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												




Рис. 14.1 Катіоногенні і аніоногенні елементи в земній корі.
 (1-елементи, що утворюють тільки катіони, 2-елементи, що утворюють тільки аніони, 3-амфотерні елементи – катіоногенні і аніоногенні, у тому числі які утворюють комплексні іони, 4-елементи у яких іонна форма відсутня або не властива).

Багато елементів в залежності від умов можуть бути і катіоно- і аніоногенними. Так, ванадій у відновних умовах ґрунту він знаходиться у формі V^{3+} , тобто є катіоногеним, в окисних умовах ґрунту утворює аніон – VO_4^{3-} . Гольдшмідт В.М. показав, що катіоногенність та аніоногенність залежать від співвідношення валентності (W) до іонного радіусу елементу (r). Відповідне відношення було названо – **іонним потенціалом**.

$$I = \frac{W}{r}$$

Цей показник допомагає зрозуміти, чому елементи з різними хімічними властивостями виявляють геохімічну подібність в процесі міграції в ландшафтах. За іонним потенціалом елементи поділені на елементи, що мають низький I та мігрують у розчинах (лужні, лужноземельні метали); елементи, що мають середній I та

осаджаються у вигляді гідролізатів (амфотерні метали, залізо, титан); елементи, що мають високий І та є типовими неметалами, що утворюють комплексні іони (бор, вуглець, фосфор, сірка, азот, кремній) (рис.14.2).

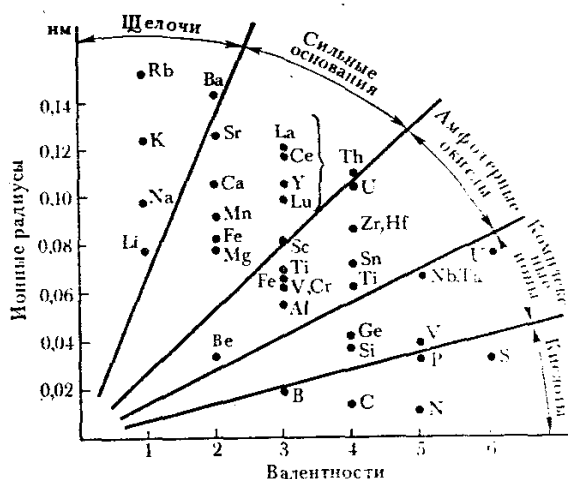


Рис. 14.2. Хімічний характер елементів в залежності від відношення валентності до радіусу іону.

Інший хімічний фактор, що приймають до уваги при розгляданні міграції елементів в природних системах – кислотно-лужні та окисно-відновні характеристики середовища.

Велике значення для водної міграції має *кисотно-лужний стан* водного середовища, який визначається наявністю іонів водню і гідроксид-аніонів. За величиною рН води ландшафтів поділяють на чотири групи:

- Сильнокислі (рН<3)
- Кислі або слабокислі (рН від 3 до 6,5)
- Нейтральні і слаболужні (рН від 6,5 до 8,5)
- Сильнолужні (рН>8,5)

Катіоногенні елементи найбільш рухомі в кислому середовищі, аніоногенні елементи – в лужному. Всі вони менш рухомі в нейтральному середовищі. Проте, міграція Na, Li, Br, I практично не залежить від величини рН.

Другою умовою міграційної здатності елементів у водах є *окисно-відновний стан*. Найважливіші окисники в ландшафтах є вільний

кисень, залізо (III), сірка (VI), а відновниками залізо (II), Mn (II), H₂, органічні кислоти. В природі концентрації розчинів, рН і температура змінюються, тому змінюється і окисно-відновні умови, які визначають окислення або відновлення елементів. Наприклад, якщо в болотах тайги і тундри залізо знаходиться у формі Fe²⁺, то це значить що там не можуть знаходитись сполуки (окисники) потенціал яких вище за потенціал Fe²⁺, тому що воно буде відновлювати ці сполуки.

В лужних умовах реакція окислення протікає за більш низьких значень рН. Тобто можливим є перехід окисно-відновних умов. Так, кислі умови болота з *окисно-відновним потенціалом (Eh)*, який дорівнює 0.4В для заліза будуть відновними, а для міді – окисними. Розрізняють три окисно-відновні остановки:

- Окисна
- Відновна (глеєва)
- Відновна сірководнева

Окисна обстановка характеризується наявністю у водах вільного кисню, який потрапляє з повітря за рахунок природної розчинності і за рахунок фотосинтезу водних рослин. Eh більше 0,15В і до 0,7В. Залізо знаходиться у формі Fe³⁺, а хром, ванадій, сірка, селен у вищих ступенях окислення утворюють розчинні хромати, ванадати, сульфати, селенати. В окисному середовищі ці елементи мають високу міграційну здатність.

Відновна глеєві обстановка утворюється в прісних водоймах, які не містять або мало містять вільного кисню і багаті на органічні залишки. Мікроорганізми окислюють органічні речовини за рахунок кисню органічних і неорганічних сполук. У водах з'являється метан, водень, залізо (II). Так як води містять малу кількість сульфатів, то сірководень практично не утворюється. Високу рухомість набувають залізо, марганець і деякі метали, що входять до складу органічних комплексів. Цей тип характерний для болот волого-тропічного клімату, тундрової, тайгової, лісостепової зон. Eh нижче +0,4 В.

Відновна сірководнева обстановка утворюється в без кисневих водах, які багаті на сульфати. Мікробіологічне окислення органічних сполук здійснюється за рахунок відновлення сульфатів, при цьому відбувається десульфурізація. Поява сірководню приводить до осадження металів у вигляді нерозчинних сульфідів. Величини Eh часто нижче 0 і до -0,5 В. Подібний тип середовища характерний для солончаків і мулів солоних озер степової і пустельної зон, для глибоких горизонтів підземних вод.

Поведінку іонів в різних природних середовищах можливо прослідкувати за діаграмами рН/Eh (рис. 14.3).

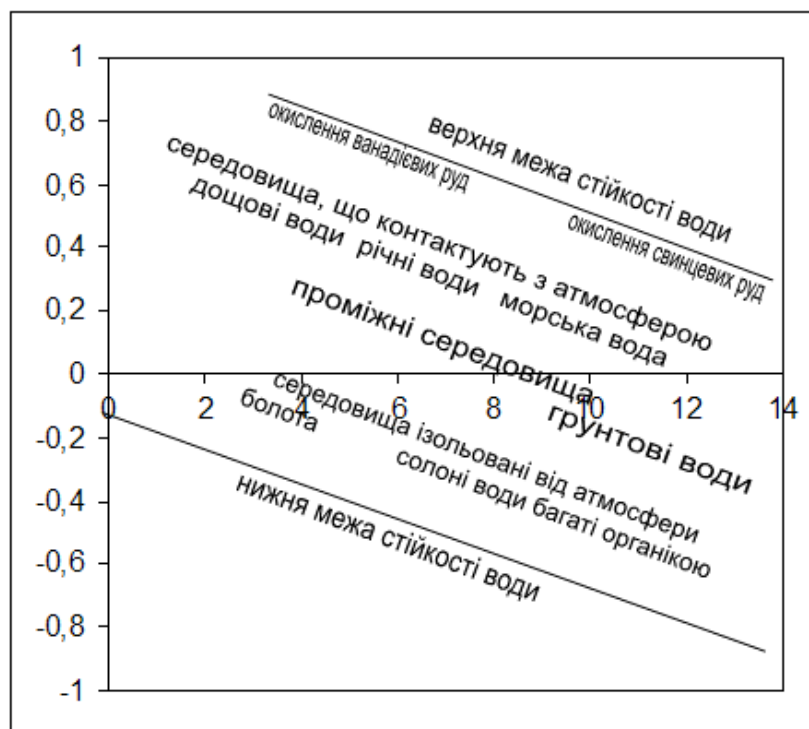


Рис.14.3. Співвідношення Eh/pH у природних середовищах (Mason, 1966).

14.4. Інтенсивність водної міграції

Американський вчений Сміт в 1917 році розробив метод кількісної оцінки інтенсивності водної міграції елементів, який полягав у співставленні середнього складу річних вод з складом гірських порід. Таким шляхом була встановлена послідовність виносу окремих елементів при вивітрюванні. В подальшому Б.Б. Полинов вивів ряди міграції елементів, які є основою теорії розвитку кори вивітрювання і геохімії ландшафтів. Полинов розрізняв п'ять груп міграції елементів з урахуванням їх геохімічної рухомості:

- Енергійно виносимі (Cl, Br, I, S) 10n
- Легко виносимі (Ca, Na, K, Mg) n
- Рухомі SiO₂, P, Mn) 0.1n
- Слабо рухомі (Fe, Al, Ti) 0.01n
- Інертні (кварц) 0

Для характеристики інтенсивності водної міграції і концентрації елементів використовують **коефіцієнт водної міграції (K_x)**, запропонований А.І. Перельманом (1966).

Коефіцієнт водної міграції дорівнює відношенню вмісту хімічного елементу в мінеральному залишку води до його вмісту у водомісних породах або до кларку літосфери.

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$

де, m_x – вміст елементу X у воді (г/л), a – мінералізація води (г/л), n_x – відсотковий вміст елементу в породі або його кларк. K_x дозволяє порівнювати інтенсивність міграції розповсюджених і рідких елементів. K_x залежить від фізико-хімічної і біологічної міграцій.

Наприклад вміст кремнію і цинку в гірських породах річного басейну відповідає 29,5% і $8,3 \cdot 10^{-3}\%$. Якщо мінералізація річної води 0,5 г/л, то отримуємо що цинк мігрує інтенсивніше за кремній, хоча кремнію у воді більше.

$$K_{Si} = 10^{-2} * 100 / 0,5 * 29,5 = 0,07$$

$$K_{Zn} = 5 * 10^{-5} * 100 / 0,5 * 8,3 * 10^{-3} = 1,2$$

Тобто, цинк в 17 разів більш рухомий за кремній. Для кальцію K_x дорівнює 3,3, для міді – 0,12, а для заліза – 0,04.

Перельман підрахував значення K_x для мігруючих елементів силікатних порід в умовах помірного клімату і класифікував їх (табл. 14.1).

Крім того було запропоновано другий показник поведінки елементів в ландшафтах – **коефіцієнт контрастності міграції**, який характеризує зміну інтенсивності міграції в одних і тих самих умовах середовища в залежності від форми знаходження елементу в ландшафті.

Таблиця 14.1. Ряди міграції елементів, які виносяться з силікатних порід в умовах помірного клімату (Перельман, 1966)

Інтенсивність міграції	Окисна обстановка Кх								Контрастність міграції		Різко відновна обстановка, Кх							
	1000		100		10		1		слабка		1000		100		10		1	
	0,1		0,01		0,001				сильна		0,1		0,01		0,001			
									←	↔								
Дуже сильна міграція		Cl, I, Br, S							←	Cl, I, Br	→		Cl, I, Br,					
Сильна міграція			Ca, Mg, Na, F, Sr, Zn, U						←	Ca, Mg, Na, F, Sr, Zn, U	→		Ca, Mg, Na, F, Sr,					
Середня міграція			Co, Si, P, Cu, Ni, Mn, K						←	Si, P, K	→		Si, P, K					
Слабка і дуже слабка міграція				Fe, Al, Ti, Y, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Ru, Rh					←	Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Sn, Pt	→							Al, Ti, Sc, V, Cu, Ni, Co, Mo, Zr, Hf, Nb, Ta

14.5. Повітряна міграція

Роль газів виключно велика, але досліджена повітряна міграція значно в меншому об'ємі ніж водна. Надземна атмосфера в основному складається з азоту, кисню і невеликої кількості аргону, вуглекислого газу і ще деяких газів. Крім того, атмосфера ландшафтів містить різну кількість водяних парів, рідкий і твердий пил, мікроорганізми. Можливо сказати, що атмосфера володіє властивостями колоїдної системи утворюючи аерозоль. Якщо вміст азоту і кисню в усіх ландшафтах майже сталий, то вміст решти компонентів дуже коливається.

Розрізняють також і підземну атмосферу, яка складається з ґрунтового повітря і повітря глибоких горизонтів порід. Вони містять більшу кількість вуглекислого газу і більш вологи. Між надземною та підземною атмосферами спостерігається постійний газообмін.

В атмосферних опадах переважають іони, які знаходяться і в поверхневих водах і які потрапляють до атмосфери за рахунок розчинення газів повітря, перенесенням солей з моря, розчинення солей і пилу континентального походження, вулканічних ексгаляцій і т.д. В результаті фізичного випаровування солей, а також розбризкування морської води в зоні прибою і послідуочого випаровування водяних крапель морське повітря збагачене елементами морської води, а вітри, що дують з моря, приносять до суши морські солі. В прибережній зоні випадає до 60т солей на 1 км². вміст хлору може сягати 100 мг/л і більше (порівняно з континентальним вмістом – 2-3 мг/л).

А.І. Перельман виділив повітряні і водні мігранти з урахуванням їх інтенсивності міграції (рис. 14.4).

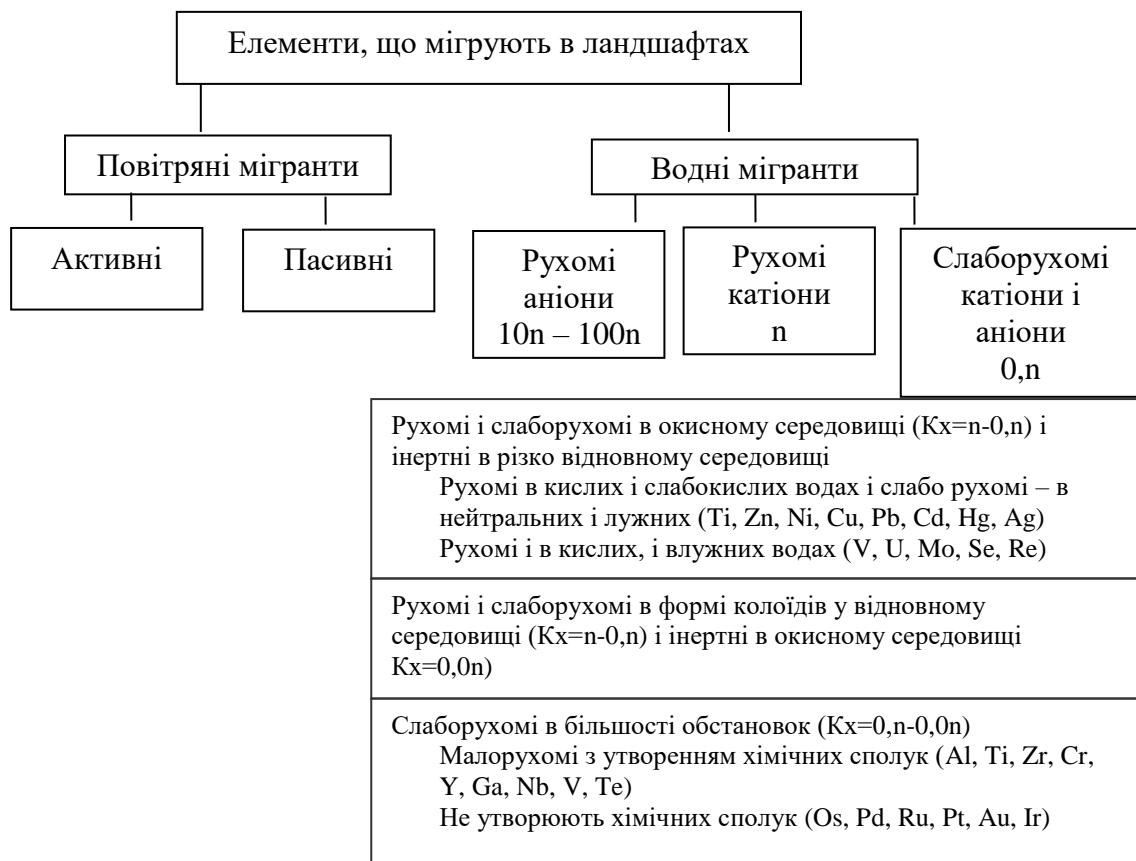


Рис. 14.4. Геохімічна класифікація елементів за особливостями гіпергенної міграції (Перельман, 1966)

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Що розуміють під міграцією хімічних елементів?
2. Що відносив Ферсман до внутрішніх та зовнішніх факторів міграції?
3. Які види міграції ви знаєте?
4. Сформулюйте основний геохімічний закон Гольдшмідта.
5. Що показує кларк концентрації та кларк розсіювання?
6. Дайте характеристику основним міграційним потокам в ландшафтах.
7. Як впливає величина іонного потенціалу на здатність елементів до міграції?
8. На основі чого елементи поділяють на катіоно- і аніоногенні?
9. Поясніть вплив кислотно-лужного та окисно-відновного стану середовища на перебіг міграції елементів.
10. За яким показником визначають інтенсивність водної міграції?
11. Назвіть особливості повітряної міграції.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 14

1. Перенесення елементів у вигляді іонів та колоїдів називають:

- А) повітряною міграцією
- Б) водною міграцією
- В) механічною міграцією
- Г) техногенною міграцією

2. Спрямований рух речовин паралельно земної поверхні в межах ландшафту називають:

- А) основним міграційним циклом
- Б) ландшафтно-геохімічним потоком
- В) поза ландшафтним геохімічним потоком

3. Лужні метали відносять до елементів, що:

- А) мігрують лише у вигляді катіонів;
- Б) мігрують лише у вигляді аніонів;
- В) мігрують як катіоногенні елементи;
- Г) мігрують як аніоногенні елементи.

4. Іонний потенціал, це:

- А) відношення валентності до радіусу атома елемента;
- Б) відношення стандартного потенціалу до атомної маси елемента;
- В) добуток валентності і радіусу атома елемента;
- Г) добуток стандартного потенціалу і атомної маси елемента.

5. Перехід катіоногенності до аніоногенності елемента і навпаки залежить від:

- А) радіусу атома;
- Б) кислотно-основних умов;
- В) окисно-відновних умов;
- Г) валентності елемента.

6. Який з наведених елементів може бути катіоногенним або аніоногенним:

- А) Sr
- Б) Мо
- В) Cl
- Г) Li

7. Катіоногенні елементи найбільш рухомі в:

- А) кислому середовищі
- Б) лужному середовищі
- В) нейтральному середовищі
- Г) взагалі нерухомі

8. Аніоногенні елементи найбільш рухомі в:

- А) кислому середовищі В) нейтральному середовищі
Б) лужному середовищі Г) взагалі нерухомі

9. Яка з обстановок характеризується наявністю вільного кисню у природних водах:

- А) окисна; Б) відновна (глеєві); В) відновна (сірководнева).

10. Яка з обстановок характеризується наявністю великої кількості органічної речовини і незначною кількістю сульфатів:

- А) окисна; Б) відновна (глеєві); В) відновна (сірководнева).

11. Яка з обстановок характеризується відсутністю кисню і великою кількістю сульфатів:

- А) окисна; Б) відновна (глеєві); В) відновна (сірководнева).

12. Які з елементів відносять до енергійно виносимих (за класифікацією Полинова):

- А) Сl В) Са
Б) Мп Г) Al

13. Коефіцієнт водної міграції розраховують за формулою:

- А) $K_{\sigma} = \frac{X}{N_x}$ В) $K_{ВП} = \frac{C_P}{C_G}$
Б) $K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$ Г) $KK = \frac{K_x}{K}$

14. Положення: „Абсолютна кількість елементів залежить від будови атомного ядра, а розподіл елементів, пов'язаний з їх міграцією залежить від будови зовнішніх електронних оболонок” називають:

- А) закону Гольдшміда;
Б) закону Кларка-Вернадського;
В) закону біосфери Вернадського.

15. Розсіювання елементів, або їх концентрація на ділянках з різким зменшенням міграції відбувається на:

- А) геохімічних ландшафтах В) геохімічних бар'єрах
Б) геохімічних провінціях Г) геохімічних аномаліях.

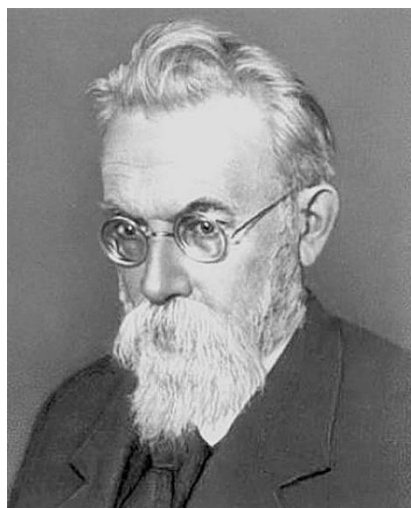
ЛЕКЦІЯ 15

ВЧЕННЯ ПРО БІОСФЕРУ

План викладення матеріалу:

- 15.1. Вчення В.І. Вернадського про біосферу.
- 15.2. Поняття про природну систему.
- 15.3. Біосфера як глобальна екосистема. Характеристика біосфери.
- 15.4. Історія виникнення біосфери.
- 15.5. Структура біосфери та її границі.
- 15.6. Функції біосфери.
- 15.7. Поняття про живу речовину, її властивості та функції.

15.1. Вчення В.І. Вернадського про біосферу



Одним з видатних натуралістів, що присвятив себе вивченню процесів, що протікають у біосфері, був академік В. І. Вернадський. До появи робіт В. І. Вернадського роль живих організмів на Землі представлялася вченим дуже скромної.

В. І. Вернадський довів, що, як би слабкий ні був кожен організм окремо, усі вони, разом узяті, протягом тривалого відрізка часу виступають як могутній геологічний фактор, що грає істотну роль у житті нашої планети. Геологічна діяльність живих організмів виявляється як наслідок наступних їхніх особливостей: вони найтіснішим образом зв'язані з навколишнім середовищем і взаємодіють з ним в процесі обміну речовиною та енергією; обмін речовин організмів із середовищем здійснюється в процесі біологічного кругообігу; сумарний ефект результатів діяльності організмів виявляється протягом дуже тривалих (сотень мільйонів років) відрізків часу.

У 1926 році опублікував у Ленінграді книгу за назвою «Біосфера», що ознаменувала народження нової науки про природу, про взаємозв'язок з нею людини. У цій роботі біосфера вперше показана як єдина динамічна система, населена і керована життям, живою речовиною планети. «Біосфера – організована, визначена оболонка земної кори, сполучена з життям». У роботах по біосфері вчений показав, що взаємодія живої речовини з речовиною косною є

частиною великого механізму земної кори, завдяки якому відбуваються різноманітні геохімічні і біогенні процеси, міграції атомів, здійснюється їхня участь у геологічних і біологічних циклах.

В. І. Вернадський вперше показав, що хімічний стан зовнішньої кори нашої планети цілком знаходиться під впливом життя і визначається живими організмами, з діяльністю яких зв'язаний великий планетарний процес – міграція хімічних елементів у біосфері. Еволюція видів, відзначав учений, що приводить до створення форм життя, стійка в біосфері і повинна йти в напрямку збільшення біогенної міграції атомів.

Біосфера являє собою складну планетарну оболонку життя, населену організмами, що складають у сукупності живу речовину. Це сама велика (глобальна) екосистема Землі – область системної взаємодії живої і косної речовини на планеті. Сукупна діяльність живих організмів у біосфері виявляється як геохімічний фактор планетарного масштабу.

На основі робіт В. І. Вернадського та інших дослідників, що зробили великий внесок у вивчення **біосфери** планети, пропонується розрізнити три основні її **форми**:

- форми біологічної систематики, що включають популяції, види, роди, родини й ін., прийняті в ботаніці та зоології;
- біогеографічні форми – території, що характеризують географічне поширення і розподіл рослин і тварин, специфіку флори і фауни. Це біогеографічні зони, області і т.п. Окремо виділяються ботаніко-географічні і зоогеографічні території, що дають уявлення про сполуку і характер флори і фауни;
- екологічні форми, відомі за назвою екосистем (біогеоценозів), екотопів, біотопів і ін.

Речовинний **склад біосфери** також різноманітний. В. І.

Вернадський включає в нього сім глибоко різнорідних, але геологічно не випадкових частин:

- **жива речовина**;
- **біогенна речовина** – геологічні породи, народжувані і перероблені живими організмами (пальні копалини, вапняки і т.д.);
- **косна речовина** - утворена без участі живих організмів до якого відносяться всі геологічні утворення (тверді, рідкі і газоподібні);
- **біокосна речовина** – косна речовина, перетворена живими організмами (вода, ґрунт, кора вивітрювання, мул, нафта);
- **речовина радіоактивного розпаду** (елементи та ізотопи уранового, торієвого й актиноуранового ряду);

- **розсіяні атоми земної речовини і космічних випромінювань;**
- **речовина космічного походження у формі метеоритів, космічного пилу й ін.**

У будівлі і морфології біосфери винятково важливе значення для розвитку живої речовини мають наступні її **елементи** (зверху вниз):

- шар живої речовини, так називана «плівка життя»;
- педосфера, чи ґрунтовий покрив;
- ландшафтно-екологічні системи – функціональні системи, що включають живі організми і середовище їх мешкання;
- кора вивітрювання, тобто зона руйнування і перетворення гірських порід, їхніх мінерально-геохімічних змін у верхній частині земної кори під впливом різних факторів;
- древня біосфера (палеобіосфера) – комплекс гірських порід, рельєфу й інших ландшафтних компонентів, що залягають нижче сучасної біосфери і похованих під її новітніми утвореннями. Це гірські породи, рудні і нерудні мінерали, хімічні елементи, широко використовувані в промисловості;
- численні мінерали верхньої частини земної кори і біосфери: глини, вапняки, боксити і т.д.;
- природні води осадової оболонки;
- мільйони органічних і органомінеральних сполук: вугілля, графіт, гумусові речовини, нафта, природні гази;
- мінеральні ресурси біосфери і земної кори, розповсюджені у формі вільних елементів: міді, срібла, золота, вісмуту, платини і т.д. Усі вони – головне джерело сировини для металургії, хімічної промисловості і багатьох інших галузей. Їхній видобуток і використання в економіці ростуть рік від року.

Зі сказаного випливає, що біосфера є результатом складного механізму геологічного і біологічного розвитку косної і біогенної речовини. З одного боку, це середовище життя, а з іншого боку – результат життєдіяльності. Головна специфіка сучасної біосфери – це чітко спрямовані потоки енергії і біогенний (зв'язаний з діяльністю живих істот) кругообіг речовин.

Розробляючи вчення про біосферу, В.І. Вернадський прийшов до висновку, що головним трансформатором космічної енергії є зелена речовина рослин. Тільки вони здатні поглинати енергію сонячного випромінювання і синтезувати первинні органічні сполуки.

Учений підрахував, що поверхня Землі складає менше однієї десятитисячної поверхні Сонця. Загальна ж площа трансформаційного

апарату зелених рослин залежності від часу року складає уже від 0,86% до 4,2% площі поверхні Сонця. Різниця колосальна. Цей зелений енергетичний потенціал і лежить в основі збереження і підтримки всього живого на нашій планеті.

В.І. Вернадський склав таблицю з 16-ти пунктів, де розглянув відмінність живого і неживого у фізичному, хімічному і термодинамічному змісті.

Аналіз таблиці показував, що в природі немає ніяких переходів від неживого до живого: вони настільки суперечливі, що живе ні при яких умовах не може походити від живого. Організм і косну матерію розділяє непрохідна стіна.

15.2. Поняття про природну систему

Усі природні тіла, явища можна розглядати як системи. Системою живої матерії можна вважати клітку, окремий орган, весь організм чи сукупність організмів, а неживий – геологічні утворення (мінерали). Біолог Людвіг фон Берталанфі вважав, що система – це комплекс елементів, що знаходяться у взаємодії.

Природна система має загальні властивості, характерними для складних систем. До таких властивостей відносять: організація, емерджентність, принцип необхідної розмаїтості елементів, стійкість, принцип нерівноваги, вид обміну речовин чи енергії, еволюція.

Організація (структура) включає поняття про кількість компонентів системи і їхніх ієрархій.

Емерджентність (від англ. emergence - поява, виникнення) системи - ступінь незвідності властивостей системи до властивостей складових її елементів. Властивості системи залежать не тільки від складових її елементів, але і від особливостей взаємодії між ними.

Принцип необхідної розмаїтості елементів зводиться до того, що будь-яка система не може складатися з абсолютно однакових елементів, більш того, розмаїтість елементів, її складових, є необхідною умовою функціонування.

Стійкість динамічної системи і її здатність до самозбереження залежить від переваги внутрішніх взаємодій над зовнішніми. Якщо зовнішній вплив на біологічну систему перевершує енергетику її внутрішніх взаємодій, то це може викликати незворотні зміни чи загибель системи.

Принцип нерівноваги зводиться до того, що системи, що функціонують за участю живих організмів, є відкритими, тому для

них характерне надходження і відтік енергії і речовини, що неможливо здійснити в умовах рівноважного стану.

По виду обміну речовиною й енергією з навколишнім середовищем системи класифікують у таким чином: 1) ізольовані системи (обмін неможливий); 2) замкнуті системи (обмін речовиною неможливий, а обмін енергією може відбуватися в будь-якій формі); 3) відкриті системи (можливий будь-який обмін речовиною й енергією).

Принцип еволюції: виникнення, існування і розвиток усіх екосистем обумовлений еволюцією. Еволюція будь-якої екосистеми веде до збільшення сумарного потоку енергії, що проходить через неї. Зі збільшенням розмаїтості і складності системи відбувається прискорення еволюції (рис. 15.1).

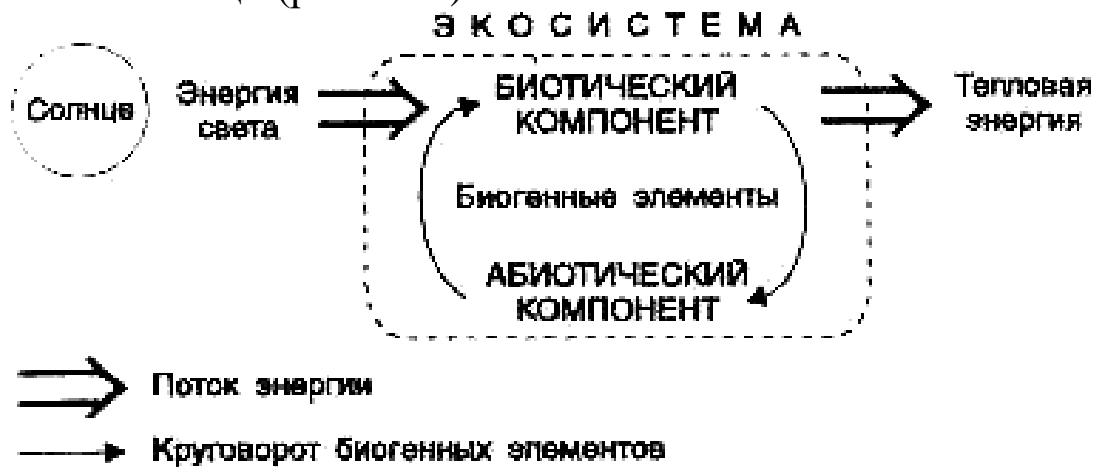


Рис. 15.1 Функціональна схема екосистеми

15.3. Біосфера як глобальна екосистема та її характеристика

Біосфера – «область життя», простір на поверхні земної кулі в якій поширені живі істоти. Термін у такому вигляді був введений австрійським геологом Едуардом Зюссом (1875). Однак ця концепція не зіграла помітної ролі в розвитку наукової думки доти, поки в 1926 році не були опубліковані дві лекції російського мінералога Володимира Івановича Вернадського. Концепція біосфери, що ми приймаємо зараз, в основному спирається на ідеї Вернадського, розвитку їм через 50 років після робіт Зюсса.

По визначенню В.І. Вернадського: «Біосфера – організована, визначена оболонка земної кори, сполучена з життям».

Біосфера найбільш високоорганізована природна система на планеті. Її варто розглядати як планетарно-космічне утворення і як

вищу форму організації матерії в процесі її еволюційного розвитку. Біосфера складається з біотичного (сукупність усіх живих організмів) і абіотичного (сполучення енергії, води, хімічних елементів і ін. неорганічних умов у якій існують живі організми) компонентів. Для кожного компонента біосфери характерні свої рівні організації, але усі вони мають загальний вихідний початок – атоми хімічних елементів. Тобто, біосфера, у цілому, функціонує від простого до складного, а її компоненти розвиваються не ізольовано, а в тісному взаємозв'язку. Наприклад: стан і склад атмосфери залежать від газо- і теплообміну її із сушею й океаном. Склад вод гідросфери обумовлений надходженням до неї речовин із ґрунту, гірських порід і атмосфери. Розвиток педосфери знаходиться в залежності від складу гірських порід і характеру живої речовини.

Біосфера здатна до самовідтворення і збереження стійкості. Але головною властивістю біосфери є виникнення живої речовини і підтримка умов на планеті для його існування.

Висновок: біосфері притамані всі ознаки глобальної планетарної екосистеми. Тому правильним формулюванням буде визначення дане Ф.Я. Шипуновим: *«Біосфера є геологічна земна оболонка, не тільки охоплена життям, але і нею організована»*.

15.4. Історія виникнення біосфери

За визначеннями вчених, вік Землі дорівнює приблизно 5 млрд. років. До появи життя протікали тільки геохімічні процеси – руйнування кристалічних ґрат первинних мінералів, міграція різних водних розчинів і синтез нових мінеральних сполук. Основним джерелом енергії було Сонце.

Найбільш древні сліди живих організмів знайдені в Південній Африці (Східний Трансвааль), у товщі гірських порід, вік яких дорівнює 3,2 млрд. років. Ці організми нагадували сучасних нітчатих бактерій. Вчені навіть дали їм назва – еобактеріум ізолятум. Таким чином, можна вважати, що біосфера Землі виникла біля трьох мільярдів років тому.

В даний час загальноприйняте вважати наступні ери розвитку життя на Землі:

- Архейська ера (початок життя; вважається, що життя виник 3,5 млрд. років тому);
- Протерозойська ера (одноклітинної, безхребетні, водорості);

- Палеозойська ера (рослини (псилофіт), кістепері риби, земноводні, комахи);
- Мезозойська ера (плазуючі, ссавці);
- Кайнозойська ера (ссавці, птахи, людина).

Пізніше виникли автотрофні водорості, що, очевидно, зіграли одну з головних ролей у перетворенні відбудовної атмосфери в кисневу. З цього моменту протягом тривалого геологічного часу еволюція організмів йшла по шляху створення усе більш складних і різноманітних систем.

Багато геохіміків вважають, що вільний кисень у дуже малій кількості існував і 4,5 мільярди років назад. Він — результат розкладання молекул води сонячним випромінюванням. Але щоб досягти рівня Пастера (0,01% від сучасного вмісту) — тієї концентрації, при якій подих мікробів у 30-50 разів енергетично вигідніше бродіння, мікроорганізмам треба було 2,5 мільярди років «роботи». Рівень Пастера був досягнений тільки в пізньому протерозої, не раніше одного мільярда років тому. Тільки тоді зелені рослини, ще без коренів і листів, найближчі нащадки водоростей, стали заселяти сушу по узбережжях океанів. Це мало колосальні наслідки для всієї біосфери: маса живої речовини після заселення суші збільшилася в 800 разів.

Перший час життя на суші заважало ультрафіолетове випромінювання Сонця і існували лише низькорослі псилофіти і дрібні ґрунтові безхребетні. Але близько 400 мільйонів років тому, коли кількість кисню в атмосфері досягла близько 10% сучасного, утворився й озоновий екран в атмосфері. До цього часу з'являються вже цілі ліси із псилофітів, а також відбувається вихід на сушу перших хребетних тварин.

Завоювання континентів рослинами і тваринами викликало утворення континентальних відкладень. Самим значним є поява органічних відкладень: вугільних і торф'яних товщ. У девоні виникли перші вугільні родовища, а наступний геологічний період навіть одержав назву «карбон» — так багато в ньому вугільних відкладень («карбон» по-латинському і є «вугілля»). Наземні рослини, відмираючи, залишали на поверхні ґрунту збіговиська стебел, що складаються з клітковини і лігніну. Найдавніші судинні рослини — псилофіти, що процвітали на суші із силуру по кінець девону, поклали не тільки кінець безроздільному пануванню водоростей на нашій планеті. Вони відкрили еру відкладення зовсім іншого по своєму хімічному складу рослинного матеріалу.

Схоже, що тоді ні мікроби, ні тварини переварювати клітковину не дуже-те вміли. На початку девону на суші виникли й інші судинні рослини — плауни, хвощі, папороті, мохи. З їхніх залишків наприкінці девону утворилися перші могутні відкладення торфу, що поступово перетворився в кам'яне вугілля. Це теж символізувало початок нового важливого етапу в еволюції геохімічної сполуки біосфери: масове утворення целюлози і лігніну, складних органічних молекул, нерозчинних, що важко розкладаються як абіотичними, так і біологічними факторами.

З появою на суші живих організмів і виникненням рослин починається найважливіший етап в історії розвитку біосфери. З цього періоду почалося їх швидке поширення по планеті, і в даний час Землю населяє величезна кількість різноманітних рослинних і тваринних організмів (табл.15.1).

Таблиця 15.1 - Число основних типів рослин і тварин
(за П. П. Второвим і Н. Н. Дроздовим, 1974)

<i>Назва типу організмів</i>	<i>Приблизне число видів</i>	<i>Назва типу організмів</i>	<i>Приблизна кількість видів</i>
Зелені водорості	6 000	Найпростіші	30 000
Діатомові водорості	10 000	Губки	5 000
Бурі водорості	1 000	Кишковопорожнинні	9 000
Червоні водорості	2 500	Плоскі хробаки	6 000
Синьо-зелені водорості	1 500	Круглі хробаки	10 000
Бактерії	5 000	Кільчасті хробаки	7 000
Гриби	70 000	Моховинки	3 000
Лишайники	30 000	Молюски	108 000
Мохоподібні	25 000	Членістоногі без комах	70 000
Плауновидні	1 000	Комахи	1 000 000
Папороті	9 000	Іглошкірі	6 000
Голонасінні	1 000	Хребетні	35 000
Вкритонасінні	25 000		
Усього рослин	412 000	Усього тварин	1 289 000
Загальна кількість видів організмів			1 701 000

15.5. Структура біосфери та її межі

Важливою особливістю біосфери є її злитість з іншими геосферами Землі. Біосфера розміщується в границях атмосфери, гідросфери, літосфери.

Гідросфера являє собою сукупність усіх природних вод на земній поверхні та поблизу неї. Її маса – менш 0,03% маси всієї Землі. Майже 98% гідросфери складають солоні води океанів і морів, що покривають 71% земної поверхні. Близько 4% приходить на материкові льоди, озерні, річкові і підземні води, небагато води міститься в мінералах і в живій природі. Морська вода являє собою розчин, що містить у середньому 3,5% мінеральних речовин (її солоність звичайно виражається в промілях, ‰). Основним компонентом морської води є хлористий натрій, присутні також хлорид і сульфат магнію, сульфат кальцію, бромід натрію й ін.

Літосфера (від греч. lithos – камінь і sphaira – куля) – оболонка «твердої» Землі. Сьогодні вважають, що «тверда» Земля включає три концентричні оболонки, що називають земною корою, мантією і ядром. *Земна кора* – тонка зовнішня оболонка Землі середньою потужністю 32 км. Найбільш тонка вона під океанами (від 4 до 10 км), а найбільш товста – під материками (від 13 до 90 км). На кору приходить приблизно 5% об'єму Землі. Розрізняють континентальну і океанічну земну кору. Перша з них раніше називалася сіаль, оскільки граніти з яких вона складається, і деякі інші породи містять в основному сіліцій (Si) і алюміній (Al). Океанічна кора називалася Сіма, в зв'язку з переважанням в складі її порід кремнію (Si) і магнію (Mg). Висота поверхні земної кори істотно розрізняється від району до району: найвища точка на Землі – гора Джомолунгма (Еверест) у Гімалаях (8848 м над рівнем моря), а найнижча – на дні западини Челленджер у Маріанском жолобі поблизу Філіппін (11 033 м нижче р.м.).

Атмосфера - це повітряна оболонка, що складається в основному з азоту і кисню; досягає потужності до 20 тис. км. У менших концентраціях вона містить вуглекислий газ і озон. Стан атмосфери дуже впливає на фізичні, хімічні й особливо біологічні процеси на земній поверхні та у водяному середовищі. Найбільше значення для біологічних процесів мають кисень атмосфери, що використовується для дихання організмів і мінералізації омертвілої органічної речовини, вуглекислий газ, що витрачається при фотосинтезі, а також озон, що екранує земну поверхню від ультрафіолетового випромінювання.

Азот, вуглекислий газ, пари води утворилися в процесі еволюції планети завдяки вулканічній активності, а кисень – у результаті фотосинтезу.

Горизонтальних границь у біосфері немає і варто вести розмову тільки про її вертикальну розмірність. Біосфера по вертикалі розділяється на дві чітко відособлені області: верхню, освітлену світлом, - фотобіосферу, у якій відбувається фотосинтез, і нижню, «темну», - меланобіосферу, у якій фотосинтез неможливий. На суші границя між ними проходить по поверхні Землі. Біосфера охоплює нижню частину атмосфери до висоти озонового екрана (20-25 км), верхню частину літосфери (кора вивітрювання) і всю гідросферу до глибинних шарів океану. На розвиток життя, а, відтоді, і границі біосфери впливають багато факторів і насамперед наявність кисню, вуглекислого газу, води в її рідкій фазі. Обмежують область поширення життя і занадто високі чи низькі температури. Елементи мінерального харчування також впливають на розвиток життя. До обмежуючого фактору можна віднести і свержсолоне середовище (перевищення концентрації солей у морській воді приблизно в 10 разів). Позбавлені життям підземні води з концентрацією солей понад 270 г/л.

Верхня границя поширення життя в атмосфері визначається, як видно, не стільки низькими температурами, скільки згубною дією сонячної радіації. Так, пилок квіткових і голонасінних рослин, спори грибів, мохів, папоротей і лишайників, бактерії і найпростіші тваринні організми постійно чи із сезонною ритмікою присутні в повітрі. Можна стверджувати, що вся тропосфера, висота якої 8-10 км у полярних широтах і 16-18 км в екватора, у більшому чи меншому ступені заселена живими організмами. Верхня межа біосфери досить ясно проглядається в тропопаузі. Однак верхня межа занесення спор і мікроорганізмів (живі організми існують, але не розмножуються) можлива до верхньої границі стратосфери. Верхні шари тропосфери і стратосфери, у які можливе занесення мікроорганізмів, а також найбільш холодні і жаркі райони земної кулі, де організми можуть існувати лише в стані спокою, називаються **парабіосферою**.

Нижня межа поширення живого обмежується дном океану (глибина близько 11 км) чи ізотермою в 100⁰С. У морях і океанах найбільша концентрація життя знаходиться до евфотичної зони, куди проникає сонячне світло. Зазвичай її глибина не перевищує 200 м у морях і континентальних прісноводних басейнах.

У літосфері (за даними надглибокого буравлення на Кольському півострові ця цифра складає близько 6 км). Фактично життя в літосфері просліджується до глибини 3 км. Під океанами літосферна межа біосфери, імовірно, поширюється на 0,5-1,0 км і, можливо, на 3,0 км нижче дна. Однак існує більш обґрунтоване припущення, що заселеним мікроорганізмами може виявитися тільки 200-250-метровий шар донних опадів. Вірогідно встановлено, що мікрофлора живе в донних опадах потужністю від 5 см (Чорне море) до 10-12 м (Тихий і Індійський океани) і 114 м (Каспійське море). Про більш глибоке проникнення життя в літосферу, незважаючи на інтенсивні бурові роботи, достовірної інформації немає.

Нижче літосферної границі біосфери лежить «область колишніх біосфер», під якою В. І. Вернадський розумів оболонку Землі, що у геологічному минулому підлягала впливу життя.

Деякі вчені (В. А. Ковда, А. Н. Тюрюканов) включають до складу біосфери не тільки область життя, але й інші структури Землі, генетично зв'язані з іншою речовиною, тобто «колишні біосфери», у даний час позбавлені життя. Таку багат шарову оболонку Землі, що сформувалася в результаті діяльності живої речовини, припущено було назвати мегабіосферою (від греч. mega – великий).

Мегабіосфера містить у собі (Лапо, 1987).

А) апобіосферу – верхню частину атмосфери Землі вище рівня поширення форм життя в стані анабіозу;

б) парабіосферу;

в) біосферу;

г) метабіосферу, що відповідає «області колишніх біосфер» В. І. Вернадського.

Таким чином, вертикальна потужність океанічної біосфери складає 17 км, сухопутної до 12 км. Нагору, в атмосферу, біосфера простирається не вище найбільшої густини озонового екрана, що складає 22-24 км. Отже, межа довжини біосфери на Землі виражається цифрою 33-35 км, хоча теоретично вона може бути більш широкою.

Однак, основна маса живої речовини сконцентрована у відносно невеликому прошарку – **біостромі**, де знаходиться 98% усієї живої речовини.

У різних частинах нашої планети існує дуже різноманітне геохімічне середовище, що обумовлює утворення різко неоднорідного по хімічному складу живої речовини та у цілому створює велику мозаїчність біосфери.

15.6. Функції біосфери

Головна функція біосфери полягає в забезпеченні кругообігів хімічних елементів. До появи життя на Землі відбувався геологічний (великий) круговорот хімічних елементів. Він продовжується і зараз, але головною рушійною силою є енергія живої речовини. Тобто, можна говорити про біологічний (малий) кругообіг. Два типи кругообігів не існують окремо, а сполучаються і протікають одночасно, впливаючи один на одного. Глобальний біотичний кругообіг полягає в циркуляції речовин між ґрунтом, атмосферою, гідросферою і живими організмами. Кругообіг у системі «середовище – жива речовина – середовище» називають **біогеохімічним циклом**.

В.І. Вернадський показав, що з появою біосфери всі хімічні реакції на планеті чи протікають при особистій участі живої речовини чи в середовищі, фізико-хімічні умови якої обумовлені діяльністю живих організмів. А.І. Перельман назвав цей висновок **законом Вернадського**.

15.7. Поняття про живу речовину, її властивості та функції

Жива речовина - сукупність усіх живих організмів як фактор еволюції. Головне призначення живої речовини і його невід'ємний атрибут – нагромадження вільної енергії в біосфері. Звичайна геохімічна енергія живої речовини виробляється насамперед шляхом розмноження. Оцінити обсяги живої речовини можна за даними представленими у таблиці 15.2.

Таблиця 3152 Вміст біомаси організмів на Землі, *10¹² т
(у перерахуванні на суху речовину)

<i>Зелені рослини</i>	<i>Тварини і мікроорганізми</i>	<i>Разом</i>	<i>Усього</i>
На суші			2,432
2,38	0,02	2,4	
В океані			
0,002	0,03	0,032	

Вернадському належить відкриття такого основного закону біосфери: «Кількість живої речовини є планетною константою з

часів архейської ери, тобто за весь геологічний час». Протягом цього періоду живий світ морфологічно змінився невпізнанно, але такі зміни помітно не вплинули ні на кількість живої речовини, ні на її середній валовий склад. Справа тут у тім, як вважає Вернадський, що «у складній організованості біосфери відбувалися в границях живої речовини лише перегруповування хімічних елементів, а не корінні зміни їхнього складу і кількості».

Властивості живої речовини:

1. постійне збільшення енергії живої речовини;
2. наявність специфічних сполук (білки, ферменти), синтезованих тільки в живих організмах;
3. висока швидкість протікання хімічних процесів;
4. прагнення заповнити собою всю можливу територію;
5. висока (у порівнянні з неживою природою) морфологічна, хімічна, видова розмаїтість;
6. здатність до передачі генетичної інформації;
7. нездатність окремого організму до ізольованого існування;
8. усе живе походить тільки від живого (принцип Реді)

Форми існування життя: неклітинна (віруси) і клітинна представлена прокаріотами і еукаріотами.

Жива речовина в біосфері виконує дві основні функції: енергетичну і середовищеутворювальну.

Енергетична функція. Щоб біосфера могла існувати і розвиватися, їй необхідна енергія, власних джерел якої вона не має. Вона може споживати енергію тільки від зовнішніх джерел. Таким головним джерелом для біосфери є Сонце. Усього до Землі доходить $10,5 \cdot 10^6$ кдж/м² у рік сонячної енергії. Більше 30% сонячного випромінення відбивається атмосферою, хмарами у космічний простір, 8% відбивається пилом. Біля 10% випромінення, що проходить поглинається водяною парою, іншими газами. Лише 52% сонячного випромінення доходить до поверхні Землі. З цієї кількості енергії більша частина поглинається гідросферою, відбивається від поверхні літосфери, тобто майже 99% цієї енергії, що надійшла в біосферу, поглинається атмосферою, гідросферою і літосферою, а також бере участь у викликаних нею фізичних і хімічних процесах (рух повітря і води, вивітрювання й ін.). Якщо врахувати, що близько 40% поверхні вкрито зеленими рослинами, здатними до фотосинтезу то тільки близько 1% енергії накопичується на первинній ланці її поглинання і передається споживачам вже у виді концентрованої енергії хімічних зв'язків, чи енергії їжі. За іншими даними коефіцієнт корисної дії

фотосинтезу дуже низький і сягає 0,1-1,6%. Загальна кількість енергії, що запасається в рік у ході фотосинтезу складає $20,9 \cdot 10^{22}$ кДж. Ефективність переносу енергії живою речовиною досить низька. При переході від продуцентів до консументів I губиться 90% енергії, від консументів I до консументів II – 80%. Основні напрямки потоків енергії на Землі представлені на рисунку 15.2.

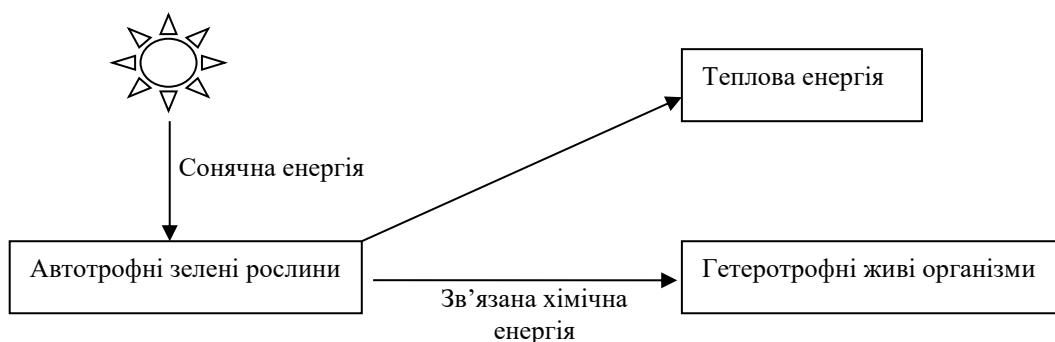
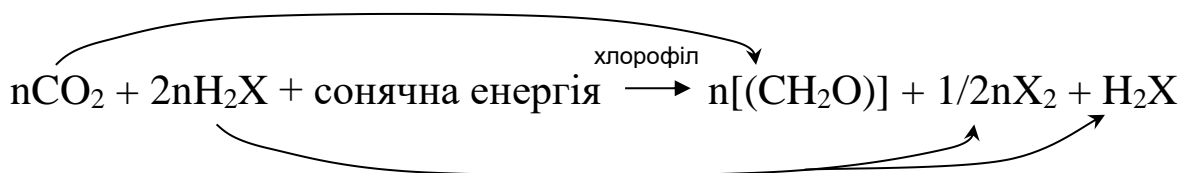


Рис. 15.2. Основні енергетичні потоки на Землі.

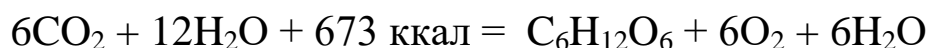
Зосередьмо увагу безпосередньо на процес який полягає в основі виконання енергетичної функції живою речовиною – фотосинтез.

Головним елементом який визначав розвиток біосфери були організми здатні здійснювати фотосинтез, тобто використовувати екзогенне джерело енергії – в даному випадку сонячну радіацію – для синтезу з вуглекислого газу, води і мінеральних елементів всіх органічних субстанцій, які необхідні для життя. Ці організми здатні перетворювати сонячну енергію у біохімічну. Голову реакцію фотосинтезу можливо записати у наступному вигляді:

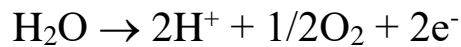


де, H_2X – донор електронів (X – кисень, сірка або інші відновники).

Сульфобактерії використовують для такої реакції сірководень, у інших автотрофних бактерій X є органічною речовиною. У зелених рослин X це кисень. Якщо взяти $n=6$, реакція фотосинтезу буде мати вигляд:



Фотосинтез є багатоетапною реакцією, яка заключається у тому, що в першій фазі (світлова) молекули хлорофілу збуджуються фотонами з довжиною хвилі 670-680 нм і втрачають електрони. Збуджені світлом хлорофільні молекули прискорюють фотоліз води згідно до схеми



Схоплена електронами енергія частково консервується у вигляді хімічної енергії при фотофосфорилуванні – синтез аденозинтрифосфату (АТФ). Крім того продукується відновна енергія (НАДФ*Н₂) шляхом приєднання до НАДФ втрачених хлорофілом електронів і вилучених при фотолізі протонів. (рис. 15.4)

У другій фазі (темнова) відбувається відновлення вуглекислого газу і синтез (цикл Кальвіну) вуглеводів, гліцерину, жирних кислот і амінокислот, завдяки НАДФ*Н₂ і АТФ.

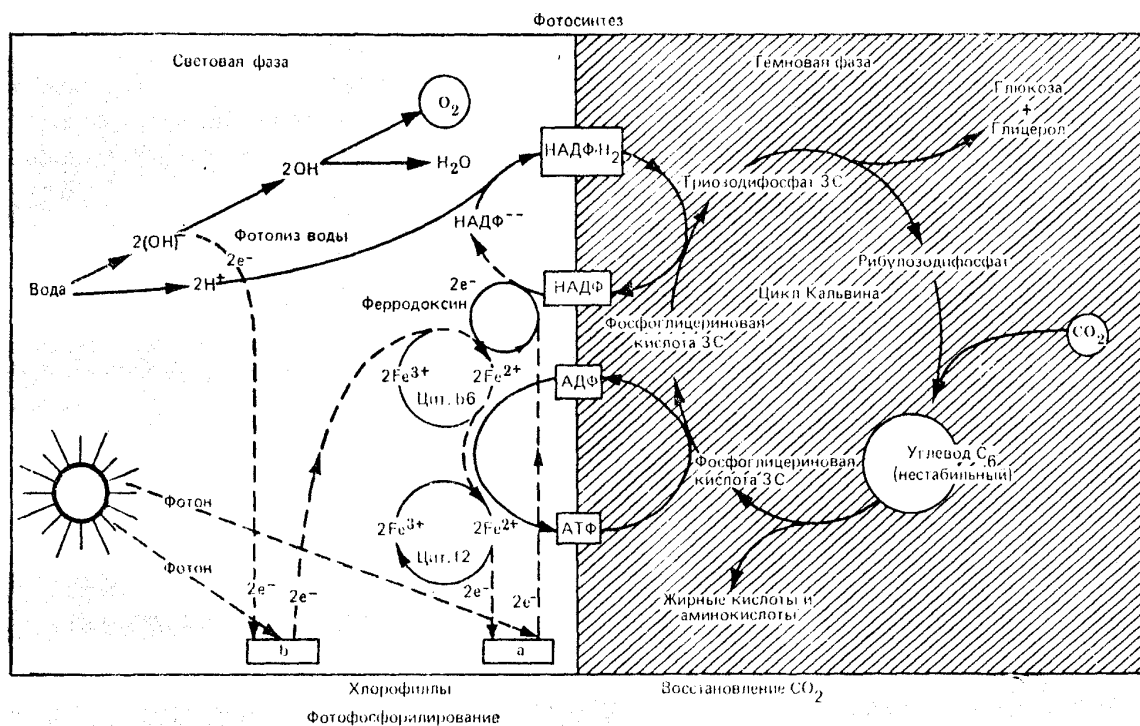


Рис.15.4. Механізм процесу фотосинтезу.

Середовищеутворювальна роль живої речовини в біосфері має, по В. І. Вернадському, хімічний прояв і виражається у відповідних біогеохімічних функціях, що свідчать про участь живих організмів у хімічних процесах зміни речовинного складу біосфери. Жива речовина виконує наступні середовищеутворювальні функції: газові, концентраційні, окислювально-відновні, біохімічні і біогеохімічні, зв'язані з діяльністю людини (Вернадський, 1965).

Газові функції полягають в участі живих організмів у міграції газів та їхніх перетворень. У залежності від того, про які гази мова йде, виділяється кілька газових функцій.

1. Киснево-диоксидвуглеродна – створення основної маси вільного кисню на планеті. Носієм даної функції є кожен зелений організм.
2. Диоксидвуглеродна, не залежна від кисневої – утворення біогенної вугільної кислоти як наслідок дихання тварин, грибів і бактерій.
3. Озонна і пероксидводнева – утворення озону (і, можливо, пероксиду водню). Біогенний кисень, переходячи в озон, охороняє життя від руйнівної дії радіації Сонця.
4. Азотна – створення основної маси вільного азоту тропосфери за рахунок виділення його азотовиділяючими бактеріями при розкладанні органічної речовини.
5. Вуглеводнева – здійснення перетворень багатьох біогенних газів, роль яких у біосфері величезна. До їхнього числа відносяться, наприклад, природний газ, терпени, що містяться в ефірних оліях.

Концентраційні функції зв'язані з акумуляцією живими організмами хімічних елементів з зовнішнього середовища – водню, вуглецю, азоту, кисню, кальцію, магнію, натрію, калію, фосфору і багатьох інших, включаючи важкі метали.

Внаслідок виконання окислювально-відновних функцій здійснюються хімічні перетворення речовин, що містять атоми з перемінною валентністю. Завдяки їй у результаті діяльності анаеробних бактерій у нижній третині профілю заболочених ґрунтів, практично позбавленого кисню, утворюються оксидні форми заліза.

Біохімічні функції зв'язані з життєдіяльністю живих організмів – їхнім харчуванням, диханням, розмноженням, смертю і наступним руйнуванням тіл.

Біогеохімічні функції, зв'язані з діяльністю людини та забезпечили великі зміни хімічних і біохімічних процесів у біосфері, сприяють становленню її нового еволюційного стану – ноосфери.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Чому можна вважати біосферу глобальною природною системою?
2. Сформулюйте основні положення вчення В.І. Вернадського про біосферу.
3. Форми біосфери за В.І. Вернадським.
4. В чому полягає суть закону Вернадського?
5. Назвіть основні етапи формування біосфери.
6. Структура та морфологія біосфери.
7. Межі біосфери.
8. Властивості та функції біосфери як глобальної екосистеми.
9. Поняття про біогеоценоз.
10. Геологічний та біологічний кругообіги.
11. Жива речовина планети, її функції.
12. Біогенна, біокосна, косна речовина.
13. Геохімічна неоднорідність біосфери.

10. Біосферу можна віднести до:

- А) ізольованої системи
- Б) замкнутої системи
- В) відкритої системи.

11. Вважають, що життя виникло:

- А) 5,5 млрд. років назад
- Б) 3,2-3,5 млрд. років назад
- В) 1,0-1,2 млрд. років назад
- Г) 500-550 млн. років назад

12. Після яких геохронологічних подій в історії розвитку біосфери маса живої речовини зросла в декілька сотень разів?

- А) після заселення зеленими рослинами суходолу;
- Б) після появи водоростей;
- В) після появи хребетних тварин;
- Г) після появи людини.

13. Вугільні родовища виникли у:

- А) девоні
- Б) юрі
- В) карбоні
- Г) плейстоцені

14. Який фактор є лімітуючим для верхньої межі біосфери:

- А) низькі температури;
- Б) високі температури;
- В) відсутність кисню;
- Г) УФ-випромінення.

15. Найбільший вміст живої речовини в атмосфері знаходиться у:

- А) тропосфері;
- Б) мезосфері;
- В) стратосфері;
- Г) іоносфері.

16. Середня межа вертикальної товщини біосфери складає:

- А) 50-55 км;
- Б) 10-8 км;
- В) 2-3 км;
- Г) 33-35 км.

17. Який фактор на Землі змінив її атмосферу з відновної в кисневу?

- А) великий геологічний кругообіг;
- Б) вплив сонячної радіації;
- В) поява і розмноження автотрофних водоростей;
- Г) виникнення квіткових рослин.

18. Які з наведених живих організмів складають більшу частину біомаси планети:

- А) зелені рослини; В) мікроорганізми;
Б) тварини; Г) гриби.

19. Яка з наведених властивостей живої речовини невірна:

- А) здатність до передачі генетичної інформації
Б) здатність до ізольованого існування
В) висока швидкість протікання хімічних процесів
Г) високий морфологічний, хімічний, видовий різновид.

20. Яку з наведених функцій не виконує жива речовина:

- А) енергетичну
Б) газову
В) біогеохімічну
Г) транспортну
Д) концентраційну

21. Шар біосфери, у якому можливо занесення мікроорганізмів і де організми можуть існувати лише у стані спокою називають:

- А) тропопаузою; В) парабіосферою;
Б) фотобіосферою; Г) палеобіосферою.

22. Зелені рослини виділяють кисень до атмосфери в результаті процесу:

- А) дихання; В) транспірації;
Б) фотосинтезу; Г) геліотропізму.

23. Сукупність усіх живих організмів біосфери називають:

- А) біом; В) органічна речовина;
Б) біомаса; Г) жива речовина.

ТЕМА 16

РОЛЬ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЖИТТІ ЖИВИХ ОРГАНІЗМІВ

План викладення матеріалу:

- 16.1. Загальні поняття про хімічний склад живої речовини.
- 16.2. Біологічна класифікація хімічних елементів.
- 16.3. Геохімія та фізіологічна роль макро- і мікроелементів.

16.1. Загальні поняття про хімічний склад живої речовини

До складу живих організмів входить більше 80 хімічних елементів. Жива речовина в основному складається з елементів, що утворюють газову та водні оболонки Землі. Проте, ці елементи містяться в інших співвідношеннях. Наприклад, кисню в атмосфері близько 23%, а у живій речовині 65-70%. Водню у літосфері 0,93%, а у живій речовині близько 10%. Частина решти елементів складає 20-25%, де переважає частка вуглецю, азоту та кальцію (до 10%). сірки, фосфору, калію, кремнію у живих організмах не більше 1%, а таких елементів, як залізо, хлор, алюміній, натрій, магній – 0,1-0,01%. Загальні уявлення про хімічний вміст живої речовини можливо отримати розглянувши вміст хімічних елементів у клітині (табл. 16.1).

Таблиця 16.1. Вміст хімічних елементів у клітині

Елементи	Кількість, %	Елементи	Кількість, %
<i>Кисень</i>	65-75	<i>Кальцій</i>	0,04-2,00
<i>Вуглець</i>	15-18	<i>Магній</i>	0,02-0,03
<i>Водень</i>	8-10	<i>Натрій</i>	0,02-0,03
<i>Азот</i>	1,5-3	<i>Залізо</i>	0,01-0,015
<i>Фосфор</i>	0,2-1,0	<i>Цинк</i>	0,0003
<i>Калій</i>	0,15-0,4	<i>Мідь</i>	0,0002
<i>Сірка</i>	0,15-0,2	<i>Йод</i>	0,0001
<i>Хлор</i>	0,05-0,10	<i>Фтор</i>	0,0001

Якщо прийняти, що загальну масу живих організмів складають рослини суши, то біомаса Землі в перерахунку на суху речовину становить $2,44 \cdot 10^{12}$ т. Середня зольність рослин дорівнює 5%, тобто маса всіх зольних елементів в рослинах планети становить 125 млрд. т. Хімічний склад рослин неоднорідний і обумовлений вмістом

біологічно важливих та структурних речовин. Так, у водоростях переважають вуглеводи, ніж білки. У складі лишайників менше білків, але з'являється лігнін. У дерев ще більше лігніну, проте серед вуглеводів переважає целюлоза. У травах менше лігніну, але зростає вміст білків.

Хімічний склад рослин залежить від фази вегетації. Від весни до осені у листях багатьох дерев зростає кількість кобальту, нікелю, міді, кремнію, заліза, кальцію.

Хімічний склад тварин різниться з рослинами. В організмі тварин більше накопичується азоту, фосфору, сірки, вуглецю, кальцію та менше кремнію, алюмінію, марганцю, ніж у рослинах.

Зміни хімічного складу відбувалися у процесі еволюційного розвитку. З виникненням повітряного дихання гемоціанова кров у тварин змінилася на гемоглобінові, що супроводжувалося зменшенням вмісту міді та збільшенням вмісту заліза в організмах тварин. Поступово змінювався склад кістяку тварин від кремнеземного ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) у найпростіших та карбонатного у кишковопорожнинних до фосфатного у хордових. У рослин в зв'язку зі збільшенням вмісту білків зростає вміст фосфору та сірки. Подібні трансформації привели до суттєвого розмаїття хімічного складу живих організмів (рис.16.1).

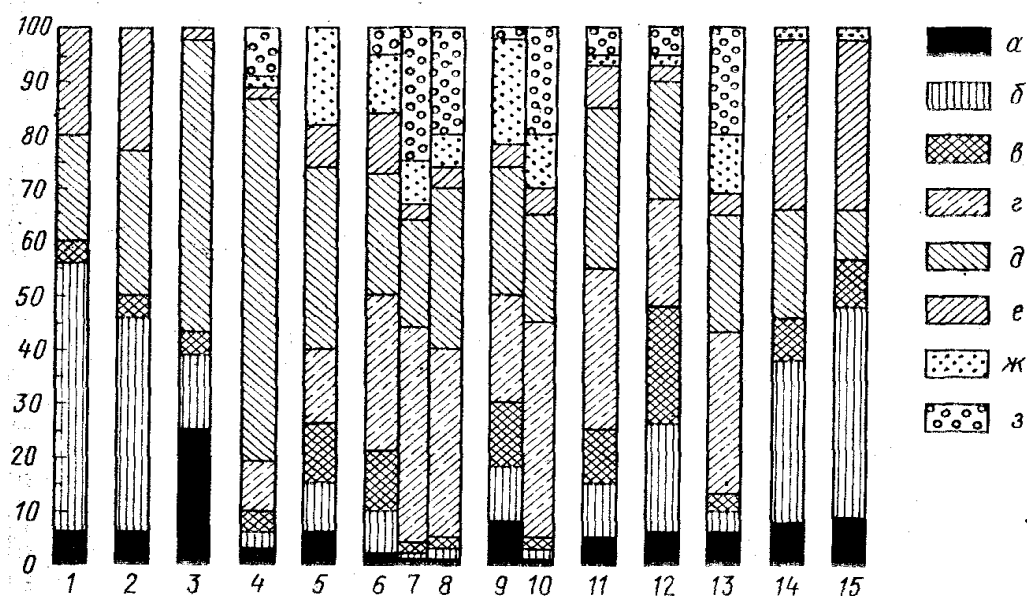


Рис.16.1. Середній хімічний склад організмів (% на суху речовину): (1-бактерії, 2-гриби, 3-водорості, 4-лишайники, 5-мхи, 6-хвоя дерев, 7-деревина хвойних дерев, 8-корені хвойних дерев, 9-листя дерев, 10-деревина листвених дерев, 11-злакові трави, 12-бобові трави, 13-корені трав, 14-безхребетні тварини, 15-хребетні тварини; а- зола, б- білки та азотовмісні сполуки, в- моно- і олігосахариди, г- целюлоза, д- інші вуглеводи, е- ліпіди, ж- таніни і флавоноїди, з- лігнін).

16.2. Біологічна класифікація хімічних елементів

Неоднорідність хімічного складу тварин та рослин зв'язана з неоднорідним споживанням хімічних елементів. Тому дуже важливо знати яка роль кожного елементу у формуванні та життєдіяльності організмів? В перше намагався дати відповідь Виноградов А.П., коли вказав, що кількісний хімічний елементарний склад живої речовини є періодична функція атомного номера елементу. Фрей-Віслінг звернув увагу на те, що хімічні елементи, які необхідні рослинам займають чітко визначене положення у періодичній системі Д.І. Менделєєва – всі вони розташовані на лініях між вуглецем та аргоном. Він назвав їх *лініями поживних речовин*.

Періодична система елементів Д. І. Менделєєва

	Групи									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H						1 H гідроген	2 He гелій		
2	3 Li літій	4 Be берилій	5 B бор	6 C карбон	7 N нітроген	8 O оксиген	9 F флюор	10 Ne неон		
3	11 Na натрій	12 Mg магній	13 Al алюміній	14 Si силіцій	15 P фосфор	16 S сульфур	17 Cl хлор	18 Ar аргон		
4	19 K калій	20 Ca кальцій	21 Sc скандій	22 Ti титан	23 V ванадій	24 Cr хром	25 Mn манган	26 Fe ферум	27 Co кобальт	28 Ni нікол
	29 Cu купрум	30 Zn цинк	31 Ga галлій	32 Ge германій	33 As арсен	34 Se селен	35 Br бром	36 Kr криптон		
5	37 Rb рубидій	38 Sr стронцій	39 Y ітрій	40 Zr цирконій	41 Nb ніобій	42 Mo молібден	43 Tc технецій	44 Ru рутений	45 Rh родій	46 Pd палладій
	47 Ag аргентум	48 Cd кадмій	49 In індій	50 Sn станум	51 Sb сурма	52 Te теллур	53 I йод	54 Xe ксенон		
6	55 Cs цезій	56 Ba барій	57 La* лантан	72 Hf гафній	73 Ta тантал	74 W вольфрам	75 Re реній	76 Os осмій	77 Ir іридій	78 Pt платина
	79 Au аурум	80 Hg гідраргіум	81 Tl таллій	82 Pb плюмбум	83 Bi бісмут	84 Po полоній	85 At астат	86 Rn радон		
7	87 Fr францій	88 Ra радій	89 Ac** актиній	104 Ku курчатовій	105 Ns нільсборій	106 Am				

Далі було встановлено, що для організмів життєва необхідність хімічного елементу обумовлена не лише його положенням у системі а й його потенціалом іонізації, радіусом атома. А.І. Войнар встановив, що у галогенів зі зростанням порядкового номеру зростає здатність утворювати біологічно активні речовини. Крім того, встановлено, що зі зростанням заряду ядра атома елементу підсилюється його токсичність. На даний час чітко встановлено, що біологічна роль хімічних елементів визначається не стільки їх кількісним вмістом в організмі, скільки активністю участі в процесах утворення органічної речовини.

Організми акумулюють в основному 11 елементів: О, С, Н, Са, N, К, Р, Mg, S, Si, Na. Ферсман А.Е. вказував, що виникнення життя та подальше його існування неможливо без 17 хімічних елементів (*біофілів*): О, С, Н, Са, N, К, Р, Mg, S, Si, Na, I, В, V, Mn, Fe, Cu. Відношення концентрації елементу у живій речовині до кларку було названо *біофільністю*.

В залежності від ролі елементів у живій речовині та біологічному кругообігу Б.Б.Полинов поділив їх на дві групи: *органогени та домішки*.

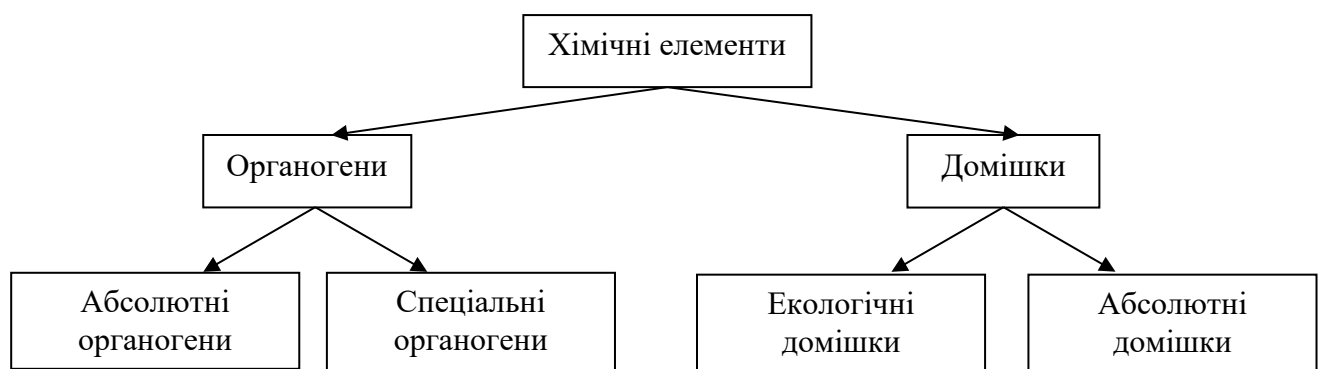


Рис. 16.2. Класифікація хімічних елементів за участю в біологічному колообігу (за Полиновим Б.Б.)

Абсолютні органогени – це 8 елементів, без яких неможливо існування життя ні в якій формі (О, Н, С, К, Р, N, Mg, S).

Спеціальні органогени – це 13 елементів (Si, Na, Са, F, Sr, I, В, Zn, Br, Se, Mn, Fe, Cu), які необхідні багатьом організмів, але не всім.

Екологічні домішки – це хімічні елементи, які в процесі гіпергенезу гірських порід переходили до розчинів (за виключенням К, N, Li, Rb) а потім частково споживалися рослинами. Рослини, що накопичують значні кількості домішок, більші ніж це потрібно для нормального

росту за певних екологічних умов називають **рослинами-концентраторами**.

Абсолютні домішки – це хімічні елементи (рідкі розсіяні елементи, шляхетні гази), які не тільки не потрібні рослинам, але і не накопичуються в їх організмі як домішки і виводяться до оточуючого середовища.

В ході пристосування рослин до геохімічних умов елементи переходили з одної групи до іншої.

Всі органогени після відмирання організмів повертаються до ґрунтів та інших організмів і на 90-98% включаються до нового кругообігу. На відміну від цього, домішки швидко виносяться за межі ґрунтів і ландшафтів.

Участь кожного хімічного елементу в біологічному кругообігу характеризує **коефіцієнт біологічного поглинання (КБП)** (Перельман А.І., 1966).

$$КБП = \frac{X}{N_x}$$

де, X – вміст елементу у золі організму (за звичай рослин)

N_x – вміст елементу x в гірській породі або в земній корі в цілому.

КБП залежить від виду живого організму та умов середовища. Наприклад, рослини, що ростуть на кислих ґрунтах більш інтенсивно поглинають катіоногенні елементи (свинець, цинк, нікель), а лужних або нейтральних – аніоногенні елементи (молібден, ванадій, хром, бор). Для поживних елементів КБП більший. Перельман А.І. розподілив елементи за ступенем їх поглинання на чотири групи (табл. 4.2).

Ковалевський А.Л. запропонував **коефіцієнт відносного поглинання (КВП)**, який розраховується за формулою:

$$КВП = \frac{C_p}{C_r}, \text{ де}$$

C_p – концентрація елементу в золі досліджуваної рослини;

C_r – концентрація того ж елементу в золі еталонного виду.

КВП використовується при біогеохімічному пошуку місць народжень корисних копалин. За думкою Брукс Р., цей показник можливо використовувати при порівнянні ступеню поглинання

елементів двох рослин різних видів, що ростуть у східних умовах на відстані до 3 м одне від одного.

Таблиця 16.2. Ряди біологічного поглинання хімічних елементів (Перельман, 1968)

		Коефіцієнти біологічного поглинання				
		100n	10n	n	0, n	0,0 n – 0,00n
Елементи біологічного	енергічного	P, S, Cl, Br, I				
	сильного			Ca, Na, Mg, K, Sr, Zn, B, Se, F		
Елементи біологічного	середнього				Mn, Ba, Ni, Cu, Co, Pb, Sn, Ag, Hg, Ra	
	слабкого				Si, Al, Fe, Cr, Be, Cd, Li, V, Nb, Ta, U, Y, W, Rb	

Себіном Д. (1955) був запропонований *акропетальний коефіцієнт*, який дорівнює відношенню концентрації елементу в окремій частині рослини (C_0) до концентрації того ж елементу в еталонній частині даного рослинного виду (C_x).

$$AK = \frac{C_0}{C_x}$$

Зміни величини АК часто свідчать про те, що рослина відчуває екологічний стрес.

16.3. Геохімія та фізіологічна роль макро- і мікроелементів

Всі елементи за їх вмістом у живих організмах розділяють на макро- та мікроелементи. Проте, такий розподіл не говорить про незначну роль мікроелементів у житті організмів. До **макроелементів** відносять ті хімічні елементи, вміст яких у живих організмах більше

0,01%, а це O, C, H, Ca, N, K, P, Mg, S, Si, Na, Fe, Cl, Al. До **мікроелементів** відносять елементи вміст яких в живих організмах не перебільшує 0,01%, але вони життєво необхідні живим організмам для здійснення фізіолого-біохімічних процесів. У таблиці 16.3 наведені дані про вміст макро- та мікроелементів в деяких геосферах та живій речовині.

Таблиця 16.3. Вміст хімічних елементів в земній корі, біосфері, рослинах та тваринах суши і ґрунтах (% від маси в перерахунку на суху речовину)

Елемент	Земна кора ¹	Біосфера ¹	Рослини суши ²	Тварини суши ²	Ґрунти ¹
<i>C</i>	0,023	18	45	47-63	2
<i>O</i>	47	78	42	14-18	49
<i>H</i>	0,9	10,5	5,5-6,5	9,4-7,0	-
<i>N</i>	0,03	3,1	1,5	5	0,1-0,6
<i>P</i>	0,09	0,1-0,5	0,23	1,7-4,4	0,08
<i>K</i>	2,47	0,1	1,4	0,74	1,36
<i>S</i>	0,047	0,51	0,34	0,5	0,085
<i>Ca</i>	2,96	5,1	1,8	0,02-8,5	1,37
<i>Mg</i>	1,87	0,41	0,32	0,1	0,63
<i>Al</i>	8,05	0,05	0,02-0,05	0,0004-0,01	7,13
<i>Fe</i>	4,85	0,11	0,014	0,016	3,8
<i>Na</i>	2,5	0,02	0,12	0,4	0,63
<i>Si</i>	29,5	0,21	0,02-0,5	0,012-0,6	33
<i>Mn</i>	0,1	0,01	0,063	$0,2 \times 10^{-4}$	0,085
<i>B</i>	12×10^{-4}	0,001	0,005	$0,5 \times 10^{-4}$	0,001
<i>Cu</i>	47×10^{-4}	2×10^{-4}	0,0014	$2,4 \times 10^{-4}$	0,002
<i>Zn</i>	83×10^{-4}	5×10^{-4}	0,01	0,016	0,005
<i>Mo</i>	$1,1 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-4}$	$1-10 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-4}$	0,0003
<i>Co</i>	18×10^{-4}	$0,2 \times 10^{-4}$	$0,5 \times 10^{-4}$	$0,03 \times 10^{-4}$	0,0008
<i>I</i>	$0,1 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-4}$			0,0005
<i>F</i>	0,066	5×10^{-4}	$0,5-40 \times 10^{-4}$	0,05-0,015	0,02

¹ – за А.П. Виноградовим (1962, 1966)

² – за Bowen G. (1966).

Якщо поглянути на дані наведені у таблиці, то прослідковується певна закономірність, а саме: при зростанні порядкового номеру хімічного елементу його вміст зменшується не лише в літосфері (як було встановлено Ферсманом), а й у живій речовині. Тобто існує тісний зв'язок між складом косної неживої речовини та компонентами біосфери, живими організмами (рис.16.3).

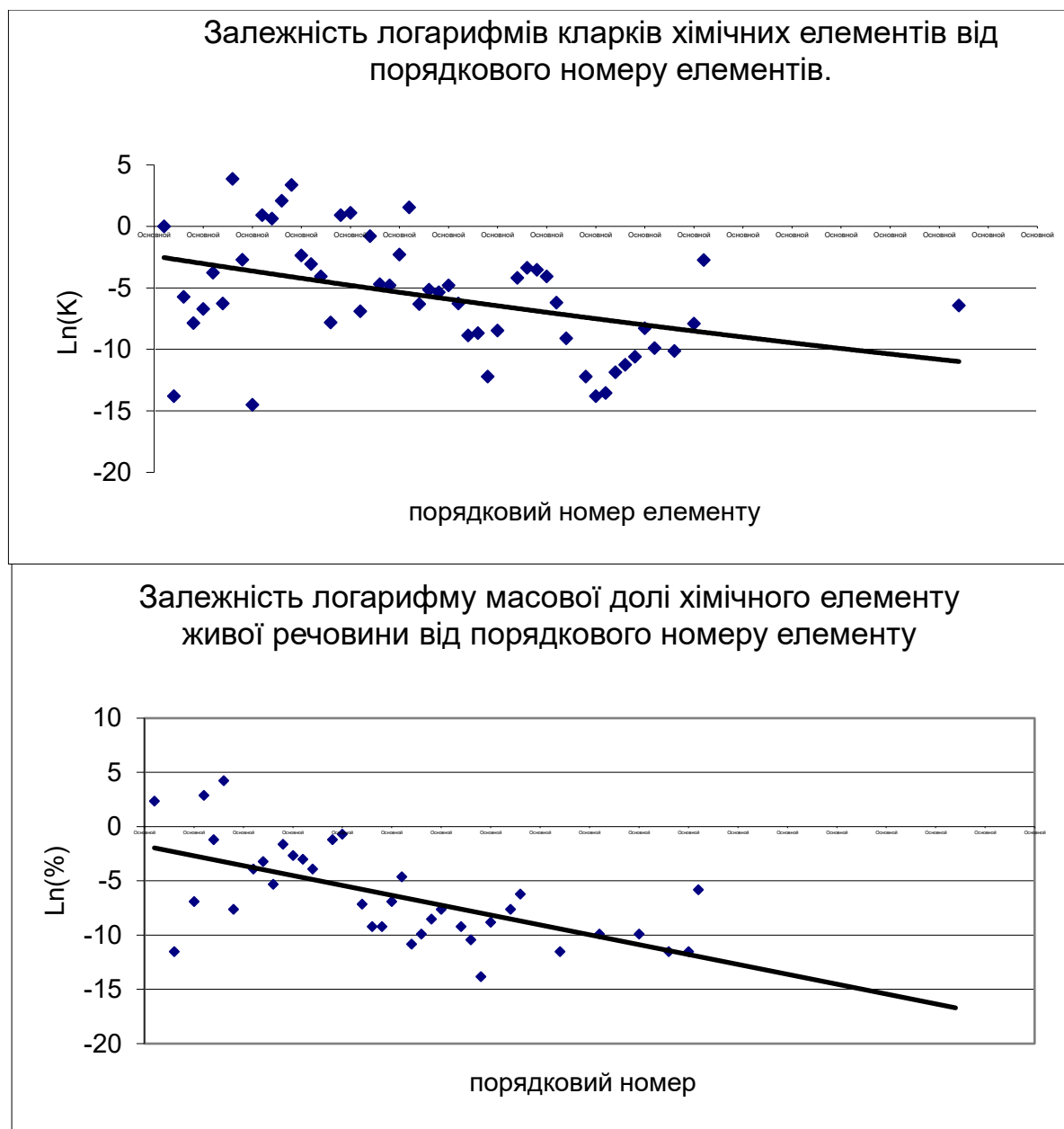


Рис. 16.3. Зв'язок вмісту хімічних елементів у земній корі та живій речовині.

Кисень – газ. Як хімічний елемент входить до складу води, органічних речовин (білків, вуглеводів, жирів, ДНК,РНК), неорганічних речовин (вуглекислий газ, гідрокарбонати, сульфати, фосфати). Кисень сильний окисник. Приймає участь в процесах дихання та мінерального живлення рослин.

Вуглець у природі зустрічається у рідкому (нафта), твердому (вугілля), газоподібному стані (метан, вуглекислий газ). В загальній біомасі суши маса вуглецю становить $1,35-4,5 \times 10^{12}$ т. Вуглець у вигляді CO_2 асимілюється рослинами у ході фотосинтезу, накопичується у ґрунтах. Вуглець є скелетним елементом усіх органічних речовин.

Водень у земній корі зв'язаний у вигляді вуглеводнів, води. В ґрунтах входить до складу солей амонію, гідрокарбонатів, гідро- та дігідрофосфатів. Приймає участь у процесах гідролізу, синтезу, відновлення. Наявність іонів водню в ґрунтах визначає їх кислотність.

Азот у вільному стані знаходиться лише в атмосфері. В ґрунтах азот знаходиться переважно в органічній частині ґрунту. В живих організмах входить до складу органічних сполук (білків, пептидів, амінокислот, ДНК, РНК, хлорофілу, алкалоїдів, нуклеотидів, порфіринів, сечовини) та неорганічних (аміаку, солях амонію).

Кальцій в організмі тварин знаходиться у вигляді гідроксіапатиту у кістках та зубах (97%). У вигляді вільних та зв'язаних з біополімерами іонів в усіх рідинах та тканинах організму. В рослинах переважно локалізується в старих листях. Необхідний для нормального росту рослинних та тваринних організмів. Регулює діяльність нервової, м'язової систем. При недостатку кальцію знижується згортання крові, міцність костей.

Фосфор входить до складу м'язового волокна, тканин мозку, зубної емалі у вигляді солей та складних ефірів фосфорних кислоти (фосфопротеїни, фосфоліпіди, ДНК, РНК, макроергічні сполуки – АТФ та ін.) (75%) та гідроксіапатиту кісток.

Калій – головний внутрішньоклітинний катіон, один з головних елементів живлення у рослин, кофактор ферментів. Забезпечує осмотичну рівновагу та збудливість біомембран. У ґрунтах калій входить до складу первинних та вторинних мінералів, фіксується в необмінному стані, а обмінній та водорозчинній формах поглинається рослинами.

Сірка є типовим біофілом. У природі зустрічається у вигляді сульфатів, сульфідів, ефірів сірчаної кислоти. Сірка приймає участь в різних біохімічних процесах (азотний та білковий обмін) та відкривається у складі амінокислот, пептидів, білків, коферментів, полісахаридів, жовчних кислот, т-РНК, антиоксидантів (глутатіон).

Хлор - основний аніон позаклітинних рідин. Забезпечує осмотичну рівновагу. В організмах тварин у складі соляної кислоти шлункового соку.

Натрій – основний позаклітинний катіон. Забезпечує осмотичну рівновагу та збудливість біомембран.

Магній входить до складу хлорофілу, фітину, каротинів. Кофактор ферментів. Компонент зубів та кісток. Зв'язаний в обміні речовин з кальцієм та фосфором.

Залізо зустрічається в живих організмах у складі гемопротейнів, залізо-сіркових білків. Приймає участь в окисно-відновних реакціях завдяки здатності до переходу $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, в утворенні гемоглобіну та транспортуванні кисню.

Алюміній – біологічна роль достатньо не з'ясована, проте деякі рослини за відсутності алюмінію знижують ростові процеси.

Кремній – в рослинах зустрічається у клітинних стінках. Регулює поглинання фосфат-іонів в рослинах, метаболізм алюмінію. Недостаток кремнію приводить до надлишкового накопичення заліза, марганцю в листях, що викликає некроз тканин.

Марганець входить до складу простетичної групи ферментів, активує утворення хлорофілу, приймає участь у фотосинтезі, диханні, азотному, ауксиновому та нуклеїновому обміні. Марганець регулює вміст заліза (II). Рослини поглинають лише Mn^{+2} , в ході біологічного циклу він переходить до Mn^{+4} . приймає участь в ґрунто- та гумусоутворенні. В ґрунтах знаходиться у вигляді солей, оксидів, гідроксидів. На кислих ґрунтах утворює розчинні фосфати, а на нейтральних та лужних – важкорозчинні форми.

Бор приймає участь в обміні білків, вуглеводів, деяких біологічно активних речовин. При недостатку бору відбувається відмирання точки росту, некроз тканин. При надлишку бору спостерігається засихання старих листів, знижується ріст. Тварини та гриби не поглинають бор. В ґрунтах бор утворює біологічні сполуки, зв'язані в основному з гідроксидами алюмінію та заліза.

Мідь входить до складу метало ферментів, приймає участь в процесах дихання, фотосинтезу, засвоєнню молекулярного азоту, синтезі хлорофілу. Мідь позитивно впливає на посухостійкість та морозостійкість рослин.

Цинк входить до складу 39 металоферментів як кофактор. В рослинах цинк є внутріклітинним регулятором метаболічних процесів. Дикі рослини містять більшу кількість цинку у порівнянні з сільськогосподарськими. При цинковому голодуванні спостерігається дрібнолистість у плодівих, хлороз у кукурудзи, скручування листів у томатів.

Молібден є кофактором ферментів. Переважно накопичується в листях. Досить високий вміст молібдену у бобових (0,35 мг/кг). На кислих ґрунтах молібден виявляє захисні властивості проти підвищених концентрацій алюмінію.

Кобальт входить до складу всіх вищих та нижчих рослин. Необхідний для життєдіяльності клубенькових бактерій. Входить до складу вітаміну В₁₂ і є кофактором ферментів.

Йод завдяки міграції з гірських порід акумулюється в морській воді та тваринах. Так, в губках вміст йоду сягає 8%, тоді як у злакових, овочевих – 0,05 мг/кг, а у питній воді – 0,002-0,0002 мг/л. Йод регулює дихання та вуглеводний обмін. Входить до складу гормонів щитовидної залози.

Фтор у природі зустрічається у вигляді фториду кальцію. Багато рослин накопичують фтор (чай, петрушка). У великих концентраціях фтор токсичний. В організмі тварин є компонентом мінеральної частини зубів та кісток.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Які головні елементи входять до хімічного складу живої речовини?
2. Назвіть фактори, що впливають на хімічний склад організмів.
3. Поняття про лінії поживних речовин.
4. Які елементи можна віднести до біофільних?
5. В чому полягає різниця між органогенами та домішками?
6. Якою величиною можна охарактеризувати участь елементу в біологічному кругообігу?
7. Поняття про макро- і мікроелементи.
8. Фізіолого-біохімічна роль деяких макро- і мікроелементів.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 16

1. Середня зольність рослин складає:

- А) 0,5% В) 50%
Б) 5,0% Г) 0,05%

2. Який з наведених елементів не відноситься до зольних?

- А) кальцій В) цинк
Б) карбон Г) магній

3. Вміст якого з елементів найбільший в біосфері?

- А) С В) Са
Б) Н Г) О

4. Вміст якого з елементів зростає в біосфері та зменшується в літосфері?

- А) водень В) залізо
Б) калій Г) магній

5. Біологічна роль якого з елементів в тваринних організмах менша, ніж в рослинних?

- А) С В) Si
Б) N Г) Fe

6. Яка група містить лише біофільні елементи:

- А) С, Н, К, Mg
- Б) S, O, N, Bi
- В) Ag, V, Kr, He
- Г) F, Fe, At, Pb

7. Який з наведених варіантів містить лише елементи органогени?

- А) К, Р, Sb, Hg
- Б) N, H, Hb, K
- В) Ca, I, Cl, Sn
- Г) O, C, H, S

8. Елементи, які не тільки не потрібні живим організмам, не накопичуються і виводяться з них, називають:

- А) абсолютні органогени
- Б) спеціальні органогени
- В) екологічні домішки
- Г) абсолютні домішки

9. Елементи без яких не можливо існування життя ні в якій формі:

- А) абсолютні органогени
- Б) спеціальні органогени
- В) екологічні домішки
- Г) абсолютні домішки

10. Відношення вмісту елементу в золі організму до його вмісту в гірській породі називають:

- А) кларком концентрації
- Б) коефіцієнтом біологічного поглинання
- В) коефіцієнтом відносного поглинання
- Г) акропетальним коефіцієнтом

11. Натрій відносять (за Перельманом) до елементів:

- А) енергійного біологічного накопичення
- Б) сильного біологічного накопичення
- В) середнього біологічного захвату
- Г) слабого біологічного захвату

12. Який з наведених елементів відноситься до елементів енергійного біологічного накопичення?

- А) Р
- Б) Zn
- В) Ba
- Г) Cu

13. Який варіант містить лише мікроелементи:

- А) Cu, Zn, Mo, Mn
- Б) H, Mg, Co, I

- В) F, B, S, K
- Г) V, Se, Ca, C

14. Який з варіантів містить лише мікроелементи:

- А) Si, P, Co, Br
- Б) Sr, Ca, Mn, Mo
- В) Al, S, P, O
- Г) F, I, Br, Zn

15. Елементи родини заліза мають значення КБП:

- А) $n > 100$
- Б) $10 < n < 1$
- В) $100 < n < 10$
- Г) $1 < n < 0.01$

ТЕМА 17

ВПЛИВ ГЕОХІМІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА НА РОЗВИТОК І ХІМІЧНИЙ СКЛАД РОСЛИН

План викладення матеріалу:

- 17.1. Механізми адаптації рослин до геохімічного середовища.
- 17.2. Поняття про порогові концентрації.
- 17.3. Фактори впливу на хімічний склад рослин.

17.1. Механізми адаптації рослин до геохімічного середовища

Стан геохімічного середовища динамічний – форми і концентрації хімічних елементів з часом та у просторі постійно змінюються. Тому один і той самий вид рослин може опинитися у самих різних геохімічних умовах і мусить або пристосовуватися, або гинути.

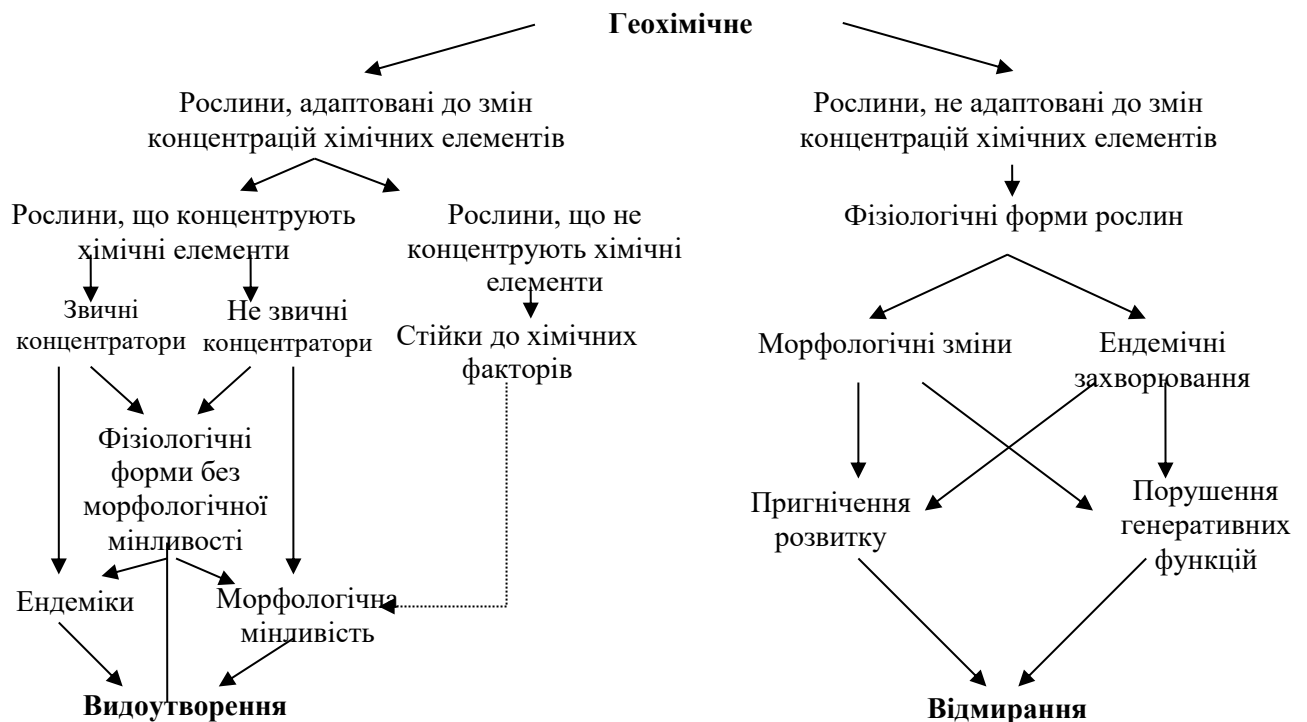


Рис. 17.1. Схема адаптації рослин до геохімічного середовища (за Ковальським В.В., 1974).

В залежності від реакції на геохімічне середовище можна виділити дві великі групи рослин:

- 1) рослини адаптовані до змін концентрації хімічних елементів;

2) рослини, не адаптовані до змін концентрації елементів.

Перша група рослин в процесі еволюційного розвитку не лише виживає, а й утворює нові види, друга – відмирає. Адаптовані рослини розвиваються нормально та серед них з'являються нові форми – **фізіологічні форми**. У фізіологічних форм можуть бути змінені або не змінені зовнішні морфологічні ознаки. Особливу групу серед нових фізіологічних форм займають **ендемичні види (ендеміки)** – види або різновиди рослин, що мають досить вузький ареал розповсюдження, обмежений геохімічним середовищем та відмічається підвищеною або зниженою концентрацією одного або декількох хімічних елементів.

Серед адаптованих до геохімічного середовища рослин виділяють **незвичні концентратори** – рослини, що концентрують хімічні елементи змушено, в наслідок їх високої концентрації у середовищі та утворюють нові форми морфологічної та морфогенетичної мінливості (зміна зовнішніх форм та фізіологічних функцій). Морфологічна мінливість може виявлятися у поліморфізмі квітів (розсічення пелюстка під впливом свинцю та цинку, зміна пігментації листя під впливом молібдену, нікелю, ртуті, міді). Таким чином на рудних місцях народження формується специфічна ендемічна флора.

Серед адаптованих рослин виділяють рослини які індиферентно відносяться до геохімічного середовища та не концентрують хімічні елементи у своєму організмі. Наприклад, злакові не реагують на різні рівні бору, кобальту у ґрунті.

Рослини, які не пристосувалися до змін геохімічного середовища в процесі еволюції відмирають в наслідок появи ендемічних захворювань, порушень генеративних функцій та пригнічення росту.

В даний час у природі ми зустрічаємося з усіма групами рослин, що знаходяться на різних стадіях свого еволюційного розвитку.

17.2. Поняття про порогові концентрації

Хімічний склад живих організмів за звичай відображає фоновий вміст хімічних елементів у ландшафті. Так, рослини, що ростуть на солончаках збагачені натрієм, хлором, сіркою. Лісова рослинність збагачена залізом та алюмінієм, а степова – кальцієм. Проте, рослини накопичують не безкінечно великі концентрації хімічних елементів і на фізіолого-біохімічному рівні існують механізми регуляції поглинання та накопичення елементів у дозволених межах, які називаються **порогові концентрації**. Порогові концентрації мають як верхню, так і нижню межі. Значення порогових концентрацій залежать

від: 1) виду рослин, 2) фази його розвитку, 3) стану геохімічного середовища, 4) кліматичних умов. Інтервал змін концентрацій має певні границі і для сільськогосподарських культур він невеликий (рис. 17.2).

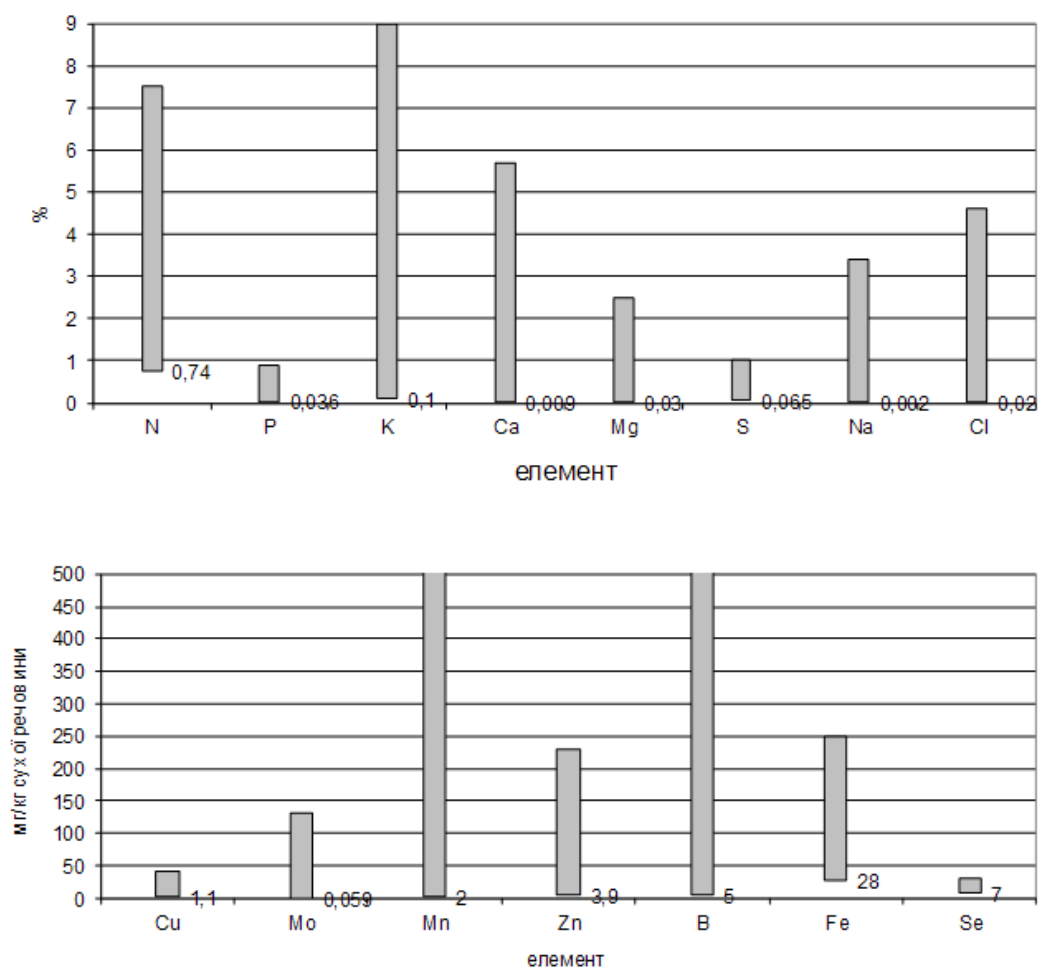


Рис.17.2. Межі нормального вмісту макро- і мікроелементів для деяких сільськогосподарських культур (Шарпан, 1986, цит. За Ковальським В.В., 1974).

Слід зазначити, що в умовах досягання нижніх або верхніх порогових концентрацій хімічних елементів у ґрунті, вище або нижче яких відбувається порушення діяльності фізіологічних регулюючих систем організмів, загострюється природній відбір як у тварин, так і у рослин.

Поглинання хімічних елементів залежить також від властивостей самих елементів, зокрема, їх валентності, атомної маси, іонного радіуса, розчинності.

Хімічний елемент, що знаходиться у недостатній кількості для нормального розвитку рослин називають *дефіцитним*, а надмірній кількості - *надлишкові*. В агроценозах додавання рухомих форм

дефіцитних елементів сприяє підвищенню врожаю сільськогосподарських культур. Надлишкові елементи стримують розвиток рослин і необхідним є видалення їх з середовища мешкання рослин. Надлишковими елементами часто виявляються хлор, сірка, натрій, мідь, нікель, фтор. Один і той елемент може бути дефіцитним для одного виду рослин та надлишковим для іншого виду рослин (табл. 17.1).

Таблиця 17.1. Порогові концентрації (мг/кг сухої речовини) мікроелементів для деяких сільськогосподарських культур (за Ковалевським В.В., 1974)

<i>Елемент</i>	<i>Культура</i>	<i>Порогова концентрація (при явищах недостатку)</i>	<i>Норма</i>	<i>Порогова концентрація (при явищах надлишку)</i>
Мідь	Злакові	0,5-8,5	2-18	10
	Плодові дерева	1,0-6,7	3,2-41	-
	Цитрусові	0,7-10	4-25	23
	Бобові	3	3-32	32
Молібден	Злакові	0,1-0,29	0,47-3,9	-
	Хрестоквіткові	0,03-0,06	1,2-16	16
	Пасльонові	0,1-0,13	0,68-1,1	10
Марганець	Злакові	4-25	16-190	1000-2500
	Бобові	32-68	207-1340	1000-3000
	Плодові дерева	2-18	24-125	-

Абсолютні значення вмісту елементу в даній рослині не дозволяє оцінити його реакцію, тому що ці значення непостійні. Тому Ковалевський А.Л. запропонував коефіцієнт відносного поглинання (КВП), який дорівнює відношенню концентрації елементу в золі досліджуваної рослини до концентрації того ж елементу в золі еталонного виду рослини (див. тему 15). На основі цього показника рослини було поділено на *концентратори* для яких $КВП > 2,5$ та *деконцентратори* для яких $КВП < 0,4$.

Таблиця 17.2. Поділ рослин за значеннями коефіцієнта відносного поглинання

Концентратори		Деконцентратори	
Слабкі	2,4 – 4,0	Слабкі	0,4 – 0,25
Помірні	4,0 – 25,0	Помірні	0,25 – 0,04
Інтенсивні	25 – 400 та більше	Інтенсивні	0,04 – 0,0025

17.3. Фактори впливу на хімічний склад рослин

Можливо сказати, що є два головних фактора від яких залежить хімічний склад рослин: біологічні властивості рослин та геохімічне середовище.

Залежність хімічного складу рослин від наявності елементів у середовищі їх мешкання.

Ковалевський А.Л. встановив, що залежність між вмістом хімічних елементів в ґрунтах і рослинах можна відобразити *адсорбційною кривою*.

На адсорбційній кривій виділено три діапазону вмісту елементу у поживному середовищі: I – малого вмісту; II – перехідного вмісту; III – великого вмісту (рис. 17.3).

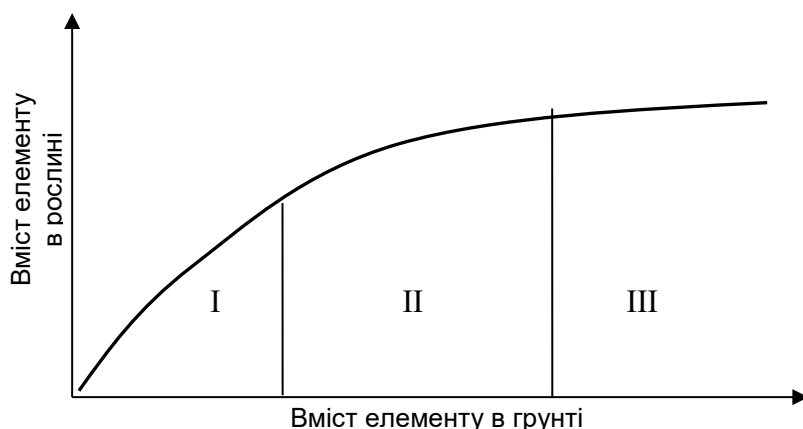


Рис.17.3. Вміст елементу у поживному середовищі (за Ковалевським А.Л., 1969).

Перший діапазон показує, що рослина поглинає всю доступну кількість елементу. Залежність прямо пропорційна. В подібних умовах хімічний склад рослини залежить від геохімічного оточення, тобто остане є лімітуючим фактором. В третьому діапазоні хімічний склад рослини залежить від її біологічних особливостей та фізіологічної ролі даного елементу. В цьому випадку у рослини починають

функціонувати механізми регуляції. Кількість елементу, що поглинається визначається лише потребами організму рослини.

Залежність хімічного складу рослин від форм хімічних сполук.

Дія цього фактору виявляється лише у діапазоні малого вмісту елементу. В діапазоні великого вмісту цей фактор мінімальний, тобто ступень засвоєння хімічних елементів не обумовлений формою хімічної сполуки, до якої входить даний елемент. Основним параметром, який відображає ступень дії даного фактору є КБП.

Залежність хімічного складу рослин від розподілу елементів по органам.

В зв'язку з тим, що хімічні елементи поглинаються рослиною у різних абсолютних та відносних кількостях для підтримки фізіологічних та біохімічних процесів, що перебігають у різних органах відбувається перерозподіл елементів. Себін Д.О. в залежності від розподілу по органам рослин всі елементи поділив на *базипетальні* – переважно локалізуються у листях та *акропетальні* – характеризуються найбільшим накопиченням у коренях та стеблах. Введено *акропетальний коефіцієнт*, який дорівнює відношенню концентрації елементу в окремій частині рослини до концентрації того ж елементу в еталонній частині даної рослини. Базипетальний розподіл у дерев та чагарників добре виражений у діапазоні малого вмісту. В діапазоні великого вмісту починає проявлятися акропетальний розподіл елементів. Вміст хімічних елементів у різних органах залежить і від фази росту рослини. Тому при виборі термінів відбору проб та проведенні хімічного аналізу рослин необхідно враховувати зміни хімічного складу рослин з часом. Професор Ліф А. встановив, що у випадку рослин зі складними листями аналізувати треба не лист цілком, а окремі його листочки, або черешок, так як розподіл хімічних елементів варіює навіть в окремому органі листі.

Залежність хімічного складу рослин від видової належності.

На даний час є деяка інформація про залежність хімічного складу рослини від її видової належності. Виноградов А.П. виявив, що для багатьох таксономічних одиниць у рослин добре виражені рівні вмісту мікроелементів. Для трав'янистої рослинності співвідношення Fe:Mn дорівнює 1,9 а для дерев – 0,2. зелені водорості відмічаються високим вмістом міді. Проте, немає основ однозначно стверджувати про пряму залежність між хімічним складом рослин та їх таксономічним розташуванням. Для вирішення цієї проблеми необхідно визначення співвідношення двох або більше хімічних елементів, вміст особистих сполук (таніни, ментол) тощо.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Які виділяють типи реакцій організмів до умов геохімічного середовища?
2. Поняття про звичні та незвичні концентратори, ендемічні види.
3. Від яких факторів залежать порогові концентрації?
4. Дефіцитні та надлишкові елементи.
5. Як розподіляють види рослин в залежності від значень КВП?
6. Що демонструє адсорбційна крива?
7. Поясніть як залежність хімічний склад рослин від форм хімічних сполук, від розподілу хімічних елементів по органах?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 17

1. Види рослин, що мають вузький ареал розповсюдження, обмежений геохімічним середовищем та відмічаються підвищеною або зниженою концентрацією одного або декількох хімічних елементів називають:

- А) фізіологічні форми
- Б) незвичні концентратори
- В) ендеміки
- Г) звичні концентратори

2. Рослини, що концентрують хімічні елементи змушено та утворюють нові морфологічні форми називають:

- А) фізіологічні форми
- Б) незвичні концентратори
- В) ендеміки
- Г) звичні концентратори

3. Відношення вмісту елементу в золі досліджуваної рослини до концентрації того ж елементу в золі рослини еталонного виду, називають:

- А) КБП
- Б) КВП
- В) АК
- Г) K_x

4. Концентратори, це рослини для яких значення КВП становить:

А) $> 2,5$

Б) від 2,5 до 0,4

В) $< 0,4$

5. Деконцентратори, це рослини для яких значення КВП становить:

А) $> 2,5$

Б) від 2,5 до 0,4

В) $< 0,4$

6. На абсорбційній кривій Ковалевського А.Г. в діапазоні малого вмісту хімічний склад рослин:

А) повністю залежить від геохімічного середовища

Б) залежить від біологічних особливостей виду і ролі елемента

В) не залежить від вищезгаданих факторів

7. При високому вмісті елемента в ґрунтах його вміст в рослинах залежить від:

А) геохімічного оточення

Б) біологічних особливостей виду

В) геохімічного оточення та біологічних особливостей виду

Г) кліматичних умов

8. На абсорбційній кривій Ковалевського А.Г. в діапазоні великого вмісту хімічний склад рослин:

А) повністю залежить від геохімічного середовища

Б) залежить від біологічних особливостей виду і ролі елемента

В) не залежить від вищезгаданих факторів

9. Якщо вміст елемента в ґрунті високий, то вміст цього елемента в рослинах:

А) обумовлений формою хімічного елемента

Б) необумовлений формою хімічного елемента

В) зв'язок відсутній

10. Якщо вміст елемента в ґрунті низький, то вміст цього елемента в рослинах:

А) обумовлений формою хімічного елемента

Б) необумовлений формою хімічного елемента

В) зв'язок відсутній

11.Базіпетальний розподіл хімічних елементів у рослинах добре виражений при:

- А) низькому вмісту елементу в ґрунті
- Б) середньому вмісту елементу в ґрунті
- В) високому вмісту елементу в ґрунті
- Г) взагалі не зв'язаний з вмістом елементу в ґрунті

12.Акропетальний розподіл хімічних елементів у рослинах добре виражений при:

- А) низькому вмісту елементу в ґрунті
- Б) середньому вмісту елементу в ґрунті
- В) високому вмісту елементу в ґрунті
- Г) взагалі не зв'язаний з вмістом елементу в ґрунті

13.Які з наведених елементів часто являються надлишковими для нормального розвитку рослин:

- А) хлор
- Б) фосфор
- В) нітроген
- Г) калій

14.Якщо вміст елементу в організмі рослин знаходиться поза верхньою межою порогової концентрації, то він є:

- А) дефіцитним
- Б) надлишковим
- В) фізіологічним
- Г) мікроелементом

15.Для дикої рослини $KVP = 4,5$. Ця рослина відноситься до:

- А) слабких концентраторів
- Б) помірних концентраторів
- В) інтенсивних деконцентраторів
- Г) помірних деконцентраторів

ТЕМА 18

ПРИНЦИПИ БІОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ

План викладення матеріалу:

18.1. Біогеохімічні ендемії.

18.2. Біогеохімічне районування.

18.3. Основні принципи геохімічної класифікації ландшафтів.

18.1. Біогеохімічні ендемії

Відомо, що нормальний розвиток та нормальний перебіг біохімічних і фізіологічних процесів в організмі рослин відбувається коли рослина споживає хімічні елементи у чітко визначених концентраціях. Надлишок та недостаток елементів в однаковій мірі негативно впливає на розвиток не лише рослин, а й тварин та людини. Умови, при яких регулюючи системи організмів не справляються з підтриманням відповідного рівня функціонування механізмів депонування, розподілу елементів між органами та тканинами, синтезу біологічно активних сполук викликають дисфункції. Тривалий характер подібних порушень сприяє розвитку різних захворювань, що називають **ендемичними захворюваннями** або **біогеохімічними ендеміями**. Тобто, ендемії частіше викликані або надмірним, або недостатнім вмістом мікроелементів (табл. 18.1).

Прояв ендемічних захворювань рослин при вказаних порогових концентраціях мікроелементів залежить від супутніх факторів: співвідношення у ґрунтах мікроелементів, кліматичних і метеорологічних умов, пристосування рослин до геохімічного середовища. Порушення в фізіології сільськогосподарських культур при довготривалому їх вирощуванні на ґрунтах з надлишком (або нестачею) мікроелементів може привести до відмирання сорту. У диких рослин це відмічається дуже рідко, тому що вони більш адаптовані до змін геохімічного середовища. Проявляються ендемії не всюди, а локально, частіше в гірських районах та прилеглих до них низинах або тектонічних впадинах, де надлишок або нестача елементів обумовлені складом гірських порід і геологічною будовою. Так, надлишок деяких мікроелементів може фіксуватися в ореолах розсіювання хімічних елементів коло рудних тіл.

Таблиця 18.1 Взаємозв'язок порогових концентрацій мікроелементів у ґрунтах та можливих реакцій організмів (за Ковальським В.В., 1974)

Хімічний елемент	Межі вмісту, % повітряно-сухого ґрунту		
	Недостаток (нижня порогова концентрація)	Норма	Надлишок (верхня порогова концентрація)
Кобальт	$<2 - 7 \times 10^{-4}$ акобальтози, лізухи, анемії, гіпо- і авітамінози В12, підсилення ендемії зобу	7 - 30×10^{-4}	$>30 \times 10^{-4}$ може пригнічування синтезу вітаміну В12
Мідь	$<6 - 15 \times 10^{-4}$ анемії, лізухи, захворювання кісток, ендемічна атаксія при надлишку молібдену та сульфатів. Полягання і не досягання злаків, не досягання плодівих дерев	15 - 60×10^{-4}	$>60 \times 10^{-4}$ анемія, гемолітична жовтуха, ураження печінки, хлорози рослин.
Марганець	до 4×10^{-2} захворювання кісток, можливе підсилення зобу. Хлороз і некроз кукурудзи, жовтуха цукрового буряку.	4 - 30×10^{-2}	$>30 \times 10^{-2}$ можлива токсична дія на рослини в умовах кислих ґрунтів
Цинк	до 3×10^{-3} пара кератоз у свиней, хлороз та дрібнолистість у рослин.	3 - 7×10^{-3}	$>7 \times 10^{-3}$ анемія, пригнічуються процеси окислення
Молібден	до $1,5 \times 10^{-4}$ анемія	1,5 - 4×10^{-4}	$>4 \times 10^{-4}$ подагра у людини, молібденоз у тварин.
Бор	до $3 - 6 \times 10^{-4}$ Захворювання рослин: відмирання точки росту, побуріння листя капусти	6 - 30×10^{-4}	$>30 \times 10^{-4}$ борні ентерити у людини і тварин.
Йод	до $2,5 \times 10^{-4}$ Ендемічний зоб	5 - 40×10^{-4}	$>40 \times 10^{-4}$ послаблення синтезу йоду – сполук щитовидної залози, базедова хвороба.
Стронцій		до 6×10^{-2}	$>6 - 10 \times 10^{-2}$ хондро- та остеодистрофії, уривська хвороба, рахіти.

Крім того, накопичення елементів може відбуватися як наслідок техногенного впливу при забрудненні біосфери (в сільському господарстві при використанні добрив та пестицидів).

18.2. Біогеохімічне районування

Для виявлення ендемічних захворювань, встановлення характеру та об'єму біогеохімічних кругообігів необхідно здійснювати біогеохімічне районування територій.

В основу біогеохімічного районування було покладено поняття про єдність геохімічного середовища (материнські породи, природні води, ґрунти) та фізіолого-біохімічні властивості організмів, що визначаються **біогеохімічними трофічними ланцюгами**, які можуть регулюватися як природно, так і штучно (рис.18.1).

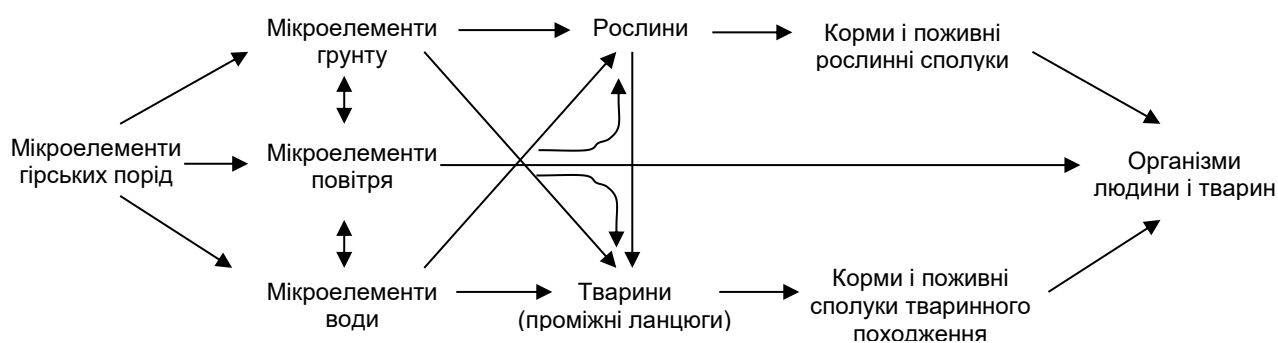


Рис. 18.1. Біогеохімічні трофічні ланцюги мікроелементів (за Ковальським, 1974).

До задач біогеохімічного районування входить виявлення територій, що характеризуються накопиченням або втрачанням хімічних елементів з біогеоценозів (ландшафтів).

Історичний розвиток уяви про зональність клімату, ґрунтів і розподілу рослин і тварин за зонами зазвичай відбувалося незалежно одне від одного, хоча при розробці різних систем районування встановлювалися зв'язки між цими явищами. Об'єднання систем районування клімату, літосфери, флори і фауни здійснювалося на основі концепції біосфери В.І. Вернадського.

Виноградов А.П. запропонував поняття про **біогеохімічну провінцію** – просторово-територіальна одиниця поверхні Землі, яка відрізняється від сусідніх територій за рівнем вмісту хімічних елементів, що викликає різну реакцію місцевої фауни та флори.

Розрізняють два генетично різних типи:

- 1) зональні біогеохімічні провінції;
- 2) інтразональні біогеохімічні провінції.

Зональні провінції утворюються у межах однієї ґрунтово-кліматичної зони, де в результаті розвитку біогеоценозів відбувається постійне накопичення або винос будь-яких елементів.

Інтразональні провінції зустрічаються у будь-якій ґрунтово-кліматичній зоні. На відміну від зональних провінцій утворення інтразональних пов'язано зі своєрідністю хімічного складу гірських порід, які виділяються як геохімічні провінції. Межі зональних та інтразональних провінцій, як правило, збігаються. В межах інтразональних провінцій різко виразні своєрідність складу флори та фауни, різні морфологічні форми рослин, нові підвиди, що дають початок утворенню нових видів.

При виділенні провінцій враховують не лише абсолютний вміст хімічних елементів в природних об'єктах і середовищі, а і відносний вміст, і форми елементів. Дослідження біогеохімічних провінцій пов'язано з розповсюдженням легкорозчинних рухомих елементів та елементів, що здатні утворювати літки сполуки. Нерухомі елементи не формують біогеохімічні провінції та ендемії.

Перше біогеохімічне районування здійснив В.В. Ковальський (1960). Біогеохімічні провінції він виділяв також, виходячи з принципу „надлишку” або „недостатку” хімічних елементів у ґрунтах або кормах. Районування було проведено для 11 хімічних елементів.

Виділяли три ряди хімічних елементів, що грають різну роль в обміні речовин (**ряди Ковальського**). Перший ряд – до нього входять елементи, для яких чітко визначена роль у житті організмів (Ca, Mg, P, Fe, Cu, Co, Zn, Mo, Mn, S, I, F, Se). Ці елементи вважаються ведучими. Другий ряд – елементи, що входять до складу рослин та тварин і оказують вплив на їх ріст та розвиток, але чітка фізіологічна роль їх не встановлена (Ni, V, As, Li). Третій ряд – елементи, що є в усіх організмах і існує допущення, що вони біологічно активні (Ge, Ru, Hg, Pb, Ti, Ga, Sr).

При біогеохімічному районуванні Ковальський В.В. використовував комплексну оцінку територій, що включала поняття про геохімічні провінції Ферсмана, ґрунтові зони Докучаєва, геохімічні ландшафти Полинова. Подібний підхід видався найбільш загальний, тому що базується на принципі взаємодії геохімічного середовища та реакції на нього організмів. Ковальський вважав, що при виділенні біогеохімічних просторово-територіальних одиниць треба враховувати на однозначні концентрації елементів у

середовищі, а порогові інтервали концентрацій елементів в межах яких організми нормально існують, а за межами цих інтервалів вони захворюють. Тому, всю біосферу слід розділити за типом взаємодії організмів та середовища. Найбільш великою одиницею можуть бути – **регіони біосфери**. Вони поділяються на **субрегіони біосфери**, а останні розглядаються як біогеохімічні провінції. Тобто біогеохімічні провінції не локально ізольовані території, а за принципом географічної безперервності переходять одна в одну. Районуються не окремі райони суші а вся біосфера. В такому випадку стає більш зрозумілим поняття „зональності” регіонів.

На території колишнього СРСР В.В. Ковальський розрізняв наступні біогеохімічні зони:

- Тайгово-лісова нечорноземна
- Лісостепова і степова чорноземна
- Сухостепова, пустельна і полупустельна
- Гірська

Кожну з зон неможливо розглядати як однорідну – зони мають мозаїчний характер і можуть бути розділені на окремі зональні біогеохімічні провінції. Крім зональних, Ковальський виділяв азональні біогеохімічні провінції – геохімічні ознаки яких виходять за межі характеристики зони і пов’язані з наявністю рудних тіл, великих містонароджень. До них належать провінції, що багаті кобальтом, міддю, молібденом, нікелем, свинцем, фтором, марганцем, селеном тощо.

Вище названі поняття та основні принципи біогеохімічного районування Ковальського лягли в основу нового наукового напрямку – **геохімічну екологію**, що розглядає не лише характер взаємодії середовища і організмів на рівні реакції, а й природні хімічні зв’язки між середовищем і організмом.

Ковальським В.В. була складена схематична карта біогеохімічних зон і провінції колишнього СРСР, на якій вказані райони характерних змін обміну речовин і розповсюдження ендемії людини і тварин, а також райони загостреного природного відбору під впливом недостатку або надлишку мікроелементів (рис.6.2).

Тайгово-лісовий нечорноземний регіон біосфери характеризується біологічними реакціями організмів на недостаток кальцію, фосфору, кобальту (73%)* (відсоткова частота, з якою вказані ознаки зустрічаються серед зразків досліджуваних ґрунтів); міді (70%), йоду (80%), молібдену (53%), бору(50%), цинку (49%), оптимальним вмістом марганцю 72%, відносним надлишком стронцію (15%). Біологічні

реакції організмів у лісостеповому і степовому регіоні біосфери визначаються оптимальним вмістом кальцію, кобальту (96-77%), міді (72-75%), марганцю (71-75%), іноді недостатком рухомого марганцю, збалансованістю йоду, цинку і молібдену, іноді з нестачею калію, фосфору. Біологічні реакції організмів у лісостеповій і степовій зоні визначаються підвищеним вмістом сульфатів, бору (88%), цинку(76%), стронцію (47%), відносно низьким – міді (40%) і іноді кобальту (52%). У гірській зоні реакції організмів досить різновидні, проте найчастіше характеризуються недостатком йоду (95%), іноді кобальту (31%), міді (28), цинку (24%), надлишком у деяких провінціях молібдену, кобальту, цинку.

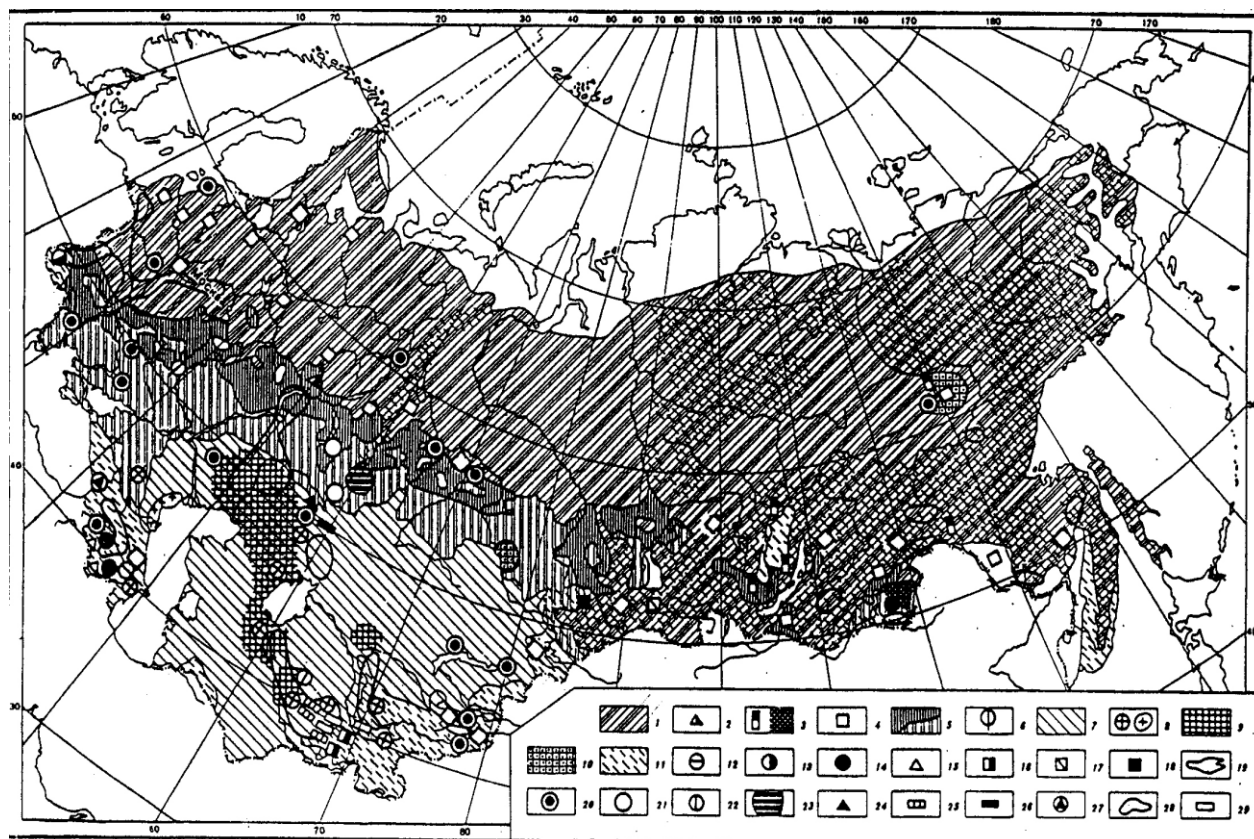


Рис. 18.2. Карта-схема біогеохімічного районування СРСР за Ковальським В.В. (1982).

1 – 4 - тайгово-лісовий нечорноземний регіон біосфери.

Провінції:

1 – бідні кобальтом (ендемичні анемії, гіпо-, авітамінози В12), бідні міддю (ендемичні анемії), бідні йодом (ендемичний зоб), бідні разом міддю і кобальтом, с дефіцитом кальцію і фосфору (ендемичні остеодистрофії при порушенні Са/Р);

2 – бідні йодом та кобальтом (підсилення ендемічного зобу);

- 3 – збагачені стронцієм, бідні кальцієм (порушення росту і формуванні кістяку);
- 4 – недостаток селену (ендемичні міопатії, захворювання Кешана);
- 5 – 6 – **лісостеповий і степовий регіон біосфери** на сірих лісових і поймених ґрунтах зустрічаються провінції бідні йодом
- 6 – при високій продуктивності тварин можуть виникати остеодистрофії.
- 7 – 9 – **сухостепний, полупустельний, пустельний регіон біосфери**
- 8 – з відносним дефіцитом міді, надлишком молібдену і сульфатів (ендемична атаксія);
- 9 - з надлишком бору (ендемичні ентерити);
- 10 – з низьким вмістом міді і кобальту, підвищеним – молібдену і бору (ендемичні гастроентерити і пневмонія, зустрічаються під регіони з недостатньою кількістю йоду);
- 11 – **гірський регіон** присутні субрегіони і провінції бідні міддю, кобальтом, кальцієм, йодом.

Азональні субрегіони і біогеохімічні провінції (техногенні (т) або природні (п)), ознаки яких не відповідають характеристиці регіону.

12 – багаті кобальтом (т., п.); 13 – бідні йодом і марганцем; 14 – багаті свинцем (п.) з захворюваннями нервової системи; 15 – збагачені молібденом (т.,п.); 16 – з надлишком стронцію і кальцію (п.,т.); 17 – збагачені селеном (селенові токсикози); 18 – з неблагоприємним співвідношенням міді, молібдену, свинцю; 19 – збагачені ураном (у рослин морфологічна мінливість); 20 – з надлишком фтору (т., п.); 21 – збагачені міддю (ендемичні анемія, гепатити, цироз печінки); 22 – з порушеним обміном міді (ендемична іктерогемоглобінурія, що викликається алкалоїдами геліотропу); 23 – багаті нікелем, магнієм, стронцієм, бідні кобальтом, марганцем (ендемична остеодистрофія); 24 – багаті нікелем (т.,п.); 25 – збагачені літієм (п.); 26 – збагачені хромом (т.,п.); 27 – збагачені марганцем (т., п.); 28 – з недостатком фтору (карієс); 29 – з недостатком цинку у пасовищних рослин (ендемичний пара кератоз у ВРХ).

18.3. Основні принципи геохімічної класифікації ландшафтів

О.І. Перальман (1966) розробив принципи геохімічної класифікації ландшафтів. В основі цієї класифікації лежать типи міграції хімічних елементів в ландшафтах (елементарних та геохімічних).

Елементарний ландшафт – частина суши, що характеризується певною формою рел'єфу з однорідною геологічною будовою і зайнятий однотипними ґрунтами і рослинністю (схил гори, тераса річки).

Геохімічний ландшафт – сполучення елементарних ландшафтів, що закономірно повторюються.

О.І. Перельман розрізняє ландшафти на два основних ряди: **абіогенні** – головну роль в них грають процеси фізичного, механічного і хімічного вивітрювання; **біогенні** – в них міграція елементів набагато визначається біологічним кругообігом живої речовини. У відповідності до умов кругообігу повітряних мігрантів далі виділяють чотири групи ландшафтів:

1. лісові (біогенні)
2. лугові і степові (біогенні)
3. тундрові (біогенні)
4. примітивно-пустельні (абіогенні)

Лісові ландшафти характеризуються значним накопиченням органічної речовини, об'єм якого набагато переважає щорічну первісну продукцію. В лісах протікають щорічний цикл розкладення рослинного опаду та повний цикл відмирання дерев. В результаті мінеральні елементи надовго видаляються з ґрунту і затримуються в стволах дерев. Склад атмосфери відрізняється підвищеним вмістом вуглекислого газу та водяного пару.

Лугові і степові ландшафти характеризуються невеликим запасом біомаси (30-40 т/га). Щорічний приріст практично дорівнює такому в лісах. Хімічні елементи вибувають з кругообігу на короткий відрізок часу, т.я. більшість рослин однорічні. Органічна речовина накопичується під поверхнею ґрунту.

Тундрові ландшафти характеризуються низькою щорічною продукцією (до 10 т/га). Швидкість біологічного кругообігу низька. Органічна речовина накопичується у вигляді торфу.

Примітивно-пустельні ландшафти відмічаються ще більш низькою продукцією і рухомістю елементів при порівнянні з тундрою.

Таксономічна система геохімічної класифікації ландшафтів наведена у таблиці 18.2.

Таблиця 18.2. Основні таксономічні одиниці геохімічної класифікації ландшафтів (Перельман, 1966)

Таксономічний ранг	Назва одиниці ландшафту	Критерій для виділення	Приклад
I	Ряд	Форма руху матерії (механічна, хімічна, фізичні), з якою пов'язують міграцію елементів	Біогенний
II	Група	Біологічний кругообіг повітряних мігрантів: співвідношення між загальною масою живої речовини і щорічній продукції, типи організмів, що здійснюють кругообіг	Лісовий
III	Тип	Біологічний кругообіг повітряних мігрантів: щорічна продукція живої речовини, швидкість розкладення залишків організмів	Тайговий
IV	Родина	Продукція живої речовини в межах типу	Соснові ліси
V	Клас	Типоморфні елементи і іони водної міграції	Ґрунти, збагачені кальцієм
VI	Рід	Інтенсивність водообміну і механічної міграції	Геохімічна історія
VII	Вид	Другорядні особливості міграції	Міграція другорядних елементів

О.І. Перельман запропонував використовувати поняття елементарний ландшафт як найменшу просторово-територіальну одиницю, яку він назвав **ілан**. Сукупність іланів утворює геохімічний район, а ті у свою чергу – геохімічний округ. Округи об'єднуються до

геохімічних провінцій, а провінції до геохімічної країни. В систематичному аспекті ці ландшафти можуть бути різнорідними, а головним критерієм їх об'єднання є просторова близькість (сусідство).

Більш розгорнута геохімічна класифікація ландшафтів запропонована М.А. Глазовською (1962). До основи своєї класифікації вона поклала зв'язки між елементарними ландшафтами та геологічним субстратом, на якому вони формуються і включає 28 типів ландшафтів. Наприклад, М.А. Глазовська виділяє два типи: 1) гомогенні ландшафти (виникли під час одного циклу вивітрювання), 2) гетерогенні – (у яких збереглися елементи попередніх циклів вивітрювання). Серед них виділяють елювіальні, супераквальні та субаквальні групи ландшафтів (рис. 18.3).

Існує чотири підтипи елювіальних ландшафтів:

- 1) власно елювіальний (водороздільні поверхні);
- 2) транселювіальні (верхні частини схилів);
- 3) транселювіально-акумулятивні (підніжжя схилів долин);
- 4) елювіально-акумулятивні (долини, наносні).

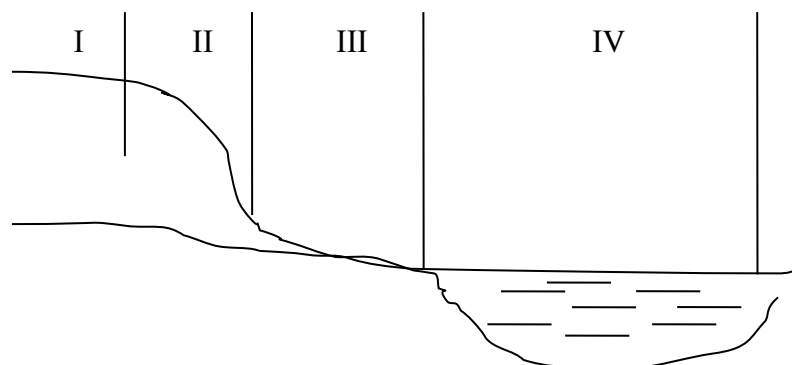


Рис. 18.3. Схема елементарних ландшафтів: I – елювіальний, II – транселювіальний, III – супераквальний, IV – аквальний ландшафти (за Глазовською, 1961).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Розкрийте поняття про ендемічні захворювання.
2. Навести роль деяких мікроелементів у прояві ендемій.
3. Дати визначення біогеохімічному трофічному ланцюгу.
4. Біогеохімічні провінції (зональні, інтразональні).
5. Принципи біогеохімічного районування за Ковальським В.В.
6. Ряди Ковальського.
7. Основні біогеохімічні зони (регіони біосфери), їх характеристика.
8. Поняття про геохімічну екологію.
9. Геохімічна класифікація ландшафтів (за Перельманом).
10. Класифікація ландшафтів за Глазовською М.А.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 18

- 1.Порушення нормального розвитку та протікання фізіолого-біохімічних процесів в організмі викликане надмірним або недостатнім вмістом мікроелементів в їх організмах називають:
А) біогеохімічна аномалія
Б) біогеохімічна ендемія
В) біогеохімічний бар'єр
Г) біогеохімічний трофічний ланцюг
- 2.Найбільшою територіальною одиницею біосфери Ковальський вважав:
А) субрегіон біосфери
Б) район біосфери
В) геохімічний ландшафт
Г) регіон біосфери
- 3.Тайгово-лісовий нечорноземний регіон біосфери характеризується:
А) недостатком Са, Р, І, Сu
Б) надлишком Са, Р, І, Сu
В) недостатком Mn, Sr
- 4.Лісостеповий і степовий регіон біосфери характеризується:
А) оптимальним вмістом Са, Со, Сu
Б) недостатком Са, Со, Сu
В) надлишком Р, К

5. При низькому рівні якого елемента в атмосфері, воді, ґрунті люди в тих місцях хворіють на базедову хворобу (захворювання щитовидної залози)?

- А) йод
- В) ферум
- Б) кальцій
- Г) хлор

6. Який з наведених типів ландшафтів є абіогенним?

- А) лісовий
- В) пустельний
- Б) тундровий
- Г) степовий

7. Цей елемент приймає участь в обміні білків, вуглеводів, а при його недостатку у рослин відмирають точки росту та відбувається некроз тканин:

- А) хром
- В) кобальт
- Б) бор
- Г) молібден

8. Цей елемент входить до складу багатьох метало ферментів, як кофактор, регулює внутріклітинний метаболізм. При його недостатку у рослин спостерігається дрібнолистість, хлороз, а у тварин паракератози.

- А) купрум
- В) цинк
- Б) бор
- Г) молібден

9. При дефіциті якого елемента у рослин розвивається хлороз та дрібнолистість:

- А) Cu
- В) Sr
- Б) Zn
- Г) Co

10. Надлишок якого елемента пригнічує синтез вітаміну В12:

- А) кальцію
- В) кобальту
- Б) бору
- Г) купруму

ТЕМА 19

БІОГЕОХІМІЯ ҐРУНТІВ

План викладення матеріалу:

- 19.1. Уявлення про гіпергенез та кору вивітрювання.
- 19.2. Ґрунтоутворюючі процеси.
- 19.3. Біологічний фактор ґрунтоутворення.
- 19.4. Роль рослин у ґрунтоутворенні. Розкладення рослинного опаду та формування підстилки.
- 19.5. Утворення та розкладення гумусу.
- 19.6. Участь ґрунтових мікроорганізмів у руйнуванні і новоутворенні мінералів.
- 19.7. Біологічний кругообіг речовин та ґрунтоутворення.
- 19.8. Баланс ґрунтоутворення.

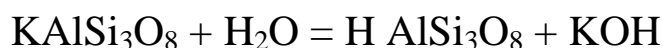
19.1. Уявлення про гіпергенез та кору вивітрювання

Гіпергенез або вивітрювання - це сума різних процесів кількісної та якісної зміни гірських порід та мінералів, що їх утворюють під впливом атмосфери, гідросфери та біосфери.

Розрізняють три типи гіпергенезу.

Фізичний гіпергенез – механічне роздрібнення гірських порід і мінералів без змін їх хімічного складу.

Хімічний гіпергенез – процес хімічної зміни та руйнування гірських порід і мінералів з утворенням нових мінералів і сполук. Важливими факторами протікання цього процесу є вода, вуглекислий газ і кисень. Головна хімічна реакція за участю води – гідроліз, приводить до заміщення катіонів лужних та лужноземельних елементів у кристалічній ґраті на іони водню:



Гідроксид калію, що утворюється при наявності розчиненого у воді вуглекислого газу повністю руйнує кристалічні ґрати ортоклазу з переходом до карбонатів.

З діяльністю води пов'язана також реакція гідратації – приєднання молекул води до частинок мінералів, наприклад:

Поведінка хімічних елементів в корі вивітрювання визначається в основному трьома факторами: хімічними властивостями елементів, типом ландшафту, мінеральним складом порід.

Кора вивітрювання – це область розвитку процесів окислення. Так, залізо, марганець, сірка у магматичних породах знаходяться у двоцвалентному стані (Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-}), а в корі вивітрювання - у формі (Fe^{3+} , Mn^{4+} , S^{6+}).

Таким чином, процеси вивітрювання в значному ступеню обумовлені кліматичними умовами (температурою, кількістю осадів). В залежності від умов формування та хімічного складу С.В.Зонн (1969) запропонував розрізняти аллітну та сіаллітну кори вивітрювання.

Аллітна кора вивітрювання формується в умовах вологого субтропічного і тропічного клімату, для якої характерним є переважання вторинних мінералів групи гідроокисів заліза і алюмінію, практично повне руйнування первинних мінералів (крім кварцу), виніс основ та кремнезему. У складі глинистих мінералів переважають каолінит і галуазит. Співвідношення $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3 < 2.5$. Розрізняють аллітні (Al_2O_3 значно переважає над Fe_2O_3), фераллітні (Al_2O_3 переважає над Fe_2O_3), феррітні (Fe_2O_3 переважає над Al_2O_3 і SiO_2) кори.

Сіаллітна кора вивітрювання розповсюджена в регіонах з помірно-вологим кліматом, для неї характерно утворення глинистих мінералів, переважно монтморілонітової групи, і гідролуд, збереження найбільш стійких первинних мінералів. Співвідношення $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3 > 2.5$. Розрізняють сіаллітні та ферсіаллітні кори вивітрювання.

В умовах тропічного та помірного клімату вивітрювання порід йде крізь процеси гідратації та окислення до розкладення мінералів цих порід. В ході вивітрювання основних порід накопичуються гідратовані алюмоферосилікати, залишковий кварц та інші стійки мінерали, що утворює первісний латерит, який згодом перетворюється на глинистий латерит. Кислі породи в тропічному кліматі не підлягають первісній латеризації, а одразу перетворюються на каолінітові глини (рис. 19.1.).

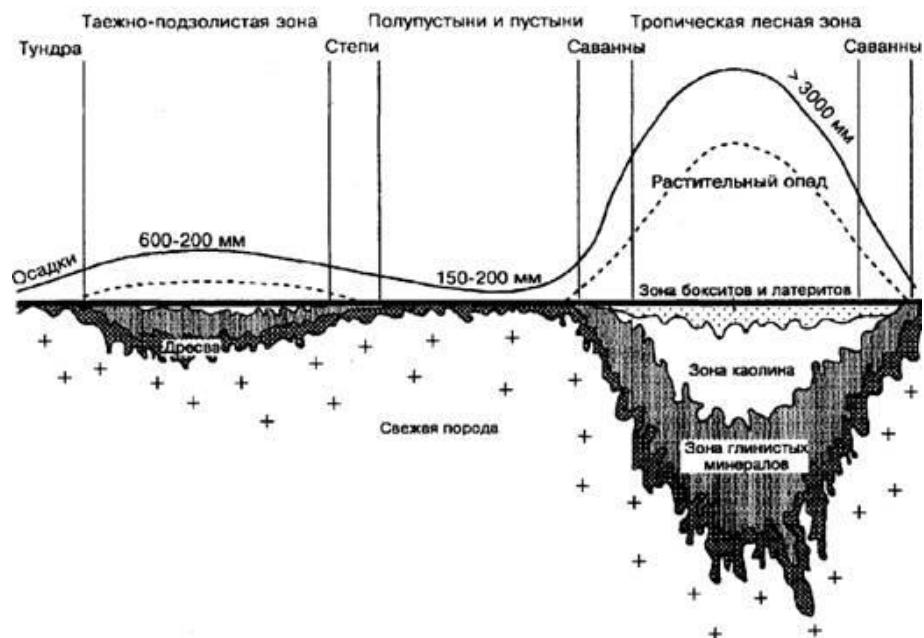


Рис. 19.1. Умови формування кори вивітрювання та її розміри.

19.2. Ґрунтоутворюючі процеси

Горні породи на яких формуються ґрунти називають **ґрунтоутворюючими (материнськими)**. Як раніше вказувалося літосфера складається з магматичних, метаморфічних та осадкових порід. Перші два типу порід мають невелике значення в ґрунтоутворенні. Осадкові породи є відкладеннями продуктів вивітрювання магматичних та метаморфічних порід або останків різних організмів. Відомі обломочні, хімічні та біогенні осадкові породи. Серед осадкових порід облом очного та біогенного походження важливу роль в ґрунтоутворенні мають карбонатні відкладення - вапняки, доломіти, крейда, мергелі. Молоді осадкові породи сформувалися у четвертинний період в результаті вивітрювання корневих гірських порід і перевідкладення продуктів їх руйнування водою, вітром, кригою. Рихлі осадкові породи є головними ґрунтоутворюючими породами.

Ґрунтоутворюючий процес (ґрунтоутворення) – це складний природний процес утворення ґрунтів з складових гірських порід земної поверхні, їх розвитку, функціонування і еволюції під впливом комплексу факторів ґрунтоутворення у природних або антропогенних екосистемах Землі.

Ґрунтоутворюючий процес є складною сукупністю явищ перетворення і переміщення різних речовин у верхньому шарі земної поверхні; взаємодії малого біологічного і великого геологічного кругообігів речовин; балансу елементів, води та енергії.

Грунтоутворення починається з моменту поселення живих організмів на скельних породах або на продуктах їх вивітрювання і перевідкладення. На перших стадіях процесу на скельних гірських породах магматичних або осадкових, первинний грунтоутворюючий процес співпадає з вивітрюванням, і ґрунт, що формується фізично співпадає з корою вивітрювання (табл. 19.1). В подальшому на більш зрілих стадіях розвитку земної поверхні вивітрювання і грунтоутворення роз'єднуються у просторі і часі, а ґрунт формується лише на самому верхньому шарі кори вивітрювання.

Таблиця 19.1. Стадії розвитку ґрунтів (за Баул С.У. та ін., 1973)

<i>Стадія ґрунтоутворення</i>	<i>Особливості ґрунтоутворення</i>
Молоді ґрунти	Азональні ґрунти
Слаборозвинуті	Інтразональні ґрунти, розвиток яких визначається надлишковою кількістю води, солей або карбонатів
Розвинуті	Зональні ґрунти, що відповідають умовам оточуючого середовища
Зрілі	Накопичення інертного ґрунтового матеріалу: полуторних окислів та мінералів важкої фракції

Ґрунт – це результат новоутворення специфічного біокосного тіла, що різниця з корою вивітрювання наявністю гумусу, характерною морфологією, глобальними функціями. Підкреслюючи принципову різницю між корою вивітрювання і ґрунтом академік Б.Б. Полинов писав: "Очевидно, что почва может возникать и на разрушенном граните и на дне морском, т.е., другими словами, может возникать всюду, где горная порода приходит в соприкосновение с органической жизнью, и в каждый из моментов, в который она может служить средой для развития этой жизни". Відповідно грунтоутворення – це один з процесів трансформування земної речовини в зоні гіпергенезу в специфічних умовах педосфери. Грунтоутворення можливо розглядати як співвідношення процесів акумуляції та виносу речовин. Винос та акумуляція речовин при грунтоутворенні є слідством взаємодії малого та великого кругообігів речовин. А.А. Роде виділив **загальні грунтоутворюючі процеси** до яких відносяться руйнування первинних та вторинних мінералів та утворення нових мінералів,

біологічна акумуляція елементів, розкладення органічних сполук та синтез нових, азотфіксація та денітрифікація та багато інших. Загальні ґрунтоутворюючі процеси складаються з **елементарних ґрунтоутворюючих процесів (ЕГП)**, які є специфічними для даних умов ґрунтоутворення. До них відносять такі як, наприклад: гумусоутворення, торфоутворення, засолення, сіалізація, фералізація, вилужування та інші. І.П. Герасимов (1975) виділяв 13 елементарних ґрунтоутворюючих процесів.

19.3. Біологічний фактор ґрунтоутворення

Видатний вчений ґрунтознавець В.В. Докучаєв виражав функціональну залежність ґрунту від факторів його утворення формулою:

$$Г = f (К, О, Г, Р)Т$$

де, Г – ґрунт, К – клімат, О – організм, Г – гірські породи, Р – рел'єф, Т – час.

Він вказував, що всі фактори рівноцінні та незалежні. Проте, розвиток вчення В.І. Вернадського про геохімічну роль живої речовини показало, що найбільш могутнім фактором впливу на спрямованість ґрунтоутворення є живі організми.

В ґрунтах мешкають представники всіх чотирьох царств живої природи – рослини, тварини, гриби, прокаріоти. Піонерами в засвоєнні і пере трансформованні косної мінеральної речовини є різні види мікроорганізмів, лишайники, водорості. Вони ще не утворюють ґрунт, вони готують біогенний дрібнозем – субстрат для поселення вищих рослин, які є основними продуцентами органічної речовини. Вищим рослинам і належить головна роль у процесах ґрунтоутворення.

Вчені особливу увагу приділяли ЕГП, що протікають у ґрунтах під безпосереднім впливом живих організмів, при участі продуктів їх життєдіяльності та посмертних залишків і супроводжуються утворенням біогенних горизонтів. Такі процеси Б.Г. Розанов називав біогенно-акумулятивні ЕГП та відносив до них підстилкоутворення, торфоутворення, гумусоутворення, дернинний процес.

Т.В. Аристовська (1980) пропонує за аналогом до ЕГП розглядати **елементарні ґрунто-біологічні процеси (ЕГБП)** та відносить до їх числа наступні :

- 1) розкладення рослинного опаду на поверхні ґрунту і в його товщі;
- 2) утворення гумусу;
- 3) розкладення гумусу мікроорганізмами;
- 4) деструкція мінералів ґрунтоутворюючої породи ґрунтовими мікроорганізмами та їх метаболітами;
- 5) мікробне мінералоутворення.

19.4. Роль рослин у ґрунтоутворенні.

Розкладення рослинного опаду та формування підстилки

За розрахунками В.А. Ковди (1973) біомаса, яку утворюють всі живі організми на суші дорівнює приблизно $3 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$ т, у тому числі: ліси - $10^{11} - 10^{12}$; трави - $10^{10} - 10^{11}$; тварини - 10^9 ; мікроорганізми - $10^8 - 10^9$ т. Біомаса і щорічна продуктивність деревинної рослинності значно зростає в напрямку від високих широт до більш низьких, а трав'яної рослинності степів знижується від лісостепів до пустель (табл. 19.2).

Таблиця 19.2. Показники біологічного кругообігу у різних природних зонах (за Родіним і Базилевичем, 1965)

Показники	Тундра		Лісова зона		Степи		Пустелі Полу- чагарникові	Тропічні ліси
	арктична	чагарникова	ельники	дубрави	лугові	сухі		
Біомаса, ц/га	50	280	3000	4000	250	100	43	5000
Доля коренів, %	70-83		22-24		68-85		90	18-20
Опад, зелені частини, ц/га	2,6	9	30	40	80	15	1	250
Підстилка, ц/га	35	835	300	150	120	15	-	20
Підстилко- опадний коефіцієнт (ПОК)	14	92	10	4	1,5	1	-	0,08

З наведеної таблиці видно, що загальна біомаса найбільш висока в лісовій зоні, а доля підземних органів найменша. В цій зоні значна частина органічних речовин акумулюється у вигляді підстилки, особливо у хвойних лісах. Проте, ПОК не сягає високих значень в зв'язку з великою частиною опаду та активною його переробкою ґрунтовою фауною.

Дані таблиці 7.2 відображають особливості біологічного кругообігу у різних природних зонах, де кліматичні умови обумовлюють різні процеси утворення і розкладення органічних речовин. З особливостями формування надземної та підземної маси пов'язані і процеси ґрунтоутворення.

Крім того, кліматичні особливості дозволяють розрізнити рослинні формації за рівнем продуктивності фотосинтезу – головного процесу утворення органічної речовини, як частини біологічного кругообігу речовин. П.Дювіньо відмічав наступні рівні продуктивності фотосинтезу:

- 1) пустелі та глибокий океан ($0,1 \text{ г/м}^2$ фіксованого вуглецю в день);
- 2) луки, степи і мілководдя ($0,5-3 \text{ г/м}^2$ фіксованого вуглецю в день);
- 3) прерії, ліси та культурні поля ($3-10 \text{ г/м}^2$ фіксованого вуглецю в день);
- 4) тропічні ліси ($10-20 \text{ г/м}^2$ фіксованого вуглецю в день);

Потік енергії у системі „жива речовина – ґрунт” відбувається постійно і по мірі ускладнення трофічних ланцюгів у біогеоценозах зростає і об'єм цього потоку. Вільямсом В.Р. було розроблено вчення про рослинні асоціації, згідно до якого він виділяв: **деревинні асоціації, перехідні деревинно-трав'яні, трав'яні, пустельні та лишайноково-мохові асоціації**. Кожна з них характеризується певними особливостями у складі органічної речовини, у її потраплянні до ґрунтів, у процесах її розкладення і у взаємодії продуктів розкладення з мінералами ґрунтів. Виходячи з вчення Вільямса про рослинні асоціації, можна сказати, що *роль деревинної і трав'яної, лісової і степової або лугової рослинності у процесах ґрунтоутворення істотно різняться*.

Лісова рослинність завжди багаторічна, завдяки чому її залишки в основному на поверхні ґрунтів у вигляді наземного опаду. Процеси трансформування цих залишків перебігають на поверхні ґрунтів, де формується лісова підстилка і до мінеральних горизонтів потрапляють водорозчинні продукти розкладення. Особливістю біологічного кругообігу у лісах є тривала консервація значної кількості азоту і зольних елементів живлення рослин у багаторічній біомасі і виключення їх з щорічного біологічного кругообігу.

Трав'яна рослинність утворює у ґрунті щільну сіть тонких коренів у верхньому шарі, біомаса яких зазвичай перевищує наземну частину. Головним джерелом органічних речовин у ґрунті під трав'яною

рослинністю є корені. Трав'яна рослинність багата азотом і зольними елементами, які щорічно повертаються до ґрунту, що і обумовлює інтенсивний біологічний кругообіг. Процеси трансформації цих рослинних залишків перебігають безпосередньо у товщі ґрунту. Кореневі системи і продукти їх гуміфікації оструктурюють верхній шар ґрунтів, в якому поступово формується гумусовий горизонт багатий елементами живлення.

Таким чином, *тип рослинної асоціації визначає швидкість, об'єм, характер і хімізм біологічного кругообігу елементів.*

Наприклад, емність біологічного кругообігу у трав'яних ценозах нижче, ніж у лісових, проте, інтенсивність кругообігу у перших значно вище (рис. 19.2).



В залежності від хімічного складу залишків, що мінералізуються утворюється певний тип біологічного кругообігу у різних рослинних асоціаціях. Так, для хвойних насаджень він визначається як кальцієво-азотний, для широколистих лісів – як азотно-кальцієвий, для злакових лугів – як азотно-калієвий, для галофітної рослинності – як хлоридно-натрієвий.

Розклад органічної речовини – процес повного перетворення складно організованих структур і молекул у більш прості, у тому числі і у продукти повної мінералізації.

Розміри щорічного опаду рослинної маси виражаються величинами від $2 \cdot 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{10}$ т. Загальна маса рослинного опаду накопичується на поверхні ґрунтів. Перетворення опаду до підстилки здійснюється складним комплексом організмів, що включає і

представників ґрунтової фауни. Характер розкладення та його швидкість визначаються головними факторами: складом рослинного матеріалу, водно-термічним режимом, комплексом організмів-розкладників. У процесі розкладення одна частина речовин повністю мінералізується, друга – консервується, третя – включається до гумусу.

Розрізняють чотири типи руйнування органічних залишків з вивільненням хімічних елементів і наступним їх включенням до нових біогеохімічних циклів;

- 1) Консервування рослинних залишків (торфоутворення);
- 2) Гниття органічних залишків при участі анаеробних мікроорганізмів;
- 3) Аеробний розклад органічних залишків (гуміфікація);
- 4) Сухе тління органічних залишків в умовах жаркого клімату і нестачі вологи, де роль мікроорганізмів незначна.

По мірі розкладення гумусу відбувається зміна опаду і перетворення його до аморфної маси. Це прослідковується у вертикальному профілі у вигляді шарів різного ступеню розкладення опаду: верхній шар L - листя, що опали; середній шар F – ферментативний; нижній H – гумусовий.

Для L шару характерним є загальним велика кількість та екологічний різновид організмів, активність яких має сезонний характер. В цьому шарі переважають мікроорганізми (неспорові бактерії, дріждеподібні гриби), багато нематод. У верхньому шарі відбуваються процеси розкладу простих вуглеводів, пектину, білків.

В F-шарі відмічається найбільш активне дихання за рахунок високої чисельності мікроорганізмів. Переважаюча група – базидіальні гриби. В цьому шарі йде більш глибокий розпад органічних речовин, включаючи целюлозу, хітин, лігнін. Одночасно відбувається синтез гумусових речовин.

В H-шарі в результаті зменшення чисельності і різновиду комплексів грибів знижується інтенсивність дихання. Залишаються головним чином гумусові сапрофіти. В цьому шарі завершуються процеси розпаду, ускладнюються гумусові сполуки. При переході до мінеральних горизонтів падає загальна чисельність мікроорганізмів та різко змінюється склад екологічних і таксономічних груп.

Поряд з вищою рослинністю значний вплив на процеси ґрунтоутворення мають багаточислені представники ґрунтової фауни – безхребетні і хребетні, незважаючи на той факт, що запаси зоомаси по відношенню до фітомаси незначні і складають близько 1-2%. За

розмірами представників ґрунтової фауни можна розділити на чотири групи:

1. мікрофауна – організми, розмір яких менш 0,2мм; головним чином це протозоа, нематоди, різоподи, ехінококи, що мешкають у вологому ґрунті;
2. мезофауна – тварини розміром від 0,2 до 4 мм; це дрібні комахи, черв'яки;
3. макрофауна – складається з тварин розміром від 4 до 80 мм; це земляні черв'яки, моллюски, мурахи, терміти;
4. мегафауна – розмір тварин більше 80 мм – великі комахи, краби, скорпіони, кроти, змії, гризуни, лиси, риючі тварини;

Головна функція ґрунтових тварин полягає у руйнуванні, подрібненні і поїданні органічних залишків на поверхні ґрунту та в його товщі. Як рослинні так і тваринні залишки руйнуються різними групами ґрунтових організмів.

- Фітофаги – живляться тканинами живих рослин;
- Сапрофаги – потребляють тканини відмерлих рослин;
- Некрофаги – поїдають трупи тварин;
- Хижаки – поїдають живі особини;
- Копрофаги – живляться екскрементами інших тварин.

Прикладом інтенсивного впливу на ґрунт служить робота дощових черв'їв. Вони на площі 1га щорічно пропускають крізь свій кишечник від 50 до 600 т дрібнозему у різних ґрунтово-кліматичних зонах. А в середньому виділення (копроліти) черв'їв складають до 25 т/га у рік. Друга функція ґрунтових тварин виражається у накопиченні в своїх організмах елементів живлення і головним чином у синтезі азотовмісних сполук білкового характеру. Після завершення життєвого циклу тварин відбувається розпад тканин і повернення до ґрунту накопичених в їх тілах речовин і енергії.

19.5. Утворення та розкладення гумусу

Накопичення відмерлих рослинних залишків у вигляді особливого шару підстилки або волоку на поверхні ґрунту утворює особливе сховище елементів живлення, які по мірі розкладення поступово потрапляють у ґрунт. Вони використовуються рослинами і мікроорганізмами, або акумулюються та стабілізуються у формі гумусових речовин. Гумус складає до 90% загального запасу органічних речовин у ґрунтах. Запаси гумусу у ґрунтовому шарі Землі

складають $(2,4-2,5) \cdot 10^{12}$ т. більше всього гумусу у чорноземах лугових степів – 400-700 т/га, найменше у ґрунтах тундр і пустель – 0,6-0,7 т/га.

Існують різні підходи в трактуванні теорій утворення гумусу.

Екологічний напрямок розвивався головним чином у ґрунтовій зоології. Згідно до цієї теорії гумус є результатом взаємодії органічних і мінеральних сполук, з однієї сторони, і ґрунтових організмів та рослин – з іншої. Біохімічний напрямок гумусоутворення визнає позаклітинний синтез гумусових речовин з первинних структурних одиниць з участю мікробних ферментів і хімічних реакцій. Першоджерелами гумусових речовин є рослини, органічні сполуки яких розкладаються та їх похідні підлягають ресинтезу при участі мікроорганізмів. Структурні одиниці, що утворюються конденсуються під дією ферментів і на заключному етапі полімеризуються без участі мікробів. Гумус стабілізується в результаті взаємодії з глинистими мінералами ґрунту і стає стійким до мікробного розкладення, що охороняє їх до швидкого включення до кругообігу. Мікробіологічна концепція утворення гумусу вказує на аналогічність гумусових сполук (гумінові та фульвокислоти) до продуктів внутріклітинного мікробного синтезу (мелано протеїди). Дана теорія не отримала широкого розповсюдження.

Поряд з процесами розкладу органічних сполук рослинного походження відбувається синтез гумусових речовин у ґрунті, загальна схема якого відображена на рисунку 19.3.

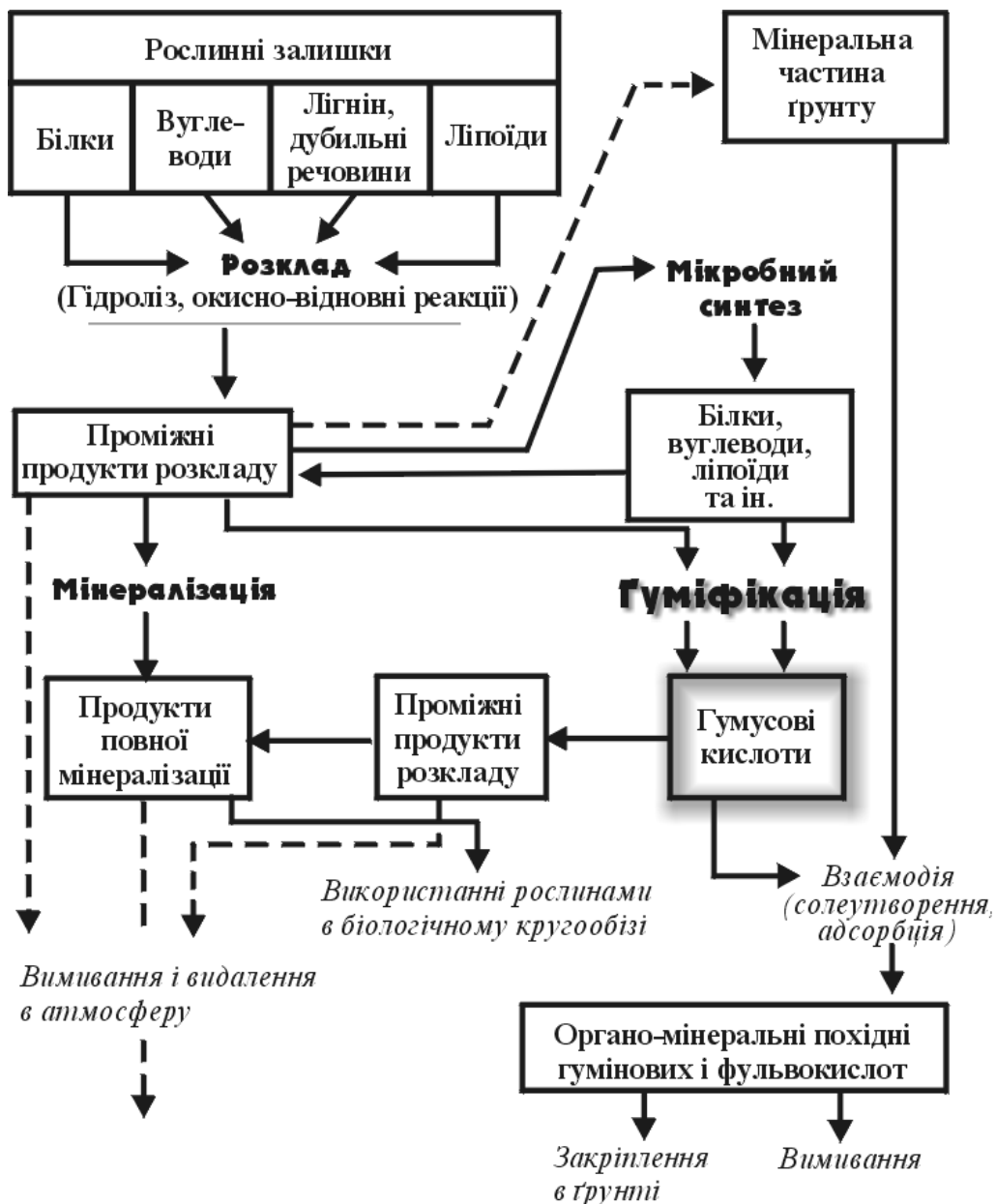


Рис. 19.3. Процес гумусоутворення в ґрунті (за Л.Н.Олександровою, 1980).

Гуміфікація – складний біофізико-хімічний процес трансформації проміжних високомолекулярних продуктів розкладу органічних залишків у особливий клас органічних сполук – гумусові кислоти. Серед гумусових кислот виділяють **гумінові кислоти** (погано розчиняються у воді та малорухомі, солі яких мають чорний колір) та **фульвокислоти** (добре розчинні у воді та легко мігрують у ґрунтах, солі мають бурий колір). Встановлено, що утворення того, чи іншого класу гумінових кислот залежить від типу рослинності в данній зоні. Під деревинними асоціаціями утворюються переважно ґрунти з великим вмістом фульвокислот і вони мають кислу реакцію (підзолисті ґрунти). Під степовою рослинністю формуються умови для

утворення гумінових кислот, що обумовлює чорний колір ґрунту (чорноземи) та його нейтральну або лужну реакцію.

Загально встановленою є ведуча роль мікроелементів не лише у гумусоутворенні, а й у глибокому повному руйнуванні органічних високомолекулярних речовин рослинного походження або гумусу до простих кінцевих продуктів (вуглекислого газу, аміаку, води).

За деяких умов можливим стає розкладення гумусу, що пов'язано з активацією діяльності ґрунтових мікроорганізмів. Виноградський С.Н. вказував на наявність у ґрунтах так званої автохтонної мікрофлори, яка існує за рахунок розкладення гумусових речовин. Подібну функцію можуть виконувати і неспецифічні гриби, бактерії. Виключно велика роль мікроорганізмів у циклах перетворення азотовмісних сполук. Загальна планетарна продукція мікробної фіксації азоту складає від 270 до 330 млн.т/рік.

19.6. Участь ґрунтових мікроорганізмів у руйнуванні і новоутворенні мінералів

Мікроорганізмам ґрунту належить важлива роль у деструкції мінералів ґрунтоутворюючих порід. У цих процесах приймають участь лишайники, водорості, гриби, бактерії і актиноміцети. Особливе значення мають мікроорганізми-кислотоутворювачі (нітрифікатори, тіонові бактерії, міксоміцети). В результаті дії на мінерали кислот, слизу і лугів відбувається або повне розчинення мінералу з утворенням аморфних продуктів розпаду, або іони калію ізоморфно заміщуються іонами водню і натрію без руйнування кристалічних ґрад мінералу. Наприклад, при розкладенні алюмосилікатів з участю гетеротрофних бактерій відбувається послідовне вилучення спочатку лужних елементів, потім лужноземельних і в останню чергу кремнію і алюмінію. У природі найбільш інтенсивна деструкція мінералів перебігає у підзолистих ґрунтах.

Мікроорганізми ґрунту приймають участь не лише у деструкції мінералів, а й у мінералоутворенні. Лабораторно підтверджено можливість біогенного утворення мінералів бокситу (гідроксиду алюмінію) з алюмоорганічних сполук при участі мікроорганізмів. Вони можуть утворювати глиноземи, а також сульфідні, карбонатні, залізисті та силікатні мінерали. У присутності як автотрофних, так і гетеротрофних бактерій і продуктів їх метаболізму зростає швидкість вилучення кремнію з кварцу.

19.7. Біологічний кругообіг речовин та ґрунтоутворення

Біогеохімічний аспект ґрунтоутворення визначається законом Вернадського, згідно до якого міграція елементів на земній поверхні і в біосфері в цілому здійснюється або при безпосередній участі живої речовини, або вона протікає у середовищі, геохімічні умови якого переважно обумовлені живою речовиною. Біогенна міграція зольних елементів складається з їх споживання рослинами з ґрунтів, участі у біохімічних процесах і повернення до ґрунтів після відмирання рослин та тварин. Тобто, жива речовина, утворюючи інтенсивні міграційні потоки, проводить геохімічну роботу та приймає участь у процесах вивітрювання та ґрунтоутворення.

Ґрунти в цьому міграційному потоку виявляються об'єктом впливу живої речовини і одночасно складовим компонентом біологічного кругообігу. На функціях живої речовини ми зосереджувалися раніше (тема 2), проте, у ґрунтах вона виконує дещо специфічні функції.

- Функція газообміну (пов'язана з поглинанням і виділенням живими організмами, що мешкають у ґрунті диоксиду вуглецю, аміаку, води).
- Функція окислення (здійснюється переважно мікроорганізмами та гетеротрофними і автотрофними бактеріями у товщі ґрунту).
- Функція відновлення (виявляється в анаеробних умовах і пов'язана з діяльністю бактерій в реакціях десульфівування, денітрифікації).
- Функція концентрування хімічних елементів (здійснюється рослинними та тваринними організмами з розсіяного стану елементів і приводить до утворення місценароджень нафти, вугілля, сланців, фосфоритів, вапняку).
- Функція синтезу та розкладення органічної речовини (приводить до формування нових утворень – гумусу).

Вище зазначені процеси протікають з витрачанням та запасом енергії. Ковда В.А. вказує, що в гумусі акумульовано близько $5,5 \cdot 10^{19-20}$ Дж енергії. Ґрунти, що містять середній вміст органічної речовини (4-6%) і мають середній вміст гумусу (200-400 т/га) накопичують на 1 га стільки енергії, скільки дає 20-30 т антрациту. Гумусова оболонка Землі містить $2,4 \cdot 10^{12}$ т органічної речовини, що можливо спів ставити з біомасою живих організмів.

Таким чином, ґрунт є активним компонентом біосфери, який містить таку ж біомасу та енергію як і живі організми Землі.

В.А.Ковда розвиваючи вчення Вернадського про біосферу, підкреслив загально-планетарну роль ґрунтів як акумулятора органічної речовини і енергії і запропонував вважати гумусовий шар планети особливою енергетичною оболонкою – **гумусосферою**.

Процес гуміфікації та подальші шляхи використання органічних і мінеральних речовин ґрунту можна розглядати як біогеохімічний цикл у системі „ґрунт-рослина”, де виявляється вся багатоводність біогенної міграції хімічних елементів, а утворення гумусової оболонки на Землі є важливим етапом кругообігу хімічних елементів і вуглецю та азоту особисто. Останнє пов’язано з фотосинтезом, трофічними ланцюгами, ґрунтоутворенням і мінералізацією органічних речовин до CO_2 (рис. 19.4).

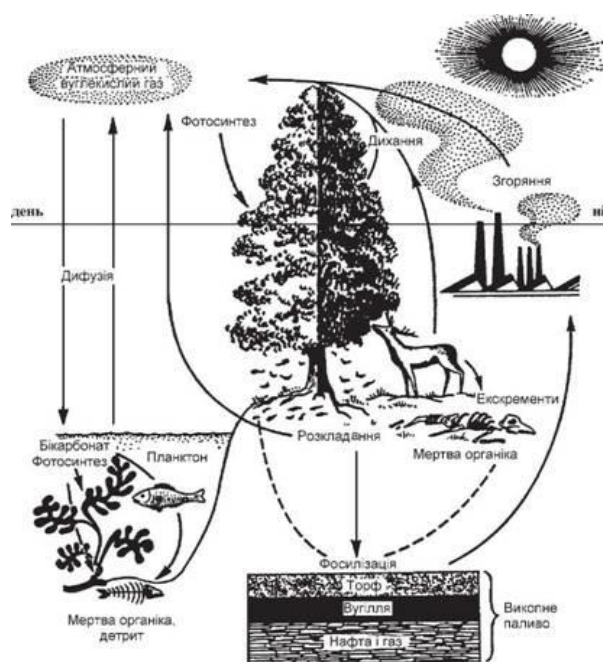


Рис. 19.4. Фотосинтез, біологічний кругообіг і ґрунтоутворення.

19.8. Баланс ґрунтоутворення

Підсумовуючи вищесказане, можна відобразити, що ґрунтоутворюючий процес складається з чотирьох компонентів речовино-енергетичного балансу:

1. вхід речовини та енергії до ґрунту;
2. перетворення речовин та енергії в ґрунті;
3. міграція речовин та енергії в ґрунті;
4. відтік речовин та енергії з ґрунту.

Всі компоненти тісно зв'язані між собою і взаємно обумовлені. Основу єдності цих компонентів складає баланс речовин при ґрунтоутворенні.

Баланс речовин ґрунтоутворення – співвідношення між притоком речовин до ґрунту та їх відтоком з нього за певний відрізок часу. Кількісно баланси органічної речовини, води, мінеральних елементів відрізняються. Баланс органічної речовини і азоту визначається функціонуванням біоти, абіотичний фактор грає лише незначну роль. Баланс мінеральних елементів залежить як від біотичного, так і від абіотичного факторів.

Баланс має **прихідні та витратні статті**. До прихідних статей відносять:

- прихід вуглецю, азоту, зольних елементів з опадом і відпадом тварин;
- прихід тих самих елементів з кореневими виділеннями;
- прихід азоту з атмосферними опадами;
- прихід речовин з еоловим пилом;
- надходження речовин з рідким поверхневим стоком;
- приток речовин з боковим внутриґрунтовим стоком;
- приток речовин з ґрунтових вод;
- потрапляння речовин з добривами, меліорантами, водою для зрошення.

До витратних статей відносять:

- включення азоту і зольних елементів рослинами для утворення приросту;
- втрачання вуглецю при мінералізації рослинного опаду та гумусу;
- втрачання азоту при денітрифікації;
- вимивання речовин водою за межі ґрунтового профілю;
- винесення речовин поверхневим твердим та рідким стоком;
- втрачання речовин при дефляції;
- винесення азоту і мінеральних елементів з врожаєм сільськогосподарських культур.

Баланс речовин залежить від кліматичних, біологічних умов та від положення ґрунту в рельєфі. Кількість елементів, що поглинаються рослинами до біологічного кругообігу і повертаються до ґрунту в

середньому на порядок більше у порівнянні з кількістю елементів, яка поступає до ґрунту і видаляється з нього абіогенним шляхом.

Баланс може бути позитивним, негативним та нульовим.

Позитивний баланс приводить до акумуляції речовин в ґрунті, яка може бути абсолютною, залишковою. *Абсолютна акумуляція* в ґрунтах вуглецю, азоту в результаті діяльності живих організмів має глобальне значення. Ці елементи накопичуються переважно у підстилці та гумусових горизонтах, а у мінеральних горизонтах їх практично немає. Абсолютна акумуляція може бути обумовлена потраплянням речовин з ґрунтових вод. При *відносній акумуляції* відбувається збагачення верхньої частини ґрунту мінеральними біофільними елементами як наслідок їх перекачування рослинами з глибоких горизонтів. Ступень відносної акумуляції елементів в ґрунті визначається за КБП. При *залишковій акумуляції* накопичуються в ґрунті речовини, що залишаються на місці при виносі інших більш рухомих.

Негативний баланс обумовлений перебільшенням рівню виносу речовин над їх привнесенням. Зустрічається на гірських схилах.

Нульовий баланс спостерігається коли винос і приток речовин скомпенсовані.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Які види гіпергенезу ви знаєте?
2. Чому кору вивітрювання неможливо відносити лише до косної речовини?
3. З якого моменту починається процес ґрунтоутворення?
4. Назвіть фактори ґрунтоутворення.
5. В чому полягає зв'язок між типом рослинності та типом і характером кругообігу елементів в певній зоні?
6. З яких етапів складається кругообіг елементів в системі „ґрунт-рослина”?
7. Яку роль займають рослини та тварини у формуванні і руйнуванні гумусу?
8. Які організми переважно приймають участь у руйнуванні та новоутворенні мінералів?
9. Чому ґрунт розглядають як акумулятор енергії на Землі?
10. З чого складається баланс ґрунтоутворення?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 19

1. Ґрунти відносять до:

А) біокосної речовини

В) косної речовини

Б) біогенної речовини

Г) живої речовини

2. Механічне руйнування гірських порід і мінералів без зміни їх хімічного складу називають:

А) біологічний гіпергенез

В) фізичний гіпергенез

Б) хімічний гіпергенез

Г) загальний гіпергенез

3. Руйнування гірських порід і мінералів з утворенням нових мінеральних сполук називають:

А) біологічний гіпергенез

В) фізичний гіпергенез

Б) хімічний гіпергенез

Г) загальний гіпергенез

4. Механічне руйнування і хімічна зміна гірських порід і мінералів за участі живої речовини називають:

А) біологічний гіпергенез

В) фізичний гіпергенез

Б) хімічний гіпергенез

Г) загальний гіпергенез

5. Товщина кори вивітрювання зростає при:

А) підвищенні вологості та теплоти клімату

Б) підвищенні сухого та холодного клімату

В) це не залежить від кліматичних умов

6. Яка з наведених властивостей є характерною і для ґрунту і для кори вивітрювання:

А) наявність гумусу

В) наявність мікроорганізмів

Б) біогенна акумуляція елементів

Г) процеси торфоутворення

7. Який з наведених варіантів не є необхідним для протікання хімічного вивітрювання:

А) наявність води

В) наявність CO_2

Б) наявність азоту

Г) наявність кисню

8. Головними ґрунтоутворюючими породами є:

А) магматичні

Б) метаморфічні

В) осадкові

9. Який з наведених процесів відноситься до загальних ґрунтоутворюючих процесів:

А) торфоутворення

В) засолення

Б) вилужування

Г) біологічна акумуляція елементів

10. Який з наведених процесів відноситься до елементарних ґрунтоутворюючих процесів:

А) руйнування первинних мінералів

В) біологічна акумуляція елементів

Б) азотфіксація

Г) сіалізація

11. Який з процесів можна віднести до елементарних ґрунтобіологічних процесів:

А) розкладення гумусу мікроорганізмами

В) фералізація

Б) торфоутворення

Г) вилужування

12. В якій природній зоні утворюється більша кількість підстилки?

А) лісовій

В) тропічній лісовій

Б) пустельній

Г) степовій

13. Швидкість розкладу органічних залишків до підстилки не залежить від:

- А) типу рослинного матеріалу
- Б) форми рел'єфу
- В) водно-термічного режиму
- Г) наявності організмів-розкладників

14. При якому типі розкладу рослинного опаду формується торф:

- А) консервуванні
- Б) гнитті
- В) гуміфікації
- Г) сухому тлінні

15. В якому шарі підстилки відбувається найбільш інтенсивний розклад органічних сполук?

- А) верхньому шарі опаду
- Б) середньому ферментативному
- В) нижньому гумусовому

16. Яка з груп ґрунтової фауни перетравлює тканини відмерлих рослин:

- А) копрофаги
- Б) некрофаги
- В) фітофаги
- Г) сапрофаги

17. Під якою рослинною асоціацією в ході гуміфікації переважно утворюються фульвокислоти:

- А) деревинною
- Б) трав'яною
- В) пустельною
- Г) лишайниково-моховою

18. Під якою рослинною асоціацією в ході гуміфікації переважно утворюються гумінові кислоти:

- А) деревинною
- Б) трав'яною
- В) пустельною
- Г) лишайниково-моховою

19. Який з процесів відноситься до витратних статей в балансі ґрунтоутворення?

- А) азотфіксація
- Б) денітрифікація
- В) внесення добрив
- Г) атмосферні опади

20. Який з процесів відноситься до прихідних статей в балансі ґрунтоутворення?

- А) рослинний і тваринний опад
- В) денітрифікація

Б) мінералізація

Г) дефляція

21. При якій акумуляції елементів верхня частина ґрунту збагачується ліофільними елементами в наслідок їх перекачування з глибинних горизонтів:

А) абсолютній

Б) відносній

В) залишковій

22. Для агроценозів характерним є:

А) позитивний баланс ґрунтоутворення

Б) негативний баланс ґрунтоутворення

В) нульовий баланс ґрунтоутворення

23. Який з процесів не може відбуватися без участі біологічного фактору?

А) утворення гумусу

В) розклад рослинного опаду

Б) руйнування мінералів

Г) розклад гумусу

24. В корі вивітрювання елементи переважно знаходяться в:

А) окисній формі

В) вільній формі

Б) відновній формі

Г) органічній формі

ТЕМА 20

БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ ЕЛЕМЕНТІВ

План викладення матеріалу:

- 20.1. Поняття про біогеохімічний цикл.
- 20.2. Біогеохімічні параметри кругообігу елементів.
- 20.4. Біогеохімічний цикл Нітрогену.
- 20.5. Біогеохімічний цикл Фосфору.
- 20.6. Біогеохімічний цикл Оксигену.
- 20.7. Біогеохімічний цикл Кальцію.
- 20.8. Біогеохімічний цикл Сульфуру.
- 20.10. Біогеохімічний цикл Феруму.

20.1. Поняття про біогеохімічний цикл

Процес міграції є головним механізмом в результаті якого хімічні елементи включаються як до великого кругообігу, так і до малого біологічного кругообігу. Розрізняють п'ять видів міграції елементів про деякі з них вже розповідалося (лекція 2).

Механічна – перенос хімічних елементів у складі мінералів, гірських порід, органічних залишків без їх хімічної зміни. Наприклад, переміщення різних мінералів по схилам гір, водою рік у вигляді зважених часток.

Водна – міграція елементів у розчинах у вигляді іонів, колоїдів. Цей тип міграції найбільш розповсюджений. У природних водах зустрічаються практично всі іони, але переважають хлорид, сульфат і гідрокарбонат аніони та катіони натрію, магнію, кальцію.

Повітряна – перенос газів, пилу, аерозолів повітряними потоками, хімічних елементів з вологою, солей вітром з поверхні моря до суші (імпульверізація).

Біогенна – міграція елементів у малому біологічному кругообігу. Біогенна міграція включає **прижиттєвий обмін речовини**, який спрямований на синтез органічних речовин і формування організмів та супроводжується споживанням елементів з гірських порід і частковим їх поверненням у вигляді екскрементів. **Посмертний тип обміну речовин** включає повернення речовин до геохімічного середовища в результаті розкладення органічних речовин і мінералізації.

Техногенна – переміщення хімічних елементів у будь-якому вигляді в результаті діяльності людини (добування нафти, вугілля, газів, їх транспортування).

Як раніше відмічалось, до появи життя на Землі протікали лише геохімічні процеси трансформування мінералів, гірських порід, а основним джерелом енергії була енергія Сонця. Міграція елементів була геохімічним зв'язувальним ланцюгом, що з'єднувала літосферу, гідросферу та атмосферу до єдиного циклу кругообігу елементів.

Великий геологічний кругообіг – це циклічний процес сумісного і взаємообумовленого перетворення та переміщення речовин у природі, характерний для всіх геосфер, що складається з процесів кругообігу окремих хімічних елементів, води, газів, інших речовин (рис. 20.1).

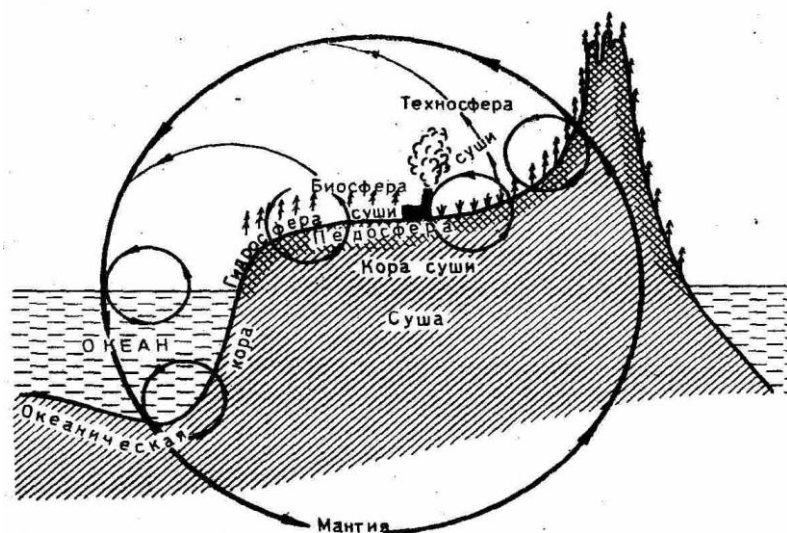


Рис. 208.1. Загальна схема великого геологічного кругообігу речовин.

Ці процеси неповністю зворотні, тому що відбувається розсіювання речовини, зміна його складу, концентрація та деконцентрація. Геологічний кругообіг має абіотичний характер. Тривалість його існування – близько 4 млрд. років. Потужність великого кругообігу речовин в атмосфері, гідросфері та літосфері оцінюється в $2 \cdot 10^{16}$ т/рік. Після появи життя кругообіг речовин відбувається при обов'язковій участі живої речовини (**закон Вернадського**).

Малий біологічний кругообіг – сукупність процесів утворення, відмирання і розкладення живої речовини, що обумовлює кругообіг хімічних елементів у системі середовище-жива речовина-середовище.

Зараз обидва кругообіги протікають одночасно та тісно зв'язані між собою. Завдяки взаємодії різних груп організмів між собою та з

геохімічним середовищем в екосистемах виникає характерна кожному виду ландшафтів структура біомаси, тип потоку енергії, формуються біогеохімічні трофічні ланцюги. Малий біологічний кругообіг відбувається на рівні екосистеми та у часі він представляє собою зачинений цикл.

Малий кругообіг часто називають **біогеохімічним циклом** – *циклічне, поетапне перетворення речовин та зміна потоків енергії з просторовим масоперенесенням, яке здійснюється за рахунок сумісної дії біотичної та абіотичної трансформації речовин.* До біогеохімічного циклу включаються практично всі хімічні елементи і перш за все ті, які приймають участь у будові живої речовини (біогенні елементи). Тривалість біогеохімічного циклу може вимірюватися добами (для мікроорганізмів), роками (для рослинності і тварин), сотнями років (для рослинних асоціацій, біоценозів). В результаті біогеохімічного циклу відбувається перенесення елементів з гірських порід до ґрунтів, рослин та тварин. На відміну від геологічного циклу біологічний є повним, тому що близько 90-98% хімічних елементів повертаються до кругообігу. Це забезпечує біогеохімічному циклу стійкість у часі, рівновагу і гармонічність взаємодії організмів з геохімічним середовищем. Тобто **збереження циклічності – це умова існування біосфери.**

Виділяють *три рівні біогеохімічних кругообігів речовин:*

- 1) біогеохімічний цикл на рівні мікробних популяцій;
- 2) на рівні нижчих безхребетних організмів ґрунтів та водойм;
- 3) на рівні лісових і трав'яних біогеоценозів.

Особистості перебігу процесів міграції і трансформування речовин на цих рівнях було наведено при розгляданні біогеохімії ґрунтів.

Слід ще раз згадати, що у лісових біогеоценозах захоплюється найбільша кількість елементів до кругообігу, проте його інтенсивність невелика в зв'язку з виключенням частини елементів з кругообігу та їх акумуляції у тканинах деревинної рослинності. У трав'яних екосистемах відбувається швидкий кругообіг елементів, велика частина елементів включається до циклу та практично повністю повертається до ґрунту щорічно.

В біогеохімічних циклах приймають участь три компоненти які тісно взаємопов'язані між собою (рис 20.2):

1. жива речовина;
2. біогенна речовина (гумус);
3. біокосна речовина.

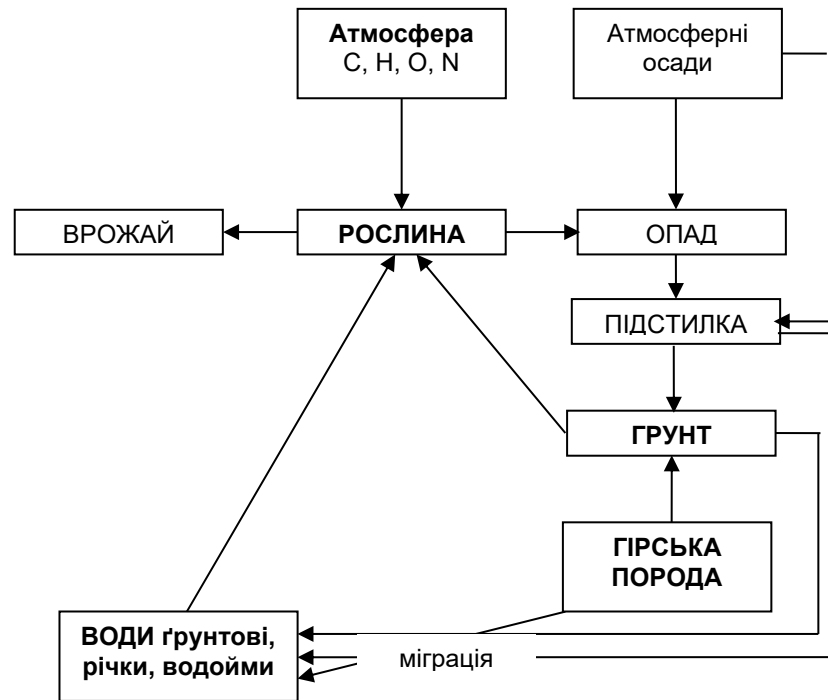


Рис. 20.2. Компоненти біологічного кругообігу речовин та їх взаємозв'язок.

У біогеохімічних циклах жива речовина виконує функції газообміну, окислення-відновлення, концентрації елементів, синтезу і розкладення речовин.

При кругообігу елементу можна виділити дві частини: **резервний фонд** – до якого входять речовини, що повільно рухаються (абіотичний компонент), **обмінний фонд** – речовини, що швидко обмінюються між організмами та оточуючим середовищем. Між резервним та обмінним фондами існує динамічна рівновага.

З точки зору існування біосфери можливо поділити біогеохімічні цикли на наступні типи:

- *кругообіг речовин у газовій фазі з резервним фондом в атмосфері або гідросфері;*
- *кругообіг речовин у осадковій фазі з резервним фондом у літосфері (Ферум, фосфор). Він слабо саморегулюється і легко порушується на відміну від газоподібних речовин.*
- *кругообіг води.*

20.2. Біогеохімічні параметри кругообігу елементів

Для дослідження біогеохімічних циклів у природі В.А.Ковда вважає необхідним враховувати 11 параметрів:

- ✧ Біомаса та її приріст;

- ✧ Органічні залишки (опад, підстилка);
- ✧ Органічна речовина ґрунтів (гумус);
- ✧ Елементний склад ґрунтів, повітря, атмосферних осадів, фракцій біомаси;
- ✧ Надземні та підземні запаси біогенної енергії, що включаються до біомаси;
- ✧ Метаболіти життєдіяльності;
- ✧ Число видів організмів, склад і чисельність популяцій;
- ✧ Тривалість життя видів, динаміка і ритміка життя популяцій і ґрунтів;
- ✧ Еколого-метеорологічний стан середовища;
- ✧ Об'єм території, де знаходяться точки спостереження;
- ✧ Склад і властивості токсикантів у межах дослідженої екосистеми.

Для кількісної оцінки біогеохімічних циклів використовують наступні поняття і критерії, які повно характеризують особливості циклів елементів у досліджуваному біогеоценозі.

Зольність рослин – сумарний вміст хімічних елементів, крім Нітрогену та Карбону, у золі біомаси, що розраховується на одиницю площі. Зольність може виражатися для зручності у відсотках. Наприклад, зольність галофітів сягає 20-45%, трав – 5-19%, дерев – 5-10%. У дерев звичайно зольність нижче, ніж у трав'яної рослинності, проте, загальна біомаса дерев більша, тому і вміст хімічних елементів у деревинній рослинності більше.

Біомаса – це кількість сухої речовини живих організмів, що мешкають на ділянках поверхні Землі (кг/м², кг/га, т/га).

Відмерлі органічні залишки враховуються у вигляді **опаду** – відмерла фітомаса, **відпаду** – ствольний опад деревинного ярусу, **підстилки** або **степового волоку**.

Одиниця тривалості біогеохімічного циклу – характеризує середню тривалість синтезу і мінералізації біомаси та виражається відношенням запасу всій біомаси (т/га) до її щорічного приросту в даному біоценозі або на всій біосфері:

$$T = \frac{\text{запас} \text{ _ біомаси}}{\text{приріст} \text{ _ біомаси}}$$

Розрахунок T для біогеохімічного циклу Карбону, Нітрогену та води показав, що він складає в середньому 300-400 років, але не більше 1000 років. Для кожного біогеоценозу T має своє значення.

Відношення кількості елементів щорічного приросту до річного стоку – характеризує роль, долю участі живої речовини у біогеохімічних циклах. Показує скільки речовини живі організми затримують від щорічного виносу при водній, механічній міграції та включають до біогенної міграції. Визначено, що сумарний результат включених до живої речовини хімічних елементів та винесених стоком в цілому для суши близькі або рівні. Щорічна мобілізація хімічних елементів рослинністю суши коливається в межах 30-70т/км². Євдокимовою Т.І.(1975) запропоновано *критерій відношення суми всіх елементів, що містяться у біомасі щорічного приросту до суми всіх елементів, що виносяться водами даного басейну*. Цей показник доповнює попередній і дає уявлення про те, які конкретно хімічні елементи затримуються рослинами даного біогеоценозу та закріплюються у ґрунті. Цей показник добре ілюструє мозаїчність біосфери і це раз підкреслює, що у будь-яких випадках затримуються ліофільні елементи – Нітроген, фосфор, Карбон, Оксиген, водень і інтенсивно виносяться хлор, сірка, магній.

Відношення маси підстилки до маси щорічного опаду - характеризує інтенсивність розкладення опаду та тривалість збереження підстилки. Найбільші значення цього показника властиві для територій де процеси розкладу і мінералізації рослинних залишків уповільнені і при цьому на поверхні накопичуються органічні залишки (торф'яники). Наведений показник близький до одиниці в умовах високих температур та оптимального зволоження (степи та пустелі).

Відношення кількості елементу в сухому залишку води до його кларку – запропоновано Б.Б. Полиновим (1946) і дозволяє встановити ряди водної міграції елементів в ландшафті. Показник дозволяє визначити регіональні особливості перебігу біогеохімічних циклів.

Ємність біологічного кругообігу – виражається кількістю хімічних елементів, що входять до складу біомаси зрілого фітоценозу. Теоретично цей показник винний дорівнювати фітомасі. Проте, фітомаса це зольність рослин до якої не входять вода, Нітроген, органічні сполуки, що спалюються при прожарюванні. Найвищою ємністю володіють лісові асоціації (2000-4000 кг/га), а найменшою – тундрові (20-50 кг/га).

Приріст (продукція) фітоценозу – включає поняття *первинної, вторинної і фактичної продукції*.

Первинна продукція – маса живої речовини на одиниці площі, що продуцирована за одиницю часу зеленими рослинами автотрофами.

Вторинна продукція – маса живої речовини на одиниці площі, що продуцирована за одиницю часу рослинами гетеротрофами.

Фактична продукція – це кількість органічної речовини, що утворюється протягом біогеохімічного циклу мінус опад.

Чиста первинна продукція – це кількість сухої органічної речовини, яка синтезована на одиниці площі земної поверхні за одиницю часу ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{рік}$). Чиста продукція різних типів екосистем вимірюється в тонах сухої речовини за рік. До чистої первинної продукції відноситься та частина загальної первинної продукції фотосинтезуючих рослин, яка залишається за відніманням маси, що витрачається на дихання рослин. Чиста продукція використовується тваринами і редуцируючими сапробіонтами (рис. 20.3).

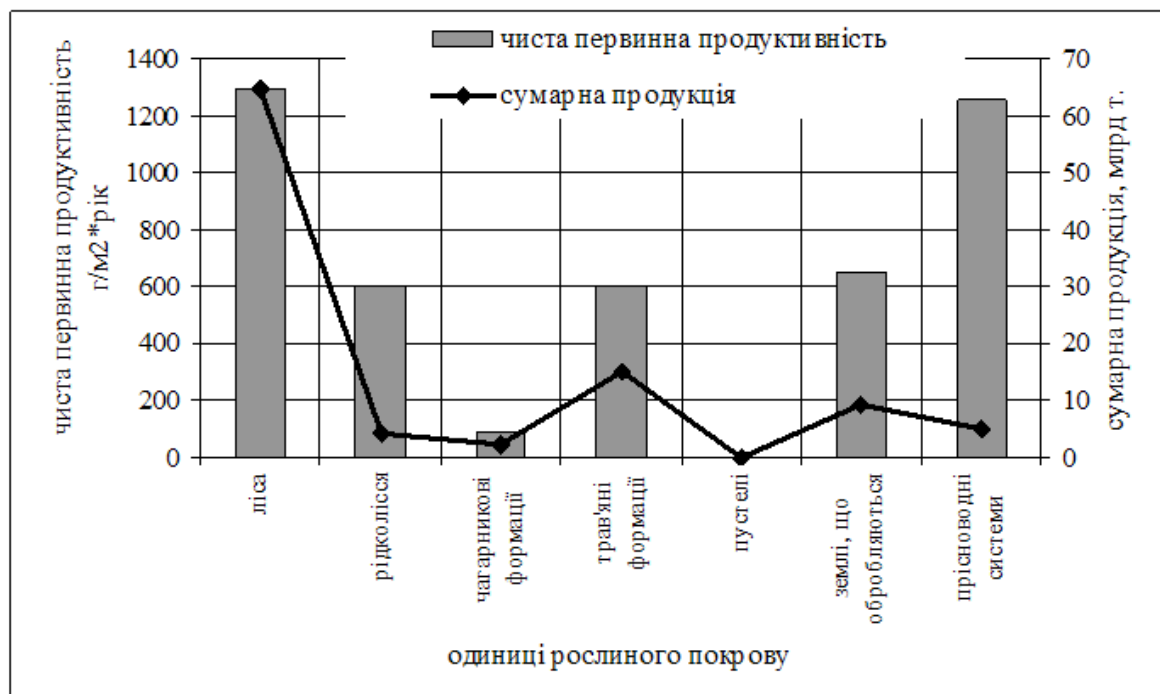


Рис. 20.3. Чиста первинна продукція біосфери Землі (за Г. Лієта, 1975).

Швидкість біологічного кругообігу – одиниця маси хімічного елемента, яка проходить період від початку його поглинання організмом до повернення у геохімічне середовище. Найвища швидкість характерна для трав'янистої рослинності. Цей показник залежить від особливостей рослинної асоціації або виду організмів і геохімічного середовища.

Таблиця 20.1. Показники біологічного кругообігу зольних елементів і Нітрогену (за Л.Є. Родіним, Н.І. Базілевичем)

показники	рослинність
	лісостеп (дубрава)
Біомаса, ц/га	2608
зелена частина	36
багаторічна надземна частина	1870
корені	702
Приріст, ц/га	88
зелена частина	36
багаторічна надземна частина	36
корені	16
Опад, ц/га	55
зелена частина	35,7
багаторічна надземна частина	11
кореневі залишки	8,3
Істинний приріст, ц/га	32
Хімічні елементи в біомасі, кг/га	3412
зелена частина	242
багаторічна надземна частина	2062
Хімічні елементи в прирості, кг/га	359
Хімічні елементи в опаді, кг/га	247
Повертається з опадом Нітрогену, кг/га	49
Повертається з опадом зольних елементів, кг/га	-
Повертається з опадом органогенів, кг/га	150
Утримується елементів в істинному прирості, кг/га	112
Підстилка, ц/га	97
Хімічні елементи у підстилці, кг/га	496

Інтенсивність біологічного кругообігу – величина, що відображає швидкість накопичення хімічних елементів у фітоценозі та визначається кількістю елементу у прирості за одиницю часу. Цей показник дозволяє оцінити енергетичні особливості фітоценозу і силу дії фітоценозу на ґрунтоутворювальні процеси.

Контрастність біологічного кругообігу – дає порівняльну оцінку ємності біологічного кругообігу в різних ландшафтах (біогеоценозах).

Для з'ясування особливостей біогеохімічних циклів додатково використовують балансові розрахунки, у яких враховуються всі компоненти, що приймають участь у кругообігу та доля їх участі. Дані про хімічний склад компонентів біогеохімічного кругообігу виражають у відсотках. Для балансових розрахунків необхідно перерахувати на одиниці маси, які дають дійсну уяву про розміри кругообігу.

Особливе значення мають балансові розрахунки для з'ясування особливостей біогеохімічних циклів в агроценозах, де цикл порушується відчуженням хімічних елементів з врожаєм. В агроценозі баланс завжди негативний, тому постійно необхідним є внесення добрив. Балансові розрахунки дозволяють виявити розміри втрат елементів та визначити дози добрив для компенсації балансу. До витратної статті в агроценозах включають величини відчуження з врожаєм та міграцію за межі ландшафту.

Всі кількісні показники, що відображають кругообіг елементів у системі „грунт-рослина”, зазвичай зводять до єдиної таблиці. Таблиця може відображати кругообіг елементів різних ландшафтів.

20.3. Біогеохімічний цикл Карбону

До формування на нашій планеті біосфери Карбон знаходився у вигляді графіту і алмазу у розплавлених магмах і частково у вигляді легких вуглеводнів і диоксиду Карбону. В атмосфері переважав CO_2 (91%). В наш час у атмосфері Карбон знаходиться у вигляді диоксиду Карбону, але його вміст дорівнює 0,03%. У літосфері Карбону міститься близько 0,3% у вигляді карбонатів, кам'яному вугіллі, нафти, частково алмазів. Проте, кількість розчиненого вуглекислого газу в океані в 50 разів більша за його вміст в атмосфері. В континентальних водах вміст вуглекислоти невеликий, але при взаємодії з мінералами, наприклад, з вапняком, останній розчиняється та переносить гідрокарбонат іон до водного середовища.

На протязі існування живої речовини відбувалося концентрування Карбону у її біомасі (18%) і він неодноразово пройшов крізь живі організми. Карбон є самим біофільним елементом (біофільність = 7800). Розраховано, що рослинність суши засвоює вісь Карбон в атмосфері за 3-4 роки. За цей період відбувається повне оновлення Карбону в атмосфері, тобто одиниця ритмічності біогеохімічного циклу Карбону для атмосфери складає 3-4 роки, тоді як для гумусосфери вона дорівнює 300-400 років. Подібна різниця

пояснюється тим, що Карбон надовго затримується в живих організмах і в органічних залишках.

Біогеохімічний цикл Карбону ініціюється двома фундаментальними процесами - фотосинтезом та диханням (рис. 20.4). На протязі року в процесі фотосинтезу акумулюється близько $2 \cdot 10^{10}$ т Карбону, а повертається в результаті дихання $11,5 \cdot 10^{10}$ т. БГХ цикл Карбону складається з фотосинтезу, утворення органічних речовин і повернення до атмосфери у вигляді диоксиду Карбону. Частина Карбону після відмирання організмів закріплюється в гумусі, при неповній мінералізації органічних залишків інша частина переходить до осадкових порід і каустобіолітів, а частина повертається до атмосфери як продукт гниття.

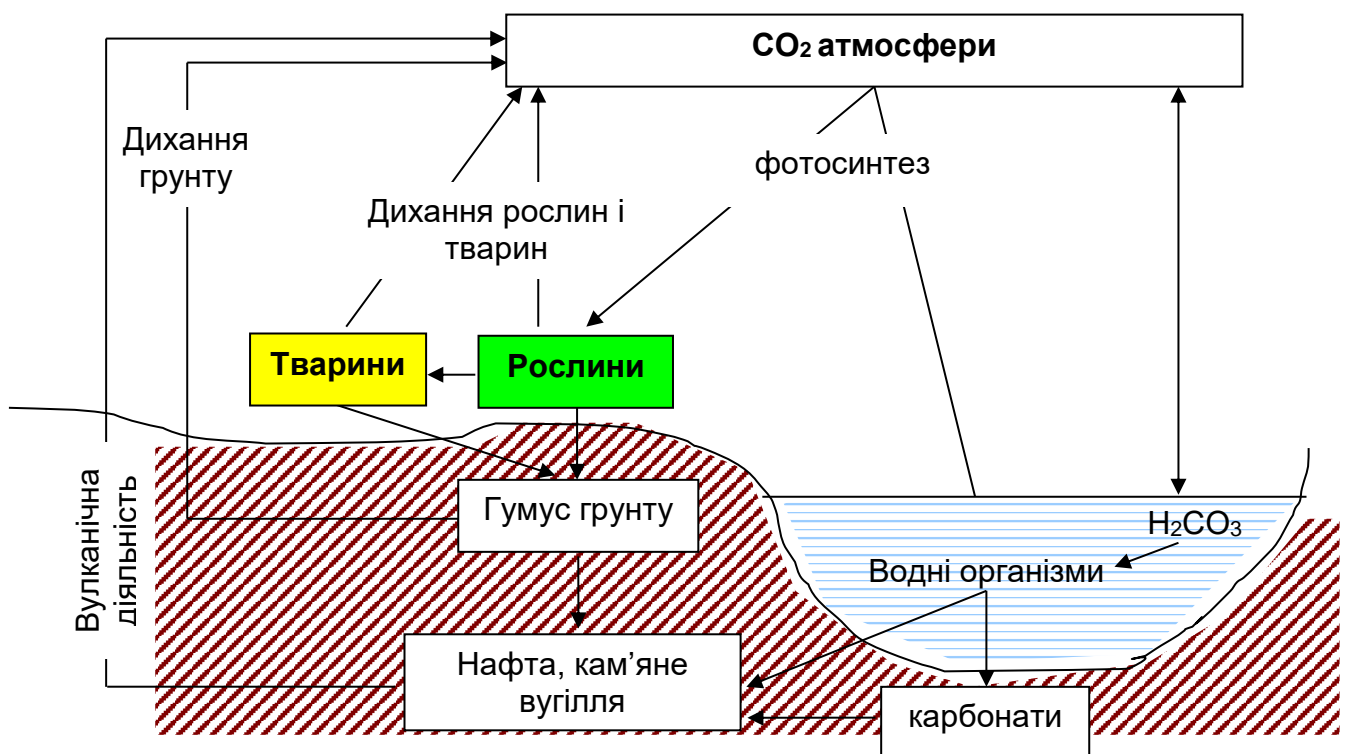


Рис. 20.4. Біогеохімічний цикл Карбону

Фотосинтезуючі рослини Землі та карбонатна система морів підтримують постійний рівень CO₂ в атмосфері. Проте, в наш час, в період інтенсивного антропогенного впливу, що супроводжується зростанням використання горючих копалин, зменшенням площі лісів, підсиленням розпахування земель спостерігається поступове підвищення вмісту двооксиду Карбону в атмосфері. Це суттєво змінює біогеохімічний цикл Карбону (рис.20.5).

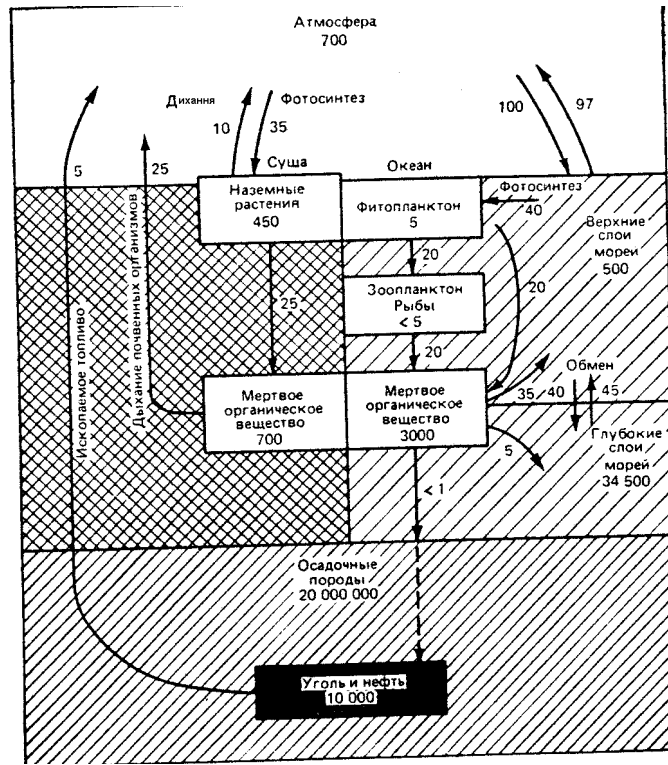


Рис. 20.5. Порухення біогеохімічного циклу Карбону

Викиди Карбону при спалюванні нафти, газу, вугілля вже складають 6-10% від об'єму біогеохімічного циклу ($(6,85-11,4) \cdot 10^9$ т С). Припускають, що при зростанні вмісту CO_2 в атмосфері вдвічі можливим є підвищення глобальної температури на 1,5-4,5 $^\circ\text{C}$. Це може привести до тайння криг і підняття рівню Світового океану.

Але, більша частина вуглекислого газу антропогенного походження розчиняється в океані. Так, в 1967 році до атмосфери надійшло $5,08 \cdot 10^9$ т Карбону у складі вуглекислого газу. З цієї кількості біля 60% розчинилося в океані, 30% залишилося в атмосфері, а 10% було включено до біомаси (Volin, 1970). Таким чином, з року в рік кількість CO_2 в атмосфері зростає та накопичується в біоценозах. З цього випливає два питання: наскільки велика карбонатна буферна ємність Світового океану щоб розчиняти зростаючу кількість CO_2 і як довго рослинність буде зберігати рівновагу кругообігу Карбону? Хоча більшість вчених схильні думати, що зростання кількості вуглекислого газу піднімає продуктивність фітоценозів. Ці міркування базуються на тому, що при відсутності обмежуючих факторів зростання концентрації атмосферного CO_2 викликає збільшення інтенсивності фотосинтезу, тобто первинної продуктивності на 5-8%. В цілому баланс Карбону в біосфері зберігається за рахунок його витрачання на утворення і накопичення органічної речовини і осадження карбонатів у водоймах.

Крім CO_2 в атмосфері у невеликих кількостях присутні моно оксид Карбону та метан. Ці сполуки активно включені до кругообігу і тому мають невеликий час існування в атмосфері: CO – близько 0,1 року, CH_4 – 3,6 року.

20.4. Біогеохімічний цикл Нітрогену

Нітроген, як і Карбон входить до складу атмосфери (78,5% за об'ємом) та існує переважно у молекулярному вигляді (N_2). Його зв'язування здійснюється вільно існуючими Нітрогенфіксаторами (*Azotobacter*, *Clostridium*, *Nostoc*, *Rhizobium*). Встановлено, що деякі сине-зелені водорості володіють здатністю до прямої фіксації атмосферного Нітрогену. Біохімічний механізм прямої фіксації Нітрогену здійснюється за участю ферменту нітрогенази, що каталізує переведення молекулярного Нітрогену до нітрат-іону. На фіксацію 1г Нітрогену бактерії витрачають близько 10г глюкози (~40ккал), синтезованої в ході фотосинтезу, тобто ефективність складає всього 10%. Після відмирання мікроорганізмів відбуваються процеси мінералізації – амоніфікація та денітрифікація.

Частина Нітрогену рослини поглинають у вигляді нітратів та амонію (рис.20.6). Нітрат аніони через кореневу систему потрапляють до листя, де використовуються для синтезу рослинного білку.

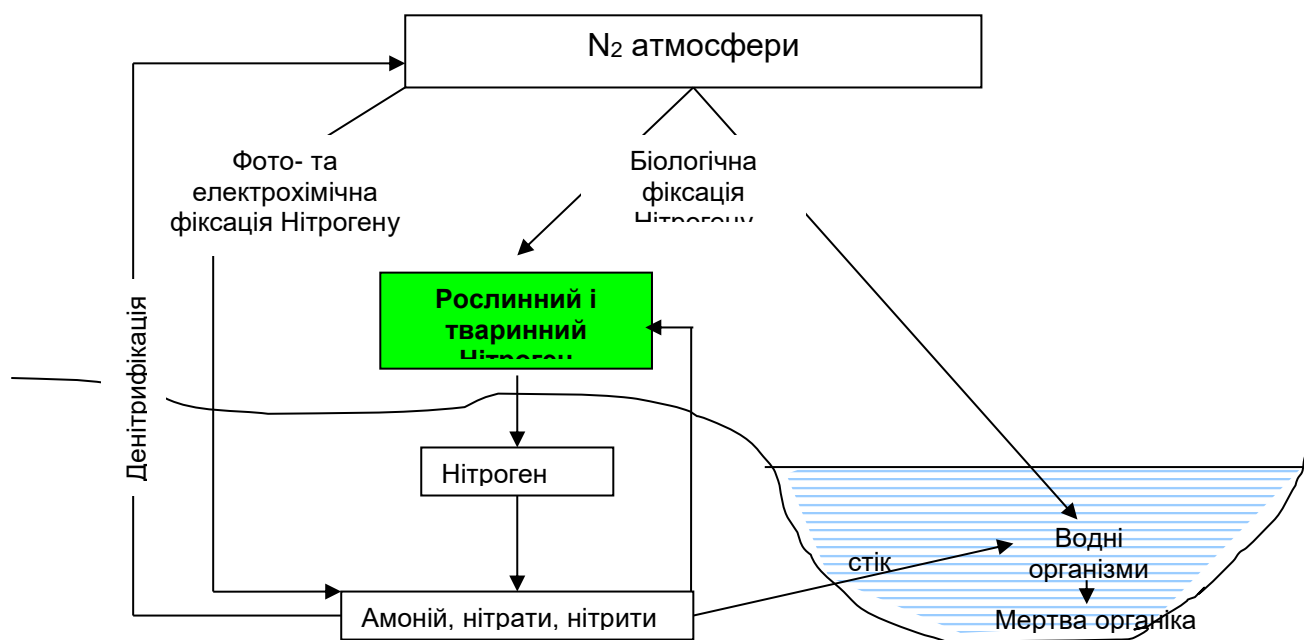


Рис. 20.6. Біогеохімічний цикл Нітрогену

Частина Нітрогену закріплюється у ґрунті в гумусі, решта вимивається з ґрунтів. Нітрогеновмісні органічні сполуки, що утворюються в організмах рослин по трофічним ланцюгам потрапляють до тварин, а також до ґрунту – після відмирання рослин. В ґрунті вони підлягають розпаду за участю сапрофагів, мінералізуються і використовуються іншими рослинами.

Кінцевим етапом розкладення є організми-амоніфікатори, що утворюють аміак. Аміак включається до реакцій нітрифікації (утворення нітритів і їх перетворення до нітратів). Таким чином цикл кругообігу Нітрогену у ґрунті підтримується постійно. Але частина Нітрогену повертається до атмосфери завдяки діяльності бактерій-денітрифікаторів (*Pseudomonas*), що розкладають нітрати до молекулярного Нітрогену в анаеробних умовах. В результаті бактеріальної денітрифікації щорічно з 1 га ґрунту втрачається 50-60 кг Нітрогену.

За час існування біосфери на поверхні Землі накопичилося більше $1,5 \cdot 10^{11}$ т зв'язаного Нітрогену, проте він розподілений по компонентам біосфери нерівномірно. Найбільша кількість його акумульована в органічних сполуках ґрунтів ($1,5 \cdot 10^{11}$), менше в рослинах ($1,1 \cdot 10^9$) і ще менше в біомасі тварин ($6,1 \cdot 10^7$).

Сумарне використання Нітрогену людством у 2000 році склало $32,5 \cdot 10^9$ т і продовжує зростати. Задовольнити цю потребу можливо лише високими врожайми сільськогосподарських культур. Вирішення цієї проблеми потребує внесення до ґрунтів високих доз азотних добрив. Добрива не повністю засвоюються рослинами і частина з них втрачається з ґрунтів, що веде до забруднення водойм а відтоді і до захворювання тварин і людини. Дювін'є підрахував, що в ґрунтах та водоймах затримується 18,6 млн. т Нітрогену щорік. Природний запас денітрифікації вже не в змозі переробляти таку кількість Нітрогену. Тобто, використання добрив суттєво змінює біогеохімічний кругообіг Нітрогену (рис.20.7).

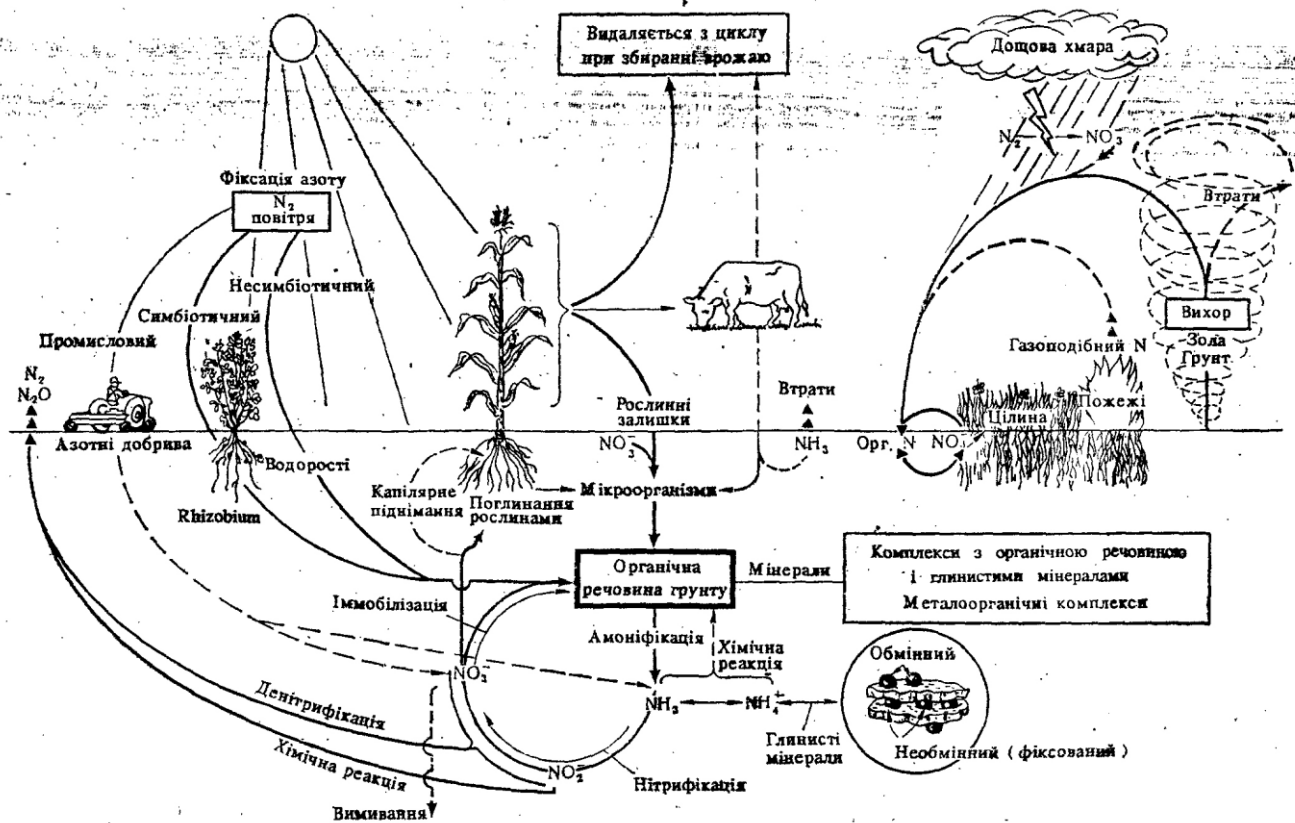


Рис.20.7. Загальна схема кругообігу Нітрогену в природі та агроценозах.

Промисловість збільшила на 50% загальну кількість Нітрогену, що циркулює в біосфері. Таке зростання є небезпечним явищем. Зараз практично порушена рівновага між процесами нітрифікації та денітрифікації, яка існувала в біосфері раніше. Нітрати акумулюються в гідросфері завдяки вилужуванню і винесенню їх з надмірно добрених полів.

Різко зросли викиди до атмосфери оксидів Нітрогену і аміаку як продуктів спалювання нафти, газу, вугілля, бензину, що відповідає $(200-350) \cdot 10^6$ т аерозолів в рік. Окислений аміак і оксиди Нітрогену з опадами потрапляють до суші і океану, що викликає зростання концентрації нітратів у природних водах. Взагалі введення антропогенного Нітрогену до його біогеохімічного циклу дорівнює $6,4 \cdot 10^7$ т Нітрогену в рік.

Проте, слід зазначити, що кругообіг Нітрогену є прикладом добре збалансованого циклу. Дані ФАО ЮНЕСКО при ООН (1971) показали, що річний прихід Нітрогену шляхом біологічної фіксації дорівнює $54 \cdot 10^6$ т, а шляхом індустриальної – $30 \cdot 10^6$ т. Загальний прихід складає $91,8 \cdot 10^6$ т, а витрати (в основному за рахунок денітрифікації) – $83,2 \cdot 10^6$ т. В агроценозах недостаток Нітрогену, що вилучається з

врожаєм додають азотними добривами, що отримуються шляхом індустріальної фіксації Нітрогену з атмосфери ($30 \cdot 10^6$ т).

Слід зазначити, що при розгляданні окремих агроценозів відмічається негативний баланс Нітрогену, навіть при внесенні добрив. З даних наведених у табл.20.2 видно, що втрачання Нітрогену з полей, як при внесенні мінеральних та органічних добрив, так і на полях без внесення добрив, перебільшує його прихід.

Таблиця 20.2. Баланс Нітрогену на полях лісостепу України, кг/га

Показники балансу	З добривами N ₄₀ P ₃₆ K ₄₀ +6т гною	Без добрив
Витрати		
Врожай	154	101
Вимивання	3	3
Газоподібні втрати з добрив	10	-
ВСЬОГО	167	104
Прихід		
Органічні добрива	28	-
Мінеральні добрива	40	-
Насіння	4	4
Атмосферні осад	10	10
Фіксація бобовими	18	16
ВСЬОГО	100	30
Баланс за рік, %	-66,6	-74,3

20.5. Біогеохімічний цикл фосфору

Фосфор також відіграє важливу роль у житті живих організмів. Фосфор є біофільним елементом, але його біофільність незначна (0,75). Резервуаром фосфору є гірські породи та інші відкладення. Представлений він в основному апатитом і фторапатитом. З утворенням біосфери вивільнення фосфору з гірських порід підсилюється, в результаті відбувся перерозподіл його маси. Вся жива речовина планети в середньому містить 0,07% фосфору, а літосфера 0,09%. Загально було вилучено з літосфери $2,1 \cdot 10^{11}$ т фосфору.

Рослини використовують для живлення природні фосфати. Після відмирання рослин та тваринних організмів фосфор мінералізується за участю мікроорганізмів (рис.20.8).

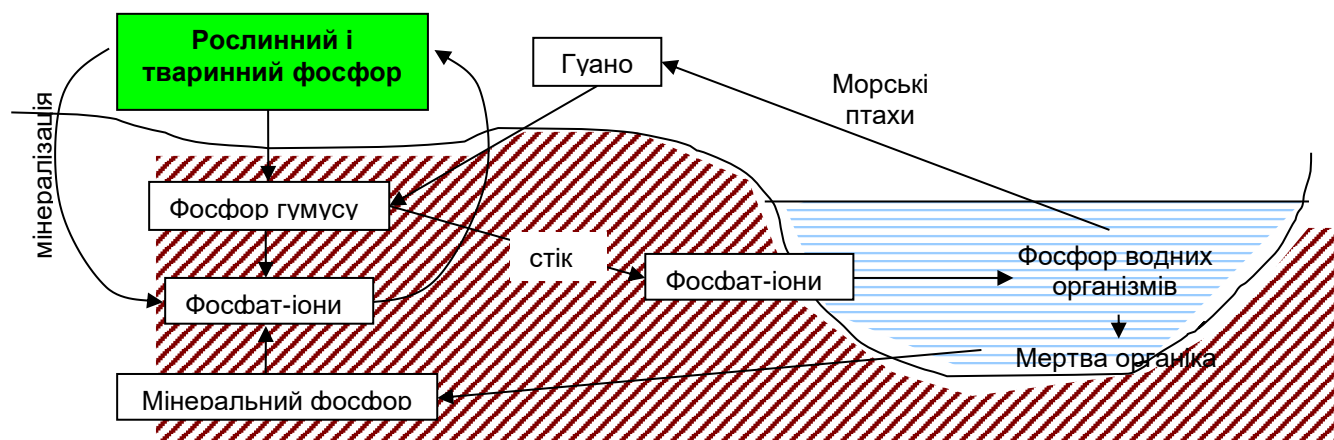


Рис. 20.8. Біогеохімічний цикл фосфору.

Незважаючи на низьку міграційну здатність, сполуки фосфору легко вимиваються з ґрунтів і потрапляють до гідросфери. Підраховано, що до гідросфери виноситься $(3-4) \cdot 10^6$ т фосфатів. Моря і океани – головні акумулятори фосфору в його біогеохімічному циклі. У гідросфері фосфорні сполуки надовго вилучаються з кругообігу і лише незначна частина включається знову до кругообігу через рибу та гуано.

Кругообіг фосфору є прикладом простого осадкового циклу з порушеними механізмами саморегуляції в наслідок антропогенного впливу. За даними Дж. Хачинсона, до суші в результаті рибальства повертається близько 60000 т елементарного фосфору. Добувається для виробництва добрив щорічно 1-2 млн.т. фосфоровмісних порід. Крім того, більша частина змивається водою і вилучається з кругообігу. В.А.Ковда вказував, що до людини попадає 1/10 частина фосфору витраченого на вирощування кормів для тварин, 3/10 частини залишається і фіксується у ґрунтах, а 6/10 потрапляє до водойм.

Запаси фосфору в ґрунтах незначні. Тому існують думки, що фосфор – головний фактор, що лімітує ріст первинної продукції біосфери.

В наш час викликає стурбованість зростанням концентрації фосфатів у водних екосистемах, які становляться токсичними при вмісті фосфору більше 15 мг/л. Час обороту фосфору у воді малих озер складає 5,4-7,6 діб, а великих – 17 діб. Час оберту у донних осадах є більшим і сягає 40-176 діб. Різниця у величині тривалості циклу фосфору пояснюється тим, що в малих озерах відношення поверхні

доних осадів до об'єму води більше. Роль у повертанні фосфору до кругообігу належить гідробіонтам. Наприклад, популяція моллюсків *Modiolus demissus* повністю повертає з води весь взважений фосфор за 2,5 дні.

20.6. Біогеохімічний цикл Оксигену

У кількісному аспекті Оксиген є головною складовою частиною живої речовини (65-70%) і одним з найбільш розповсюджених елементів у літосфері (49%). Він складає більшу частину гідросфери у складі води (86%) і у вільному стані знаходиться в атмосфері (23%). Його наявність в атмосфері визначає всі головні хімічні реакції на поверхні нашої планети. Завдяки його здатності вступати до реакцій окислення кругообіг Оксигену можливо прослідкувати лише відносно окремого живого індивіду.

Молекулярний Оксиген споживається рослинами і тваринами у процесі дихання з утворенням води та руйнуванням органічних сполук. Повертається до атмосфери в результаті фотосинтезу. Для повного оновлення всього атмосферного Оксигену необхідно близько 2 тис. років. З іншої сторони, для того щоб всі молекули води пройшли процес фотолізу і були знову синтезовані організмами необхідно 2 млн. років. Більша частина Оксигену, що вироблявся не акумулювалася в атмосфері, а фіксувалася в літосфері у вигляді карбонатів, сульфатів, оксидів Феруму. Маса Оксигену, що циркулює в біосфері у вигляді газу або сульфатів, розчинених в океанічних і континентальних водах складає $0,4 \cdot 10^{16}$ т.

Слід зазначити, що кругообіг Оксигену дуже тісно пов'язаний з циклами Карбону та водню (рис. 20.9). Кругообіг Оксигену в сучасних умовах порушується техногенними міграціями. Викидання до атмосфери вуглекислого газу погіршує кисневий обмін. Промислові та сільськогосподарські відходи, що потрапляють до водойм зв'язують розчинений у воді Оксиген, що порушує речовинні потоки у відповідних ландшафтах. Проте, запаси Оксигену невичерпні. Встановлено, що використання всіх відомих людству копалень вугілля, нафти і природного газу зменшить середній вміст Оксигену у повітрі з 20,95% до 20,80%. Оксиген звільняється в результаті руйнування кристалічних ґраток мінералів мікроорганізмами. Тому для підтримки встановленого балансу Оксигену в біосфері необхідним є підтримка біомаси живої речовини.

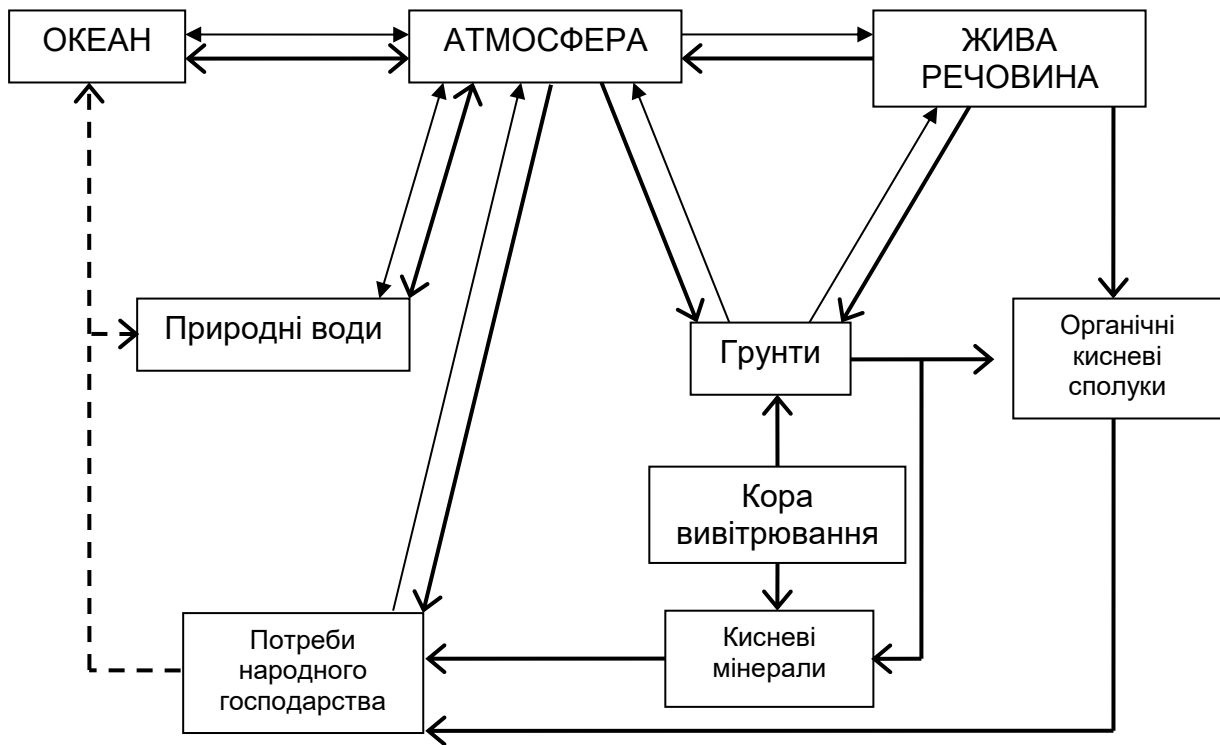


Рис. 20.9. Біогеохімічний цикл Оксигену
 (\longleftrightarrow - міграція Оксигену, \longrightarrow - міграція вуглекислого газу).

20.7. Біогеохімічний цикл Кальцію

Кальцій має досить важливе значення для розвитку рослин та впливає на загальний стан ґрунтів. Кальцій входить до складу ґрунтового-поглинального комплексу. Джерелом кальцію є літосфера, де його кларк дорівнює 3,6%. Вміст кальцію у літосфері зменшується від глибинних горизонтів до верхніх. Високий вміст кальцію у земній корі обумовлює утворення багаточислених мінералів (385 видів), більш половини з яких приходиться на силікати. При вивітрюванні гірських порід в першу чергу руйнуються кальцієві силікати. Та частина кальцію що звільнюється, переходить у розчини у вигляді гідрокарбонату кальцію і мігрує до природних вод та океанів. Кальцій досить високо міграційний елемент (міграційна здатність дорівнює 3,0 од.). Щорічний виніс кальцію до океанів дорівнює 481 млн. т. Хоча, цей процес відбувається мільйони років, вміст кальцію в океані всього в 30 разів більший за вміст у річках. Це пояснюється обмеженою розчинністю карбонатів кальцію, а головне – активним поглинанням кальцію організмами океану. Виніс кальцію до океанів перебігає досить інтенсивно в районах з вологим кліматом. У степах та пустелях

кальцій випадає в осад та формує міцні кальцієві горизонти (рис. 20.10).

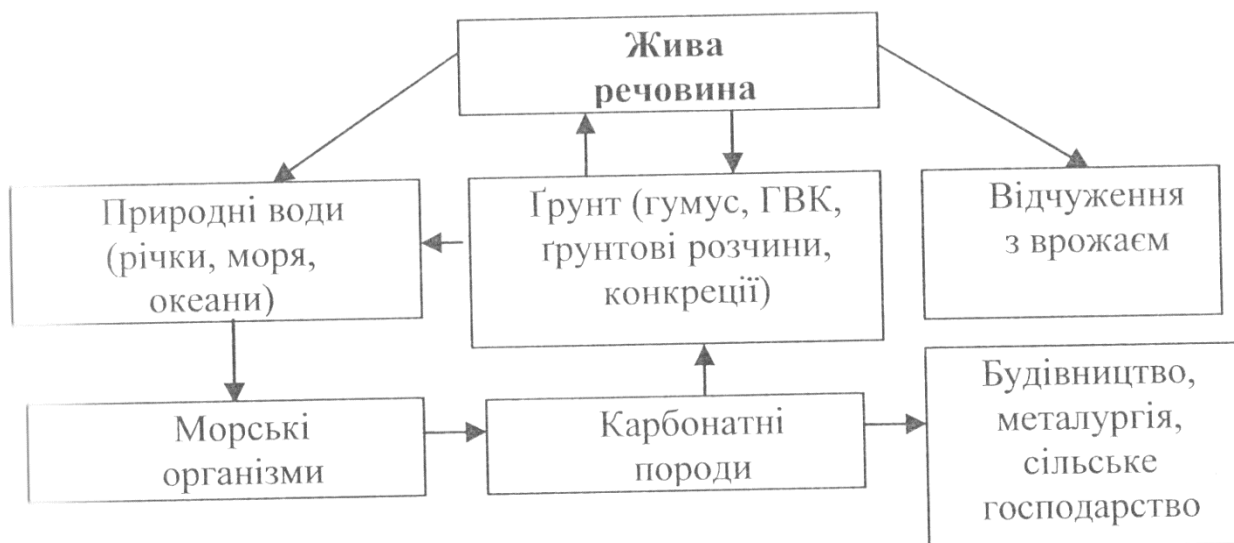


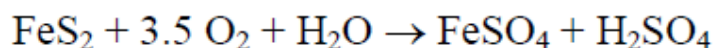
Рис. 20.10. Біогеохімічний цикл Кальцію

В результаті життєдіяльності морських організмів та після їх відмирання утворюються міцні шари карбонатних відкладень. На всі іони кальцію виносяться до водних басейнів, значна частина з них інтенсивно поглинається рослинами суші та включаються до біологічного кругообігу. Рослинність континентів на протязі року поглинає $1,6 \cdot 10^9$ т кальцію, а морська – $0,8 \cdot 10^9$ т. В найбільшій кількості він поглинається рослинністю лісостепів (51,7 кг/га), в однаковій кількості лісовими та степовими травами (37-30 кг/га), менша кількість – тундровою рослинністю (8,6 кг/га).

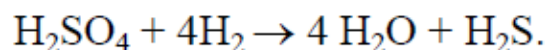
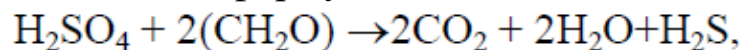
Біогеохімічний цикл кальцію сильно порушується техногенним фактором. Карбонатні породи інтенсивно вилучаються з надр Землі та використовуються у металургії, будівництві, сільському господарстві.

20.8. Біогеохімічний цикл Сульфуру

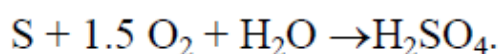
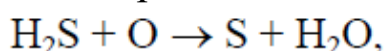
Сірка є важливим елементом необхідним для рослинних та тваринних організмів. Сірка є компонентом білків і входить до складу ряду амінокислот : цистину, цистеїну, метіоніну. Депо сірки є літосфера. Кларк сірки дорівнює 0,05%. Основне джерело сульфуру – вивітрювання з осадкового резервного фонду (сульфідвмісних гірських порід):



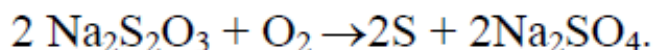
При природному розкладенні сірчаного та мідного колчеданів сірка потрапляє до ґрунтів. Сірка у вигляді діоксиду потрапляє до ґрунтів та наземних водних екосистем з атмосферними опадами. Головну роль у перетвореннях сполук сірки грають мікроорганізми (сульфатокислюючі та сульфатвідновлюючі). Сульфатредуючі бактерії у відсутності кисню формують H_2S :



В присутності кисню ряд бактерій окислюють H_2S до сульфуру:



Деякі бактерії окислюють сульфіти до сульфуру і сульфатів:



Рослини поглинають сірку у вигляді сульфат-аніонів та у своєму організмі синтезують з нього органічні сполуки сірки. До організму тварин сірка потрапляє з рослинною їжею. Сульфорганічні сполуки повертаються до ґрунтів з екскрементами тварин та при відмиранні їх організмів (рис. 8.11). Гетеротрофні бактерії ґрунтів переробляють сульфопротеїди до сірководню. Остання фаза кругообігу сірки повністю осадова. Вона полягає у випадінні до осаду сірки в анаеробних умовах у присутності Феруму:



Таким чином, процес закінчується повільним і поступовим накопиченням сірки у глибинних осадових породах.

Вміст діоксиду сірки в атмосфері зростає в зв'язку з його виділенням при спалюванні нафти, вугілля, газу, а також з промисловими викидами.

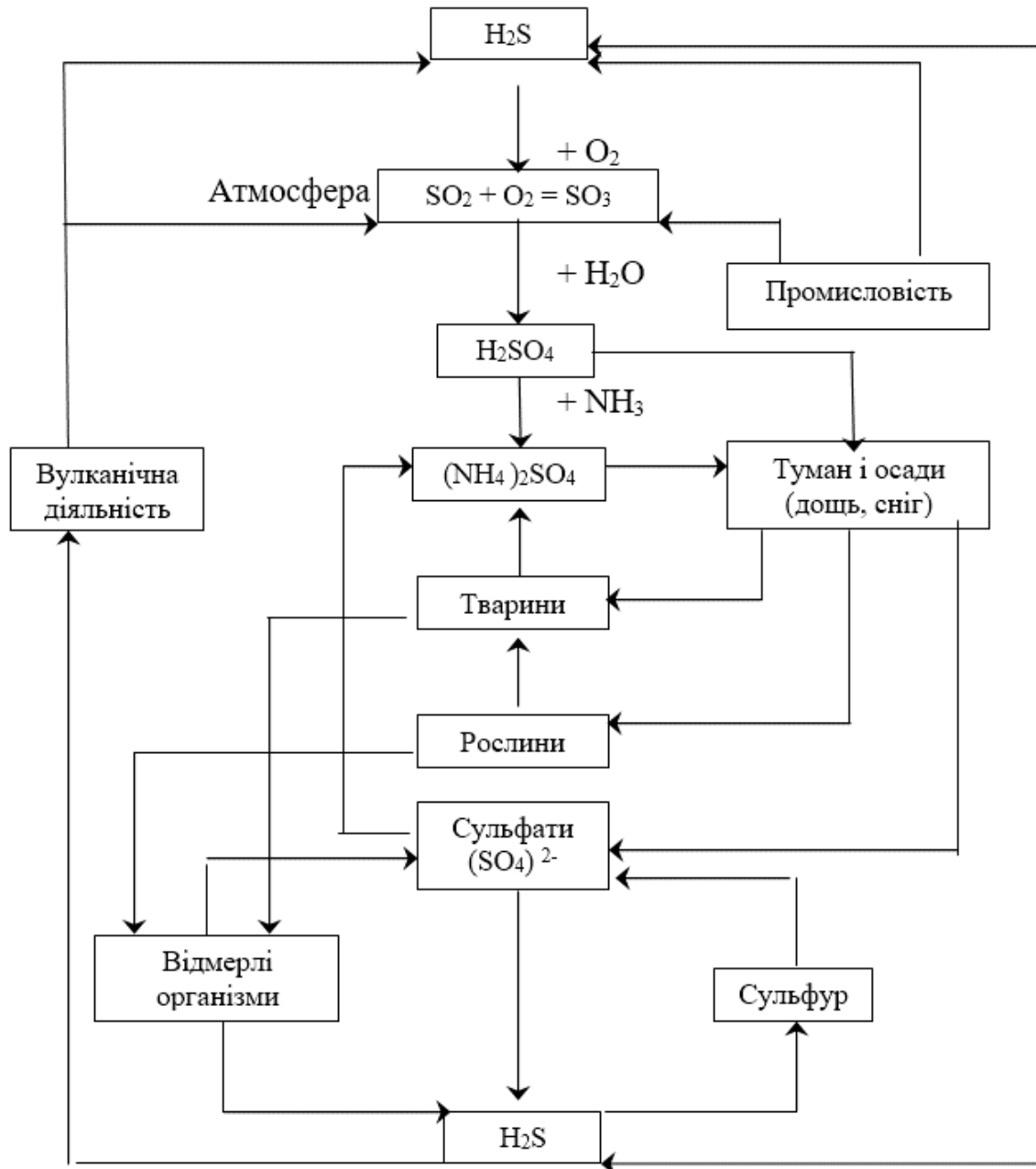


Рис. 20.11. Біогеохімічний цикл Сульфуру.

20.9. Біогеохімічний цикл води

Вода, як і повітря – головний компонент життя. У кількісному аспекті це сама розповсюджена складова живої матерії. Вода у трьох агрегатних станах присутня у всіх частинах біосфери: атмосфері, гідросфері, літосфері.

Головну роль в циркуляції і біогеохімічному циклі води має атмосферна волога (рис. 20.12).

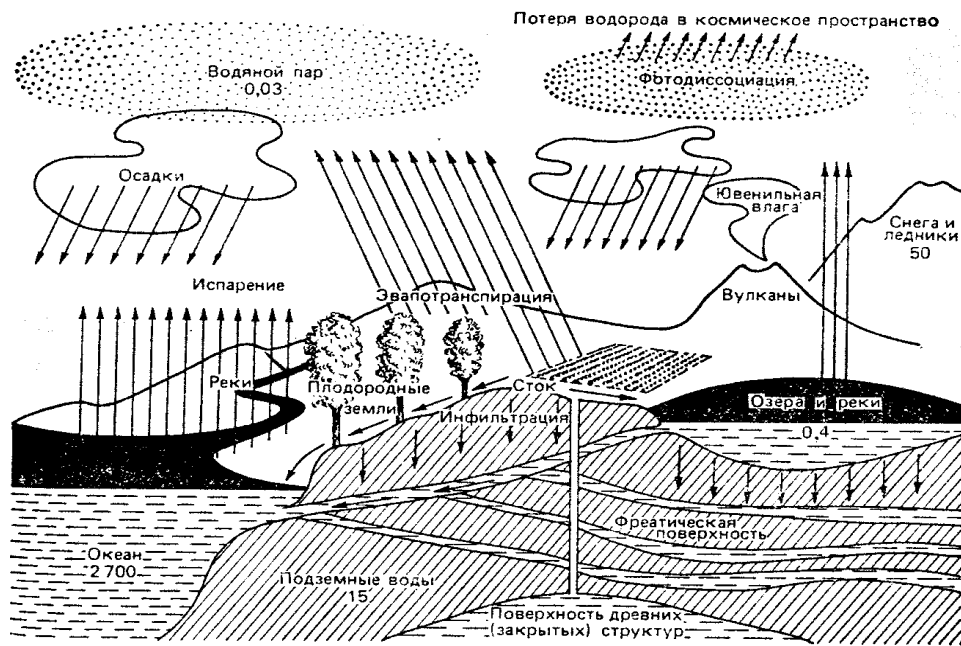


Рис. 20.12. Біогеохімічний цикл води.

Загальний кругообіг води на поверхні Землі складається з 520 тис. км³ атмосферних опадів і такої ж кількості води, що випаровується. При цьому на континентах випадає щорік 109 тис. км³, а випаровується на 34% менше. Різниця дорівнює значенню повного річного стоку. З поверхні Світового океану випаровується більше води (448 тис. км³), ніж випадає осадів (411 тис. км³).

Вода потрапляє до атмосфери в процесі випаровування з водної поверхні. Вологе повітря здіймається до гори, де конденсується з утворенням хмар. При охолодженні вода потрапляє до землі з опадами. Основний кругообіг води відбувається між атмосферою і океаном.

Вода, що випала на сушу потім витрачається на:

- Інфільтрацію
- Випаровування
- Стік

Кругообіг води супроводжується утворенням органічної речовини. Частина води, що потрапляє з атмосферними опадами захоплюється рослинами, решта в результаті інфільтрації потрапляє до стоку або просто випаровується з поверхні суші. За рахунок розщеплення молекул води при фотосинтезі утворюється Оксиген та органічні сполуки. Проте, слід відмітити, що на фотосинтез витрачається всього 1% води, яка приходить до рослин з ґрунту. Наприклад, щоб виростити 1 ц пшениці, рослини повинні пропустити через себе біля 10000 кг води. В 1 ц врожаю знаходиться 75 кг слабозв'язаної води. Після висушування в 25 кг сухої маси знаходиться ще 15 кг структурної води. За даними О.П. Добродєєва, при

формуванні біомаси планети в результаті фотосинтезу було розщеплена така кількість води, яка перебільшує в 3,5 разів її масу в усіх річках світу. Період повного оберту всій води в процесі утворення живої речовини приблизно 2 млн. років.

Проблема порушення водного балансу полягає у зменшенні площі рослинного покриву, що призводить до зростання стоку та є причиною ерозії ґрунтів.

20.10. Біогеохімічний цикл Феруму

Ферум активно включається до біологічного кругообігу. Цей елемент зустрічається в природі у складі оксидів, гідроксидів, сульфідів, хлоридів, феритів, феросилікатів. Кларк Феруму – 4,85%. З хімічної точки зору найбільш активною є колоїдна форма гідроксиду Феруму. Ферум має низьку міграційну здатність, тому не переноситься на далекі відстані. Його міграція відбувається або у складі живої речовини, або під гумусовим горизонтом. Рухома форма – це двохвалентне залізу в анаеробних умовах.

В ґрунтах Ферум накопичується у вигляді орґано-мінеральних сполук, оксидів та гідроксидів у складі глинистих мінералів.

В рослинах Ферум входить до складу металоферментів – каталізаторів багатьох біохімічних реакцій, а в організмі тварин та людини ще й до складу гемоглобіну. Після відмирання організмів та їх мінералізації частина Феруму повертається до ґрунту, решта до природних вод. Природні води поповнюються Ферумом також в результаті його вивільнення з феросилікатів при вивітрюванні. Повертаючись до ґрунтів Ферум знову включається до нового біогеохімічного циклу. У складі ґрунтових вод воно може мігрувати до зустрічі геохімічного бар'єру, де випадає в осад та утворює Ферумрудні формації.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Згадайте головні типи міграцій хімічних елементів.
2. Що розуміють під біогеохімічним циклом елементів?
3. Що забезпечує стійкість та рівновагу біогеохімічному циклу?
4. Які компоненти входять до біогеохімічних циклів?
5. Біогеохімічні цикли яких елементів відносять до осадкових або газових і чому?
6. Дайте характеристику загальним параметрам біогеохімічних циклів?
7. Яким фітоценозам властива найбільша продукція?
8. Чим різняться первинна продукція від чистої первинної продукції?
9. Якими процесами ініціюється біогеохімічний цикл Карбону?
10. Поясніть проблему „парникового ефекту”?
11. Назвіть всі шляхи потрапляння Нітрогену до рослин та повернення до атмосфери?
12. Що є головним акумулятором фосфору?
13. До якого типу БГХ циклів відносять кругообіг фосфору?
14. Проблеми порушення БГХ циклу фосфору.
15. Назвіть основні компоненти БГХ циклу Оксигену?
16. Чи існує проблема порушення кругообігу Оксигену?
17. Назвіть основні джерела сірководню в кругообігу сірки.
18. Поясніть високу міграційну здатність кальцію.
19. Кругообіг води. Основні етапи і компоненти. Зв'язок з БГХ циклами інших елементів.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 20

1. В якому з наведених біогеоценозів найвища швидкість кругообігу елементів?

- А) луговий степ
Б) хвойний ліс
В) пустеля
Г) дубрава

2. В результаті якого з наведених процесів відбувається міграція фосфору з ґрунтів?

- А) мінералізація рослинних та тваринних залишків
Б) стік фосфатів
В) перенесення морськими птахами гуано
Г) перетворення мінерального фосфору до фосфат-іонів

3. Для якого рівню БГХ циклу тривалість буде найменшою?

- А) рівню мікроорганізмів;
Б) рівню безхребетних організмів;
В) рівню лісових біоценозів.

4. В результаті якого процесу сірка у складі сполук потрапляє до атмосфери?

- А) мінералізація відмерлих залишків рослин та тварин;
Б) взаємодія сірки з залізом в анаеробних умовах;
В) споживання рослинами сульфат-іонів;
Г) вулканічна діяльність.

5. Кругообіг якого елемента характеризується резервним фондом в атмосфері?

- А) залізо
Б) азот
В) фосфор
Г) водень

6. Де відбувається найбільша акумуляція кальцію?

- А) в посушливих степах
Б) в тундрових ландшафтах
В) в районах з вологим кліматом
Г) в тропіках.

7. Кількість елементів, що входять до складу біомаси біогеоценозу називають:

- А) швидкістю біологічного кругообігу
- Б) ємністю біологічного кругообігу
- В) інтенсивністю біологічного кругообігу
- Г) контрастністю біологічного кругообігу

8. Азот повертається до атмосфери з ґрунтів в результаті реакції:

- А) нітрифікації
- Б) денітрифікації
- В) амоніфікації
- Г) пептизації

9. Маса живої речовини, що синтезується автотрофами називається:

- А) первинна продукція;
- Б) вторинна продукція;
- В) чиста первинна продукція;
- Г) фактична продукція.

10. Основним джерелом надходження кисню до атмосфери є:

- А) виділення розчиненого кисню з океанів;
- Б) фотосинтез рослин
- В) виділення кисню в результаті руйнування кисневих мінералів літотрофними бактеріями
- Г) виділення кисню в результаті фотолізу води.

11. Кругообіг якого елемента характеризується резервним фондом в гідросфері?

- А) вуглець
- Б) мідь
- В) азот
- Г) кальцій

12. Рослини споживають азот з ґрунту у вигляді:

- А) білків
- Б) амінокислот
- В) азотної кислоти
- Г) іонів амонію та нітрат іонів

13. Маса елемента, яка проходить період від його поглинання організмами до повернення у геохімічне середовище характеризується:

- А) швидкістю біологічного кругообігу
- Б) ємністю біологічного кругообігу

- В) інтенсивністю біологічного кругообігу
- Г) контрастністю біологічного кругообігу

14. Виберіть процес який не пов'язаний з поверненням вуглецю до атмосфери:

- А) вулканічна діяльність;
- Б) розчинення вуглекислого газу у воді;
- В) дихання рослин та тварин;
- Г) дихання ґрунту.

15. Маса живої речовини, що утворюється протягом БГХ циклу мінус опад називається:

- А) первинна продукція;
- Б) вторинна продукція;
- В) чиста первинна продукція;
- Г) фактична продукція.

16. Кругообіг вуглецю і кисню відбувається за допомогою двох взаємодоповнюючих процесів (вставити пропущені слова).

- А) фотосинтезу та карбоксилування В) дихання та нітрифікації
- Б) фотосинтезу та дихання Г) дихання та окислення

17. Кругообіг якого елемента характеризується резервним фондом в літосфері?

- А) азот В) кисень
- Б) водень Г) залізо

18. Причиною порушення глобального кругообігу азоту на Землі є:

- А) скорочення чисельності видів рослин;
- Б) розширення сівби бобових;
- В) збільшення транспортних викидів до атмосфери;
- Г) інтенсивний розвиток агротехніки;
- Д) спалення органічного палива.

19. Який з наведених біогеоценозів характеризується найвищими значеннями чистої первинної продукції?

- А) луговий степ В) пустеля
- Б) хвойний ліс Г) рідколісся

20. Кругообіг в біосфері пов'язаний з процесами обміну речовин у рослинах і тваринах. На відміну від інших біофільних елементів цей елемент у процесі міграції не утворює газової фази. Часткове повернення його до суші йде за рахунок рибальства та життєдіяльності морських птахів. (вставити пропущене слово)

- А) фосфору
- Б) кальцію
- В) кисню
- Г) сірки

21. Величина, що відображає швидкість накопичення хімічних елементів в фітоценозі і визначається кількістю елементу у прирості за одиницю часу називається:

- А) швидкість біологічного кругообігу
- Б) ємність біологічного кругообігу
- В) інтенсивність біологічного кругообігу
- Г) контрастність біологічного кругообігу

22. Одним із головних джерел збільшення концентрації CO_2 в атмосфері є:

- А) спалення палива;
- Б) розведення великої рогатої худоби;
- В) електричні розряди у стратосфері;
- Г) автотранспортні вихлопи;

23. Маса живої речовини, що утворюється гетеротрофами називається:

- А) первинна продукція;
- Б) вторинна продукція;
- В) чиста первинна продукція;
- Г) фактична продукція.

24. Головними джерелами збільшення кількості оксиду сірки (IV) в атмосфері є:

- А) спалення палива;
- Б) випари океанів;
- В) промислове виробництво (виплавка металів);
- Г) розклад органічної речовини;
- Д) використання фреонів.

ТЕМА 21

НООСФЕРА ТА ТЕХНОГЕНЕЗ

План викладення матеріалу:

21.1. Поняття про ноосферу

21.2. Техногенна міграція та техногенез

21.3. Техногенний вплив на біогеохімічні цикли елементів. Техногенні геохімічні аномалії.

21.1. Поняття про ноосферу

Глобальний характер взаємодії людини з середовищем привів до поняття **ноосфера** (від грец. νοῦς - розум и σφαῖρα - куля), під яким розуміють „сферу взаємодії природи і суспільства, де людський розум за допомогою технічної діяльності стає визначним фактором розвитку.

В.І.Вернадський вперше звернув увагу на зміну біосфери під впливом колективного людського розуму. В 1927 році французький математик Е. Леруа та геолог, палеонтолог і філософ Тейяр де Шарден ввели поняття ноосфера. Згідно з Тейяр де Шарденом, ноосфера є колективною свідомістю, яке стане контролювати напрямок майбутньої еволюції планети і зіллється з природою в ідеальній точці „омега”, подібно до того як раніше утворювалися такі цілісності, як молекули, клітини, організми. Сприйняв це поняття В.І.Вернадський розвив його на базі свого вчення про біосферу як закономірний результат її розвитку. Якщо в ранніх працях він визначав біосферу як область Землі яка охоплена життям, то пізніше вже використовував більш точне поняття живої речовини. Як жива речовина преображає косну матерію, так і людина преображає природне середовище.

Але через що людина впливає на біосферу? Біомаса всього людства мізерна ($2,2 \cdot 10^7$ т) і її можна порівняти з біомасою рослинності тайги на площі всього 6 тис.км². А якщо всіх людей планети (близько 6 млрд.) поставити поруч, з розрахунку 1м² на людину, то все людство займало б лише площу Баденського озера, що на границі Германії та Швейцарії. Це складає $\sim 10^{-40}\%$ від поверхні Землі. Наведені порівняння наочно вказують на те, що людство впливає на біосферу не як геологічна сила, не своєю кількістю і біомасою, а своїм розумом, що здатний спрямовувати та керувати енергією.

Біосфера за довгий час свого формування не одноразово переходила до нового еволюційного стану. Наприклад, поява рослин більш 2 млрд. років, поява хребетних тварин через 1,5 млрд. років, виникнення лісів та степів 15-80 млн. років назад, а за останні 10-20 тис. років виникнення людини. Таким же важливим етапом розвитку біосфери вважається зародження антропогенної ери, при якій формується новий еволюційний стан – ноосфера.

В.І.Вернадський визначив місце людини у біосфері трьома положеннями:

1. людина, як вона спостерігається в природі, як і всі живі організми, як і вся жива речовина, є певна функція біосфери, в певному просторі – часі.
2. людина у всіх її проявах становить певну закономірну частину будови біосфери.
3. „Вибух” наукової думки в 20 ст. Підготовлений усім минулим біосфери і має глибокі корені. Цивілізація „культурного людства”, - оскільки воно є формою організації нової геологічної сили, створеної у біосфері, - не може перериватися і знищитися, оскільки це велике природне явище, яке відповідає історично, точніше, геологічно, встановленій організованості біосфери”.

Ці ідеї покладені в основу **закону ноосфери В.І.Вернадського**:

Біосфера неминуче перетвориться в ноосферу, тобто, сферу, де людський розум буде відігравати домінуючу роль в розвитку системи „людина-природа”.

Для ноосфери у деяких підручниках наводять синоніми: антропосфера, техносфера, соціосфера. Проте, ніякої синонімічності між цими поняттями не існує. *Антропосфера* – як сфера існування людства не вказує на цілісність та наявність колективного розуму. *Техносфера* – це глобальна сукупність орудій, об’єктів, матеріальних процесів і продуктів суспільного виробництва. Або техносфера – це пространство геосфер Землі, що знаходиться під впливом виробничої діяльності людини і зайняте її продуктами. Наведені поняття можливо розглядати як складові частини ноосфери.

Для ноосфери характерними є наступні риси:

- Ноосфера утворилась та розвивається в біосфері;
- Головною геохімічною силою ноосфери є діяльність людини. Діяльність людини утворює новий тип міграції хімічних елементів - техногенний;

- Ноосфера різниця з біосферою більшим об'ємом і різновидом інформації;
- Ноосфера використовує і витрачає енергію накопичену в біосфері;
- Ноосфера утворює власні типи ландшафтів – культурний, техногенний, агро ландшафт, для яких можливим є регулювання кругообігом речовин.

Необхідно відмітити існування думок, що незважаючи на великі можливості і здатності людського розуму до управління природними процесами, ще рано говорити про ноосферу, так як людина не може передбачити всі сліdstва своїх дій. За час свого існування людина, м'яко кажучи, сильно змінила біосферу. За думкою Н.Ф. Реймерса, "люди искусственно и некомпенсированно снизили количество живого вещества Земли, видимо, не менее чем на 30 % и забирают в год не менее 20 % продукции всей биосферы" (Реймерс Н.Ф., 1992). Біосфера перетворюється до техносфери і хоча остання є складовою ноосфери, відбувається зіткнення двох напрямки розвитку біосфери. В даному випадку біосфера не еволюціонує закономірним чином в ноосферу з використанням техносфери як реалізації науки, а перетворення біосфери до техносфери на сучасному етапі відбувається при гальмуванні антропогенним тиском, інакше кажучи, спрямованість антропогенного впливу прямо протилежна спрямованості еволюції біосфери. З появою людини починається деградаційний напрямок еволюції біосфери - знижується біомаса, продуктивність і інформаційність біосфери. Антропогенна дія руйнує природні системи. Як міркує Н.Ф. Реймерс, "вслед за прямым уничтожением видов следует ожидать самодеструкции живого". "Фактически этот процесс и идет в виде массового размножения отдельных организмов, разрушающих сложившиеся экосистемы" (Н.Ф. Реймерс, 1990). Таким чином, доки ще не можна відповісти на питання, чи створює в майбутньому людина сферу розуму або своєю нерозумною діяльністю згубить і себе, і все живе.

21.2. Техногенна міграція та техногенез

Формування ноосфери пов'язано діяльністю людини. В 1922 році О.Е.Ферсман ввів поняття **техногенез** – геохімічна діяльність людства. По мірі розвитку науково-технічної думки людства, воно збільшувало чисельність хімічних елементів, які використовувало. Так, в античну епоху використовували всього 19 елементів (натрій, калій, залізо, мідь,

золото, кремній, сірку, азот, вуглець та ін.), у 18 сторіччі – 28 елементів, у 19 сторіччі – 50 елементів, на початку 20 ст. – 60 елементів і в наш час використовують всі наявні у земній корі елементи (89 елементів) та синтезовано велика кількість нових відсутніх у літосфері.

Діяльність людини супроводжувалась великим переміщенням атомів, їх розсіюванням та концентрацією. Ноосфері властиві механічна, фізична, хімічна і біогенна міграції, але головна роль належить техногенній міграції. **Техногенна міграція** підлягає не природним факторам, а соціально-економічним законам. Техногенна міграція досить різнопланова і включає транспортування на велику відстань природної та сільськогосподарської сировини, її переробку і подальше транспортування до місць використання. В процесі переробки сировини, продукти та відходи по різному розподіляються. Так, до атмосфери надходять продукти спалювання енергетичної сировини, на поверхню ґрунтів поступають тверді відходи, а до водойм – тверді і рідкі.

Взагалі процеси техногенної міграції можна розділити на дві групи:

- успадковані від біосфери;
- трансформовані (інородні для біосфери і ніколи в неї не існуючі).

До першої групи відносяться біологічний кругообіг, розсіювання елементів при добуванні корисних копалин, виробництво продуктів землеробства і тваринництва. Ці процеси супроводжуються такими міроприємствами як висівання сільськогосподарських культур, збирання врожаю, хімізація полів. До другої групи відносяться процеси, що знаходяться в різкому протиріччі з природними умовами. Наприклад, переведення багатьох металів з окисленого стану у відновлений (металічне залізо, мідь, нікель), синтезування абіогенних сполук (пестициди, радіонукліди, полімери), спалювання вугілля, нафти, газу.

В ході історії зросла не лише число елементів, що використовує людина, але й їх кількість. Інтенсивність добування різних елементів різна (рис.21.1). Все це призводить до різкого перерозподілу хімічних елементів. Тобто техногенна міграція стала сильнодіючим фактором у геохімічній історії нашої планети.

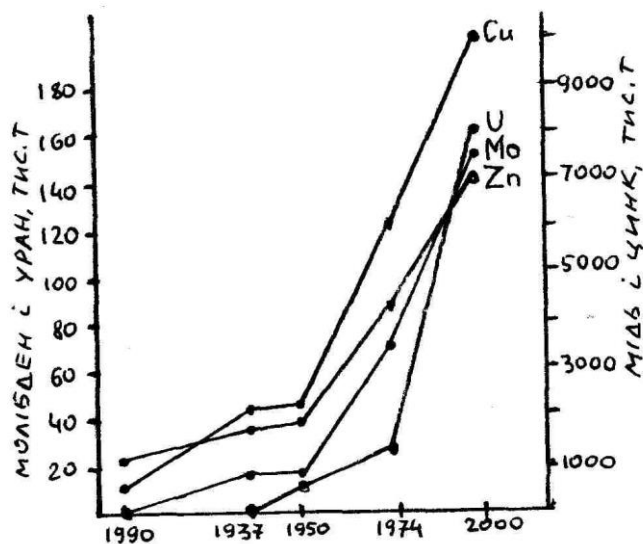


Рис. 21.1. Ріст добування металів на протязі 20 сторіччя.

Технофільність – відношення об'єму щорічного добування елемента (Д) до його кларку в земній корі (К).

$$T = \frac{D}{K}$$

Розглянемо хімічні близькі елементи – Fe, Mn та Cu, Ag. Вони добуваються у різних кількостях і мають різні кларки, але при розрахунку технофільності видно, що вилучення цих елементів відбувається з однаковою інтенсивністю, пропорційно до їх розповсюдженості.

$$T_{Fe} = \frac{3.1 \times 10^8}{4.65} = 6.6 \times 10^7 \quad T_{Mn} = \frac{6 \times 10^6}{0.1} = 6.0 \times 10^7$$

$$T_{Cu} = \frac{5.4 \times 10^6}{4.7 \times 10^{-3}} = 1.1 \times 10^9 \quad T_{Ag} = \frac{8 \times 10^3}{7 \times 10^{-6}} = 1.1 \times 10^9$$

На рисунку 21.2 представлена діаграма технофільності елементів, для побудови якої використовувалися дані по добуванню в найбільш розвинених країнах в цілому на кінець 60-х років. Технофільність включає не лише використання елемента у вільному стані, але і його сполук, проте розрахунок ведеться на елемент.

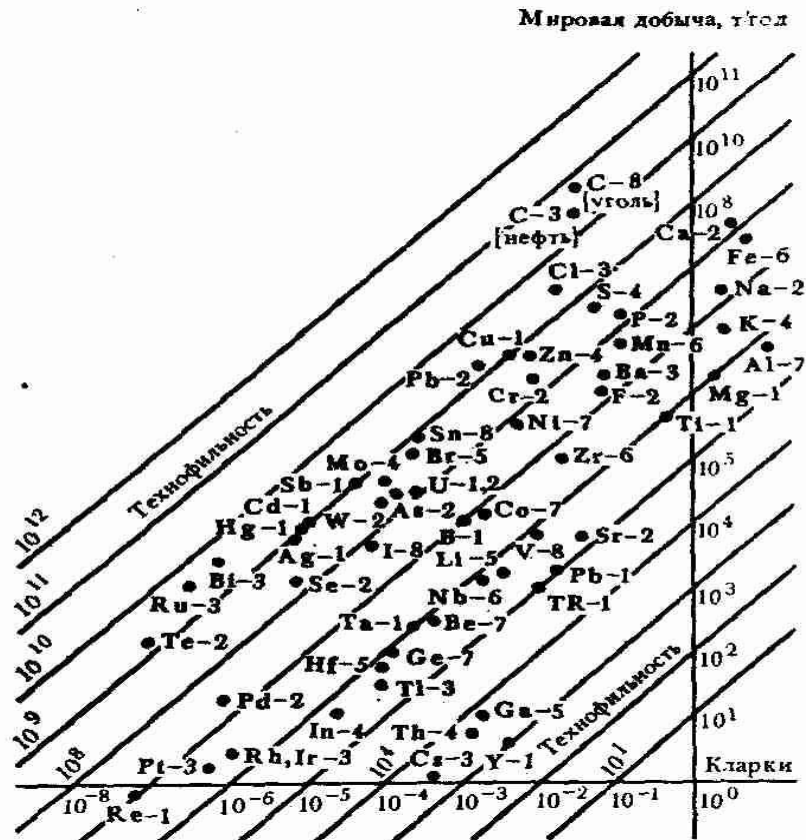


Рис. 21.2. Технофільність елементів (за А.І.Перельманом, 1975).

Самим технофільним елементом є вуглець, у якого $T=8 \cdot 10^{10}$ для вугілля та $3 \cdot 10^{10}$ для нафти, а в сумі $1,1 \cdot 10^{11}$. Вугілля та нафта в основному використовуються як джерела енергії. Низка Технофільність таких елементів як ітрій, галій, торій тимчасове явище і в майбутньому об'єми їх використання зростуть.

Після добування та виробництва деяких сполук (добрива) вони виводяться з техногенного потоку та повертаються до природних біогеоценозів. Тому було запропоновано поняття **техногенний геохімічний тиск** – кількість елемента, що виходить з техногенної міграції та включається до біогеохімічних циклів.

21.3. Техногенний вплив на біогеохімічні цикли елементів. Техногенні геохімічні аномалії

Всі техногенні процеси пов'язані з накопиченням різних відходів. Ці відходи у великих кількостях і концентраціях приводять до забруднення оточуючого середовища. При цьому забруднювачами виступають найбільш технофільні елементи (C, З, Мо, S, Cd, Zn, Hg, As). В.А. Ковда (1975) наводить наступні дані потрапляння до атмосфери антропогенних продуктів.

<i>продукти</i>	<i>Кількість, т/рік (дані 1975 року)</i>
Пил	$2,5 \cdot 10^8$
Токсичні гази	$(7-6) \cdot 10^8$
Оксиди вуглецю	$(15-25) \cdot 10^9$
аерозолі	$\Pi \cdot 10^9$

Крім цих відходів виробництва до біосфери поступають інші речовини.

<i>відходи</i>	<i>Кількість, т/рік (дані 1975 року)</i>
Сміття, відходи, відпроси	$20 \cdot 10^9$
Вилучання гірських порід	$5 \cdot 10^9$
Промислові та міські стічні води	до $55 \cdot 10^{11} \text{ м}^3/\text{рік}$

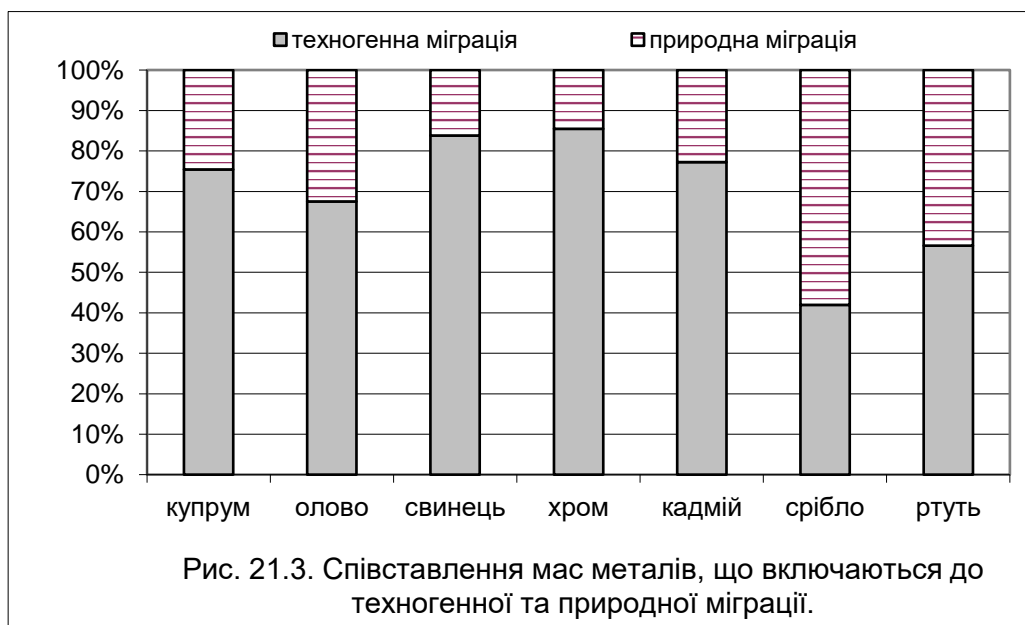
В ході техногенезу відбувається порушення біогеохімічних кругообігів речовин. Найбільшому порушенню піддається біогеохімічний цикл вуглецю. Відомо, що річний притік вуглецю в результаті діяльності людини складає 6-10% від кількості вуглецю, що утворюється в процесі дихання живої речовини планети. Потрапляння вуглецю у вигляді диоксиду постійно зростає за рахунок спалювання вугілля, нафти і може сягнути до 11-14%. Порушення кругообігу вуглецю пов'язано також з вивільненням вуглецю в результаті мінералізації органічних залишків при оранці земель, вирубці лісу, при переробці на їжу і технічну сировину морепродуктів, тварин, птиці. Вуглець вибуває з циклу і при використанні деревини на різні господарські потреби. В атмосфері поступово зростає вміст вуглекислого газу. За останні 100 років його вміст зріс на 10-15%, що може бути причиною „парникового ефекту”.

Поряд з порушенням кругообігу вуглецю, в атмосфері зменшується вміст кисню і це пов'язано із залучанням кисню на процеси спалювання палива та виробництво хімічних речовин, плавлення металів. В наш час антропогенне використання кисню складає 10-16% від об'єму його біогенного утворення.

Викликає стурбованість проблема порушення біогеохімічних циклів азоту та фосфору. Інтенсивне використання цих елементів у вигляді засобів хімізації в агроценозах приводить до їх міграції та великого накопичення у водоймах. Гранично допустима концентрація нітратів у питній воді становить 45 мг/л, нітритів – 3,3 мг/л.

При спалюванні вугілля та нафти до атмосфери поступає сірка у вигляді SO_2 . в 1070 році в результаті цих процесів до атмосфери потрапило 104,6 млн.т. сірчаного газу, в 1980 році – 252,3 млн.т., в 2000 році – біля 500 млн.т. Техногенне потрапляння сірки до атмосфери може порівнюватися з масами сірки, що мігрують у деяких природних циклах. Сірчаний газ перетворюється на сірчану кислоту та у вигляді „кислотних дощів” попадає на поверхню Землі, що пригнічує ріст та розвиток рослин.

Прикладом геохімічного впливу людини є те, що людина вилучає до 10% води від загальносвітового об’єму річного стоку щороку. Добування деяких металів (свинець, ртуть, мідь) вже перебільшує масштаби їх глобальної міграції (рис.21.3).



Виходячи з концепції про перехід біосфери до ноосфери, слід сказати, що формування ноосфери передбачає утворення нових типів ландшафтів в яких виключається забруднення, чітко дотримуються гігієнічні умови, вміст елементів збалансований. Подібні ландшафти називають *культурними*. Для них характерним є можливість регулювання балансом кругообігу хімічних елементів. Для ноосфери характерні і інші типи ландшафтів (рис. 21.4)

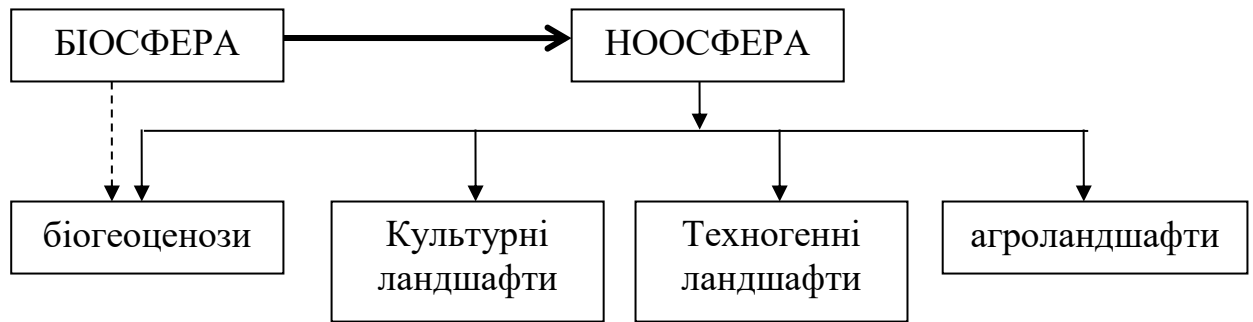


Рис. 21.4. Типи ландшафтів, характерних для ноосфери.

Проте, господарська діяльність не завжди відповідає цим вимогам. Нерівномірний розподіл хімічних елементів на планеті приводить до утворення **техногенних геохімічних аномалій**. Вони пов'язані з роботою промислових центрів. О.І.Перельман розрізняв *позитивні техногенні аномалії* для яких характерним є підвищений вміст елементів в порівнянні з фоновим та *негативні техногенні аномалії* з низьким вмістом елементів. За розмірами аномалії бувають:

Глобальні – охоплюють всю планету або більшу її частину;

Регіональні – проявляються на частині материків, країн, природних зон, провінцій.

Локальні – пов'язані з конкретним місцем, зоною дії джерела геохімічної аномалії. Їх радіус не перебільшує десятки кілометрів. Наприклад, підвищений вміст металів у ґрунтах та воді біля металургійних комбінатів.

Простір, що займає локальна аномалія називають **техногенним ореолом розсіювання**.

По відношенню до оточуючого середовища аномалії поділяють на три типи:

Корисні техногенні аномалії – покращують оточуюче середовище. Наприклад, вапнування, гіпсування ґрунтів, внесення добрив.

Шкідливі техногенні аномалії – погіршують умови життя рослин, тварин, людини.

Нейтральні техногенні аномалії – не впливають на оточуюче середовище і на умови існування людини.

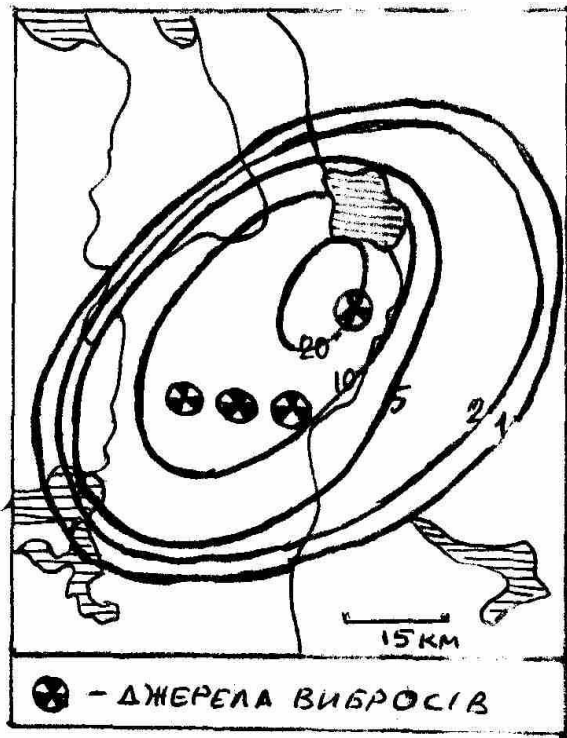


Рис.21.5. Локальна техногенна аномалія в індустріальному районі Канади біля озера Уонапитей. (концентричні лінії показують зменшення вмісту забруднювачів від металургійних підприємств до периферії).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА ПОВТОРЕННЯ

1. Хто вперше ввів поняття ноосфера?
2. Через що людина впливає на біосферу?
3. Сформулюйте закон ноосфери Вернадського.
4. В чому різниця між поняттями антропосфера, техносфера і ноосфера?
5. Назвіть основні риси ноосфери.
6. Які ландшафти властиві для ноосфери?
7. Дайте визначення техногенезу.
8. Техногенна міграція, її особливості.
9. Як розраховують технофільність елементів?
10. Як техногенез впливає на біогеохімічні цикли елементів?
11. Техногенні геохімічні аномалії, їх види.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ 21

1. Який з наведених процесів техногенної міграції є успадкованим від біосфери?

- А) виробництво металів і сплавів;
- Б) виробництво продукції землеробства і тваринництва;
- В) синтез абіогенних сполук;
- Г) спалювання вугілля та природного газу.

2. Розрахуйте технофільність купруму, якщо $D=8 \cdot 10^6$ т/рік.

- А) $1,7 \cdot 10^{12}$
- Б) $1,7 \cdot 10^9$
- В) $2,5 \cdot 10^5$
- Г) $4,6 \cdot 10^{11}$

3. Який з наведених процесів техногенної міграції є успадкованим від біосфери?

- А) виробництво продукції тваринництва
- Б) переведення металів у відновний стан;
- В) синтез абіогенних сполук;
- Г) спалювання палива.

4. Розрахуйте технофільність цинку, якщо $D=7 \cdot 10^6$ т/рік.

- А) $8,4 \cdot 10^8$
- В) $2,4 \cdot 10^5$
- Б) $1,2 \cdot 10^8$
- Г) $5,4 \cdot 10^{10}$

5. Технофільність визначають як відношення:

- А) об'єму щорічного добування елементу до його кларку;
- Б) вмісту елементу в даній гірській породі до його кларку;
- В) об'єму щорічного опаду до маси підстилки;
- Г) вмісту елементу в природній воді до його кларку.

6. Розрахуйте технофільність срібла, якщо $D=9 \cdot 10^3$ т/рік.

- А) $1,95 \cdot 10^{11}$
- В) $1,28 \cdot 10^7$
- Б) $1,35 \cdot 10^4$
- Г) $1,28 \cdot 10^9$

7. Кількість елементу, що виходить з техногенної міграції та включається до БГХ циклів називають:

- А) технофільністю;
- Б) техногенним геохімічним тиском;
- В) техногенезом;
- Г) техногенною геохімічною аномалією.

8. Розрахуйте технофільність феруму, якщо $D=9,8 \cdot 10^8$ т/рік.

- А) $2,1 \cdot 10^{11}$
- В) $2,5 \cdot 10^5$
- Б) $2,1 \cdot 10^8$
- Г) $2,8 \cdot 10^{11}$

9. Який з наведених процесів техногенної міграції є трансформованим?

- А) добування корисних копалин;
- Б) спалювання палива;
- В) біологічний кругообіг;
- Г) виробництво продукції землеробства.

10. Розрахуйте технофільність кальцію, якщо $D=2,0 \cdot 10^8$ т/рік.

- А) $6,7 \cdot 10^7$
- В) $4,5 \cdot 10^6$
- Б) $6,7 \cdot 10^{10}$
- Г) $2,8 \cdot 10^{10}$

11. Позитивні техногенні геохімічні аномалії характеризуються:

- А) підвищеним вмістом елементу в порівнянні з фоновим;
- Б) зниженим вмістом елементу в порівнянні з фоновим;
- В) позитивно впливають на стан оточуючого середовища;
- Г) негативно впливають на стан оточуючого середовища;

12. Розрахуйте, який з наведених елементів більш технофільний, якщо добування кальцію, молібдену, заліза відповідно дорівнює $2 \cdot 10^8$, $1,6 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^9$ т/рік, а їх кларки дорівнюють 2,96; $1,1 \cdot 10^{-4}$; 4,65 відповідно.

- А) кальцій;
- Б) молібден;
- В) залізо

13. Нейтральні техногенні геохімічні аномалії:

- А) погіршують умови існування живих організмів;
- Б) покращують умови існування живих організмів;
- В) не впливають на умови існування живих організмів;

14. Які техногенні аномалії виявляються на частині материків, природних зон?

- А) глобальні;
- Б) регіональні,
- В) локальні.

15. Негативні техногенні геохімічні аномалії характеризуються:

- А) підвищеним вмістом елементу в порівнянні з фоновим;
- Б) зниженим вмістом елементу в порівнянні з фоновим;
- В) позитивно впливають на стан оточуючого середовища;
- Г) негативно впливають на стан оточуючого середовища;

16. Розрахуйте, який з наведених елементів більш технофільний, якщо добування цинку, срібла, заліза відповідно дорівнює $7 \cdot 10^6$, $9 \cdot 10^3$, $1 \cdot 10^9$ т/рік, а їх кларки дорівнюють $8,3 \cdot 10^{-3}$; $7 \cdot 10^{-6}$; 4,65 відповідно.

- А) цинк;
- Б) срібло;
- В) залізо

17. Який з наведених процесів техногенної міграції є трансформованим?

- А) добування корисних копалин;
- Б) синтез абіогенних сполук;
- В) біологічний кругообіг;
- Г) виробництво продукції землеробства.

18. Перенесення хімічних елементів в будь-якому вигляді в результаті діяльності людини називають:

- А) техногенезом
- Б) техносферою
- В) техногенною міграцією
- Г) технофільністю

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Левітін Є.Я. Загальна та неорганічна хімія / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключев – Вінниця: Нова книга, 2003. – 468 с.
2. Буря О.І. Біонеорганічна хімія / О.І. Буря, О.П. Чигвінцева. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 360 с.
3. Загальна та біонеорганічна хімія / О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
4. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Вища школа, 1988. – 432 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988. – 702 с.
6. Кульман А.Г. Общая химия. – М.: Колос, 1979. – 528 с.
7. Рейтер Л.Г., Степаненко О.М, Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. – К. : Каравела, 2003. – 344 с.
8. Хухрянский В.Г., Циганенко А.Я., Павленко Н.В. Хімія біогенних елементів. – К.: Вища школа, 1988. – 640 с.
9. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки. М.-Л., АН СССР, 1940.
10. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., "Наука", 1965.
11. Вернадский В.И. Живое вещество. М., "Наука", 1978.
12. Добровольский В.В. Биогеохимия. – М.: Наука, 1998. – 413 с.
13. Добровольский В.В. Химия земли. – М.: Просвещение, 1988. -176 с.
14. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов. – М.: Высшая школа, 1975.
15. Ивлев А.М. Биогеохимия: Учебник для студентов университетов по специальности «Почвоведение и агрохимия». – М.: Высш. школа, 1986. – 127 с.
16. Ковда В.А. Биохимия почвенного покрова. -М.: Наука, 1985. - 363 с.
17. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеяных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
18. Богатырев Л.Г., Рыжова И.М. Биологический круговорот и его роль в почвообразовании. - М.: МГУ, 1994.
19. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. -М.: Высш. школа, 1988. - 328 с.
20. Ковальский В.В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. -300 с.

21. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование. - М.: Энергоиздат, 1981. - 98 с.
22. Дмитрук Ю.М., Бербець М.А. Основи біогеохімії: Навчальний посібник. – Чернівці: Книги-21, 2009. – 288 с.
23. Никитин Д.Н., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек.- М.: Высш. шк., 1980.- 424 с.
24. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов; Пер. с англ. - М.: Мир, 1983.-414 с.