

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Г. В. ФЕДОРОВА

**ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ З
ОСНОВАМИ ГЕОХІМІЇ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Одеса
Одеський державний екологічний університет
2019

УДК 547 (075.8); 544 (075.8); 57 (075)

Ф 33

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол №5 від 26.12.2019 р.)

Федорова Г.В.

Загальна хімія з основами геохімії : конспект лекцій. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2019. 133 с.

Конспект лекцій для студентів I курсу спеціальності 103 «Науки про землю» з дисципліни «Загальна хімія з основами геохімії» призначений для студентів з підготовки бакалавра з галузі знань 10 «Природничі науки» спеціальності 103 «Науки про Землю». Конспект лекцій висвітлює у стислій формі фундаментальні положення загальної хімії та на її основі теоретичні положення основ геохімії, тобто охоплює відразу 2 хімічні науки. Конспект надає необхідний теоретичний матеріал для підготовки лекційних модулів, відповідно до програми дисципліни і забезпечує підготовку до іспиту.

Конспект лекцій є освітньою базою для системної самостійної роботи студента денної форми навчання при вивченні основ хімії та геохімії. Більш того, конспект надасть неоціненну теоретичну допомогу студентам заочної форми навчання при виконанні дистанційно модульних завдань.

ISBN 978-966-186-116-8

© Федорова Г.В., 2019

© Одеській державний
екологічний університет, 2020

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. Загальна хімія.....	9
Лекція 1. Предмет загальної хімії: об'єкт вивчення, теорії та закони, термінологія, значущість хімії як науки.....	9
1.1.1. Головні теорії та закони хімії.....	9
1.1.2. Основна термінологія загальної хімії.....	12
1.1.3. Значення хімії як природознавчої дисципліни.....	16
Лекція 2. Електронна будова атома та хімічний зв'язок в сполуках різної природи.....	17
1.2.1. Періодична система як графічне відображення періодичного закону Д.І. Менделєєва.....	17
1.2.2. Властивості електрона як частинки і хвилі.....	19
1.2.3. Електронна будова багатоелектронних атомів.....	20
1.2.4. Теорія хімічного зв'язку та його види.....	24
1.2.5. Валентність у світлі метода валентних зв'язків.....	30
Лекція 3. Основи термодинаміки хімічних процесів.....	34
1.3.1. Основні поняття хімічної термодинаміки.....	34
1.3.2. Енергетика хімічних реакцій.....	36
1.3.3. Спрямованість хімічних процесів.....	39
Лекція 4. Динамічна хімічна рівновага та кінетика хімічних процесів..	40
1.4.1. Закон дії мас Гульдберга і Вааге. Константа рівноваги.....	41
1.4.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є.....	42
1.4.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги..	43
1.4.4. Основні поняття хімічної кінетики.....	43
1.4.5. Залежність швидкості реакції від різних параметрів.....	45
... 1.4.6. Правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса.....	46
1.4.7. Реакції з декількома активованими комплексами. Види каталізу	47
Лекція 5. Розчини та особливості перебігу хімічних процесів у них.....	49
1.5.1. Розчини, способи виразу концентрації.....	50
1.5.2. Термодинаміка утворення розчинів.....	51
1.5.3. Теорія електролітичної дисоціації.....	54
1.5.4. Рівноваги у розчинах електролітів. Рівноваги гідролізу.....	56
Лекція 6. Основи електрохімії: окиснювально-відновні реакції; гальванічні елементи.....	60
1.6.1. Окиснювально-відновні процеси.....	60
1.6.2. Гальванічні елементи.....	62
1.6.3. Рівняння Нернста.....	64
Лекція 7. Електроліз.....	66
1.7.1. Сутність процесу та види електролізу	67
1.7.2. Законі Фарадея.....	69
1.7.3. Явища електродної поляризації.....	70
Лекція 8. Корозія металів.	72
1.8.1. Сутність явища корозії, її види.....	72
1.8.2. Умови та хімізм процесу корозії.....	73
1.8.3. Способи захисту від корозії.....	75
Контрольні запитання до виконання модуля до розділу 1.....	77

РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ГЕОХІМІЇ.....	80
..... Лекція 9. Теоретичні основи сучасної геохімії: предмет, завдання, методи	80
2.9.1. Предмет і завдання геохімії та її засновники	80
...2.9.2. Коротка історія геохімії.....	82
2.9.3. Основні терміни геохімії.....	83
2.9.4. Методи, методологія та основні концепції науки.....	87
Лекція 10. Закони геохімії. Огляд геосфер земної кулі: класифікація, історія виникнення.....	90
2.10.1. Закони, закономірності та правила геохімії.	90
2.10.2. Класифікація геосфер	93
2.10.3. Гідросфера: Твердість природних прісних вод.....	94
2.10.4. Атмосфера: історія виникнення, склад.....	95
2.10.5. Інші геосфери.....	96
Лекція 11. Хімічні елементи в біосфері	96
2.11.1. Головні теорії розповсюдження хімічних елементів у геохімії.....	96
2.11.2. Показники вмісту хімічних елементів у компонентах біосфери.....	98
2.11.3. Закономірність поширення елементів за Ферсманом: надлишкові та дефіцитні елементи.....	99
2.11.4. Вміст хімічних елементів у геосферах Землі.....	100
2.11.5. Огляд відомих геохімічних класифікацій хімічних елементів.....	101
Лекція 12 Міграція хімічних елементів у геосферах Землі.	106
2.12.1. Поняття міграції, її визначення.....	106
2.12.2. Характеристики міграції.....	106
2.12.3. Типи міграції та показники різних типів міграції.....	107
Лекція 13. Геохімічні бар'єри	110
2.13.1. Класифікації геохімічних бар'єрів.....	110
2.13.2. Основні показники геохімічних бар'єрів.....	115
Лекція 14. Природні колообіги біофільних елементів і речовин.....	115
2.14.1. Види та функціонування геохімічних циклів.....	115
2.14.2. Біогеохімічні цикли основних колообігів біофільних елементів.....	117
Лекція 15. Виникнення та еволюція планети.....	123
2.15.1. Гіпотези виникнення планети та походження біосфери.....	123
2.15.2. Природні аномалії.....	125
2.15.3. Сучасний техногенез.....	127
2.15.4. Ноосферна концепція.....	128
Контрольні запитання до виконання модуля до розділу 2.....	130
ЛІТЕРАТУРА.....	133

СКОРОЧЕННЯ

австрал. – австралійський	КК – кларк концентрацій
акад. – академік	КР – кларк розсіювання
амер. – американський	метод ВЗ – метод валентних зв'язків
англ. – англійська	метод МО – метод молекулярних орбіталей
а.о.м. – атомна одиниця маси	млн – мільйон
ат. маса – атомна маса	млрд – мільярд
бельг. – бельгійський	напр. – наприклад
бл. – близько	нім. – німецька мова
В – валентність	норвез. – норвезький
відп. – відповідно	ОВР – окиснювально-відновні реакції
ВМС – високомолекулярні сполуки	ПС – періодична система
геол. – геологічний	рівн. – рівняння
глиб. – глибина	рос. – російський, російська мова
гр. – грецька мова	тис. – тисяча
град. – градус	т. зв. – так званий
див. – дивись	у т. ч. – у тому числі
ЕН – електронегативність	УФ – ультрафіолетовий
заст. – застарілий (термін, спосіб)	ФАР – фізіологічно активні речовини
ін. – інший	франц. – французька мова
іт. – італійська мова	швед. – шведський
лат. – латинська мова	швейц. – швейцарський

Історично склався поділ на неорганічні (100000) та органічні (10 млн) речовини, з кожним роком їх кількість зростає завдяки роботі хіміків усього світу. У свою чергу, вони класифікуються на різні класи, типи, групи тощо.

На основі раніше вивченого курсу хімії ми починаємо вивчати розділи загальної хімії, базис якої дозволить перейти до основ геохімії. Геохімія – це фундаментальна природознавча дисципліна, яка для майбутніх фахівців спеціальності «Науки про Землю», є пріоритетною через те, що вона вивчає склад земної кори, атмосфери, гідросфери та живої речовини – головних об'єктів планети.

Для початку невеликий екскурс до історії та розвитку хімії.

Хімія виникла у дуже давні часи на Стародавньому Сході. Особливого розвитку у ті часи вона досягла в Стародавньому Єгипті, в якому досить високого розвитку досягло виробництво скла, надміцних фарб і барвників, ароматів, ліків, бальзамів для зберігання мумій тощо. У ті часи хімія мала характер не науки, а збірника різноманітних (часто малозрозумілих) рецептів, що зберігалися у великій таємниці жрецькими. Сама назва предмета походить від тодішньої назви Єгипту – Хемі, що у перекладі означає «чорна земля». Після завоювання Єгипту спочатку греками, потім римлянами, а далі і арабами значну частину "хімічних" знань було загублено, але деяка – збереглася і проникла до Європи, Арабського Сходу. Араби дали науці назву "аль-хімія", і під назвою алхімії вона більш як тисячоріччя існувала у багатьох середньовічних країнах. Головною метою алхімії було створення т. зв. "філософського каменю", що міг нібито надати його авторові дві речі: вічну молодість і здатність перетворювати звичайні метали (мідь, залізо) на золото. Звичайно це не було здійснено (оскільки ця мета нездійсненна), але внесок алхіміків у практичну частину галузі є значним через нові прийоми експерименту, зокрема дистиляції, а також відкриття нових хімічних сполук: сірчаної кислоти ("купоросної олії") та спирту ("аль-кохоль").

Окремою гілкою алхімії в пізньому середньовіччі стала *іатрохімія* (від гр. *iatro* – лікар) – наука про ліки, методи їх вироблення та використання. Засновником іатрохімії був швейц. вчений Пилип. Т. Бомбаст фон Гогенгейм, відомий як Парацельс. Між іншим, іатрохіміки уперше почали широко застосовувати «живе срібло» – ртуть, та її сполуки як ліки, виділяли біологічно активні речовини з рослин, одержали концентровані ацетатну та піровиноградну кислоти.

Через потреби у різноманітних виробництвах, медицині, сільському господарстві хімія швидко еволюціонувала. Основи хімії як науки закладено такими вченими новітнього часу (з кінця XVII сторіччя) як А. Лавуаз'є, М. Ломоносов, Лібіх; далі її розвиток відбувався завдяки працям Авогадро, Канніццаро, Ле-Шател'є, Дальтона, Пристлі, Пруста, Гей-Люссака, Зініна, Бутлерова, Бекедова, Менделєєва, Гіббса, Фарадея, Оствальда, Арреніуса тощо. І зараз жодна галузь людського життя (гідрометеорологія, океанологія, медицина, екологія, металургія, електроніка, транспорт, ін.) не може існувати без хімії. Ломоносов висловився більш чітко: «Широко простирає хімія руки свої в діла людські».

Предметом хімії є вивчення властивостей хімічних речовин, їх будови та хімічних перетворень. Загальна хімія – це курс хімії, який є сукупністю декількох наук хімічної спрямованості. Її складовими є основи теоретичної хімії, деякі розділи фізичної і аналітичної, а також колоїдної та неорганічної хімії. Ос-

танні роки до розділів загальної хімії відносять основи хімії довкілля. Основними частинами дисципліни у розділі загальної хімії є вчення про будову атома, закони та теорії хімії, періодична система хімічних елементів у світлі сучасних уявлень про будову атомів, термодинаміка, кінетика, хімічна рівновага, теорія розчинів і основи електрохімії. Найважливіші розділи геохімії побудовано на сучасних теоретичних концепціях геосфер, міграції хімічних елементів, геохімічного колообігу, сучасного техногенезу, а також на геохімічних дослідженнях і відкриттях ХХ ст., що становлять фундамент усієї системи цієї науки.

Мета дисципліни – формування у студентів базових знань із загальної хімії та геохімії: розуміння хімічної будови речовин, хімічних закономірностей їх перетворення та розвиток уявлень про елементний склад геосфер Землі, зв'язок хімії Землі з будовою атома, сучасний техногенез речовин довкілля, а також здатність вирішувати завдання наук про Землю з хімічним змістом.

Об'єкти вивчення: речовина в основних агрегатних станах, геосфери Землі, хімічні та геохімічні процеси, закономірності та явища в них.

Основними завданнями дисципліни є:

1. Засвоєння фундаментальних законів природознавства та хімії.
2. Формування знань про електронну будову атомів та хімічні зв'язки.
3. Вивчення закономірностей хімічних процесів, їх енергетики та хімічних перетворень.
4. Знання теорії розчинів електролітів та неелектролітів, видів їх концентрацій.
5. Засвоєння основ електрохімії, процесів електролізу та корозії.
6. Сучасні уявлення про теоретичні основи геохімії: об'єкти вивчення, термінологія, геохімічні показники поширення та міграції хімічних елементів, створення природних і штучних геохімічних бар'єрів, сучасний техногенез.
7. Розгляд концепцій історії, розподілу та геохімічного колообігу елементів.
8. Перетворення теоретичних знань на навички та вміння під час практики та лабораторних занять.

Після вивчення дисципліни студенти повинні мати такі **компетенції:**

- матеріалістичний світогляд на світобудову, обґрунтований єдністю речовин різної природи та їх різноманіттям і перетвореннями у геосферах;
- здатність розв'язувати складні спеціалізовані та практичні задачі у предметній діяльності наук про Землю із застосуванням сучасних геохімічних теорій й методів дослідження природних та антропогенних об'єктів і процесів з використанням комплексу знань загальної хімії та геохімії;
- володіння методами якісного та кількісного аналізу при дослідженні геосфер, здійсненні збору зразків і їх аналітичному контролі в польових та лабораторних умовах;
- здатність до самостійної роботи при вивченні природних матеріалів і процесів, а також при описанні, аналізуванні, документальному оформленні, звітуванні та наданні хімічних висновків у фахових дослідженнях; реалізація хімічних знань при прогнозуванні процесів щодо будови, складу, природних і техногенних змін у геосферах Землі.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Лекція 1. Предмет загальної хімії: об'єкт вивчення, теорії та термінологія, значення хімії як науки

План

- 1.1.1. Головні теорії та закони хімії.
- 1.1.2. Основна термінологія загальної хімії.
- 1.1.3. Значення хімії як природознавчої дисципліни.

1.1.1. Головні теорії та закони хімії

Першою, так би мовити, науковою теорією хімії була **теорія флогістону** (Шталь, Бойль), що була створена у період Ренесансу (епоха Відродження). Флогістон – це всепроникна надлегка та невидима речовина. За допомогою флогістону нібито здійснювалися процеси окиснення та відновлення. Її змінила **киснева теорія** А. Лавуаз'є. Пізніше Й.Я. Берцеліус запропонував **електрохімічну теорію спорідненості**, на основі якої було сформовано ряд електро-негативності (ЕН) елементів. Особливо важливими теоріями хімії були відкриття О. М. Бутлеровим **теорії хімічної будови органічних речовин** і Д. І. Менделєєвим **Періодичного закону** зі створенням ним **періодичної таблиці хімічних елементів**. Відкриття електрона прискорило народження **статистичної електронної теорії будови атома** В Коссея (1916 р.). На основі ядерно-електронних уявлень одержала розвиток **теорія хімічного зв'язку** – метод молекулярних орбіталей Ф. Хунда, Е. Ленард-Джонса і Р.С. Малікена (1928-32 рр.) і метод валентних зв'язків Л. Полінга і Дж. Слейтера (1931-34 рр.). Уявлення про просторову будову молекул призвели до створення **стереохімічної теорії**, яка разом зі сучасною електронною концепцією є теоретичним фундаментом хімічної науки.

1. Закон збереження маси та енергії

Історично першим законом хімії був **закон збереження маси** реагуючих речовин Ломоносова (1748 р.)-Лавуаз'є: **«Маса усіх речовин, що вступає у реакцію, (маса реагентів), дорівнює масі усіх речовин, що утворюються внаслідок реакції (маса продуктів реакції)»**. Зараз він відомий як **закон Всесвіту – закон збереження маси та енергії**. Не тільки речовина, але й енергія не зникає і не виникає з нічого, а лише переходить з одного виду до іншого. Сучасне визначення закону Всесвіту включає декілька положень:

А. У природі все взаємопов'язане, все віддзеркалює існування колосальної мережі зв'язків у біосфері, тобто між різними процесами у природі, між різними живими організмами, між живою та неживою природою.

Б. Ніщо в природі не зникає безслідно. За своєю суттю це фундаментальний закон природи про вічність матерії. Це можна спостерігати на прикладі елемента Карбону, який є складовим вуглекислого газу CO_2 , що виділяють тварини як відходи дихання. Він є поживною речовиною для рослин в процесі фотосинтезу, в результаті чого виробляється кисень, який використовують тварини і людина для дихання. Органічні відходи тварин

служать їжею для бактерій, які розщеплюють їх на прості речовини. Відходи бактерій – це неорганічні речовини, такі як сполуки Нітрогену, Фосфору, Карбону, Сульфуру та ін., якими живляться інші бактерії, а також рослини, водорості та тварини.

С. Природа – досконала, жива та самоорганізуюча система:

Д. В живій природі усе має свою історію, еволюційний розвиток, цінність і вартість. Елементи та речовини знаходяться у постійному геохімічному коло обігу.

2. Закон сталості складу

Важливу роль для розвитку хімії мав *закон сталості складу* речовини (Ж.Л. Пруст, 1801 р.): «**Кожна хімічна сполука має цілком певний та сталий склад**». Як наслідок: «**Склад та властивості сполуки не залежать від способу її отримання**».

3. Закон еквівалентів

Закон еквівалентів був відкритий В.Ю. Ріхтером у 1797 р., експериментально доведений У. Волластоном і остаточно сформульований Д. Дальтоном у 1803 р.: «**Речовини взаємодіють між собою у масових співвідношеннях, пропорційних молярним масам їхніх еквівалентів:**

$$m_1 : m_2 = E_1 : E_2$$

Еквівалент – це частина атома або молекули, яка у ціле z число разів менша, чим відповідні їй формульні одиниці. Число z – *число еквівалентності (еквівалентне число)* показує здатність атома або молекули вступати в хімічну взаємодію та є змінним взагалі. В одній формульній одиниці речовини може міститися z еквівалентів цієї речовини. Напр., для Н у його сполуках $z = 1$, для О у сполуках здебільшого $z = 2$ і т. д. Якщо $z = 1$, еквівалент відповідає формульній одиниці, взагалі $z \geq 1$. Значення z визначають за хімічною реакцією, в якій бере участь дана речовина.

Оборотну величину числа еквівалентності називають *фактором еквівалентності* з позначкою f : $f = 1/z$.

В обмінних реакціях z визначається за стехіометрією реакції, але в реакціях окиснення-відновлення число еквівалентності визначають для окисника за кількістю прийнятих електронів однією формульною одиницею окисника, а для відновника – за кількістю електронів, які його 1 формульна одиниця віддає.

Слід розрізняти поняття еквівалента, молярної маси еквівалента речовини: $M_{ек.} = m/n_{ек.}$ (одиниця – г/моль) та кількості речовини еквівалента $n_{ек.}$ (одиниця – моль), див. 1.1.2.

4. Закон кратних відношень

Автор цього закону Д. Дальтон (1803 р.): «**Якщо два елемента утворюють між собою декілька хімічних сполук, то масові кількості одного з елементів, що припадають у цих сполуках на ту саму кількість другого елемента, відносяться між собою як прості цілі числа**». Цей закон стосується тільки сполук сталого складу – дальтонідів, і виконується тільки тоді, коли індивідуальні речовини мають молекулярну структуру. Напр., на 1 г азоту в різних його оксидах припадає 0,57; 1,14; 1,71; 2,28 і 2,25 г кисню, що відповідає

співвідношенню: 1 : 2 : 3 : 4 : 5, це обумовлено числом атомів Оксигену, які припадають на 2 атома Нітрогену в оксидах: N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 .

Отже для кожного елемента можна знайти найменшу масову кількість, що здатна сполучатися з іншим елементом. Ця найменша кількість є **атом**.

5. Закон об'ємних відношень Гей-Люссака (1808 р.)

«Об'єми газів, що вступають в реакцію за однакових умов, відносяться між собою й до об'ємів утворених газів, як невеликі цілі числа», напр., в реакції утворення амоніаку: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$,

$$V(N_2) : V(H_2) : V(NH_3) = 1 : 3 : 2.$$

Отже, «невеликі цілі числа», що згадуються у визначенні закону об'ємних відношень, відносяться між собою, як стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції.

6. Закон Авогадро: «Рівні об'єми будь-яких газоподібних речовин при однакових фізичних умовах (температура, тиск) містять однакову кількість молекул».

Число структурних одиниць, що містяться в 1 моль речовини є сталою Авогадро, яка дорівнює $6 \cdot 10^{23}$ моль.

Наслідки із закону Авогадро:

1. Молярна маса будь-якої газуватої речовини дорівнює подвоєній

відносній густині її за воднем (D_{H_2}):
$$M_i = \frac{\rho_i}{\rho_{H_2}} \cdot 2 = 2D_{H_2}$$

2. Закон Жерара: 1 моль будь-якої газоподібної речовини займає за однакових фізичних умов один і той же об'єм.

Запам'ятати: 1 моль газуватої речовини за нормальних умов (н. у. $0^\circ C$ або $273 K$ і 1 атм , або $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа}$, 760 мм рт. ст.) займає об'єм $22,4 \text{ л (дм}^3\text{)}$.

Газові закони

Оскільки властивості газуватих речовин суттєво відрізняються від властивостей речовин у твердому та рідкому стані, напр., вони необмежено змішуються до однорідної суміші, займають увесь об'єм системи, де знаходяться, залежать від температури та тиску – ці системи підпорядковуються окремим законам, що точні для ідеальних газів.

7. Закон Бойля-Маріотта (1676 р.): «За сталою температурою тиск, який створюється даною масою газу, обернено пропорційний об'єму газу:

якщо $T = \text{const}$, тоді
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}, \text{ тобто } pV = \text{const}.$$

8. Закон Шарля (1787 р.): «При сталому об'ємі тиск газу змінюється прямо пропорційне абсолютній температурі:

якщо $V = \text{const}$, тоді
$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \text{ тобто } \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

9. Закон Гей-Люссака (1802 р.): «При сталому тискові об'єм даної маси газу змінюється прямо пропорційне його абсолютній температурі:

якщо $p = \text{const}$, тоді
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ тобто } \frac{V}{T} = \text{const}.$$

10. У загальному вигляді стан ідеального газу описується **рівнянням Клайперона-Менделєєва**: $PV = nRT = \frac{m}{M} \cdot RT$, де m – маса газу, M – молярна маса газу, n – кількість газоподібної речовини, P , V , T – тиск, об'єм, абсолютна температура, R – універсальна газова стала, $R = 8,313$ Дж/моль·К.

11. Періодичний закон Д.І. Менделєєва (1869 р.) у сучасній формі: «**Властивості хімічних елементів, а також форми та властивості їхніх сполук знаходяться у періодичній залежності від заряду ядер їх атомів**».

1.1.2. Основна термінологія загальної хімії

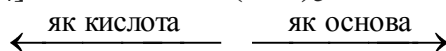
Активація – збудження частинок речовини – молекул, атомів; перехід молекули з неактивного стану в стан з енергією, достатньою для здійснення хімічної реакції, напр., механохімічна, світлова, радіоактивна активація.

Алотропія – це явище існування елемента у формі декількох простих речовин. Так елемент Оксиген існує в двох алотропних формах: кисень O_2 і озон O_3 ; елемент Фосфор – у трьох алотропних формах: білий, червоний і чорний фосфор; елемент С у таких формах алмаз, графіт, карбін, фулерен тощо. Ці форми можуть розрізнятися кількістю атомів у молекулі або характером хімічних зв'язків (алмаз, графіт, карбін), іноді – кристалічною структурою (α -, β -, γ -залізо). Отже, простих речовин набагато більше, ніж елементів.

Амфотерні сполуки (амфоліти) – це речовини: вода, амінокислоти, гідроксиди алюмінію, цинку, хрому, які здатні дисоціювати на йони H^+ і OH^- одночасно.

Амфотерність – здатність сполук проявляти кислотні й основні властивості.

Класичний приклад: $K[Al(OH)_4] \leftarrow KOH + Al(OH)_3 + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2O$



Асоціат (асоціація молекул) зумовлюється залишковими міжмолекулярними силами, які діють між молекулами з непарним числом електронів (NO , NO_2 , SO_3 та ін.) або в складі яких є група OH (вода, спирти, кислоти жирного ряду), $-NH_2$ та ін. Асоціація молекул спричинює ряд аномалій фізичних властивостей і зокрема зміну агрегатного стану речовин. ••**Асоціація елементів** – спільне накопичення хімічних елементів на окремій ділянці земної кори у породах, водах, атмосфері, рослинах, що перевищує їхній звичайний вміст для певного компонента середовища. *Напр.*, у титаномангнетитових родовищах формуються асоціації Fe, Ti, V; в осадових борних – виникає асоціація B, Mg, K. До асоціацій входять від 2 до 17 елементів.

Атомною масою (m_a) – називають відношення абсолютної маси атому до 1/12 частини абсолютної маси атому Карбону, ядро якого містить шість протонів і шість нейтронів. Маса жодного іншого ізоотопу не дорівнює цілому числу внаслідок впливу енергії зв'язку ядер.

Бертоліди (англ. *bertollides*, нім. *Bertollide*) – сполуки змінного складу, які знаходяться на межі між звичайними сполуками та ізоморфними сумішами. Найбільше бертолідів серед кристалічних сполук немалекулярної будови: оксидів, халькогенідів та ін., бінарних сполук йонної будови; потрійних сполук, таких як оксидні бронзи. Утворення бертолідів пов'язане із порушенням періодичності кристалічної ґратки та виникненням дефектів, які зумовлюють найважливіші властивості бертолідів: електрофізичні, оптичні, магнітні тощо.

Брутто-формула (*im. brutto – зрубий*), також **емпірична формула**, це формула, яка вказує тільки на валовий хімічний склад речовини, але не відбиває склад її молекули чи особливості її кристалічної структури. Напр., брутто-формули етанолу C_2H_5OH та диметилового етеру CH_3-O-CH_3 мають склад C_2H_6O .

Валентність – це властивість атомів одного хімічного елемента з'єднуватися з певним числом атомів ін. хімічних елементів.

Ван-де-Ваальсові взаємодії (сили) – міжмолекулярні або в багатофункціональних або полімерних молекулах внутрішньомолекулярні взаємодії притягання особливої природи. Квантова механіка свідчить, що енергія пари молекул, електронні системи яких поляризовані, є нижчою за енергію пари неполяризованих молекул. У результаті всі молекули та атоми на близьких відстанях притягуються один до одного. Взаємодії такого типу вперше описано Ван-дер-Ваальсом. Взаємодії між неполяризованими молекулами називають **дисперсійними**; взаємодії між двома поляризованими молекулами (постійними диполями) є **орієнтаційними** (або диполь-дипольними); взаємодії між неполяризованою молекулою та постійним диполем – це **індукційні** (або взаємодії типу диполь-індукований диполь).

Водневий зв'язок – різновид хімічного зв'язку, що реалізується за донорно-акцепторним механізмом між двома ковалентно зв'язаними атомами з великим значенням електронегативності (O, N, F, а також P) за посередництвом атома Гідрогену H.

Водневий показник – величина, що показує міру активності йонів водню $a(H^+)$ в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину. Для розведених розчинів можна користуватись терміном **«концентрація»** $[H^+]$ замість «активність», у цьому визначенні рН нейтрального розчину становить 7, розчини із рН > 7 є лужними, із рН < 7 – кислими. Водневий показник визначається як негативний десятичний логарифм концентрації йонів водню: $pH = -\lg[H^+]$.

Донорно-акцепторний механізм, також **координаційний механізм** – механізм утворення ковалентного хімічного зв'язку за допомогою неподіленої електронної пари, яку надає один атом або група атомів (донор), і вільної орбіталі ін. атома або групи атомів (акцептора). Утворені за таким механізмом зв'язки називають донорно-акцепторними, або координаційними, або дативними, хоча такі терміни не цілком коректні, оскільки йдеться не про окремий тип хімічного зв'язку, але лише про теоретичну модель, що описує його утворення. За властивостями зв'язки, утворені за донорно-акцепторним механізмом, є звичайними ковалентними зв'язками.

Електронегативність (*від гр. $\bar{e}lektron$ + лат. $negativus$ – від'ємний*), позначка EN – умовна величина, що характеризує енергетичну здатність атомів у хімічній сполуці притягувати до себе валентні електрони, символ величини – χ (гр. буква χ). Термін і розрахункові значення відносних безрозмірних величин EN уведено амер. фізиком Л.К. Полінгом у 1932 р. Максимальне відносне значення EN має Флуор (4,10), мінімальне – Цезій (0,7); вздовж періоду періодичної системи EN зростає; зі зростанням заряду ядра в межах підгрупи s- і p-елементів – зменшується. **Різниця** EN атомів в молекулі визначає поляризацію зв'язку, тобто зміщення електронної пари до атома з більшою EN:

у випадку найбільшої різниці зв'язок набуває рис йонного зв'язку з нівелюванням ковалентної складової. В залежності від цього змінюються властивості сполуки, здатність до міграції і доступність його складових елементів для живих організмів. Для визначення абсолютних величин ЕН використовують формулу рос. мінералога О.С. Поваренних: $\chi = \frac{E_i + E_e}{2}$, де E_i – енергія йонізації; E_e – спорідненість до електрона. У сучасній інтерпретації формула для абсолютної величини ЕН має вигляд: $\chi_{\text{абс.}} = E_i/n + E_e$. Відносні (за Л. Полінгом) та абсолютні значення ЕН (за О.С. Поваренних) наведено у спеціальних таблицях.

Електронна конфігурація – формула розташування електронів на різних електронних оболонках атома хімічного елемента.

Електронна орбіталь – стан електрона в атомі, що відповідає певним значенням квантових чисел: n, l, m_l, m_s .

Енергія (від гр. *ενεργός* – діяльний) – це скалярна фізична величина, загальна кількісна міра руху та взаємодії всіх видів матерії. Енергія не виникає ні з чого і нікуди не зникає, вона може тільки переходити з одного стану в ін. (закон збереження енергії). Поняття енергії поєднує всі явища природи в одне ціле, є загальною характеристикою стану фізичних тіл і фізичних полів. Внаслідок існування закону збереження енергії поняття «енергія» поєднує всі явища природи.

Енергія йонізації, позначка E_i – це енергія, яка необхідна для відриву електрона від нейтрального незбудженого атома з утворенням позитивно зарядженого йона; одиниці вимірювання: кДж/моль або еВ.

Ізобари – 1) у термодинаміці це графіки процесів, які відбуваються при незмінному тиску та сукупність станів системи з однаковим тиском;

2) у ядерній фізиці – це ядра атомів різних хімічних елементів, масові числа яких однакові, а протонні числа – різні, напр., ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ і ${}^{40}_{19}\text{K}$.

Ізотони – це вид нуклідів з однаковою кількістю нейтронів, але з різною кількістю протонів у ядрі атома, напр., ізоотоп Гідрогену Тритій ${}^3_1\text{H}$ (в ядрі 1 протон 2 нейтрони) і атом Гелію ${}^4_2\text{He}$ (в ядрі 2 протони і 2 нейтрони).

Ізотопи – нукліди одного і того ж хімічного елемента, які мають однакове протонне число, але різну кількість нейтронів, а, отже, **різну** атомну масу. Напр., ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ і ${}^{14}_6\text{C}$.

Йон (гр. *ίόν* – той, що йде) – електрично заряджена частинка речовини, що утворилася з атома або атомної групи внаслідок втрати або приєднання до них електронів. Через втрату електрона утворюється катіон – позитивно заряджений йон, через приєднання – аніон – негативно заряджений йон.

Кількість речовини еквівалента, символ $n_{\text{ек.}}$ – фізична величина, пропорційна числу еквівалентів речовини: $n_{\text{ек.}} = z \cdot n$, де z – еквівалент, n – кількість речовини.

Молярна маса еквівалента речовини, символ $M_{\text{ек.}}$, – це відношення маси речовини до кількості речовини еквівалента, розрахунок за формулою:

$$M_{\text{ек.}} = m/n_{\text{ек.}} \text{ (одиниця – г/моль).}$$

Ненапрявленість – це характеристика стану, коли електричне поле кожного йона, яке може бути уявлено як заряджена сфера, розповсюджується в просторі в усіх напрямках.

Ненасиченість – характеристика йонного зв'язку, пов'язана з тим, що в результаті взаємодії протилежно заряджених йонів їхні електричні поля компенсуються неповністю, тому можливе притягання йонів в інших напрямках.

Нуклід (англ. *nuclide*) – загальна назва атомних ядер і атомів. Це вид атомів, що характеризується певним масовим числом, протонним числом (атомним номером) і енергетичним станом ядер, і має час життя, достатній для спостереження. Позначається символом хімічного елемента з індексами: ${}^A_Z\text{K}$, де Z – протонне число, $A = (Z + N)$ – масове число; Z , N – відповідно, число протонів і нейтронів у ядрі, напр., ${}^{40}_{20}\text{K}$. Радіоактивні ядра й атоми називаються радіонуклідами.

pH – див. Водневий показник.

Радіонуклід – див. Нуклід.

Рівновага, або хімічна рівновага – це термодинамічна рівновага у відкритих системах, коли кількість моль кожного з компонентів, що складають систему, залишається незмінною. Рівноважний стан система набуває, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

Спорідненість до електрона, позначка E_e – це енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального незбудженого атома з утворенням негативно зарядженого йона; одиниці вимірювання: кДж/моль або еВ.

Структурна формула, або формула будови молекули, на відміну від брутто-формули, графічно показує порядок сполучення атомів у молекулі.

Ступінь окиснення – умовний електростатичний заряд, який приписують атому в молекулі, припускаючи, що електронні пари, які здійснюють зв'язок, повністю зміщені в бік більш електронегативних атомів (тобто припускаючи, що всі зв'язки даного атома мають 100 % йонний характер).

Сублімація (возгонка) – перехід речовини з твердого агрегатного стану у газовий, минаючи рідкий. Напр., кристалічний йод при нагріванні перетворюється на пару, оскільки рідинного агрегатного стану для нього не існує.

Хімічна рівновага – це термодинамічна рівновага у відкритих системах, коли кількість речовини (у моль) кожного з компонентів, що складають систему, залишається незмінною. Стану рівноваги система набуває, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

Хімічний зв'язок – виведення з вільного стану атомів і об'єднання їх за рахунок міцного сполучення, скріплення між собою силами ядерно-електронної або електростатичної взаємодії, заснованої на переході електронів з утворенням молекул. Це взаємодія між атомами, яка утримує їх у молекулі. Хімічний зв'язок є результатом складної взаємодії електронів та ядер атомів і описується квантовою механікою.

Хімічні властивості – властивості речовин, що стосуються хімічних процесів, тобто це такі властивості, які проявляються в ході хімічної реакції. До хімічних властивостей відноситься здатність реагувати з ін. речовинами, а також схильність до розкладу, свічення, горіння. Хімічні властивості речовини залежать не лише від кількісного та якісного складу, тобто з яких і скількох

атомів хімічних елементів складається її молекула, але і від хімічної структури молекул (структурна ізомерія) та від їх просторової конфігурації (конформація та стереоізомерія).

Хімічна реакція, або хімічне перетворення – це перетворення речовин, при якому молекули одних речовин руйнуються, а на їхньому місці утворюються молекули нових речовин ін. атомного складу. Хімічні реакції можна зображувати хімічними рівняннями. Реакції супроводжуються розривом старих та утворенням нових хімічних зв'язків.

Хімічна формула, або **молекулярна формула** – скорочене позначення складу молекул речовини за допомогою хімічних символів, що відображають атоми в молекулі.

Ядерний спі́н (*англ. nuclear spin*) – внутрішній момент кількості руху ядра (J). Моделлю атомного ядра може бути позитивно заряджена кулька, що обертається. Величина ядерного спіну є залежною від т. зв. спінового квантового числа, символ I , яке набирає значень $0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$.

1.1.3. Значення хімії як природознавчої дисципліни

Хімія посідає центральне місце серед природничих наук. Вона поєднує фізичні і хімічні уявлення з біологічними і геологічними процесами, явищами живої та неживої природи на планеті. Хімічна форма руху матерії – це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Багато хімічних перетворень відбуваються під дією фізичних факторів – теплоти, електричного струму, світла, йонізуючого випромінювання тощо. Хімічні та геологічні зміни в природі обумовлені послідовними хімічними реакціями.

Хімія та геохімія належать до природничих наук, які вивчають довкілля з усім багатством його різних форм речовин і різноманітністю явищ, що в ньому відбуваються; встановлює можливість або неможливість перебігу хімічних процесів за певних умов; шукає розуміння та пояснення природних і антропогенних явищ в різних компонентах біосфери з матеріалістичних позицій.

Рух, як безперервна зміна, властивий матерії в цілому і кожній найдрібнішій її частинці зокрема. Форми руху матерії різноманітні. Так, механічний рух переходить у тепловий, тепловий – у хімічний, хімічний – в електричний і т. д. Геохімічні процеси у природі завжди супроводжуються фізичними, хімічними, геологічними і біологічними змінами у довкіллі. Основні напрямки геохімії – геохімія процесів, систем і міграції хімічних елементів. Предметом геохімії є історія виникнення хімічних елементів, їх кларковий вміст в земній корі та класифікація, види їх міграції в біосфері, основні геохімічні показники і види геохімічних бар'єрів. Зараз на вершині техногенної еволюції планети біосфера досягла стану ноосфери, вивчення якого теж є компетенцією геохімії.

Хімія є фундаментальною наукою. Після вивчення дисципліни «Загальна хімія з основами геохімії» студент повинен мати базові знання з хімії, а також виконувати необхідні хімічні розрахунки, мати уявлення про хімічний лабораторний експеримент, вміти використовувати спеціальну тематичну літературу та інноваційні методи сучасних комп'ютерних технологій. Ця дисципліна забезпечить необхідними знаннями про геохімічний стан довкілля та новітні розробки у цій галузі наук.

Хімія як наука, що виникла під впливом людських потреб, у своєї еволюції завжди визначала певний рівень розвитку цивілізацій на планеті. Нині хімія має спеціальний напрямок – «зелена хімія», головне завдання якої – зробити будь-який промисловий хімічний процес безвідходним, а застосування хімічних сполук – тільки корисними, щоб виключити побічні дії, що можуть нашкодити живій природі. Отже, значущість хімічних знань для майбутніх фахівців спеціальності «Науки про Землю» доповнюється можливістю прогнозувати ситуації (реакції, процеси, явища) з метою зберігання комфортного природного середовища, його гео- та біоресурсів, для їхнього розквіту або відновлення.

Лекція 2. Електронна будова атома та хімічний зв'язок в сполуках різної природи

План

- 1.2.1. Періодична система як графічне відображення періодичного закону Д.І. Менделєєва та її інтерпретація в світлі вчення про будову атомів.
- 1.2.2. Властивості електрона як частинки і хвилі.
- 1.2.3. Електронна будова багатоелектронних атомів.
- 1.2.4. Теорія хімічного зв'язку та його види.
- 1.2.5. Валентність у світлі метода валентних зв'язків.

1.2.1. Періодична система як графічне відображення періодичного закону Д.І. Менделєєва та її інтерпретація в світлі вчення про будову атомів. У другій половині XIX сторіччя вже були відомі декілька десятків елементів, а також атомні маси більшості з них. Постає нагальна потреба у систематизації елементів. Великий рос. хімік Д. І. Менделєєв, спираючись на досвід своїх зарубіжних колег, винайшов і сформулював періодичний закон: **«Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від атомних мас елементів».**

Графічним відображенням періодичного закону стала створена Д. І. Менделєєвим періодична система елементів. У ній кожному елементу присвоєно порядковий номер, до речі, зараз це поняття є застарілим і більш коректним є визначення **протонне число**. Елементи розташовані таким чином, щоб відображати періодичність хімічних властивостей елементів. Періодична система складається з горизонтальних рядів – періодів, а також вертикальних стовпців – груп. Усього 7 періодів та 8 груп. Періоди є малі (I–III), великі (IV–VI) та незавершений VII період. Елементи II та III періодів, у яких найбільш яскраво проявляється періодичність властивостей, іменуються **типовими**. Типові елементи та їх аналоги (тобто схожі на них за властивостями) складають головні підгрупи, а усі інші – побічні. Кожний період починається з лужного металу, а закінчується інертним елементом. Із зростанням атомної маси (точніше, порядкового номера, а зараз – протонного числа) елемента у періоді відбуваються зміни властивостей: а) найвища валентність зростає; б) металеві властивості послаблюються, а неметалеві – посилюються; в) основні властивості оксидів та гідроксидів послаблюються, а кислотні – посилюються.

Як приклад розглянемо III період. **Na** є яскраво вираженим металом, його

оксид Na_2O та гідроксид NaOH мають сильноосновні властивості, валентність (В) дорівнює 1. **Mg** є достатньо активним металом, MgO та $\text{Mg}(\text{OH})_2$ мають основні властивості, $V = 2$. **Al** має металеві властивості, але Al_2O_3 та $\text{Al}(\text{OH})_3$ є амфотерними, $V = 3$. **Si** вже є неметалом, хоча ще зберігає деякі риси металу (металевий блиск), SiO_2 і H_2SiO_3 мають слабокислотний характер, $V = 4$. **P** вже є типовим неметалом, P_2O_5 та H_3PO_4 мають кислотні властивості, $V = 5$. **S** є досить яскраво вираженим неметалом, SO_3 та H_2SO_4 мають сильнокислотні властивості, $V = 6$. **Cl** є дуже яскраво вираженим неметалом (газ), оксид Cl_2O_7 є ангідридом найсильнішої з кислот – хлорної кислоти HClO_4 , $V = 7$. **I**, нарешті, **Ar** – інертний елемент, що не виявляє ні металевих, ні неметалевих властивостей (за агрегатним станом – газ, він стоїть ближче до неметалів).

Групи об'єднують елементи зі схожими властивостями. Звичайно найвища валентність елемента співпадає із номером групи, в якій він знаходиться, напр., у елементів V групи найвища валентність – 5. Із зростанням атомної маси елемента в групі властивості елементів змінюються таким чином: а) неметалеві властивості елемента послаблюються, а металеві – посилюються; б) кислотні властивості оксидів та гідроксидів послаблюються, а основні – посилюються.

Розглянемо V групу, спочатку – головну підгрупу. **N** – типовий неметал (N_2 – газ), N_2O_5 та HNO_3 мають властивості сильних кислот. **P** – неметал (але одна з модифікацій – чорний фосфор виявляє деякі металеві ознаки), P_2O_5 та H_3PO_4 мають кислотні властивості; **As** ще зберігає властивості неметалу у своїх сполуках, але у простій речовині (металевий мишак) переважають металеві властивості (електропровідність та металевий блиск), As_2O_5 та H_3AsO_4 мають слабокислотні властивості. **Sb** і особливо **Bi** є вже типовими металами, хоча їх сполуки з найвищою валентністю (вони є нестійкими) зберігають слабкі кислотні властивості. У побічній підгрупі зміна властивостей елементів є не настільки суттєвою. Характерною особливістю є зростання стійкості сполук з найвищою валентністю (у протилежність до елементів головної підгрупи). Так у **V** найвища $V = 5$, але він проявляє у своїх сполуках також валентності 2, 3, 4; V_2O_5 і H_3VO_4 мають кислотні властивості. **Nb** виявляє валентності 4 і 5, тоді як **Ta** – тільки найвищу валентність – 5. Nb_2O_5 та Ta_2O_5 мають амфотерні властивості, хоча кислотний бік все-таки переважає.

Свого часу на основі відкритого ним же закону Д. І. Менделєєву вдалося не тільки уточнити атомні маси відомих же елементів, але й передбачити існування невідомих ще елементів, а також їх властивості. Пізніше ці елементи (Sc, Ga, Ge) були відкриті, що стало блискучим підтвердженням вірності періодичного закону. Але у періодичній системі були, як здавалося, недоліки: якщо брати до уваги лише атомну масу, елементи Ar і K; Co і Ni; Te і I слід було поміняти місцями, але це було б порушенням ідеї періодичного закону (що особливо помітно у першій парі: так, інертний елемент Ar тоді потрапив би до I-ї групи і був би аналогом лужного металу Na, а K став би аналогом Ne, що було б явною нісенітницею). І головне, як писав Д. І. Менделєєв: «Ми не розуміємо причини періодичного закону». Великі надії наприкінці свого життя у розв'язанні цієї проблеми він покладав на щойно відкрите явище радіоактивності.

Дійсно, причину періодичного закону вдалося з'ясувати лише після

встановлення електронної будови атома. На разі доведено, що атом складається з ядра – це основна маса атома, та електронів ($m_e = 5,5 \cdot 10^{-4}$ а.о.м.), що рухаються навколо ядра на величезній (порівняно з розмірами ядра) відстані: розміри ядра складають приблизно 10^{-13} см, у той час як атома – 10^{-8} см. У ядрі містяться **нуклони** це протони з позитивним зарядом і нейтрони – нейтральні елементарні частинки. Їхні маси майже дорівнюють одна одній, а також атомній одиниці маси ($m_{p^+} = 1.0073$ а.о.м., $m_{n^0} = 1.0087$ а.о.м.). Але маса ядра виявляється меншою за маси усіх нуклонів, що пояснюється явищем **дефекту маси**, обумовленого дуже значними ядерними силами. Але в цілому атомна маса елемента приблизно дорівнює загальній масі нуклонів у ядрі, а протонне число – кількості протонів. Атоми одного й того ж елемента з різною кількістю нейтронів у ядрі (при одній і тій же кількості протонів) мають різні атомні маси і є **ізотопами** елемента. Також існують такі різновиди, як **ізобари** та **ізотони**, див. 1.1.2.

1.2.2. Властивості електрона як частинки і хвилі. Електронна будова атома нагадує будову сонячної системи, однак, рух електронів навколо ядра відбувається за принципово іншими законами. Науково встановлено двоїсту природу електрона: корпускулярну та хвильову.

Л. де Бройль, що висунув таке положення, запропонував вираз для довжини хвилі електрона: $\lambda = h/m_e v$, де h – стала Планка $6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, m_e та v – відповідно маса та швидкість електрона. Для електронної хвилі не існує траєкторії руху, а лише область простору її розповсюдження. Е. Шредингер (1926 р.) запропонував для опису руху електрона в атомі хвильове рівняння:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_\psi - E_n) \cdot \psi = 0$$

де E_ψ – повна енергія електрона, E_n – потенційна енергія, ψ – хвильова функція, що визначається за формулою: $\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$.

Замість терміна «орбіта» як траєкторії руху елементарної частинки в атомі застосовують поняття «орбіталь», що має смисл форми та розмірів частини простору атома, у якій ймовірність (ω) знаходження електрона є близькою до 1 (звичайно беруть $\omega \sim 0,9$). При розв'язанні рівняння Шредингера виникають три квантових числа (відповідно до трьох вимірів простору для орбіталі): головне, орбітальне, магнітне.

Головне квантове число n визначає енергію електрона у одноелектронному атомі і, відповідно – номер енергетичного рівня:




n	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

Найчастіше застосовують цифрове позначення номера енергетичного рівня. Чим більшим є n , тим більшими є розміри орбіталі.

Друге, **побічне**, квантове число, символ l , визначає симетрію (форму) орбіталі тому називається **орбітальним**: $l = n - 1$, позначається цифрами:

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

або літерами: s, p, d, f .

Більш застосовують літерні позначки числа l . При $l = 0$ орбіталь має форму кулі , тобто це s -орбіталь; p -орбіталь ($l = 1$) має гантелеподібну форму , d -орбіталі ($l = 2$) мають більш складні форми .

У багатоелектронному атомі енергія орбіталі залежить не тільки від n (тобто розмірів атома), але і від l – форми орбіталі, і тому число l визначає підрівень даного енергетичного рівня.

Третє квантове число – **магнітне, символ m_l** , пов'язане з магнітним моментом електрона і вказує орієнтацію електронної хмари відносно напрямку магнітного поля та визначає проекцію вектора момента імпульсу орбіталі на вектор напруженості зовнішнього магнітного поля. Отже, m_l свідчить про загальну кількість орбіталей на даному підрівні. Число приймає цілі значення від $-l$ до $+l$, тобто усього $(2l + 1)$ значень. Звідси, на s -підрівні має бути лише одна орбіталь: $(2 \cdot 0 + 1 = 1)$; на p -підрівні – 3 орбіталі; на d -підрівні – 5; на f -підрівні – 7 орбіталей. Часто орбіталь позначають схематично як \square , у такому вигляді вона іменується **квантовою коміркою**.

Характеристикою руху електрона також є власний (спіновий) момент руху, або просто спін, який визначається **спіновим квантовим числом m_s** , яке, на відміну від n , l , m_l , набуває не цілі, а дробові значення: $m_s = +1/2$ або $m_s = -1/2$. У квантових комірках електрони з певним спіном, позначаються так:

$$\begin{array}{ccc} \boxed{\downarrow} & \text{або} & \boxed{\uparrow} \\ m_s = -1/2 & & m_s = +1/2 \end{array}$$

1.2.3. Електронна будова багатоелектронних атомів. В одноелектронному атомі водню електрон взаємодіє лише з ядром. Картина значно ускладнюється для багатоелектронних атомів через взаємодію електронів між собою. Точне вирішення рівняння Шредингера у випадку таких атомів є неможливим. Приблизні квантовомеханічні розрахунки для багатоелектронних атомів дозволили дійти до таких висновків: 1. Форма електронних орбіталей у багатоелектронному атомі зберігається без змін.

2. Стан електрона у атомі визначається тим же самим набором квантових чисел.
3. На відміну від атома водню, енергія електрона визначається не тільки головним, але й побічним квантовим числом.

Енергія однієї й тієї ж орбіталі зменшується зі збільшенням протонного числа елемента. Визначення стану електрона у багатоелектронному атомі та розподіл електронів в атомах на орбіталах визначається 5 положеннями: принципом Паулі, енергетичним принципом, принципом найменшої енергії – правилами Клечковського, правилом Хунда та правилом d^5-d^{10}, f^7-f^{14} .

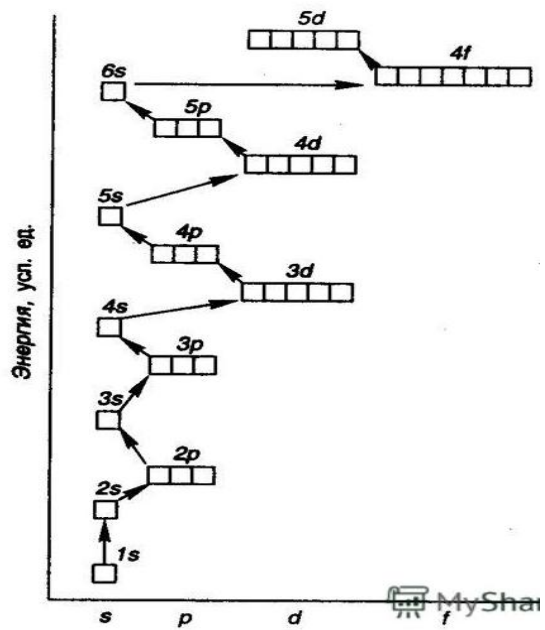
1. Принцип виключення, або заборони Паулі: У атомі не має бути двох абсолютно однакових електронів, тобто таких, у яких всі чотири квантових числа (n , l , m_l та m_s) буди б однакові.

Внаслідок цього, орбіталь, що має певний набір n , l та m_l , має бути зайнятою не більш як двома електронами із протилежними (антипаралельними) спінами, тобто $\uparrow\downarrow$. Такі електрони йменують спареними на відміну від неспарених. Розрахунок загальної можливої кількості електронів на кожному підрівні (N_e), а отже й рівні здійснюється за формулою: $N_e = 2(2l + 1)$, звідки $N_e(s) = 2$; $N_e(p) = 6$; $N_e(d) = 10$; $N_e(f) = 14$. Як нескладно показати, максимальна загальна кількість електронів на енергетичному рівні становить: $N_e = 2n^2$, тобто $N_e(1) = 2$, $N_e(2) = 8$, $N_e(3) = 18$; $N_e(4) = 32$.

3. Енергетичний принцип:
«Найбільш стабільний стан електрона в атомі відповідає мінімальному значенню його енергії».

Такий стан іменується основним, тобто незбудженим, і для його переведення у збуджений стан необхідно витратити енергію.

При зворотному переході енергія виділяється, напр., у вигляді теплової (зокрема, у формі свічення або випромінення). Цьому принципу відповідають такі правила:

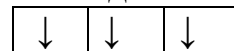


3. Правило Хунда: «Сталому станові атома відповідає такий розподіл електронів у межах підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіну атома є максимальним».

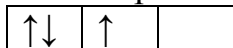
Так, 3 електрони на p -підрівні мають розташуватися за двома варіантами:



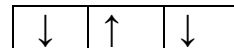
або



У той час як розміщення електронів за схемами:



або



відповідають збудженим станам атома.

4. Перше правило В.М. Клечковського: «Мінімум енергії мають орбіталі з найменшою сумою головного та побічного квантового чисел ($n + l$)».

У відповідність з цим правилом, $E_{4s} < E_{3d}$, оскільки $(n + l): 4 + 0 < 3 + 2$.

Друге правило В.М. Клечковського: «При однакових значеннях суми ($n + l$) меншою є енергія підрівня з меншим значенням головного квантового числа (n)». Напр., $E_{3d} < E_{4p}$, оскільки $n + l = 3 + 2 (3d) = 4 + 1 (4p)$, але $3 < 4$.

5. Правило d^5, d^{10} (f^7, f^{14}): «Стани d^5, d^{10} мають більшу сталість, ніж d^4, d^9 відповідно (f^7 та f^{14} більш сталі, ніж f^6, f^{13})».

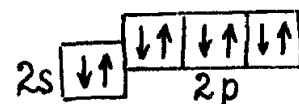
Цим правилом пояснюється явище т. зв. «проскоку» електронів у випадку атомів Cr ($4s^2 3d^4 \rightarrow 3d^5 4s^1$) або Cu ($4s^2 3d^9 \rightarrow 3d^{10} 4s^1$).

Розглянемо, як відбувається послідовне заповнення електронів станів атомів від водню і далі. У атомі Н є лише 1 електрон, що займає $1s$ -підрівень, за схемою: $1s^1$. Такі схеми носять назву електронних формул (або електронних конфігурацій) атомів. Електронна формула атому He має вигляд $1s^2$, і така структура є дуже стабільною. У атомі наступного елемента – Li, що починає II період, починається заповнення рівня з $n = 2$, його електронна формула: $1s^2 2s^1$. Електронні формули наступних елементів мають вигляд: Be – $1s^2 2s^2$; B – $1s^2 2s^2 2p^1$; C – $1s^2 2s^2 2p^2$; N – $1s^2 2s^2 2p^3$; O – $1s^2 2s^2 2p^4$; F – $1s^2 2s^2 2p^5$; Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$.

У вигляді квантових комірок для Ne запис електронної формули має бути

таким, що усі комірки є зайнятими:

Такі електронні структури виявилися дуже стабільними і отримали назву **завершених**. Вони мають особливе позначення: [He], [Ne] тощо.



Для елементів III періоду йде заповнення $3s$ - та $3p$ -підрівня, їх електронні формули мають вигляд: Na – [Ne] $3s^1$, Mg – [Ne] $3s^2$; Al – [Ne] $3s^2 3p^1$; Si – [Ne] $3s^2 3p^2$; P – [Ne] $3s^2 3p^3$; S – [Ne] $3s^2 3p^4$; Cl – [Ne] $3s^2 3p^5$; Ar – [Ne] $3s^2 3p^6$.

Звідси висновок: а) номер електронного рівня, що заповнюється електронами, він називається **зовнішнім**, відповідає номеру періоду, в якому міститься елемент; б) електронні формули зовнішнього рівня елементів-аналогів подібні; в) кількість електронів на зовнішньому рівні дорівнює номеру групи, в якій міститься даний елемент (це стосується, як буде з'ясовано у подальшому, лише елементів головних підгруп). Формування електронних структур елементів IV періоду починається з рівня $n = 4$: K – [Ar] $4s^1$; Ca – [Ar] $4s^2$, оскільки $E_{4s} < E_{3d}$, але і в подальшому знову заповнюється 3-й рівень ($3d$ -підрівень): Sc – [Ar] $4s^2 3d^1$ і т. д. аж до Cr, у якому відбувається «**проскок**» електрона: Cr – [Ar] $4s^1 3d^5$, а далі все знову нормалізується, аж поки у випадку міді знову не трапляється той же «**проскок**»: Cu – [Ar] $4s^1 3d^{10}$. Завершується забудова $3d$ -підрівня у елемента Zn – [Ar] $4s^2 3d^{10}$.

Як видно, у цих елементів, що починають побічні підгрупи, на зовнішньому електронному рівні атомів міститься 1-2 електрони, а йде забудова $3d$ -підрівня. Далі у атомів елементів від Ga до Kr відбувається забудова $4p$ -підрівня, і Kr завершує IV період. У елементів V періоду все відбувається аналогічно.

У випадку VI періоду картина ускладнюється тим, що у елемента Ce, наступного за La, починається забудова $4f$ -підрівня, і це відбувається у 14 елементів, що є дуже подібними до La і тому здобули назву «лантаноїди», або «лантаніди». Заповнення $4f$ -підрівня дещо спотворює електронні структури наступних за лантаноїдами елементів. Аналогічним чином йде формування електронних структур атомів елементів незавершеного VII періоду.

Таким чином, ми бачимо, що електронні структури зовнішніх рівнів періодично повторюються, і саме це є причиною періодичного закону, який у сучасному визначенні має вигляд: «**Властивості елементів і сполук знаходяться у періодичній залежності від протонного числа (заст. порядкового номера) елемента, що в свою чергу визначається зарядом ядра атома**».

Очевидно, що металеві властивості елементів пов'язані зі здатністю атомів віддавати електрони із зовнішніх енергетичних рівнів з утворенням позитивно заряджених йонів – **катионів**. Цей процес у випадку Na можна зобразити таким чином: Na – $1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^+$, тобто [Ne] $3s^1 - 1\bar{e} \rightarrow [\text{Ne}]$ з утворенням завершеної оболонки, тобто стабільного стану.

Слід зазначати, що електрони відриваються саме із **зовнішнього рівня**, незважаючи на порядок заповнення електронних підрівнів. Напр., при утворенні йона Fe^{2+} : Fe – [Ar] $3d^6 4s^2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - [\text{Ar}] 3d^6 4s^0$

До речі, такі записи носять назву електронних формул йонів. Мірою здатності атома елемента втрачати електрони є **енергія йонізації** (E_i), див. 1.1.2.

Можна відірвати послідовно 1, 2, 3 і т. д. електронів, і для відриву кожного наступного електрона потрібна все більша енергія. Чим більшою є енергія йонізації, тим слабкішими є металеві властивості елемента. Зрозуміло, що чим менша кількість електронів є на зовнішньому рівні і чим більшим є його номер, тим легше відірвати електрони від атома, тобто сильнішими є металеві властивості. Звідси зрозумілим: є зменшення їх у періоді та посилення в групі із збільшенням протонного числа елемента.

Неметалеві властивості елемента, у першу чергу, визначаються здатністю атомів, навпаки, приєднувати до себе електрони (які, між іншим, видаляються з атомів металів). При цьому електрони доповнюють зовнішній рівень до завершеного: $\text{Cl} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^5 + 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- - [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$, або $\text{S} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^4 + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} - [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$.

В обох випадках утворюються (на відміну від металів) **аніони** – негативно заряджені йони. При цьому виділяється енергія, що має назву **спорідненість до електрона** (E_e). Чим більшою є E_e , тим виразнішими є неметалеві властивості елемента. Для більшості металів E_e є меншою за 0, а найбільшими значеннями її відрізняються типові неметали (галогени, Оксиген, Сульфур тощо).

Зрозуміло, що чим ближчою є електронна структура зовнішнього рівня до завершеної, тим легше її завершити, тобто тим більшою повинна бути величина E_e . Отже, чим нижчою є енергія зовнішнього рівня (чим менше величина n), тим легше приєднається електрон до атома, і тим більшою буде E_e .

Тому слід очікувати на зростання E_e зліва направо у періоді і зменшення E_e згори донизу у групі. Слід зазначити, що як у випадку E_i , так і E_e цей процес не і строго монотонним. Як ми відзначали, енергія орбіталі зменшується із збільшенням числа електронів на енергетичному рівні, а це має призводити до зменшення розміру атомів; і саме через це атоми лужних металів мають найбільші розміри в періоді. У той же час зростання номера енергетичного рівня має призводити до збільшення енергії орбіталей і, отже, зростання розмірів атомів. Саме тому, розміри атомів (напр., лужних або лужноземельних металів) зростають згори донизу у групі.

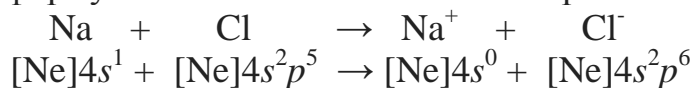
І, нарешті, з'ясування електронної будови атома та зв'язку її з положенням елемента у періодичній системі дозволила зміцнити сам Періодичний закон, а також дещо уточнити класифікацію елементів. Так, остання була доповнена таким чином: елементи, в атомах яких відбувається забудова s -підрівня (лужні та лужноземельні елементи головних підгруп I-II груп здобули назву « s -елементи»; p -підрівня (елементи головних підгруп III-VII груп) – « p -елементи»; d -підрівня (елементи побічних підгруп) – « d -елементи»; f -підрівня (лантаноїди і актиноїди) – « f -елементи».

Крім того, з'ясувалися якісні та кількісні критерії поділу всіх елементів на метали (що складають ~ 80 % всіх елементів) та неметали. Так, зокрема, метали, як з'ясувалося – це елементи, що містять на зовнішньому рівні невелику кількість електронів (звичайно, 1-3), у той час як неметали – досить значну кількість електронів (звичайно, 4-7).

1.2.4. Теорія хімічного зв'язку. Однією з центральних проблем хімії є природа хімічного зв'язку. Її обґрунтуванням можна пояснити будову хімічних сполук різної природи, властивості та хімічні перетворення речовин.

Йонний зв'язок. Теорія йонного зв'язку нім. фізиків Г.Г. Магнуса та В. Косселя (1915–1916 рр.) постулює, що завершення електронних рівнів і стабілізація атомів елементів досягається за рахунок передачі електронів від атома металу до атома неметалу з утворенням катіона і аніона, тобто утворення зв'язку йде за участю атомів із суттєво різними величинами електронегативностей.

Йонний хімічний зв'язок – це тип хімічного зв'язку між позитивно та негативно зарядженими йонами, тобто результат їх електростатичного притягання. Цей зв'язок виникає, коли атом віддає іншому атому один чи декілька електронів, в результаті чого кожен з атомів стає власником стабільного набору електронів: скорочені електронні формули металу Na і неметалу хлору Cl мають вигляд: $[\text{Ne}]4s^1$ і $[\text{Ne}]4s^2p^5$. В процесі йонного зв'язку йде перетворення на йони, їхні електронні формули змінюються і стають завершеними:



Характерними ознаками йонного зв'язку є його *ненасиченість* (див. 1.1.2) і *ненапрявленість* (див. 1.1.2) у просторі. Наслідком утворення йонних зв'язків, що мають ці ознаки, є створення природних йонних кристалів – великих агрегатів, складених із значної кількості йонів. Більш наочно процес утворення йонного зв'язку зображено на рис. 1.1.

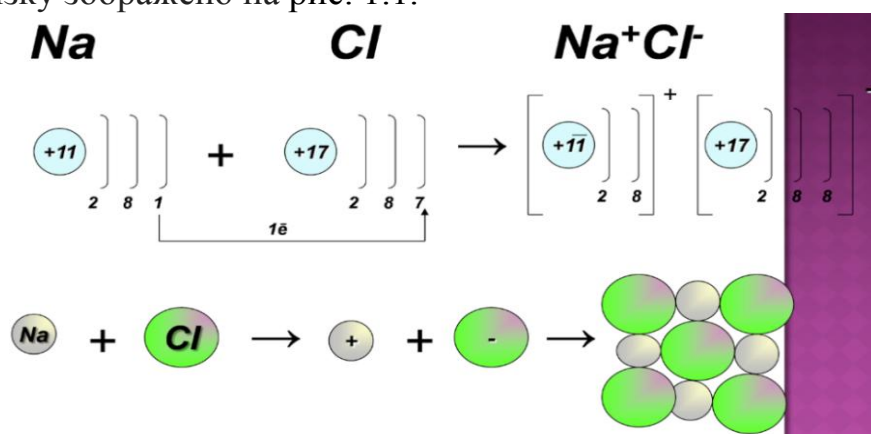


Рис. 1.1 – Утворення йонного зв'язку в сполучі NaCl

Йонні структури мають йони у вузлах кристалічної ґратки у твердому стані, у рідкому стані існують у вигляді йонів в розчині, молекули йонних сполук можуть існувати тільки у газуватому стані при дуже високих температурах. До них відносяться переважно неорганічні сполуки: луги NaOH, KOH, деякі оксиди Na_2O , K_2O , більшість солей. Ці речовини відрізняються доброю розчинністю у воді, крихкістю, але дещо нижчою міцністю, твердістю та величинами температур кипіння (т. кип.) та плавлення (т. пл.), ніж ковалентні структури.

Ковалентний зв'язок – хімічний зв'язок, характерною особливістю якого є те, що задіяні атоми ділять між собою одну чи більше спільних пар електронів які і спричиняють їх взаємне притягання, що утримує їх у молекулі. Електрони при цьому, як правило, заповнюють зовнішні електронні оболонки задіяних

атомів. Початок теорії найпоширенішого типу хімічного зв'язку – ковалентного зв'язку, покладено видатним амер. вченим Г.Н. Льюїсом у 1916 р. Такий зв'язок завжди сильніший, ніж міжмолекулярний зв'язок та йонний зв'язок. Речовини в конденсованому стані з ковалентною (атомною) структурою відрізняються високими т. кип., т. пл., твердістю, міцністю, нерозчинністю у воді, слабкою електропровідністю, напр., В, С (алмаз), Si, SiC, SiO₂. У вузлах кристалічної ґратки ковалентних структур розташовані атоми елементів, що зв'язані між собою ковалентними зв'язками. Різновидами ковалентного зв'язку є неполярний, полярний та донорно-акцепторний зв'язки.

Розвиток квантовомеханічних уявлень дозволили В.Г. Гайтлеру та Ф. Лондону з'ясувати причину утворення подібних електронних пар, що було зроблено спочатку на прикладі найпростішої з усіх молекул – молекули Н₂. Згідно з розрахунками, при антипаралельному спрямуванні спінів електронів атомів, що взаємодіють, відбувається перекриття електронних хмар, за рахунок чого у міжядерній області зростає щільність електронної хмари, тобто утворюється надлишковий негативний заряд $-\delta$, до якого стягуються ядра атомів. У випадку паралельних спінів відбувається обернений процес: ядра атомів відштовхуються. Це відображається енергетичною діаграмою молекули Н₂ (рис. 1.2), на якій за нульове прийняте значення енергії невзаємодіючих атомів водню.

З діаграми (рис. 1.2) слідує, що лише при антипаралельному спрямуванні спінів електронів є область, де енергія системи є меншою за суму енергій невзаємодіючих атомів, тобто відбувається вигреш енергії і, як наслідок, стабілізація системи. Найбільш вигреш енергії (E_0) називається **енергією зв'язку**, а відповідна міжядерна відстань (l_0) – **довжиною зв'язку**.

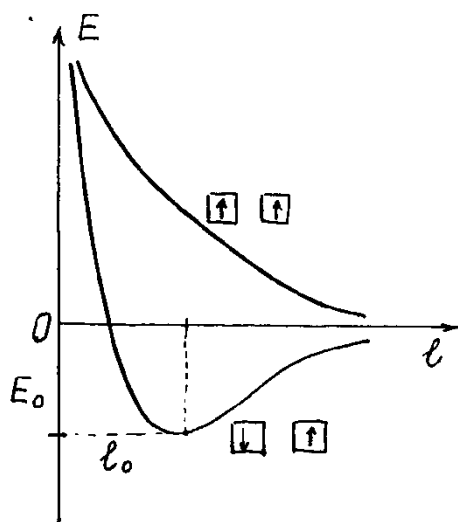


Рис. 1.2 – Залежність потенційної енергії взаємодії атомів (йонів) від спрямування спінів і відстані між атомами або йонами

Отже, можна зробити висновок: ковалентний зв'язок є результатом збільшення міжядерної електронної щільності внаслідок перекриття електронних орбіталей взаємодіючих атомів, причому на кожній орбіталі має бути по одному електрону із антипаралельними спінами. Слід також відзначати, що найвигіднішим є перекриття у напрямку найбільшої електронної щільності. Все це обумовлює дві характерні риси ковалентного зв'язку: а) насичуваність; б) спрямованість, що в свою чергу, зумовлює певну структуру молекул з ковалентними зв'язками. Важливою характеристикою ковалентного зв'язку є також його жорсткість, тобто здатність опиратися зміні довжини під зовнішньою дією. На енергетичній діаграмі, рис. 1.2, жорсткість характеризується крутістю кривої поблизу мінімуму, тобто величиною $dE/dl \Big|_{l \rightarrow l_0}$. Чим більше енергія зв'язку, тим менше його довжина і тим більшою є жорсткість, що є цілком вірним лише для однотипних сполук, напр., HF, HCl, HBr, HI).

Ковалентний неполярний зв'язок (гомополярний) виникає при взаємодії атомів з однаковою електронегативністю з утворенням нейтральних молекул. Цей тип хімічного зв'язку зустрічається і в неорганічних, і в органічних сполуках; існує в молекулах простих речовин: H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 . В молекулі H_2 відбувається перекриття $s-s$ -електронних орбіталей 2-х атомів водню (рис. 1.3а):

Розглянемо більш детально характеристики ковалентного зв'язку. Енергія зв'язку визначає його міцність, тобто, чим більшою є величина E_0 , тим більша енергія потрібна для руйнування зв'язку. Енергія зв'язку є тим більшою, чим більшим є ступінь перекриття електронних орбіталей, що, в свою чергу, пов'язане з їх симетрією (тобто формою). Для s -орбіталей, що мають сферичну форму, електронна щільність є однаковою в усіх напрямках, рис. 1.3а.

Лінія зв'язку

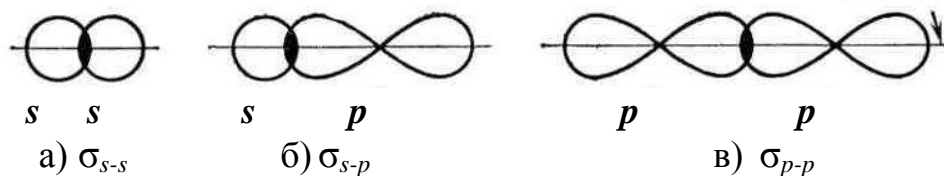


Рис. 1.3. – Утворення σ -зв'язку перекриттям а) $s-s$ -орбіталей; б) $s-p$ -орбіталей; в) $p-p$ -орбіталей

Хімічні зв'язки в газах F_2 , Cl_2 , O_2 утворені за допомогою спільних електронних пар – перекриттям p -електронних хмар при зближенні атомів (рис. 1.4);

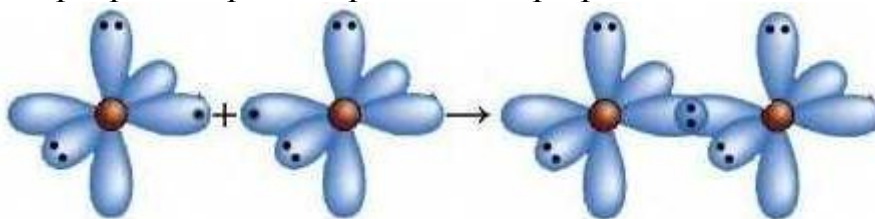


Рис. 1.4 – Утворення ковалентного неполярного зв'язку молекули F_2 шляхом перекривання p -орбіталей з неспареним електроном

У випадку p - (рис. 1.3 б, в), d - і f -орбіталей напрямком найбільшої електронної щільності є поздовжня вісь «гантелі» (для d - і f -орбіталей їх декілька).

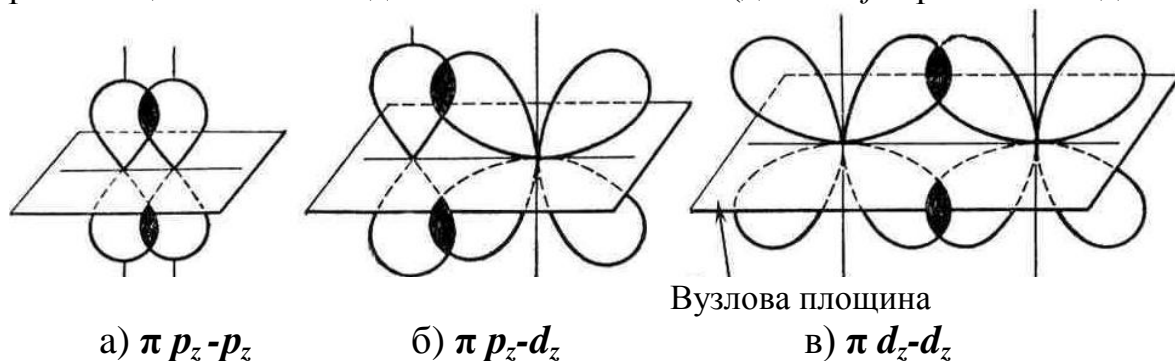


Рис. 1.5 – Утворення π -зв'язку перекриттям а) $p-p$ -орбіталей; б) $p-d$ -орбіталей; в) $d-d$ -орбіталей

Зв'язок між атомами може бути кратним, тобто складатися з декількох зв'язків. У молекули O_2 зв'язок подвійний $O = O$, у N_2 він є потрійним $N \equiv N$, то лише для однієї пари p -орбіталей є можливість для перекриття у напрямку найбільшої електронної щільності з утворенням σ -зв'язку, тобто за схемою (рис. 1.3в, 1.6). Орбіталі, які розташовані перпендикулярно до орбіталі на x -осі,

вимушені перекриватися боковими частинами, тобто не в напрямку найбільшої електронної щільності) з утворенням слабкішого, ніж σ (p_x-p_x), подвійного π -зв'язку, розташованого у напрямках y (у O_2 і N_2) і z (у N_2), рис.1.5а і 1.6.

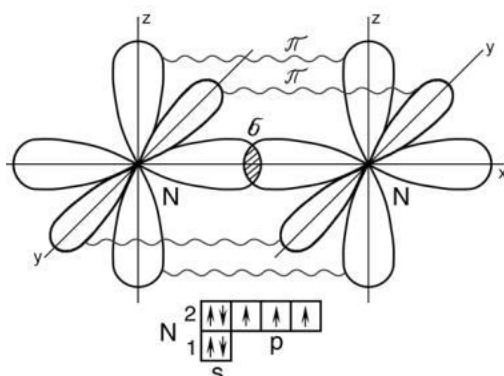


Рис. 1.6 – Утворення σ_{p-p} -зв'язку, π (p_y-p_y) та π (p_z-p_z) зв'язків у молекулі N_2 перекриттям p -орбіталей в різних (x, y, z) напрямках

В молекулі азоту перекриття p -орбіталей атомів N на x -осі приводить до утворення найміцнішого із зв'язків – σ -зв'язку, інші два в напрямках y і z – до слабших зв'язків – це π -зв'язки.

Висновок. Зрозуміло, що s -орбіталі можуть утворювати тільки σ -зв'язки, напр., H_2 , рис 1.3а; σ -зв'язки також утворюються перекриттям s - p (HF, див. рис. 1.7) і p - p -орбіталей (F_2 , рис. 1.3); перекриття p - p -орбіталей в напрямках y і z приводить до π -зв'язків: π (p_y-p_y) і π (p_z-p_z), рис. 1.5 а і 1.6; d -орбіталі можуть утворювати π -зв'язки, або перекриттям між собою (π_{d-d}), рис. 1.5в, або з p -орбіталами (π_{p-d}), рис. 1.5 б.

Ковалентний полярний зв'язок утворюється при взаємодії атомів, значення ЕН яких відрізняються у межах 0–0,4, при цьому відбувається зсув спільної електронної пари до більш електронегативного атома – це найпоширеніший тип хімічного зв'язку, який зустрічається і в неорганічних, і в органічних сполуках.

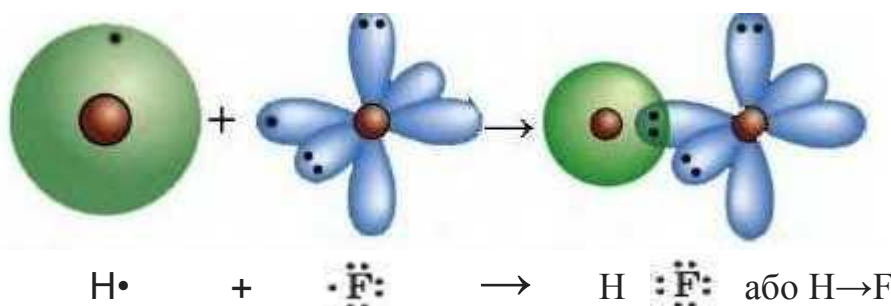


Рис. 1.7 - Утворення ковалентного полярного зв'язку у молекулі HF перекриванням s -орбіталі атома водню і p -орбіталі атома Флуору (обидві з неспареними електронами)

Саме так утворення хімічних зв'язків і структуру молекул пояснює метод валентних зв'язків (ВЗ). Зрозуміло, що структура двохатомних молекул (H_2 , Cl_2 , HCl) має завжди бути лінійною, оскільки існує лише одна лінія зв'язку:

Утворення обох типів ковалентного зв'язку та йонного зв'язку в залежності від різниці величин ЕН діючих атомів пояснюється рис. 1.8.

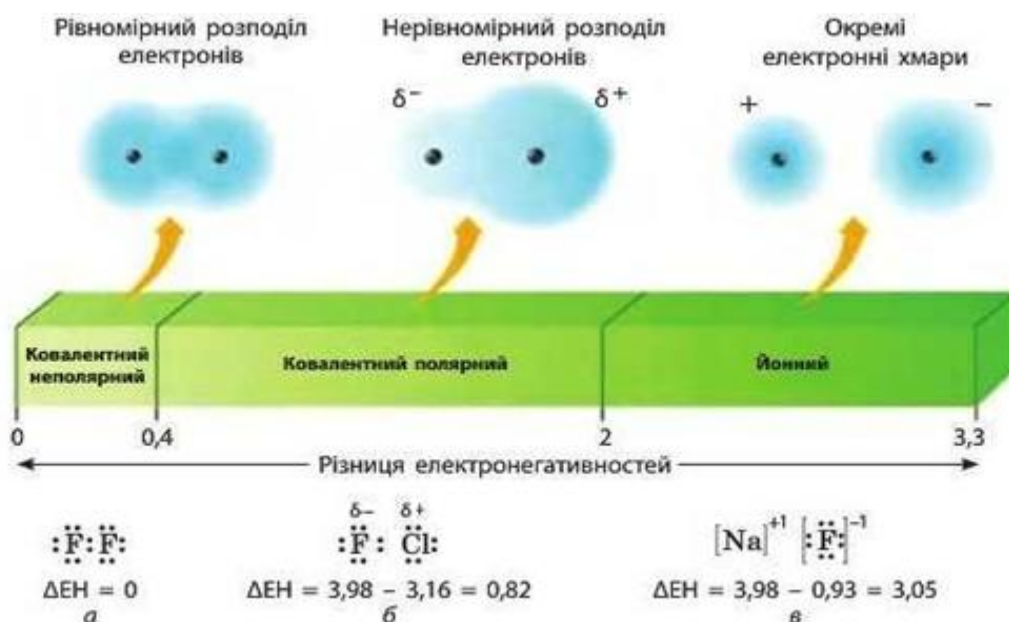


Рис. 1.8 – Залежність типу зв'язку від різниці величин електронегативності елементів (ЕН), що утворюють зв'язок між собою

Л.К. Полінг визначав ЕН (χ) з термохімічних даних. Є інші методи оцінки електронегативностей, але їх величини близькі. Наведено відносні значення χ :

H 2.1;

Li – 1.0; Be – 1.5; B – 2.0; C – 2.5; N – 3.1; O – 3.5; F – 3.98;

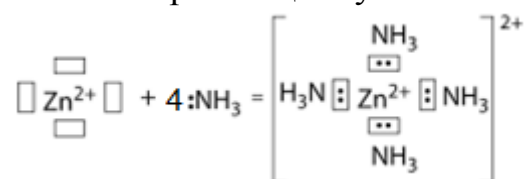
Na – 0.93; Mg – 1.2; Al – 1.6; Si – 1.8; P – 2.2; S – 2.6; Cl – 3.16.

Отже величина χ є періодичною функцією від протонного числа елемента, зростаючи у періоді та зменшуючись у групі. Область перекриття зсувається у бік атома із більшим значенням ЕН (χ), і той набуває негативного заряду $-\delta$, у той час, як атом-партнер – позитивного заряду $+\delta$: $0 < \delta \leq 1$, тобто зв'язок набуває властивостей **диполя** – стану, коли два однакових за величиною, але протилежних за знаком заряди розташовані на деякій відстані один від одного. Відстань між центрами зарядів на його кінцях носить назву **довжини диполя**, символ l_d . Назва такого зв'язку гетерополярний (полярний).

Донорно-акцепторний хімічний зв'язок – різновид ковалентного зв'язку, що утворюється між донором ($:\text{L}$) – атомом з неподіленою електронною парою й акцептором (M^{n+}) – атомом з вільною орбітальною за схемою:

$\text{M}^{n+} + x(\text{:L}) \rightarrow [\text{M}(\text{:L})_x]^{n+}$. Результатом прояву механізму такого роду є утворення комплексної сполуки або комплексного йона, класичним прикладом останнього є катіон амонію за схемою:

$\ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \square\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, де NH_3 – донор, який надає для зв'язку електронну пару, а катіон H^+ з вільною орбітальною є акцептором. Більш складні випадки спостерігаються з об'ємними акцепторами та багатозарядними донорами з утворенням комплексних йонів або сполук, напр., утворення комплексного йона тетраамінцинку:



Висновок. Валентні можливості атомів визначаються числом неспарених електронів, наявністю вільних орбіталей і числом неподілених електронних пар, здатних переходити на вільні орбіталі атома ін. елемента, тобто брати участь в утворенні ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.

Металічний зв'язок – це особливий тип хімічного зв'язку тільки у металах і сплавах, який діє між складовими частинками – атомами та катіонами у вузлах кристалічної ґратки металів, а також вільними міжвузловими електронами. Цей зв'язок реалізується за рахунок не пари електронів, а великої кількості делокалізованих електронів, які знаходяться у взаємодії з вузловими йонами та атомами металу. Металічний зв'язок обумовлює специфічні властивості металів: непрозорість, металевий блиск, високу електро- та теплопровідність, пластичність (ковкість), позитивний температурний коефіцієнт електроопору, здатність добре відбивати хвилі світла, що і зумовлює характерний блиск і непрозорість, термоелектронну емісію, явище фотоефекту, магнітні властивості та ін.

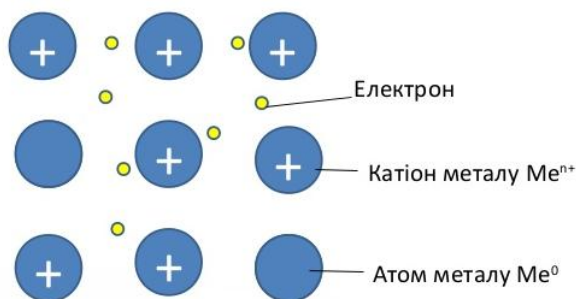
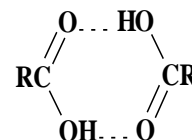


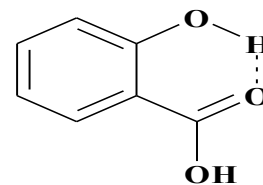
Рис. 1.9 – Ілюстрація металічного зв'язку

Водневий хімічний зв'язок – внутрішньомолекулярний або міжмолекулярний зв'язок між атомом Гідрогену та електронегативним атомом O, N, F, рідко S або Cl з утворенням стійких комплексів, що позначається кількома крапками \cdots , *напр.*, **міжмолекулярний** водневий зв'язок утворюється між молекулами різних речовин: $C_2H_5OH \cdots O(CH_3)_2$ або ланцюговий – між однаковими молекулами – води, лінійних спиртів та ін. Водневий зв'язок між молекулами карбонових кислот створює циклічні димери:



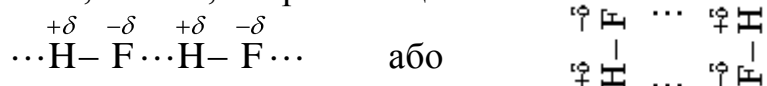
Виникнення **внутрішньомолекулярних**

водневих зв'язків можливе серед багатofункціональних сполук, *напр.*, багатоатомних спиртів, гідроксикислот, амінокислот в білках та ін. Наявність водневого зв'язку пояснює багато особливостей, фізичних і хімічних властивостей органічних речовин і природних біополімерів, зокрема просторовий склад, структурування, в т. ч. у тривимірну сітку, аномально високі температури кипіння (т. кип.) і плавлення (т. пл.), конформації, підвищення сили кислот, здатності до дисоціації, ін.



Водневий зв'язок є проміжним між чисто фізичною міжмолекулярною взаємодією та ковалентним зв'язком. Це зв'язок між двома надто полярними молекулами за рахунок атома водню однієї молекули і атома неметалу іншої молекули. При цьому відбувається притягання сильно «оголеного» до протона атома водню до електронної оболонки атома неметалу сусідньої молекули.

Необхідними умовами прояву водневого зв'язку є: наявність у молекули атома водню; атом неметалу у молекулі має надвисоку χ ; атом неметалу має незначні розміри. Останнім двом умовам задовольняють атоми N, O, F, і тому водневий зв'язок повною мірою проявляється в простих неорганічних сполуках цих неметалів з воднем (NH_3 – амоніак, H_2O – вода, HF – флуороводень), а також у чисельних сполуках (у т. ч. органічних), що містять зв'язки N–H, O–H, зокрема лугах, кислотах, амінах, спиртах тощо.



Водневий зв'язок не є надто міцним – він на 1-2 порядки слабкіше за чисто ковалентний зв'язок (не перевищує 10 кДж/ моль), але цього достатньо для асоціації молекул у рідкому і навіть у газоподібному стані. Водневий зв'язок у білках і нуклеїнових кислотах робить їх здатними до життєдіяльності.

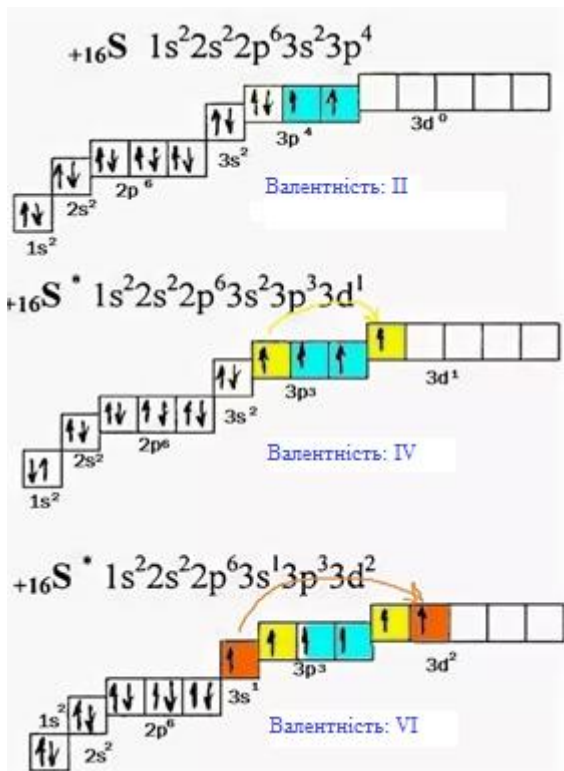
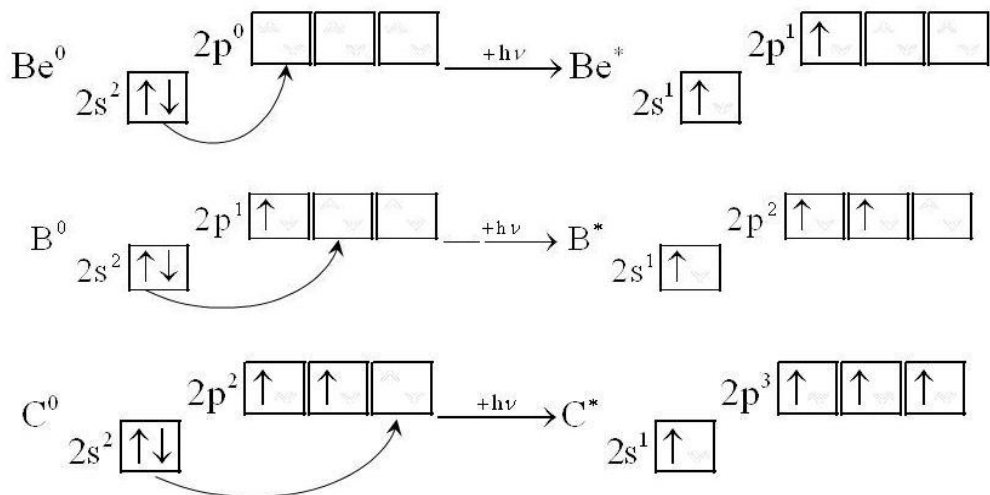
1.2.5. Валентність у світлі метода валентних зв'язків.

Метод валентних зв'язків (ВЗ) дозволяє уточнити поняття валентності. Як відомо валентність – це здатність атома утворити певну кількість хімічних зв'язків із ін. атомами. Число останніх дорівнює числу спільних електронних пар (або пар орбіталей, що перекриваються, а їх кількість, у свою чергу, визначається кількістю неспарених електронів, наявних у даному атомі. На прикладі другого періоду покажемо з позицій цього методу, які валентності проявляють атоми елементів.

Елемент	Електронна формула зовнішнього рівня	1s 2s 2p					Валентність
		1s	2s	2p			
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		II
${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	III
${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	II
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	I
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0

З наведеної таблиці видно, що оцінена таким чином валентність більшості елементів (N, O, F, Ne) є для них характерною (NH_3 , H_2O , HF , Ne – інертний елемент), але для деяких з них C, а також Be ($1s^2 2s^2$) і B ($2s^2 2p^1$) – не відповідає дійсності. У методі ВЗ ця невідповідність легко усувається за рахунок поняття «*промотування*» – це явище збудження атома, що позначається зірочкою, напр., Be^* , з руйнуванням спареності пари електронів, що супроводжується поворотом спіну одного з електронів і переходом електрона на вищу p -орбіталь.

Це відбувається тоді, коли енергія, що витрачається на промотування, відшкодується за рахунок енергії перекриття електронних орбіталей при наступному утворенні зв'язку. Процес збудження пояснюється схемами:



Процес промотування відбувається тим легше, чим далі від ядра розташований зовнішній рівень і чим ближчими є енергетичні рівні. У хімічних процесах промотування можливе лише у межах одного й того ж енергетичного рівня. Різною кількістю підрівнів на зовнішньому рівні пояснюється різна валентність, яку виявляють елементи-аналоги II, III та інших періодів. Так, елементи N, O, F проявляють лише валентність 3, 2 і 1, відповідно, а їх аналоги – більш високу валентність: так, для P валентність може бути 3 і 5, для S – 2, 4 і 6; для Cl – 1, 3, 5, 7. Це пояснюється наявністю у них 3d-підрівня; напр., у випадку S: збудження призводить до переходу на d-підрівень спочатку 3p-електрона, а потім електрона з підрівня 3s, наслідком чого є підвищення валентності до IV і VI, відповідно.

Розглянемо структуру молекул H_2O і NH_3 . За структурою комірки зовнішнього рівня Оксигену, в утворенні зв'язків беруть участь дві p-орбіталі, що спрямовані під прямим кутом (третья орбіталь з парою електронів участі у перекритті не бере):

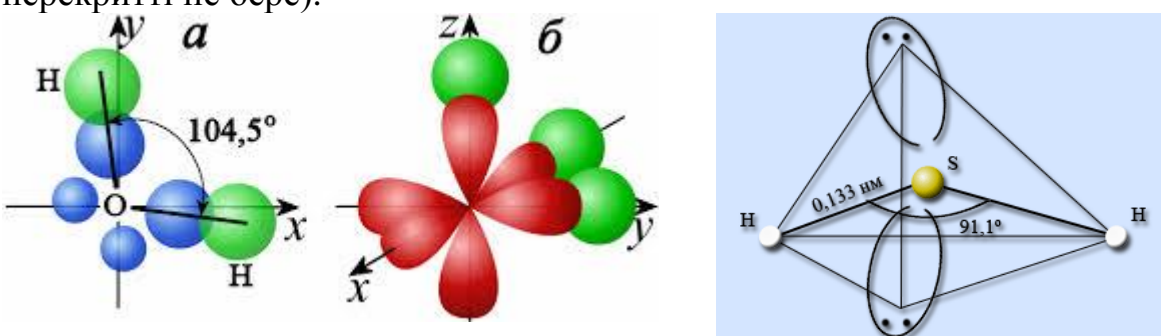


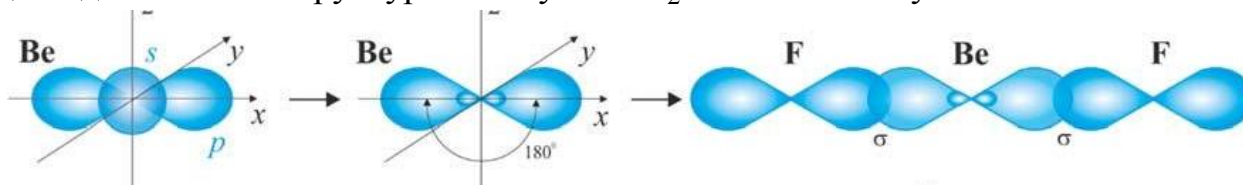
Рис. 1.10 – Електронно-графічні структури молекул: а) H_2O , б) NH_3 , в) H_2S .

Але експериментально розраховане значення $\alpha_{\text{H-O-H}}$ становить $104^\circ 30'$. У

методі ВЗ це пояснюється поляризацією зв'язків О–Н, внаслідок чого на атомах Н утворюється позитивний заряд ($+\delta$), а на атомі О – від'ємний заряд (-2δ). Диполі – зв'язки $^+\text{H}-\text{O}^-$ – відштовхуються своїми позитивно зарядженими полюсами, збільшуючи валентний кут. В аналогічній за структурою молекулі H_2S валентний кут значно ближчий до прямого, складаючи 92° , через значно меншу полярність зв'язків Н – S.

У молекулі NH_3 в утворенні зв'язків беруть участь три p -орбіталі $2p$ -підрівня атома азоту, тому молекула має бути типу тригональної піраміди з атомом N у вершині та 3 атомами Н у кутах трикуткової основи і трьома валентними кутами, що є дещо більшими за 90° (а саме $107^\circ 48'$) через причини, аналогічні для молекули H_2O . В молекулах PH_3 і AsH_3 кути наближені до 90° .

Дещо складніше пояснити геометрію молекул, що утворені атомами елементів у збудженому стані. З'ясувалося, що при цьому відбувається докорінна зміна форми та спрямованості орбіталей: замість s - і p -орбіталей, напр., у атома Be^* утворюються нові орбіталі у тій же кількості. Цей процес називається **гібридизацією**. Тип гібридизації визначається як кількістю вихідних валентних орбіталей, так і кількістю атомів-партнерів. Кожному типові гібридизації відповідає власна геометрична модель: sp - або pd -гібридизації відповідає модель прямої лінії; sp^2 , dp^2 , sd^2 – рівнобічного трикутника; sp^3 , sd^3 – тетраедра; pd^2 – тригональної піраміди; sp^2d – квадрата; sp^3d^2 – октаедра тощо. На базі концепції гібридизації пояснюються структури молекул, напр., BeF_2 , BH_3 , CH_4 . В атомі Be^* відбувається **sp -гібридизація** орбіталей: s - і p -орбіталі Be^* утворюють 2 гібридних орбіталі, які при перекритті з p -хмарами двох партнерів – атомів F, створюють молекулу BeF_2 . Це відповідає лінійній структурі молекули BeF_2 з валентним кутом $\alpha = 180^\circ$.



а) s - і p -електронні хмари Be^* б) дві sp гібридні хмари Be^* в) лінійна молекула BeF_2
Рис. 1.11 – Утворення σ -зв'язків в молекулі BeF_2

У збудженому атомі B^* відбувається sp^2 -гібридизація однієї s - і 2-х p -орбіталей і утворення 3-х гібридних орбіталей з кутом розташування 120° . Така форма розміщення орбіталей молекули BH_3 у просторі є трикутна плоска зірка:

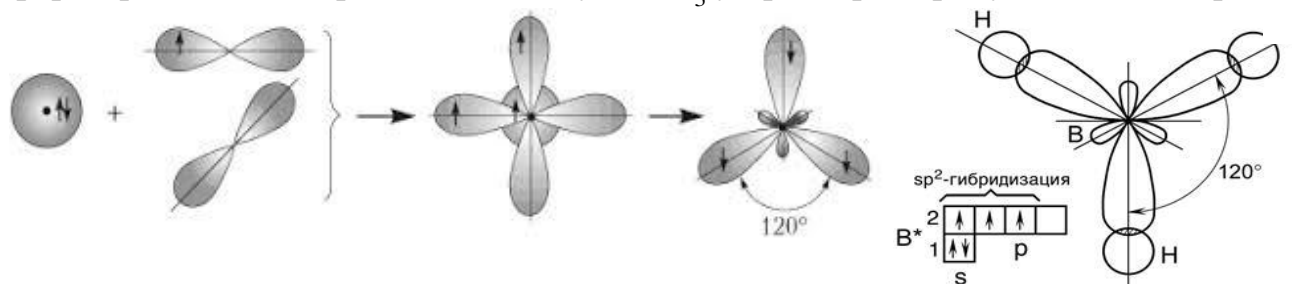


Рис. 1.12 – Просторова тригональна будова молекули BH_3

У випадку молекули CH_4 в атомі C^* відбувається sp^3 -гібридизація:

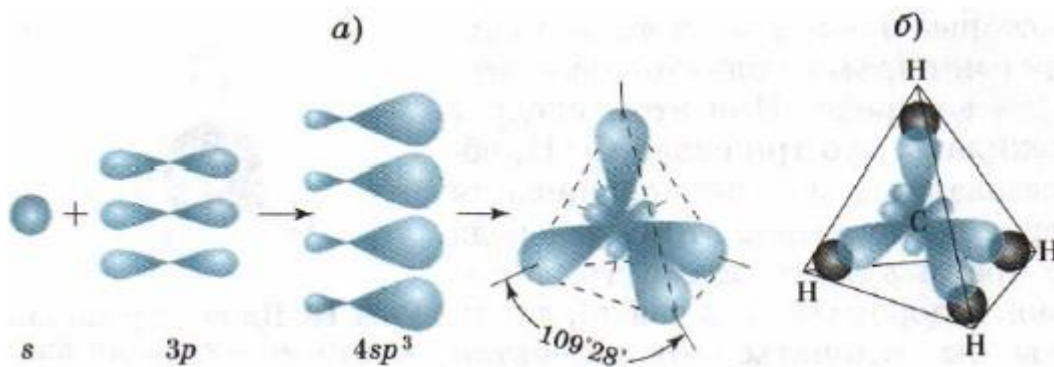


Рис. 1.13 – а) Утворення та розташування у просторі sp^3 -гібридних орбіталей Карбону; б) просторова будова (тетраедр) молекули метану

Молекула має тетраедричну форму, валентні кути $\alpha = 109^\circ 28'$ – т. зв. тетраедричний кут, сумарний дипольний момент рівний 0, це неполярна молекула.

Молекула CO_2 є прикладом молекул, у яких чотиривалентний атом Карбону у збудженому стані утворює подвійні зв'язки (σ і π) з кожним з 2-х атомів Оксигену. В атомі C^* відбувається sp -гібридизація орбіталей, а дві p -орбіталі залишаються негібридизованими (вони розташовані перпендикулярно до гібридизованих орбіталей). Валентні p -орбіталі (по дві у кожного з атомів O_2 перекриваються в різних площинах з валентними орбіталями C^* різним чином: за σ -типом – з гібридизованими і за π -типом – з негібридизованими орбіталями:

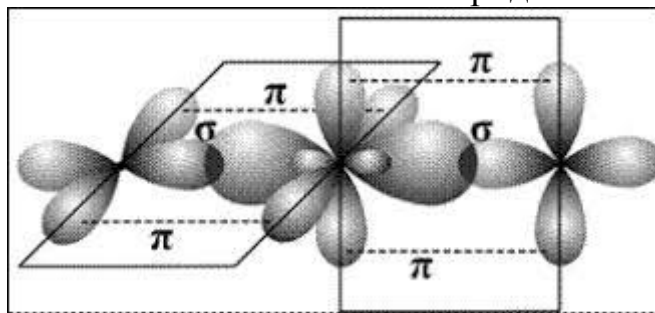


Рис. 1.14 - Просторова будова молекули CO_2

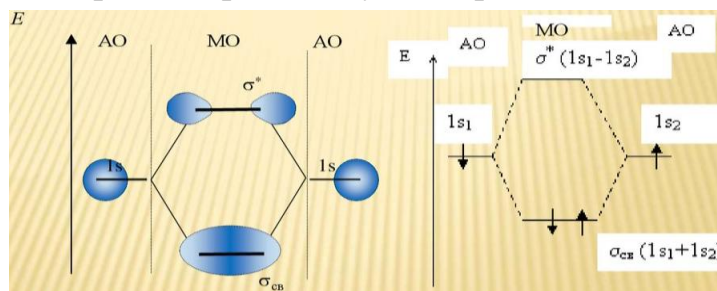
Очевидно, що молекула CO_2 має лінійну форму ($\alpha = 180^\circ$) і є неполярною (незважаючи на значну полярність зв'язків $C=O$).

Розглянутий вище метод ВЗ при всій ясності та наочності має багато вад. Так, він неспроможний пояснити характер зв'язків у молекулах з надлишковим (NO , NO_2) або з недостатнім (B_2H_6) числом електронів, органічних сполук зі спряженими зв'язками (бензен) і, особливо, у сполук з металевим зв'язком.

Більш загальним, хоча і менш наочним, є **метод молекулярних орбіталей** (МО) (Ф. Хунд, Р.С. Маллікен), основи якого розглянемо дуже стисло. У цьому методі молекула розглядається як багатоядерний атом, в якому валентні орбіталі кожного з атомів зникають, а виникають спільні для всієї молекули МО; електрони розташовуються по них аналогічно АО з дотриманням викладених раніше принципів та правил.

У найпростішому варіанті методу МО молекулярні орбіталі представляються як лінійні комбінації вихідних атомних орбіталей (АО): $\psi_{MO} = \alpha_1 \psi_1 \pm \alpha_2 \psi_2$, де ψ_{MO} , ψ_1 , ψ_2 – хвильові функції МО та АО; α_1 та α_2 – коефіцієнти внесків кожної з АО; знак «+» відповідає **зв'язуючій σ** молекулярній орбіталі (ЗМО),

енергія якої є меншою за енергію АО, а «-» – розпушуючий σ^* молекулярній орбіталі (РМО) з підвищеною енергією. Енергетична схема молекули H_2 з позицій методу МО пояснює принцип розподілу електронів на АО, ЗМО і РМО.



Лекція 3. Основи термодинаміки хімічних процесів

План

- 1.3.1. Основні поняття хімічної термодинаміки
- 1.3.2. Енергетика хімічних реакцій.
- 1.3.3. Спрямованість хімічних процесів.

1.3.1. Основні поняття хімічної термодинаміки. Досі у попередньому розділі ми розглядали лише склад та будову речовини, не враховуючи їх хімічних перетворень та енергетичних змін, що їх супроводжують. Саме такі зміни і є предметом розділу хімії, що іменується **хімічною термодинамікою**. Дійсно, хімічні перетворення супроводжуються виділенням або поглинанням тепла і світла (горіння), механічними ефектами (вибух) тощо. Для початку ознайомимось з деякими основними поняттями та сутністю хімічної термодинаміки.

Хімічна термодинаміка – це розділ загальної хімії, який вивчає енергетичні зміни, що супроводжують хімічні перетворення, та положення класичної термодинаміки для опису закономірностей перебігу хімічних реакцій. Термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень енергії, загальну динаміку хімічних процесів, їх швидкість та стан рівноваги, залежність від різних факторів, можливості та обмеження самодовільних процесів.

Термодинаміка оперує специфічною термінологією і має власні поняття.

• **Термодинамічна система** – це тіло (речовина) або група тіл (речовин), що взаємодіють між собою, і, подумки, відокремлених від оточуючого середовища. Системи класифікують таким чином:

Т е р м о д и н а м і ч н і с и с т е м и

Ізольовані
відсутній обмін енергією та речовиною з оточуючим середовищем, мають сталий об'єм ($V = const$)

Замкнені (закриті)
відбувається обмін лише енергією з оточуючим середовищем, але не речовиною, мають сталу масу ($m = const$)

Відкриті
обмінюються з оточуючим середовищем і енергією, і речовиною

Об'єкт нашого розгляду – ізольовані і замкнені системи, тому що відкриті – є найбільш скрутними для вирішення нагальних задач і використовують дуже складний математичний апарат

Властивості системи визначаються частинками, з яких вона складається.

Термодинаміка описує макроскопічний стан систем, її застосовують тільки для систем, що складаються з величезного числа частинок, до того ж її об'єктами є лише рівноважні системи, тобто такі, які в рівноважному стані проводять основну частину часу.

Фаза – однорідна частина системи, однакова за складом і властивостями та відокремлена від ін. фаз поверхнею поділу За фазовим складом системи поділяються на **гомогенні** (однорідні, однофазові), в яких склад та властивості однакові в усіх точках, і **гетерогенні** (неоднорідні, склад з декількох фаз, мінімум дві), в яких є межі розділу, саме на них склад і властивості різко (стрибком) змінюються. **Гомогенні реакції** відбуваються в **усьому об'ємі** системи, напр.: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$; **гетерогенні** – лише **на поверхні поділу фаз**: $2\text{Fe} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2$.

Стан системи визначається сукупністю вимірюваних величин, або **параметрів стану** – це тиск (p), об'єм (V), температура (T), маса (m), концентрація (c), час (τ) від яких залежать величини, що безпосередньо вимірними не можуть бути, але які можна розрахувати, використовуючи параметри стану. Термодинамічні величини, що знаходяться в залежності від параметрів – це т. зв. **термодинамічні функції стану** системи.

Процес – це перехід системи з одного (початкового) у інший (кінцевий) стан. Зрозуміло, що це супроводжується зміною параметрів стану. Якщо деякі параметри залишити сталими, то процеси мають власні назви:

ізохоричний – такий, якщо об'єм (V) є сталим;

ізобаричний, якщо сталим є тиск (p);

ізотермічний, якщо сталою залишається температура (T),

адіабатний, якщо сталою є теплота (Q), тобто без теплового обміну з довкіллям. Можливі і комбіновані процеси, напр., *ізобарно-ізотермічний*.

У процесі змінюються і **термодинамічні функції стану**. Основна термодинамічна функція стану – **це внутрішня енергія** системи (U), що є сукупністю усіх видів енергії взаємодії та руху частинок (молекул, атомів, електронів, ядер тощо), що складають речовину системи. Внутрішня енергія не включає механічну (кінетичну та потенційну) енергію системи. Визначити абсолютне значення U неможливо, оскільки речовина є невичерпною. Але можна визначити зміну внутрішньої енергії у процесі: $\Delta U = U_2 - U_1$, причому ця зміна не залежить від напрямку хімічного процесу, а лише залежить від початкового та кінцевого станів системи. Останнє положення є головним фактором визначення термодинамічної функції стану.

Хімію цікавить саме величина ΔU як енергетична характеристика хімічних перетворенні речовини. Якщо система є замкненою, енергетичні зміни, що відбуваються при хімічному перетворенні речовини у системі, передаються оточуючому середовищу. Основними характеристиками передачі енергії є **теплота** (Q) і **робота** (W).

Теплота є кількісною мірою передачі безладного, хаотичного руху частинок речовини, це характеристика не системи, а процесу; не можна говорити про тепло системи, а лише про тепло, що віддає або поглинає система.

Процеси, що відбуваються з віддачею теплоти і супроводжуються зменшенням власної теплоти $\Delta H < 0$ є **екзотермічними**, рис. 1.15, а процеси, що відбуваються з поглинанням теплоти та супроводжуються збільшенням власної внутрішньої енергії є **ендотермічними**, їхня $\Delta H > 0$.

Робота (W) є кількісною мірою передачі спрямованого, впорядкованого руху (взаємодії) частинок системи. Як і теплота, робота є характеристикою процесу, а не системи.

Система може виконувати роботу проти сил оточуючого середовища, у цьому разі $W > 0$, і процес є **самодовільним**; у випадку коли оточуюче середовище виконує роботу проти внутрішніх сил системи, тоді $W < 0$, і процес називають **несамодовільним**). Якщо система поглинає тепло або інші види енергії, то її внутрішня енергія зростає $\Delta U > 0$, і навпаки, якщо її виділяє, то внутрішня енергія знижується $\Delta U < 0$.

1.3.2. Енергетика хімічних реакцій. Якщо всі зміни внутрішньої енергії відбуваються лише за допомогою теплоти і роботи, то їх співвідношення підлягають **I закону термодинаміки** (Д. Джоуль), що є окремим випадком більш загального **закону збереження енергії**: «Теплота, що надходить до системи, витрачається на підвищення її внутрішньої енергії та виконання нею роботи: $Q = \Delta U + W$ ».

Якщо процес є нескінченно малим, то вираз I закону термодинаміки має вигляд: $\delta Q = dU + \delta W$, де dU – диференціал внутрішньої енергії, δQ і δW – елементарні теплота і робота. Ми не маємо права записувати dQ та dW , бо в загальному випадку **теплота та робота** залежать від шляху перебігу реакції, і вони не є функціями стану системи, а лише **характеристиками процесу**.

Розглянемо детальніше енергетичні зміни у різних процесах.

1. Ізохоричний процес.

Якщо розглядати роботу як роботу розширення (стиснення) системи, то можна записати $W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$, а оскільки $V = const$, то $\Delta V = 0$, отже $W = 0$. Звідси, за I законом термодинаміки: $Q|_{V=const} \equiv Q_V = \Delta U$, тобто теплота ізохоричного процесу не залежить від шляху його перебігу. Для нескінченно малого процесу ми можемо записати: $\delta Q|_{V=const} \equiv dQ_V = dU$, або $dQ_V/dT = dU/dT$;

$$dQ_V/dT = C_V, \text{ де } C_V - \text{теплоємність системи.}$$

$$\text{Звідси; } dQ_V = C_V(T_2 - T_1), \quad dU = C_V(T_2 - T_1),$$

де T_1, T_2 – температури системи у початковому і кінцевому станах.

2. Ізобаричний процес.

Оскільки $W = p(V_2 - V_1)$, то $Q_P = \Delta U + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Було введено нову допоміжну термодинамічну функцію стану за назвою **ентальпія**, позначка **H**: $H = U + pV$, тобто окрім внутрішньої енергії (U),

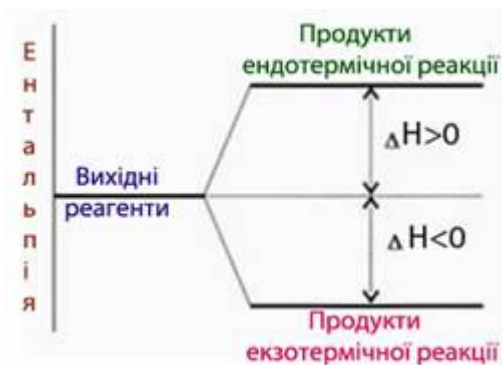


Рис. 1.15 – Можливі теплові ефекти хімічних процесів

H включає і потенційну енергію стиснення системи (pV). Звідси слідує, що $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, тобто теплота дорівнює зміні ентальпії протягом хімічного процесу.

Отже, Q_p – не залежить від шляху процесу, і тому для нескінченно малого процесу запишемо: $\delta Q = dQ_p = dH$

Звідси: $dQ_p / dT = dH/dT = C_p$, тобто ізобарній теплоємності. Після інтегрування отримуємо: $Q_p = \Delta H = C_p(T_2 - T_1)$.

Ентальпія, як і внутрішня енергія, є **функцією стану**, її абсолютне значення не може бути визначене. Незалежність у деяких випадках ($p = const$ або $V = const$) тепла хімічної реакції від шляху процесу було встановлено рос. хіміком Гессом, який сформулював відповідний закон.

Закон Гесса: «Тепло хімічної реакції, віднесене до 1 моль речовини, не залежить від шляху її перебігу, а залежить від складу та стану реагуючих речовин і продуктів реакції» – цей закон теж відомий як 2-й закон термохімії.

Закон Гесса є справедливим лише для ізохоричних або ізобаричних умов реакції. Він є окремим випадком I закону термодинаміки. Закон Гесса дозволяє

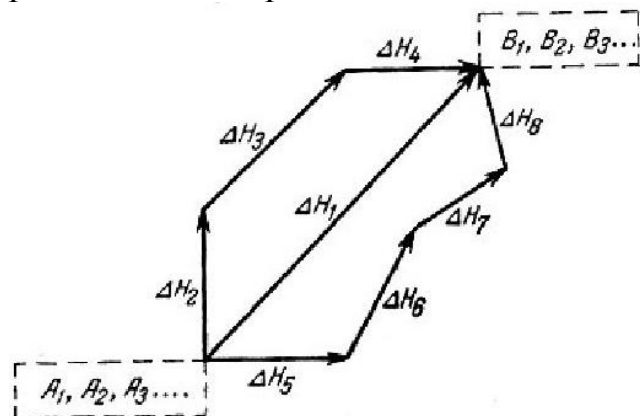


Рис. 1.16 – Незалежність ентальпії від шляху перебігу реакції

визначати теплоти хімічних реакцій, які неможливо провести безпосередньо, напр., теплоту Q реакції:



за звичайних умов визначити неможливо. Визначення теплоти проводять у дві стадії: I. Окиснення сірки киснем: $S + O_2 = SO_2, Q_1$

II. Каталітичне окиснення діоксиду сірки: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3, Q_2 \quad (2)$.

Оскільки реагенти та кінцеві про-

дукти і за першим (1), і за другим двоступеневим варіантом (2) реакції не відрізняються, то і теплові ефекти першої та другої (двоступеневої) реакції є однаковими, тобто: $Q = 2Q_1 + Q_2$. У загальному вигляді, див. рис. 1.16:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8.$$

Дуже важливою характеристикою сполуки є **теплота її утворення** з простих речовин у стандартних умовах ($p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$, прості речовини беруться у найстабільніших алотропних модифікаціях і у чистому вигляді), віднесена до 1 моль речовини, тобто в одиницях кДж/ моль.

Оскільки хімічні процеси у переважній більшості проводяться в ізобарному варіанті, у таблицях термодинамічних величин найчастіше занесені величини Q_p , точніше ΔH_{298}° сполук, тобто стандартні ентальпії утворення, де « $^\circ$ » – позначка стандартної величини.

Запам'ятати! ΔH_{298}° простих речовин дорівнює нулю.

Більшість сполук утворюється з виділенням тепла, тобто $\Delta H_{298}^\circ < 0$, і вони є стабільними; для деяких з них (NO, C_2H_2) $\Delta H_{298}^\circ > 0$, і такі сполуки в стандартних умовах не є стійкими.

Закон Гесса містить 2 основні наслідки:

1. Теплота прямої хімічної реакції дорівнює за абсолютним значенням теплоті зворотної хімічної реакції, але протилежна за знаком: $Q_{\text{пр.}} = -Q_{\text{зв.}}$.

Окремий випадок – закон Лавуаз'є-Лапласа, який є **першим законом термохімії**: «Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу з **протилежним знаком**». Його наслідком є висновок про неможливість створення вічного двигуна, який би виконував роботу без використання джерел енергії.

2. **Правило Гесса**: «Тепловий ефект хімічної реакції за участю сполук як реагентів дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції та її реагентів, або алгебраїчній сумі теплот утворення всіх сполук, які беруть участь у реакції»:

$$\Delta H_{x.p.}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum \nu_i \Delta H_{298}^{\circ}(\text{реаг.}), \text{ або} \\ \Delta H_{298, x.p.}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{298, i}^{\circ} \quad (3)$$

де ν_i – стехіометричні коефіцієнти, знак (+) для продуктів і (–) – для реагентів.

Напр., у випадку реакції гасіння вапна: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), після розрахунку з урахуванням стандартних ентальпій продуктів і реагентів реакції:

$$\Delta H_{298(p)}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ca(OH)}_2) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{CaO}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{рід}});$$

$\Delta H_{298(p)}^{\circ} = (-985 + 634 + 285) = -64$ кДж/моль, $\Delta H_{298(p)}^{\circ} < 0$, тобто дійсно реакція має бути екзотермічною (звідси термін «гасіння»).

Однак, I закон термодинаміки не визначає необхідні умови для перебігу хімічного процесу. Їх визначення для будь-якої хімічної реакції можна зробити за допомогою нової термодинамічної функції – **ентропії**, позначка S , її вперше ввів Р.Ю. Клаузіус. Він постулював, що для ізотермічного процесу:

$$Q_T = T\Delta S, \text{ де } \Delta S = S_2 - S_1.$$

Оскільки теплота є мірою передачі безладного руху частинок, то при сталій температурі зміна ентропії відображає зміну безладдя системи, тобто сама **ентропія є мірою безладдя, неупорядкованості системи**. Тобто, чим більша безладною є структура системи та характер руху частинок у ній, тим більшою є ентропія системи. Звідси зрозуміло, що ентропія 1 моль газуватої речовини є



більшою за ентропію 1 моль рідкої речовини того ж складу, а та в свою чергу, є більшою за ентропію 1 моль кристалічної речовини; до речі, ентропія 1 моль складної речовини (сполуки) є меншою за ентропію простих речовин або проміжних сполук, з яких вона утворилася.

Запам'ятати: на відміну від інших термодинамічних функцій стандартна ентропія простої речовини **НЕ дорівнює нулю**.

Отже, процеси випарування, плавлення, деполімеризації, розкладу, особливо з утворенням газів, супроводжуються зростанням ентропії $\Delta S > 0$; а процеси зі зникненням газуватих речовин або зменшенням їх кількості, реакції кон-

денсації, полімеризації, кристалізації, призводять до зменшення ентропії $\Delta S < 0$.

Зрозуміло, що підвищення температури призводить до посилення хаотичності руху частинок у системі та зростання ентропії. Ентропія, будучи термодинамічною функцією стану системи (подібно до внутрішньої енергії та ентальпії), має ті ж характерні риси, а саме, її зміна не залежить від шляху перебігу процесу, а лише від початкового та кінцевого станів системи. Але ця характеристика має і відмінні риси: вона не є енергетичною, її одиниці вимірювання – Дж/(моль·К); крім того, на відміну від усіх ін. термодинамічних функцій стану, можна визначити не тільки зміну ентропії у процесі, але й абсолютне її значення. Останнє є можливим завдяки постулатові Планка (постулат іноді називають третім законом термодинаміки): **«Абсолютна ентропія індивідуальної кристалічної речовини з ідеальною кристалічною ґраткою при абсолютному нулю температур дорівнює нулю».**

Аналітичний вираз постулату: $\lim_{T \rightarrow 0} S^0 = 0$.

Оскільки, для нескінченно малого ізотермічного процесу:

$$\delta Q = dQ_T = T \cdot dS, \text{ тоді: } dS = \delta Q/T.$$

Відомо, що взагалі $\delta Q = C_p dT$, тоді: $dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T$,

де C_p – теплоємність; звідси: $S_T^0 = S_0^0 + C_p \cdot \ln T = C_p \ln T$.

Для більшості речовин визначено й занесено у таблиці величини S_{298}^0 , що дозволяє визначати зміну ентропії у хімічній реакції за принципом, аналогічним закону Гесса:

$$S_{298}^0(p) = \sum \nu_i S_{298}^0, i \quad (4)$$

1.3.3. Спрямованість хімічних процесів

Р. Ю. Клазіус висунув постулат, який вважають одним з виразів II закону термодинаміки: **«В ізольованій системі самодовільно відбуваються процеси, при яких ентропія зростає».**

Таким чином, **необхідною і достатньою умовою перебігу процесу в ізольованій системі є нерівність: $\Delta S > 0$.** Згодом ентропія сягає максимального значення, і на цьому процес припиняється, що і відображається діаграмою, рис. 1.17:

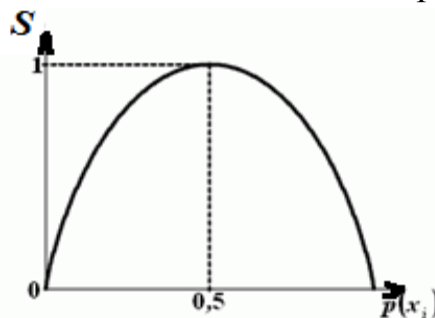


Рис. 1.17 – Зміна ентропії перебігу реакції в ізольованій системі

Для нескінченно малих процесів означена умова перебігу процесу записується як $dS > 0$. Таким чином, ізольована система намагається самодовільно перейти у стан найбільшого безладдя (найменшої впорядкованості).

У закритій (замкненій) системі картина ускладнюється, бо в ній борються дві протилежні тенденції: а) намагання системи перейти до стану з найнижчою енергією, тобто $U \rightarrow U_{\min}$ (або $H \rightarrow H_{\min}$) – це досягнення стабільного стану; б) намагання системи перейти до стану найбільшого безладдя, тобто $S \rightarrow S_{\max}$.

Існують дві схожі термодинамічні функції стану, які сполучають обидві тенденції, а саме, **вільна енергія Гіббса**, позначка G : $G = H - TS$, (5)

і вільна енергія Гельмгольца (позначка A): $A = U - TS$. (6)

Абсолютне значення вільних енергій визначити неможливо. У хімічних процесах, що є здебільшого ізобаричними, частіше користуються функцією G . Дійсно, як нескладно показати, обидві зазначені тенденції можна записати умовою $G(A) = G_{\min}(A_{\min})$, або $\Delta G(\Delta A) < 0$ (для нескінченно малих процесів $dG(dA) < 0$). Дійсно, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, тобто при $\Delta H < 0$ та $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$.

Отже, для визначення можливості перебігу хімічної реакції за даних умов (звичайно стандартних) достатньо розрахувати ΔG : $\Delta G_{298}^{\circ}(x.p.) = \sum \nu_i \Delta G_{298}^{\circ}, i$, (7) де ΔG_{298}° – стандартна вільна енергія Гіббса утворення сполуки з простих речовин, причому для простих речовин стандартні величини вільної енергії Гіббса дорівнюють нулю: $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{проста речовина}) = 0$.

Встановити можливість або неможливість хімічної реакції можна за умов, що $\Delta G_{298}^{\circ}(x.p.) < 0$, тоді реакція відбуватиметься, вона можлива; у протилежному випадку: $\Delta G_{298}^{\circ}(x.p.) > 0$, реакція неможлива. Але остання реакція під дією зовнішніх сил може відбуватися (але не самодовільно, оскільки система не є ізольованою!). Змінюючи температуру, сягають умов, коли $\Delta G_{298}^{\circ}(x.p.) < 0$, тобто неможлива, точніше несамодовільна реакція стає можливою.

Взагалі, співвідношення ентальпійної (ΔH) та ентропійної ($T\Delta S$) складових вільної енергії Гіббса є таким, що в стандартних температурних умовах (тобто при $T = 298\text{K}$) і взагалі при низьких температурах самодовільно йдуть здебільшого або майже тільки екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$), за винятком хіба реакцій розчинення. При досить високих температурах, навпаки, переважною стає ентропійна складова ($\Delta S > 0$, $-T\Delta S < 0$), і стають можливими і ендотермічні реакції ($\Delta H > 0$). Дані про можливість хімічної реакції надає табл. 1.1:

Таблиця 1.1 – Визначення можливості хімічної реакції

Енергетичний фактор ΔH	Ентропійний фактор ΔS	Можливість реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Реакція можлива при будь-якій температурі
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Реакція можлива при низькій температурі
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Для реакції необхідна висока температура
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Реакція неможлива

Лекція 4. Динамічна хімічна рівновага та кінетика хімічних процесів

План

- 1.4.1. Закон дії мас Гульдберга і Вааге. Константа рівноваги.
- 1.4.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є.
- 1.4.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги.
- 1.4.4. Основні поняття хімічної кінетики.
- 1.4.5. Залежність швидкості реакції від різних параметрів.
- 1.4.6. Правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса.
- 1.4.7. Реакції з декількома активованими комплексами. Види каталізу.

1.4.1. Закон дії мас Гульдберга і Вааге. Константа рівноваги. Ще в середині XIX ст. було помічено (М. М. Бекетов та ін.), що напрямок хімічної реакції, особливо в розчині або газовій фазі, залежить від концентрації розчину або парціального тиску газу, і при певних значеннях зазначених параметрів реакції ніби припиняється, не дійшовши до кінця. Насправді, як виявилось хімічні процеси при цьому не припиняються, просто пряма і зворотна реакції врівноважують одна одну. Було встановлено, що такий стан є **стан хімічної рівноваги** і має певні ознаки, які відрізняють його від дійсної відсутності хімічної реакції:

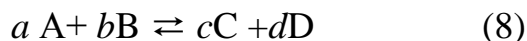
1. Стан хімічної рівноваги не залежить від того, з якого боку до нього підходять, тобто шляхом прямої або зворотної реакції.

2. Стан хімічної рівноваги є динамічним, рухливим, тобто рівновага зсувається при зміні зовнішніх умов і повертається до попереднього стану при поверненні первісних умов.

Отже, хімічні реакції, що здатні відбуватися в обох напрямках, називаються **оборотними**. Що ж є термодинамічною умовою досягнення хімічної рівноваги? За зміною вільної енергії з перебігом процесу її величина $G(A)$ сягає мінімального значення в точці процесу, в якій відбувається перехід від самодовільного до несамодовільного процесу. Ця точка і відповідає станові хімічної рівноваги, оскільки в ній обидва процеси врівноважені, і тому на макрорівні спостерігається видима відсутність процесу (реакції).

Таким чином, **термодинамічною умовою стану хімічної рівноваги** є відсутність можливості здійснити роботу: $\Delta G = -W = 0$

Якби вихідні реагенти і продукти реакції залишалися би як окремі чисті фази, а не утворювали б рідкі (розчини) або газоподібні суміші, то цього стану годі було б сподіватися; але завдяки зміні складу системи через зміну концентрацій або парціальних тисків (для газів) усіх компонентів відбувається вирівнювання вільних енергій усіх речовин ще до повного хімічного перетворення. Систему, що знаходиться у стані хімічної рівноваги, позначають двома стрілками – прямою та оберненою:



Вчені К. Гульдберга і П. Вааге встановили, що така система підлягає закону дії мас, причому швидкість прямої ($v_{пр.}$) і зворотної реакцій ($v_{зв.}$) є однаковими – це й є головною умовою стану рівноваги:

$$v_{пр.} = v_{зв.}$$

За законом дії мас:

$$v_{пр.} = k_{пр.}[A]^a \cdot [B]^b, \quad v_{зв.} = k_{зв.}[C]^c \cdot [D]^d,$$

$$\text{тоді: } k_{пр.}[A]^a \cdot [B]^b = k_{зв.}[C]^c \cdot [D]^d,$$

$$\text{тобто } \frac{k_{пр.}}{k_{зв.}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

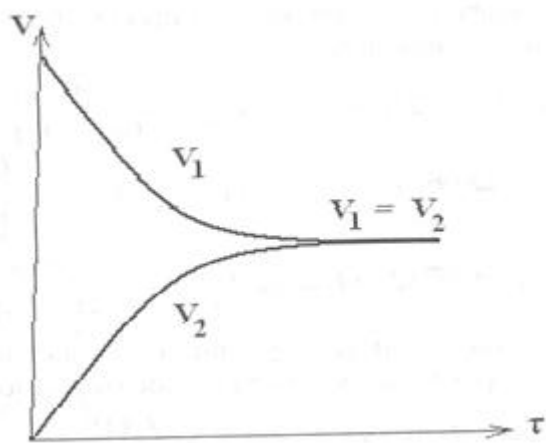


Рис. 1.18 – Зміна швидкості прямої (V_1) та зворотної (V_2) реакцій з часом і встановлення рівноваги

Характеристикою системи, що перебуває у стані хімічної рівноваги, є

константа хімічної рівноваги, що дорівнює відношенню констант швидкостей прямої та зворотної реакції: $K_{\text{рівн.}} = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}}$. Для реакцій у розчинах константа рівноваги (позначка K_c) визначається формулою: (де [] – позначка концентрації речовин А, В, С, D);

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (9)$$

a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції 8).

Для реакцій у газуватому стані вираз константи записується через парціальні тиски (p) речовин:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (10)$$

Нагадаємо, що **парціальний тиск** – це такий тиск, який спричиняв би газоподібний компонент газової суміші, як би він один займав би загальний об'єм суміші; його розрахунок: $p_i = p \cdot x_i$, де x_i – молярна частка компонента у суміші.

Користуючись рівнянням Клапейрона-Менделєєва, можна встановити взаємозв'язок між двома константами рівноваги: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu_i}$, (11)

де $\Delta \nu_i$ – алгебраїчна сума всіх стехіометричних коефіцієнтів; у даному випадку:

$$\Delta \nu_i = (c+d) - (a+b). \text{ Напр., для системи: } N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3, \Delta H_{x.p.} < 0. \quad (12)$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}, \quad K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = K_c (RT)^{-2}, \text{ оскільки } \Delta \nu_i = 2 - (3+1) = -2.$$

1.4.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є. Як ми вже зазначили, стан хімічної рівноваги є рухливим і динамічним. Перехід системи з одного стану рівноваги у інший називається **зсувом хімічної рівноваги**.

Напрямок зсуву визначається правилом Ле-Шател'є: **«Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, чинити зовнішню дію (шляхом зміни температури, тиску, концентрації), то усередині системи виникають процеси, що намагаються послабити цю дію».**

Іншими словами, хімічна рівновага зсувається у бік реакції, що протидіє зовнішній дії. Розглянемо вплив різних факторів на стан рівноваги.

1. Вплив зміни температури. Якщо намагатися підвищити температуру, у системі посилюється реакція, що призводить до охолодження, тобто ендотермічна реакція, і, навпаки, при зниженні температури посилюється екзотермічна реакція. У випадку екзотермічної реакції синтезу амоніаку, $\Delta H_{x.p.} < 0$, див. рівн. 12, при підвищенні температури рівновага зсувається у бік зворотної реакції розкладу NH_3 , яка є ендотермічною (що відповідає 1-му наслідку із закону Гесса), а при зниженні температури, навпаки, у бік прямої реакції синтезу амоніаку, яка є екзотермічною ($\Delta H_{x.p.} < 0$).

Навпаки, рівновага реакції: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, $\Delta H_{x.p.} > 0$, зсувається у бік прямої при підвищенні температури (вона є ендотермічною), тому вона йде з достатньо високим виходом лише при високих температурах (у електричному розряді).

2. Вплив зміни тиску. Цей фактор має значення лише для реакцій у газуватому стані. При підвищенні зовнішнього тиску посилюється реакція, що призводить до зниження тиску через зменшення кількості газуватих речовин (тобто числа їхніх молекул), що визначається стехіометричними коефіцієнтами.

Навпаки, при зниженні зовнішнього тиску рівновага зсувається у бік

реакції, що призводить до зростання загального числа молекул у газуватому стані. Так, у випадку реакції синтезу амоніаку зростання зовнішнього тиску призводить до зсуву рівноваги у правий бік, тобто у бік утворення NH_3 (оскільки з 1 моль N_2 та 3 моль H_2 , $1 + 3 = 4$ моль, утворюється 2 моль NH_3), і, навпаки, при зниженні тиску посилюється розклад амоніаку. Якщо кількість молекул не змінюється (синтез NO), то зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

3. **Вплив зміни концентрації** (позначка c) або **парціального тиску для газів** (p_i). Зменшення концентрації одного з реагентів або зростання концентрації одного з продуктів реакції призводить до зсуву рівноваги у бік зворотної реакції (у даному випадку – реакції розкладу NH_3) і, навпаки, зростання концентрації одного з реагентів або зменшення концентрації одного з продуктів призводить до зсуву рівноваги у бік прямої реакції – синтезу NH_3 .

Отже, для поліпшення процесу синтезу та підвищення виходу NH_3 слід знизити температуру, підвищити тиск, зменшити концентрацію NH_3 (напр., конденсацією або відгонкою NH_3) або збільшити c_{N_2} або c_{H_2} .

У випадку реакцій у гетерогенних системах, наприклад:

$\text{CaCO}_3(m.) \rightleftharpoons \text{CaO}(m.) + \text{CO}_2(z.)$, є деякі особливості. Напишемо формулу константи рівноваги для газуватих речовин: $K_p = \frac{p_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$. При сталій температурі

p_{CaO} і p_{CaCO_3} є теж сталими, оскільки у твердому агрегатному стані, а точніше, у кристалічному, речовини є індивідуальними сполуками; тобто їх відношення $p_{\text{CaO}}/p_{\text{CaCO}_3} = \text{const}$. Тоді: $K_p' = p_{\text{CO}_2}$, тобто при сталій температурі рівновага в гетерогенній системі цілком визначається газуватим компонентом системи.

Константа рівноваги визначається за експериментом, її числове значення K_p характеризує стан рівноваги при даній температурі і не змінюється зі зміною концентрацій реагуючих речовин.

1.4.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги. На основі вищевикладеного можна передбачати напрям зсуву рівноваги за кінетичним рівнянням стану рівноваги. Навіть для складної гетерогенної рівноважної реакції можна прогнозувати як зміна температури, тиску, ін. впливатимуть на напрям проходження реакції, напр., для процесу:



можна стверджувати, що зміна тиску не є дією, що приведе до зсуву рівноваги, тому що в реакції беруть участь тверді речовини, концентрації яких не входять до кінетичних рівнянь і не впливають на швидкості прямої та зворотної реакцій, а газуваті речовини до і після реакції знаходяться в еквімолярній кількості. З боку такого параметра, як температура, можна зробити висновок, що оскільки реакція є екзотермічною, то нагрів суміші буде призводити до зсуву реакції ліворуч у бік утворення вихідних Fe_3O_4 і CO . Для зсуву реакції у бік продуктів треба охолоджувати суміш.

1.4.4. Основні поняття хімічної кінетики. Хімічна термодинаміка відповідає лише на питання про принципову можливість перебігу хімічної реакції, однак не вирішує питання про те, наскільки це реально, тобто чи

проходить хімічна реакція з кінцевою швидкістю. Питання про те, яким шляхом, з якою швидкістю, під впливом яких факторів, за яким механізмом відбувається хімічна реакція, вирішує розділ фізичної хімії – **хімічна кінетика**.

Під **швидкістю** хімічної реакції розуміють зміну кількості речовини реагентів або продуктів реакції за одиницю часу (τ). Звичайно при цьому відносять швидкість до одиниці об'єму системи, якщо система є гомогенною, або до одиниці площі поділу, у випадку реакції в гетерогенній системі. Крім того, необхідним є урахування нормування швидкості за стехіометричними коефіцієнтами. Вирази швидкості для хімічних реакцій реагентів і продуктів:

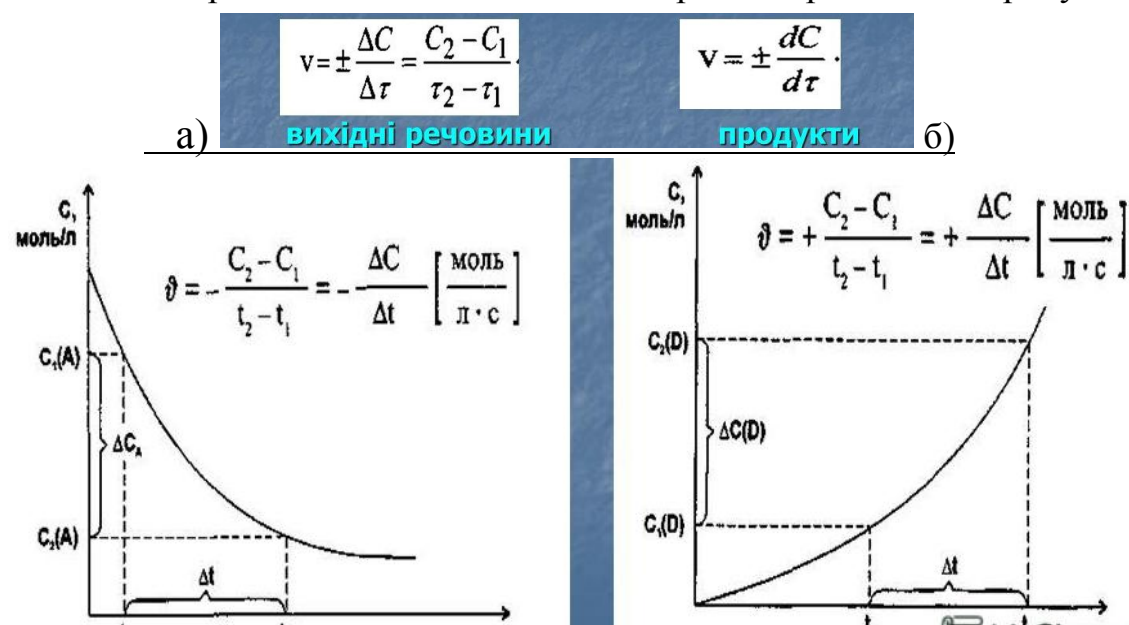


Рис. 1.19. Зміни концентрації а) реагенту; б) продукту реакції та її швидкості

Вирази швидкості для хімічних реакцій

у гомогенному середовищі

$$v_V = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} \quad (13)$$

у гетерогенному середовищі

$$v_S = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}, \quad (14)$$

де ν_i – стехіометричний коефіцієнт з відповідним знаком; V – об'єм, м^3 ; n_i – кількість речовини реагенту або продукту реакції, моль; S – площа, м^2 . (Поширеними є гомогенні реакції, тому далі v_V позначатимемо просто v .)

Якщо процес відбувається в ізохорних умовах

(у розчині), тобто $V = \text{const}$, то можна записати:

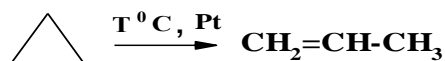
де c – молярна концентрація розчину, моль/л.

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d(n_i/V)}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc}{d\tau} \quad (15)$$

Слід розрізняти поняття **кінетичний порядок** – це сума показників у кінетичному рівнянні, яка може набирати не тільки цілих, але й дробових, нулевих й навіть від'ємних значень; і **молекулярність** – кількість молекул, що реально бере участь у елементарній взаємодії. Для простих реакцій ці поняття співпадають. Але слід мати на увазі, що молекулярність може мати значення 1 і 2 (можливо й 3).

Напр., мономолекулярною реакцією є термічна дисоціація йоду:

$\text{I}_2 \rightarrow \text{I}\cdot + \text{I}\cdot$, або ізомеризація циклопропану:



Циклопропан

Пропен

Реакція з нульовим кінетичним порядком скоріш за все є гетерогенною, а реакції з дробовим, від'ємним, високим (три або вище) кінетичним порядком скоріш за все є дуже складними. Визначимо порядок реакції з рівнянням швидкості:

$v = k \cdot c_A^n$. Після логарифмування його вигляд:

$\ln v = \ln k + n \ln c_A$, або $y = a + nx$, тоді порядок реакції n визначається графічно через лінійне рівняння формулою: $n = \text{tg} A = CB/AB$.

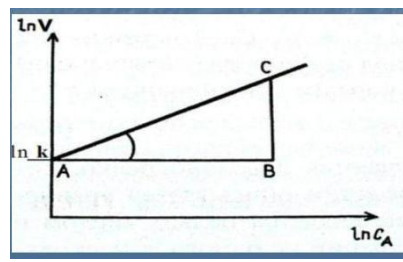


Рис.1.20 – Графік $\ln v$ від $\ln c$

Важливим фактором, що впливає на швидкість, є **концентрація** реагентів або **парціальний тиск** для речовин у газуватому стані. Для простих реакцій – таких, що проходять в одну стадію, залежність швидкості від концентрації реагентів описується **законом дії мас** Р. Гульдберга і П. Вааге: «**Швидкість хімічної реакції є пропорційною добутку концентрацій реагентів у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам**», тобто для реакції типу:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$, швидкість визначається як: $v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k \prod c_i^{-\nu_i}$, (16)

де c_i , ν_i – концентрації та стехіометричні коефіцієнти для реагентів; k – константа швидкості, що не залежить від c_i , а є функцією всіх ін. факторів: природи, температури, домішок; $\prod c_i^{-\nu_i}$ – добуток реакції.

Для реакції: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, в якій беруть участь газуваті речовини, швидкість визначається формулою: $v = k[H_2]^2 \cdot [O_2]$.

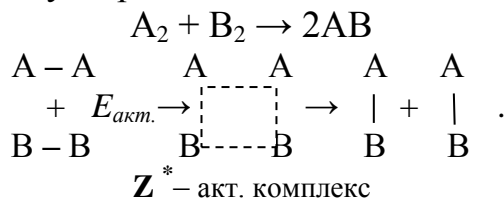
У випадку участі в реакції твердої речовини, концентрація якої є сталою величиною і входить до константи швидкості, то швидкість від неї не залежить, напр., для реакції: $2Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$, $v = k[\text{const}]^2 \cdot [O_2]^3 = K[O_2]^3$, де $k[\text{const}]^2 = K$.

1.4.5. Залежність швидкості реакції від різних параметрів. На швидкість, крім вже розглянутої (а) концентрації, впливають: (б) природа речовин, що беруть участь в реакції, (в) тиск, (г) температура, (д) стан речовини, як агрегатний, так і дисперсний, її механічна подрібненість та (е) каталізатор. Різноманітні процеси дуже відрізняються за швидкістю: розклад гримучої ртуті відбувається з вибухом за мільйоні частки секунди, а геохімічні процеси вивітрювання гірських порід або утворення вугілля – за мільйони років.

Головним фактором є **природа реагентів** (хімічний склад, агрегатний стан), їх хімічні властивості. Здебільшого, існує певна кореляція між здатністю реагентів до реакції ($-\Delta G$) та її швидкістю, напр., реакція: $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ ($\Delta G^0_{298} = -273$ кДж/моль) відбувається з вибухом, хоча температура низька, а $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ($\Delta G^0_{298} = -1$ кДж/моль) йде повільно при підвищеній температурі.

Згідно теорії активації реагують між собою лише активовані молекули, що мають енергію активації – $E_{акт.}$, яка здатна спочатку послабити, а потім і розірвати зв'язки між атомами в молекулах-реагентах. В залежності від її величини визначається певна швидкість реакції: мала, якщо $E_{акт.}$ є великою величиною, і, навпаки, при малій $E_{акт.}$ швидкість буде великою. Через природу речовин деякі речовини реагують спонтанно, іншим треба додати енергії для взаємодії, щоб подолати енергетичний бар'єр – ця додаткова енергія і є енергією активації – $E_{акт.}$. На що витрачається цей надлишок енергії?

У молекулах реагентів і продуктів реакції є своя певна система хімічних зв'язків і для перетворення потрібно розірвати початкову систему зв'язків і побудувати нову кінцеву систему зв'язків. Ця перебудова відбувається через нестійкий проміжний стан, своєрідну гібридну сполуку – **активованій комплекс**; у ньому початкова система зв'язків дуже послаблена, але ще не цілком розірвана, а кінцева система зв'язків намічена, але ще цілком не сформована, що можна наочно представити схемою утворення активованого комплексу Z^* для реакції:



Утворення активованого комплексу потребує енергії – $E_{акт.}$, яка є нижчою за сумарну енергію розриву початкової системи зв'язків, після утворення він самодовільно та швидко розкладається на продукти реакції. Тому є певна кореляція між величинами $E_{акт.}$ та енергії хімічних зв'язків у реагентах.

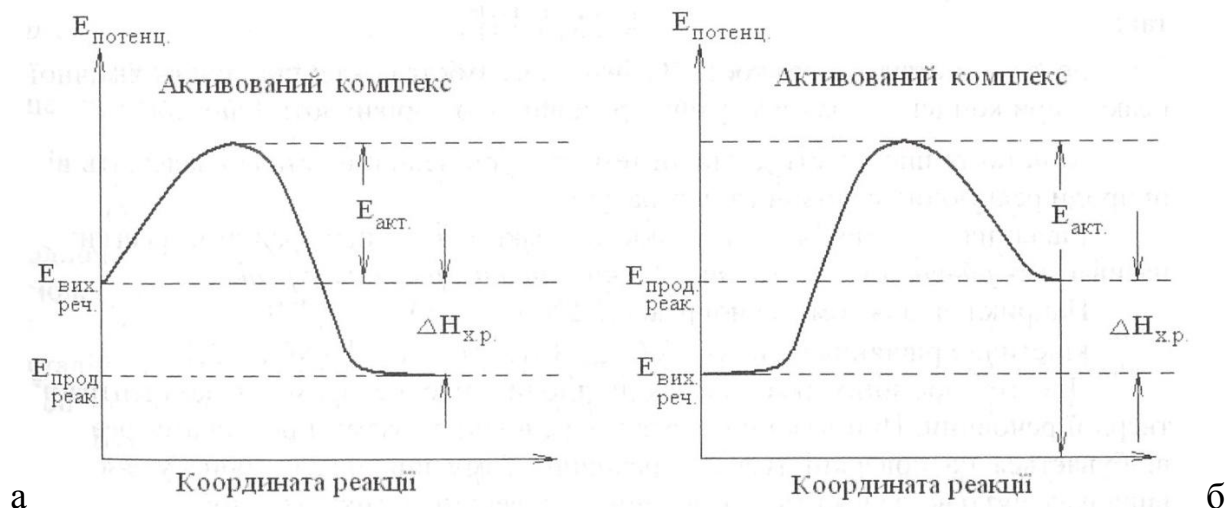


Рис. 1.21 – Енергетичні діаграми екзотермічної (а) та ендотермічної (б) реакцій

Щодо теплового ефекту рівноважної реакції, то він дорівнює різниці між енергіями активації зворотної та прямої реакцій.

1.4.6. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. З давніх часів було помічено, що швидкість хімічної реакції суттєво зростає з підвищенням температури, що пояснюється посиленням руху частинок речовини – атомів і молекул. Я.Х. Вант-Гофф встановив емпіричне правило: **«З підвищенням температури на 10 °С швидкість реакції зростає в 2-4 рази»**.

Математичні вирази правила Вант-Гоффа мають вигляд:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2-4, \quad \text{або} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad \text{або} \quad v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (17)$$

де v_{T_1} і v_{T_2} – швидкості реакції до і після підвищення температури, γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який визначає у скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на 10 °С.

Так, при $\gamma = 2$ і зміні температури на 100 К швидкість реакції, як нескладно розрахувати, має зростати у $2^{10} = 1024$ разів, а при $\gamma = 4$ це зростання вже

складає мільйони разів.

Більш складна залежність константи швидкості реакції від температури визначається **рівнянням Арреніуса** у широкому діапазоні температур:

$$K = B \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт.}}}{RT}}, \quad (18)$$

де K – константа швидкості реакції; $E_{\text{акт.}}$ – енергія активації; R – універсальна газова стала; B – фактор частоти зіткнень, передекспонентний (ентропійний) множник або стеричний (просторовий) фактор, він визначається не енергетичними параметрами, а розмірами, формою, структурою молекул і частотою їх зіткнення і майже не залежить від температури. Чим більшими є розміри молекул і простішою їх структура, тим більшим є B -фактор. З рівняння Арреніуса слідує, що швидкість є функцією $E_{\text{акт.}}$ і T . Рівняння Арреніуса у напівлогарифмічній формі: $\ln K = \ln B - E_{\text{акт.}}/RT$. Тоді, якщо $\ln K = y$, $1/T = x$, існує лінійна функція, яка графічно виражається прямою $y = a - bx$, де $a = \ln B$, $b = E_{\text{акт.}}/R$, тобто це рівняння матиме вигляд прямої з від'ємним кутовим коефіцієнтом:

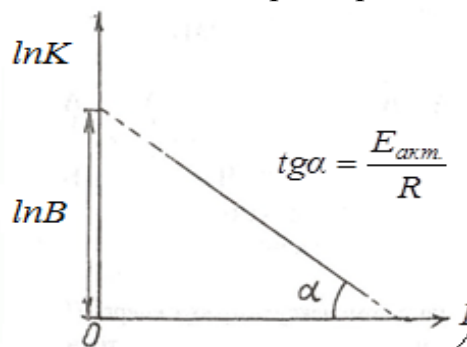
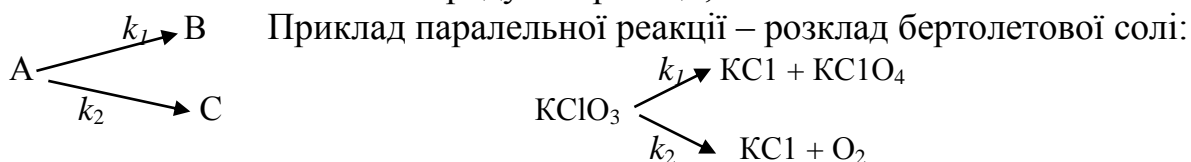


Рис. 1.22 – Графічний вираз рівняння Арреніуса

1.4.7. Реакції з декількома активованими комплексами. Каталіз, його види. Складнішою виникає ситуація для реакцій з декількома активованими комплексами. В основному їх поділяють на 2 типи:

а) **паралельні реакції**, коли водночас утворюється декілька різних активованих комплексів і продуктів реакції, або схематично:



Кінетичне рівняння такої реакції враховує принцип незалежності:

$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)$. Отже, для паралельних реакцій у будь-який момент часу відношення концентрацій продуктів є сталим і визначається константами швидкостей елементарних реакцій: $\frac{B}{C} = \frac{k_1}{k_2}$. Швидкість такої реакції визначається швидкістю найшвидшої реакції з паралельних розгалужень.

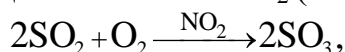
б) **послідовні (консекутивні) реакції** – це реакції, що проходять через декілька стадій з послідовним утворенням кількох активованих комплексів та проміжних, здебільшого нестійких сполук за схемою: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Швидкість визначається, навпаки, швидкістю найповільнішої із стадій реакції. Прикладом послідовних реакцій є **каталітичні** та **ланцюгові** реакції.

Каталіз – це явище різкої зміни швидкості реакції під дією спеціальної домішки – **каталізатора**, речовини, яка не входить до складу ні реагентів, ні продуктів реакції, тобто хімічно не змінюється у реакції.

Слід пам'ятати, що каталізатор не може прискорити термодинамічно неможливу реакцію, коли: $\Delta G_{x.p.}^\circ > 0$ (!).

До того ж каталізатор не впливає на стан рівноваги, а лише прискорює його настання. Здебільшого, коли кажуть про каталіз, мають на увазі різке прискорення, тобто зростання швидкості реакції – це **позитивний каталіз**, але є й випадки різкого уповільнення реакції під дією каталізатора – це **негативний каталіз**, або **інгібування**, часто застосовується при захисті металів від корозії, масла від згіркнення, фарбників від вицвітання, пластмас і каучуків від деструкції тощо.

Розрізняють **гомогенний каталіз**, коли каталізатор і реагенти складають одну гомогенну систему, і **гетерогенний каталіз** – випадок, коли каталізатор складає окрему від реагентів фазу, найчастіше – тверду (кристалічну). Прикладом гомогенного каталізу є реакція окиснення SO₂ (баштовий метод):



а гетерогенного – та ж реакція у присутності твердого V₂O₅, Pt або Ag₃VO₄ або реакція синтезу амоніаку на залізному каталізаторі.

Теорія гетерогенного каталізу детально ще не розроблена. Що стосується гомогенного каталізу, то він зумовлений утворенням нестійких проміжних сполук між каталізатором (позначка К) та одним із реагентів.



I-ю стадією є взаємодія речовини з каталізатором: $A + K \xrightarrow{E_{\text{акт.}}^1} AK$

II стадія: повернення каталізатора у початковий стан: $AK + B \xrightarrow{E_{\text{акт.}}^2} AB + K$

Під дією каталізатора загальна енергія активації нібито роздрібнюється на декілька сходинок, оскільки $E_{\text{акт.}} > E_{\text{акт.}}^1$ (або $E_{\text{акт.}}^2$), внаслідок чого швидкість реакції різко зростає, див. рис. 1.23. При негативному каталізі, навпаки, $E_{\text{акт.}} < E_{\text{акт.}}^1$, що призводить до уповільнення реакції.



Рис. 1.23 – Порівняння енергій активації некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакцій

Послідовними є також реакції іншого типу – **ланцюгові**, хоча і в них є щось подібне каталізатору, точніше **ініціатор** – це не обов'язково речовина, його роль відіграє світло, УФ або йонізуюче випромінювання, електричний розряд. Яскравим прикладом ланцюгових реакцій є взаємодія: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

У темряві при звичайній температурі реакція взагалі не відбувається, але при освітленні відбувається вибух.

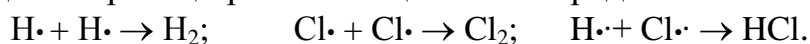
Ланцюгова реакція складається з трьох основних стадій:

I. Ініціювання ланцюга (активування реакції): $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$ (утворення вільних радикалів).

II. Продовження ланцюга:
$$\left. \begin{array}{l} \text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \xrightarrow{E_{\text{акт.}}} \text{HCl} + \text{H}\cdot \\ \text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \xrightarrow{E_{\text{акт.}}} \text{HCl} + \text{Cl}\cdot \end{array} \right\} \text{елементарна ланка}$$

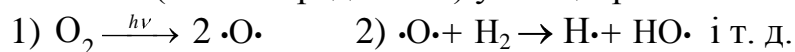
і потім усе починається спочатку. З великої кількості таких ланок складається вся ланцюгова реакція.

III. Обрив ланцюга – реакції рекомбінації вільних радикалів:



Обрив відбувається на інертних молекулах (Ar, N₂) або стінках реактора.

Дана реакція є прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок на початку і в кінці ланки є сталою. Реакція горіння водню в кисні є прикладом розгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок (вільних радикалів) у ланці зростає:



Взагалі дуже багато реакцій (полімеризації, розкладу) є ланцюговими.

Особливим прикладом паралельних реакцій є оборотні реакції, тобто які йдуть в один бік (пряма реакція), у протилежний бік (зворотна реакція), напр.,



Вважаючи, що обидві реакції є простими, напишемо для них кінетичні рівняння: $\nu_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{J}_2}$ і $\nu_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}} c_{\text{HJ}}^2$

Загальна швидкість такої паралельної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої і зворотної реакцій: $\nu = \nu_{\text{пр.}} - \nu_{\text{зв.}} = k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{J}_2} - k_{\text{зв.}} \cdot c_{\text{HJ}}^2$,

оскільки концентрація реагентів (H₂, J₂) протягом часу реакції зменшується, то й швидкість прямої реакції теж зменшується; а оскільки концентрація продукту HJ завдяки цьому зростає, то і швидкість зворотної реакції зростає, і врешті-решт вони стають рівними одна одній: $\nu_{\text{пр}} = \nu_{\text{зв.}}$, тобто швидкість загальної реакції дорівнює 0 (цей стан зветься хімічною рівновагою), у цей момент: $k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{J}_2} = k_{\text{зв.}} \cdot c_{\text{HJ}}^2$ або з урахуванням позначень для концентрацій компонентів

у стані рівноваги: $k_{\text{пр.}} [\text{H}_2] [\text{J}_2] = k_{\text{зв.}} [\text{HJ}]^2$. Перетворимо цей запис на: $\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2] [\text{J}_2]}$,

який є виразом константи хімічної рівноваги, тобто: $K_c = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}}$.

Таке співвідношення суворо виконується лише для простих реакцій.

Лекція 5. Розчини та особливості перебігу хімічних процесів у них

План

1.5.1. Розчини, способи виразу концентрації.

1.5.2. Термодинаміка утворення розчинів.

1.5.3. Теорія електролітичної дисоціації.

1.5.4. Рівноваги у розчинах електролітів. Рівноваги гідролізу.

1.5.1. Розчини, способи виразу концентрації. Після з'ясування загальних закономірностей хімічних процесів розглянемо конкретні системи та процеси, що відбуваються в них. Особливе місце серед систем займають **розчини**.

Розчини – це гомогенні системи змінного складу, що перебувають у стані рівноваги. Тому вони є термодинамічними стабільними системами. Змінність складу – це риса, за якою розчини дещо нагадують механічні суміші, але гомогенність наближає їх до хімічних сполук. У розчині звичайно виділяють дві основні складові: **розчинник** і **розчинну речовину**.

Розчинник – це складова речовина, що знаходиться у тому ж самому агрегатному стані, що й розчин; у випадку, коли обидва компоненти відповідають цій умові (напр., вода і сірчана кислота), то розчинником вважають переважаючу за кількістю або масою складову. Звичайно у розчині є один розчинник, а розчинених речовин може бути 1, 2 або декілька. Але зустрічаються системи з 2-х, 3-х або більшої кількості розчинників, що не змішуються між собою, але таку систему вже не можна вважати за розчин, оскільки вона є гетерогенною.

У природі поширені розчини, в яких розчинник – вода, тобто водні, хоча часто зустрічаються і розчини ін. типу – спиртові, ефірні, бензольні і навіть тверді розчини; між іншим, повітря теж є своєрідним розчином – газуватим.

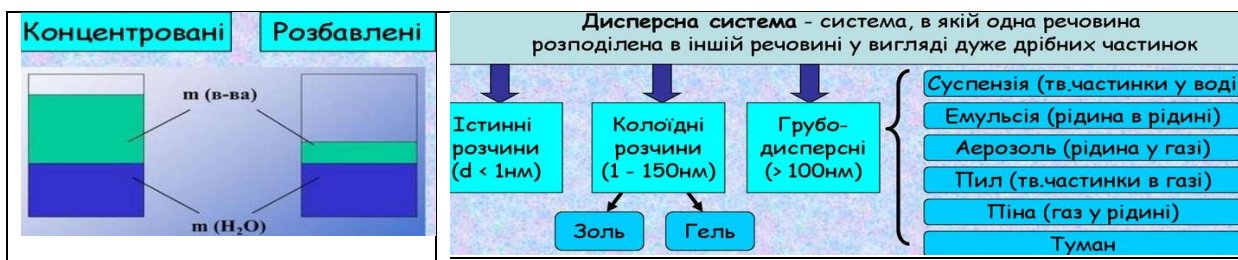
Існують 4 види **класифікацій розчинів**:

1. За агрегатним станом

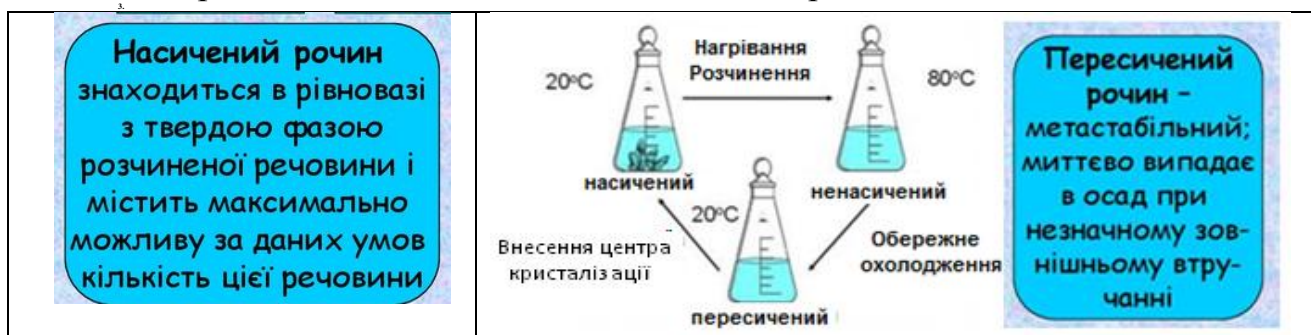


2. За кількістю розчиненої речовини: розведені, концентровані.

3. За ступенем дисперсності: грубодисперсні, колоїдні, істинні.



4. За розчинністю: ненасичені, насичені, пересичені.



Однією з найважливіших характеристик розчину є **концентрація**, що визначає його кількісний склад (оскільки розчин має саме змінний склад). Є декілька способів виразу концентрації.

1. **Масова частка** дорівнює відношенню маси розчинної речовини до маси розчину: $\omega = \frac{m_{pp}}{m_p}$ – безрозмірна величина. Якщо у водному розчині

міститься лише одна розчинна речовина, то $\omega = \frac{m_{pp}}{m_{pp} + m_{роз-ка}}$, де m_{pp} – маса розчиненої речовини m_p – маса розчину; $m_{роз-ка}$ – маса розчинника.

Якщо величину ω_i помножити на 100, то отримаємо **масовий відсоток**.

2. **Молярна частка** дорівнює відношенню кількості розчинної речовини до загальної кількості речовини усього розчину, тобто: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$,

x_i є безрозмірною величиною, що може застосовуватися і у вигляді молярного відсотка (у 100 разів більша величина). У випадку однієї розчиненої речовини у розчині, буде:

$$x_{pp} = \frac{n_{pp}}{n_{pp} + n_{p-ка}}$$

3. **Масова концентрація** – це маса розчинної речовини у певному об'ємі розчину:

$$\rho_i (г/л) = \frac{m_i}{V_p}$$

Близьким до цієї величини є **титр** розчину, тобто маса розчинної речовини, що міститься у 1 мл розчину. Звідси: $\rho_i = T_i \cdot 1000$.

4. **Молярна концентрація** визначається відношенням кількості розчинної речовини до об'єму розчину: c_i (моль/л) = $\frac{n_i}{V_i}$. Часто застосовують скорочену

форму розмірності $M \equiv$ моль/л. Різновидом цього способу є **молярна концентрація еквівалента** речовини (застаріле – “**нормальність**”), що дорівнює відношенню кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму

розчина: $c_{ек}$ (моль/л) = $\frac{n_{ек,i}}{V_p}$. Часто замість розмірності моль/л застосовують

позначення “*n*”, тобто $n \equiv$ моль/л.

5. **Молярність** – це кількість розчинної речовини у певній масі розчинника ($m_{p-ка}$) з позначенням розмірності моль/кг, або скорочено моль/кг $\equiv Mn$

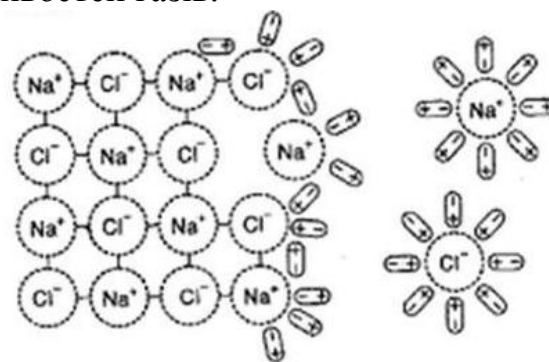
$$C_{m,i} = \frac{n_i}{m_{p-ка}}$$

1.5.2. Термодинаміка утворення розчинів. Процес розчинення є не простим механічним розподілом частинок речовини, що розчиняється, він включає в себе взаємодію частинок цієї речовини з молекулами розчинника. У багатьох випадках це супроводжується зменшенням загального об'єму (молярне стиснення), зміною кольору (при розчиненні безбарвного $CuSO_4$ у воді розчин набуває блакитного кольору), суттєвим тепловим ефектом (розчинення H_2SO_4 у воді).

Деякі з сполук, що утворюються у розчині (т. зв. **сольвати**, або у випадку водного розчину – **гідрати**) можна ідентифікувати фізично-хімічними методами, а іноді – навіть виділити у вільному вигляді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Це дало підставу Д.І. Менделєєву стверджувати, що розчини – це насправді суміші сполук – сольватів, тобто розчини – це хімічні сполуки змінного складу. Прибічники "фізичної теорії" розчинів (С.Арреніус, Вант-Гофф), критикуючи "хімічну теорію", стверджували, що процес розчинення є фізичним процесом подрібнення до молекулярних розмірів розчинної речовини з наступним рівномірним розподілом цих частинок у масі розчинника. При цьому вони посилалися на схожість між властивостями розчинів та газів. Насправді, ця теорія є справедливою лише для т.з. ідеальних розчинів: сумішей газів, твердих розчинів ізоморфного типу (SrSO_4 - BaSO_4), а також сумішей рідких вуглеводнів (*n*-гексан – *n*-гептан). У більшості ж випадків спостерігаються значні відхилення властивостей розчинів від властивостей газів.

Нині процес розчинення розглядається у загальному вигляді як такий, що відбувається у 3 стадії:

1. Руйнування структури (для кристалічної речовини – кристалічної ґратки) розчинної речовини до структурних одиниць молекулярних розмірів.
2. Сольватація структурних одиниць розчинної речовини.



3. Розподіл сольватованих частинок по усьому об'єму розчину.

Розглянемо процес розчинення з позицій термодинаміки, вважаючи цей процес ізобаричним ($p = \text{const}$). На першій стадії відбувається розпорядкування (розладнання) розчинної речовини, і тому – зростання ентропії, тобто $\Delta S_I > 0$.

У той же час, руйнування кристалічної ґратки (або іншої структури), що має певну енергію зв'язків ($E_{кр}$), потребує витрат енергії на розрив цих зв'язків між структурними одиницями, тобто цей процес є ендотермічним ($\Delta H_I > 0$).

II стадія супроводжується утворенням нової системи зв'язків між структурними одиницями розчинної речовини та молекулами розчинника, тобто зниженням ентальпії ($\Delta H_{II} < 0$, процес екзотермічний); це відповідає структуруванню системи зі зменшенням безладдя у ній, отже і ентропії системи ($\Delta S_{II} < 0$).

Енергетичні зміни на III стадії (особливо для розведених розчинів) незначні (тобто $\Delta H_{III} \approx 0$), але супроводжуються розпорядкуванням системи ($\Delta S_{III} > 0$). За принципами термодинаміки, загальні зміни термодинамічних функцій є такі: $\Delta H_p = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} \approx \Delta H_I + \Delta H_{II}$, тобто, знак теплового ефекту при розчиненні визначається співвідношенням ΔH_I і ΔH_{II} . Якщо $|\Delta H_I| > |\Delta H_{II}|$, то $\Delta H_p > 0$, тобто процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти (напр., розчинення NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо).

Якщо ж, навпаки, $|\Delta H_I| < |\Delta H_{II}|$ (що найчастіше відбувається при розчиненні у воді речовин, що мають значну здатність до гідратації і водночас не надміцну структуру: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 , CuSO_4 , Na_2CO_3 тощо), то $\Delta H_p < 0$, тобто процес розчинення є екзотермічний.

Зміна ентропії відповідає співвідношенню: $\Delta S_p = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$ і здебільшого має позитивний знак ($\Delta S_p > 0$). Взагалі, процес розчинення є самодовільним, тобто необхідною умовою його перебігу є виконання нерівності $\Delta G_p < 0$, тобто вільна енергія Гіббса для розчину має бути меншою за аналогічну загальну величину для розчинника та розчинної речовини. Відомо: $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$, звідки: $\Delta H_p - T\Delta S_p < 0$, або $\Delta H_p < T\Delta S_p$, що безумовно виконується для «екзотермічних» розчинів ($\Delta H_p < 0$; $\Delta S_p > 0$).

У випадку «ендотермічних» розчинів розчинення відбувається тільки за рахунок ентропійної складової і має певні обмеження, а саме: $|\Delta H_p| < |T\Delta S_p|$.

Для ідеальних розчинів: $\Delta H_p \approx 0$, процес розчинення відбувається лише завдяки ентропійному факторові, оскільки $\Delta G_p \approx -T\Delta S_p$ (причому $\Delta S_p \approx \Delta S_{III}$).

У деяких випадках (розчини рідин у рідинах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – безперервні розчини, газові суміші) величина $\Delta G_p < 0$ при будь-якому співвідношенні між розчинником та розчинною речовиною; у такому випадку кажуть про безмежну взаємну розчинність речовин.

Але якщо взяти як розчинник рідину (зокрема, воду), то тверді та газоваті (а також і деякі рідкі) речовини розчиняються у ній не безмежно, а до деякої межі, що відповідає умові $G_p = G_{\min}$. При подальшому додаванні розчинної речовини вона припиняє розчинятися у розчиннику, оскільки настає стан рівноваги між розчином та розчинною речовиною. Такий розчин називають **насиченим**, а його концентрацію – **розчинністю** даної розчинної речовини у даному розчинникові: $c_{\text{нас.}} \equiv c_s$.

Розчинність залежить від декількох факторів: природи розчинника та розчинної речовини, температури, тиску (здебільшого для газів), наявності домішок ін. розчинних речовин. Вплив фактору природи речовин можна стисло сформулювати так, як це зробили алхіміки: **“подібне розчинне у подібному”**. Розшифровуючи це, пояснимо: схожі за характером хімічних зв'язків та структурою речовини краще розчиняються одна в одній. Тому малополярні речовини краще розчиняються у малополярних розчинниках, а сильнополярні та йонні – у полярних розчинниках (зокрема, воді).

Процеси сольватації сприятливо позначаються на розчинності; тому ті речовини, що гідратуються або утворюють водневі зв'язки з водою, добре (навіть безмежно) у ній розчинні. Якщо енергія зв'язків у розчинній речовині є надто великою (BaSO_4), то незважаючи на тип зв'язку, речовина є погано розчинною.

Вплив фактору температури на розчинність речовин не є однозначним. Розчинність більшості твердих та рідких речовин зростає з температурою (порівняйте розчинність цукру або солі у холодній та гарячій воді), проте у деяких випадках величина c_s спочатку зростає, а потім починає падати. За принципом Ле-Шательє, розчинність речовин, що утворюють «ендотермічні» розчини (це здебільшого кристалічні речовини), має зростати з підвищенням температури. Але при певній температурі починається руйнація або перебудова сольватів у розчині, що призводить до зменшення розчинності.

У випадку розчинення газоподібних речовин завжди мають утворюватися «екзотермічні» розчини ($\Delta H_p < 0$), оскільки $\Delta H_I \approx 0$ (структура у газу відсутня), і

$\Delta H_p \approx \Delta H_{II} < 0$. Тому за принципом Ле Шател'є, розчинність газу з підвищенням температури має знижуватися (що й спостерігається: пухирці газу на стінках склянки з холодною водою, що виставили у тепле місце).

Вплив тиску на розчинення є дуже помітним для газів (хоча при надвисоких тисках і розчинність твердих речовин змінюється). В відповідності із принципом Ле-Шател'є, розчинність газу має зростати із підвищенням тиску (газова вода, вина). При ізотермічних умовах ($T = const$) розчинність газів підпорядковується **законові Генрі**: **“Розчинність газу зростає прямо пропорційно зростанню тиску”**, тобто: $c_{s,i} = G_i \cdot p_i$ (19) де G_i – стала Генрі, що не залежить від тиску, а лише від природи газу та розчинника і від температури; p_i – парціальний тиск газу (він визначається співвідношенням: $p_i = p \cdot x_i$, де x_i – молярна частка газу у газовій суміші). Якщо $x_i = 1$, тобто маємо чистий газ, то $p_i = p$, і $c_{s,i} = G_i p$.

Закон Генрі є справедливий лише для розведених розчинів, для мало-розчинних газів (або при їхніх наднизьких парціальних тисках). У випадку водних розчинів закон Генрі виконується лише для таких неполярних або мало-полярних газів, як O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 і не виконується для добре розчинних газів HCl , SO_2 , CO_2 , NH_3 , що складаються з полярних молекул $H-O \cdots H-Cl$ (HCl , NH_3 , SO_2) або молекул з полярними зв'язками (CO_2), здатних утворювати **водневі зв'язки** з молекулами води:

1.5.3. Теорія електролітичної дисоціації. Ще у XVIII–XIX ст. вчені звернули увагу, що розчини або розплави деяких розчинних речовин проводять електричний струм. Вони дістали назву **«електроліти»** (від гр. *λίθος* – камінь).



Рис. 1. 24 – Доказ електролітичної провідності

Електролітами є луги, солі, кислоти. Ті з них, що добре проводять електричний струм, дістали назву **«сильні електроліти»**, інші – **«слабкі»**. Природу розчинів електролітів з'ясував швед. вчений **С. Арреніус**, який створив **теорію електролітичної дисоціації**, основні засади якої такі:

1. При розчиненні у воді електроліти (молекули або кристали) розкладаються на вільні іони: **катіони**, що несуть **позитивний** заряд, та **аніони**, що несуть **негативний** заряд. Цей процес відбувається самодовільно, без впливу зовнішнього електричного поля, а під його впливом лише відбувається спрямований рух іонів (катіонів – до катода (-), а аніонів – до анода (+)).

2. Процес електролітичної дисоціації є оборотним, тобто крім прямого процесу – дисоціації, відбувається зворотний процес – **молізація**, і тому дисоціації піддається лише частина електроліту.

3. В електричному полі іони набувають спрямованого руху.

Частка молекул (або, взагалі, речовини) розчиненого електроліту c , що розкладається на іони – c_d , носить назву **ступеня електролітичної дисоціації**:

$$\alpha = \frac{c_D}{c}. \quad (20)$$

За ступенем дисоціації усі електроліти поділяються на 2 групи:

1. Сильні ($\alpha \approx 1$); це практично усі солі, деякі неорганічні кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 тощо) та сильні основи – луги (NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2).

2. Слабкі ($\alpha \ll 1$); до них відносяться практично всі органічні основи і кислоти (CH_3COOH – оцтова, $(\text{COOH})_2$ – щавлева кислота)і, деякі неорганічні кислоти (H_2S , HCN , H_2CO_3) і основи (NH_4OH , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_2) та усі амфотерні гідроксиди (Al(OH)_3 , Zn(OH)_2).

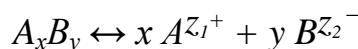
Іноді окремо виділяють групу електролітів *середньої сили*, для яких $\alpha \leq 0,3$ (H_3PO_4 , H_2SO_3 , Mg(OH)_2 , La(OH)). Отже, величина α залежить від природи електроліту; але α залежить і від природи розчинника: так, HCl у водному розчині є сильним електролітом ($\alpha = 1$), а у бензолному – неелектролітом.

Крім того, ступінь електролітичної дисоціації залежить від температури (для слабких електролітів). Справа у тому, що процес електролітичної дисоціації потребує витрат енергії на розрив зв'язків у електроліті, тобто є ендотермічним процесом ($\Delta H_D > 0$). Тому із підвищенням температури, за принципом Ле Шател'є, рівновага дисоціації зсувається у бік прямої реакції, тобто у бік збільшення частки дисоційованого електроліту. Очевидно, у випадку слабких електролітів енергії сольватації недостатньо для повного розриву зв'язків в усіх молекулах електроліту, як це має місце для сильних електролітів. Зрозуміло, що у випадку останніх величина α слабо залежить від температури.

Ступінь електролітичної дисоціації у випадку слабких електролітів суттєво залежить від концентрації розчину електроліту, зменшуючись із підвищенням c до нуля і зростаючи при розведенні:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \alpha = 0, \quad \lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1,$$

тобто слабкі електроліти займають проміжне становище між електролітами та неелектролітами. Оскільки процес електролітичної дисоціації є оборотний:



(зрозуміло, що при цьому має виконуватися правило електронейтральності, тобто $xz_1^+ = yz_2^-$), він може бути охарактеризований

константою електролітичної дисоціації:

$$K_D = \frac{[A^{z_1^+}]^x [B^{z_2^-}]^y}{[A_x B_y]}$$

Звичайно, K_D залежить лише від природи розчину електроліту і температури та не залежить від його концентрації, тобто, це більш загальна характеристика електроліту, ніж α .

На прикладі найпростішого електроліту типу $AB \leftrightarrow A^{z^+} + B^{z^-}$, напр., NH_4OH , покажемо взаємозв'язок між величинами α і K_D . Якщо концентрація розчину електроліту дорівнює c , а його ступень дисоціації α , то концентрація продисоційованої частини електроліту: $c_D = \alpha \cdot c = c_A^{z^+} = [A^{z^+}] = c_B^{z^-} = [B^{z^-}]$.

Тоді концентрація молекулярної (недисоційованої) частини електроліту дорівнює $c_m = (1 - \alpha)$. Виходячи з цього, вираз для константи електролітичної дисоціації такий:
$$K_D = \frac{[A^{z+}][B^{z-}]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad (21)$$

Ми отримали аналітичний вираз (для окремого випадку) закону розведення Оствальда: **«Ступінь електролітичної дисоціації при розведенні розчину зростає, сягаючи одиниці»**.

Покажемо, що α зменшується зі зростанням концентрації (c) розчину (і навпаки). Дійсно, для розчину слабого електроліту середньої концентрації, $\alpha \ll 1$. Тоді у рівнянні Оствальда у знаменнику можна знехтувати величиною α

і записати:
$$K_D \approx \alpha^2 c, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}} = \frac{\sqrt{K_D}}{\sqrt{c}}, \quad (22)$$

тобто α є величиною, оберненою до c , і тому $\lim_{c \rightarrow \infty} \alpha = 0$. Можна також показати

взаємозв'язок величин α та i :
$$\alpha = \frac{i-1}{N-1}.$$

Теорія Арреніуса тільки якісно описує властивості розчинів сильних електролітів, оскільки не враховує дуже потужну міжйонну взаємодію у розчині через їх дуже високу концентрацію. У розчинах сильних електролітів молекули (за винятком надвисоких концентрацій у деяких електролітів) взагалі не існують, а взаємодія йонів призводить лише до виникнення йонних пар (двійників, трійників тощо).

Сильні та слабкі електроліти суттєво відрізняються величинами електропровідності, характером концентраційних залежностей. Зниження рухливості йонів з підвищенням концентрації пояснюється зниженням взаємодії між ними і, як наслідок, їх взаємним гальмуванням при русі в електричному полі.

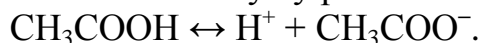
Для урахування такої взаємодії Д.Н. Л'юїс запропонував замість концентрації ввести поняття **«активність»** або **«ефективна концентрація»**; вони зв'язані співвідношенням: $a = f \cdot c$, де a – активність, c – концентрація, f – коефіцієнт активності, що відображає ступінь взаємодії в розчині електроліту.

Величина f залежить від т. зв. **йонної сили** (Л'юїс і Рендалл) розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (23)$$

Таким чином, коефіцієнт активності зменшується (отже, міжйонна взаємодія посилюється) зі зростанням зарядів йонів та їх концентрації.

1.5.4. Рівноваги у розчинах електролітів. Рівноваги гідролізу. Розглянемо дещо детальніше рівноваги та їх зсув у розчинах електролітів, напр.:



За принципом Ле Шател'є при додаванні до розчину йонів H^+ (їх джерелом може бути цілком дисоційована сильна кислота, напр., $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), або ацетат-аніонів ($\text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+$) рівновага має зсуватися у бік зворотної реакції молізації. Отже, додавання сильних електролітів з однойменними йонами має знижувати ступінь дисоціації слабого електроліту.

Особливим випадком є такий слабкий електроліт, як вода, оскільки вона відіграє подвійну роль – і як електроліту, і як розчинника. Вода (хоч і в дуже

незначній мірі) дисоціює на йони за схемою: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Таким чином, вода поводить себе як амфотерний електроліт (водночас як кислота й основа – тільки надто слабкі). Оскільки $[\text{H}_2\text{O}]$ є сталою величиною ($\alpha \ll 1$), то можна записати: $K_e = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$,

де K_e – йонний добуток води, який складає при 298 К (25 °С) величину $\approx 1 \cdot 10^{-14}$, яка зростає з підвищенням температури (до 10^{-12} при 100°С).

У відсутності ін. речовин $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; оскільки $K_e = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = c_i^2$, то звідси випливає, що $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$ моль/л.

При додаванні кислот рівновага дисоціації води зсувається у лівий бік, при додаванні лугів – у правий, але величина йонного добутку при цьому залишається незмінною: у кислому середовищі $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, у лужному – навпаки, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$. Через незначність цієї величини, було вирішено ввести його логарифм, який отримав назву **водневий** або **гідроксильний показник** – рН (рОН):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]).$$

Нескладно довести, що у кислому середовищі $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$; у нейтральному середовищі $\text{pH} = \text{pOH} = 7$; у лужному: $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$. Але в усіх випадках сума $\text{pH} + \text{pOH}$ є сталою і дорівнює 14:

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_e = \text{p}K_e.$$

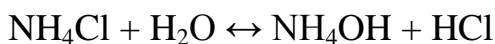
Якість середовища визначають за допомогою індикаторів, рис. 1.25



Рис. 1.25 – Зміна забарвлення індикаторів від рН

Ще одним питанням, що пов'язане з електролітичною дисоціацією, є реакція **гідролізу** солей. Гідролізом солей називають **реакції кислотно-основного розкладу солей під хімічною дією води**. Реакції гідролізу є реакції зворотні до реакцій нейтралізації, тобто реакції між кислотами та основами. **Реакціям гідролізу не піддаються солі сильних основ і сильних кислот** (NaCl , KI , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тощо).

Розглянемо три випадки: **1. Сіль сильної кислоти та слабкої основи:**



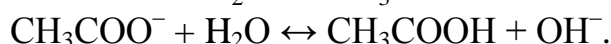
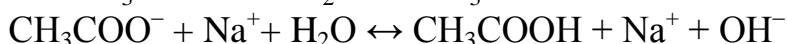
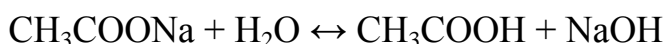
У йонному вигляді:



у скороченому йонному вигляді: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

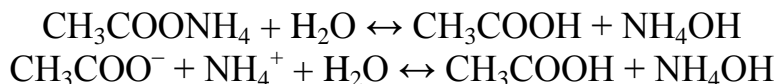
Результат гідролізу: OH^- -іони зв'язуються у малодисоційований гідроксид, у розчині – вільні йони H^+ , $\text{pH} < 7$, середовище кислотне, лакмус почервоніє.

2. Сіль слабкої кислоти та сильної основи:



Результат гідролізу: H^+ -іони зв'язуються у малодисоційовану кислоту, у розчині – вільні йони OH^- , $\text{pH} > 7$, середовище лужне, що визначається малиновим забарвленням фенолфталейну.

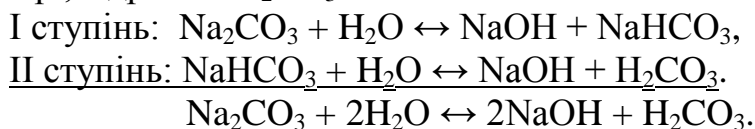
3. Сіль слабкої кислоти і слабкої основи:



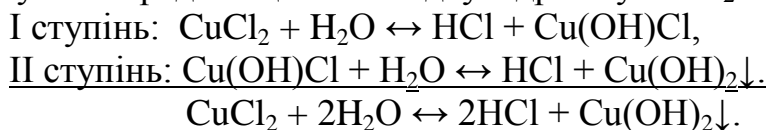
Оскільки значного надлишку ні OH^- , ні H^+ не з'явилося, середовище за своєю природою близьке до нейтрального, тобто $\text{pH} \approx 7$. В ін. подібних випадках треба порівнювати константи дисоціації малодисоційованих продуктів гідролізу.

У третьому випадку гідроліз є найсильнішим.

Якщо сіль утворена багатоосновною слабкою кислотою або багатокислотою слабкою основою, то гідроліз відбувається у декілька ступенів. Напр., гідроліз Na_2CO_3 :



На першій ступені гідролізу утворюється кисла сіль (NaHCO_3), а на другій – слабка кислота H_2CO_3 , але на обох ступенях дисоціація сильної основи забезпечує лужне середовище. У випадку гідролізу CuCl_2 :



Тобто, на перших ступенях утворюється основна сіль, а на останньому – малодисоційована основа (осад). Кислу реакцію забезпечують H^+ -іони сильної кислоти HCl , що повністю дисоціює на йони.

Характеристикою процесу гідролізу є константа гідролізу, яку звичайно записують без урахування сталої величини $[\text{H}_2\text{O}]$:

$$\begin{aligned} K_{\Gamma}(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} & K_{\Gamma}(\text{CH}_3\text{COONa}) &= \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ K_{\Gamma}(\text{CH}_3\text{COONH}_4) &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} \end{aligned}$$

Нескладно показати взаємозв'язок між константою гідролізу K_{Γ} , константою кислотності K_a або константою основності K_b та йонним добутком води K_w :

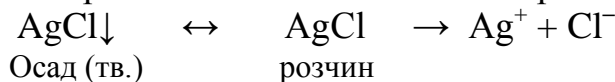
$$K_{\Gamma}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})} \quad (24); \quad K_{\Gamma}(\text{NH}_3\text{COONa}) = \frac{K_w}{K_a(\text{NH}_3\text{COOH})} \quad (25),$$

тобто чим слабшим є електроліт (кислота чи основа), що утворюється внаслідок реакції гідролізу, тим сильнішим є гідроліз солі.

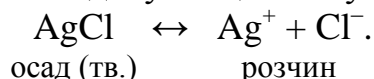
Додавання кислоти (у I-му випадку) чи основи (у II-му випадку) послаблює гідроліз. Процес гідролізу є ендотермічним ($\Delta H_{\Gamma} > 0$), і тому, за принципом Ле Шател'є, із підвищенням температури рівновага гідролізу зсувається вправо.

Отже, гідроліз при нагріванні розчину солі посилюється і у деяких випадках може привести до її цілковитого розкладу.

У випадку малорозчинних електролітів, напр., AgCl , осад електроліту знаходиться у рівновазі з розчиненою частиною електроліту, тобто



Оскільки внаслідок слабкої розчинності електроліту його розчин є дуже розведений, то можна вважати, що для нього $\alpha \approx 1$ (незважаючи на те, сильний або слабкий електроліт). Тому наведену вище схему рівноваги можна записати так:



Оскільки $[\text{AgCl}_{\text{осад}}]$ є величиною сталою при даній температурі, то вираз для константи рівноваги у цьому випадку має вигляд: $K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ДР}(\text{AgCl})$, де ДР – означає добуток розчинності. Згідно з IUPAC сучасна позначка термодинамічного добутку розчинності K_s^0 , а концентраційного – K_s .

У загальному випадку малорозчинного електроліту A_xB_y величина

$$K_s^0(A_xB_y) = [A^{z_1+}]^x [B^{z_2-}]^y$$

Напр., для $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $K_s^0 \text{Cu}(\text{OH})_2 = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$.

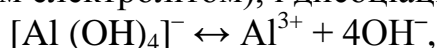
Чим більшим є ДР електроліту, тим більшою є його розчинність. Так, для AgCl :

$$c_s [\text{AgCl}_{\text{розчин}}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-], \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Звідси випливає, що $c_s(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})}$. (26)

При додаванні до системи з малорозчинним електролітом добре розчинних електролітів зі спільними йонами (Ag^+ – додаванням AgNO_3 або Cl^- додаванням KCl) рівновага, за принципом Ле Шател'є, зсувається в обох випадках у бік зворотної реакції, тобто утворення осаду (тобто розчинність малорозчинного електроліту ще зменшується). Це явище знаходить практичне застосування – для видалення йонів кошових або токсичних металів з розчинів після їх використання перед скиданням у водоймища.

Комплексні сполуки можна вважати за такі, що поєднують у собі риси як сильних, так і слабких електролітів. Так при електролітичній дисоціації натрію тетрагідроксоалюмінату $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ слід розрізняти дисоціацію на зовнішню сферу і комплекс: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Na}^+ + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, для якої $\alpha = 1$ (тобто за цією ознакою сполука є сильним електролітом), і дисоціацію комплексного йона:



який поводить як слабкий електроліт, для якого $\alpha \ll 1$.

Останній процес характеризується константою нестійкості комплексу:

$$K_n = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}. \quad (27)$$

Частіше використовують обернену величину – константу утворення комплексу:

$$\beta = \frac{1}{K_n} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]}. \quad (28)$$

Видно, що при додаванні лігандів або комплексоутворювача рівновага зсувається у бік зміцнення комплексу, а їх зв'язування (напр., за рахунок утворення осаду) призводить до руйнування комплексу. Слід зазначити, що процес дисоціації комплексу, як і у випадку слабких багатоосновних кислот або багатокислотних основ, відбувається *ступенево*, і кожен зі ступенів характеризується *ступінчастою константою утворення комплексу*.

Лекція 6. Основи електрохімії: окиснювально-відновні реакції; гальванічні елементи

План

- 1.6.1. Окиснювально-відновні процеси.
- 1.6.2. Гальванічні елементи.
- 1.6.3. Рівняння Нернста.

2.11.1. Окиснювально-відновні процеси (ОВР) – це реакції, в яких відбувається перехід електронів від одного до ін. атома з наступною зміною валентного стану елементів. До них відносяться всі реакції заміщення, реакції розкладу або сполучення за участю хоча б однієї простої речовини, а також багато ін. реакцій за участю складних речовин. Реакції цього типу є дуже розповсюдженими як у природі (дихання, фотосинтез, горіння, гниття, корозія металів), так і в технологічних процесах (металургія, електрохімічні виробництва, хімічний синтез тощо). Назва «реакції окиснення-відновлення» відома ще з часів А. Лавуаз'є, коли окисненням вважали приєднання кисню до речовини, а відновленням – віддачу (відрив) кисню з відтворенням речовини у попередній формі.

З точки зору електронної теорії, **процес окиснення** – це відрив електронів від атомів речовини, а **відновлення** – це приєднання електронів. Ці обидва процеси не можуть відбуватися один без іншого. Напр., у реакції:

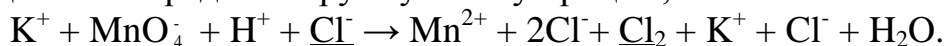
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, відбувається відрив електронів від атомів Гідрогену (**окиснення**) й передача їх атомам Хлору (**відновлення**).

Речовина, що приймає електрони, називається **окисником**, а та, що віддає електрони – **відновником**. Відновник окиснюється, а окисник, навпаки, відновлюється. Взагалі, у більшості випадків повного відриву та приєднання електронів не відбувається (окрім реакцій за участю йонів), а лише йде перерозподіл густини електронних хмар, напр., поляризація зв'язку у молекулі HCl зі зсувом електронної пари до більш електронегативного Хлору: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ або $\text{H}^{\delta+} : \text{Cl}^{\delta-}$.

Важливим поняттям є ступінь окиснення (СтОк) – умовне число яке вказує, який заряд мав би той чи ін. атом у речовині за умов граничної поляризації всіх її зв'язків, зважаючи, що молекула загалом є електронейтральною. Отже, СтОк характеризує стан атомів у хімічних сполуках, але незважаючи на її формальність, ця величина є дуже корисною при розгляді сполук з різним типом хімічного зв'язку й особливо окиснювально-відновних процесів. Для визначення СтОк у речовині слід пам'ятати декілька правил:

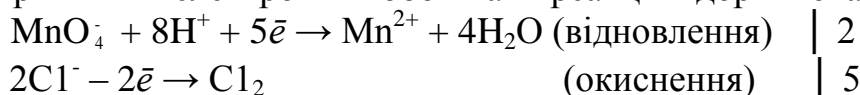
- 1) СтОк простої речовини дорівнює нулю, напр., $\overset{0}{\text{C}}$, $\overset{0}{\text{O}_2}$, $\overset{0}{\text{Cu}}$;
- 2) СтОк Оксигену в сполуках дорівнює -2 , напр., $\overset{+2}{\text{Fe}} \overset{-2}{\text{O}}$, за винятком пероксидних сполук, де СтОк (O) = -1 , напр., $\overset{+1}{\text{H}_2} \overset{-1}{\text{O}_2}$ та сполук із Флуором, де СтОк (O) = $+2$, напр., $\overset{+2}{\text{O}} \overset{-1}{\text{F}_2}$;
- 3) СтОк Гідрогену завжди дорівнює $+1$, напр., $\overset{+1}{\text{H}_2} \overset{-2}{\text{O}}$, крім гідридів металів, де СтОк (H) = -1 , напр., $\overset{+1}{\text{Na}} \overset{-1}{\text{H}}$;

Напишемо рівняння у йонному вигляді та підкреслимо ті частини молекул, що безпосередньо беруть участь у процесі, тобто змінюють СтОк:

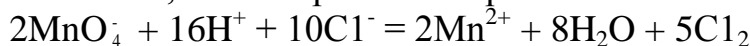


Пишімо напівреакції йонів, до яких входять елементи, що змінюють СтОк, та вкажемо умови, за яких такий перехід можливий, тобто врахуємо кислотність або лужність середовища, у даному випадку присутність йонів H^+ (кислотне), які допоможуть урівняти частини рівняння, і кількість електронів відданих або прийнятих елементом або йоном. За допомогою йонів H^+ (кислотне середовище) і молекул H_2O (тому, що реагенти є у водному розчині); встановимо баланс атомів, а за допомогою електронів (\bar{e}) – баланс зарядів.

Кількість електронів, що бере участь у реакціях відновлення та окиснення, збалансуємо за допомогою коефіцієнтів, **ураховуючи заряд у правій частині рівнянь**. Далі, нагадаємо, що кількість відданих і прийнятих електронів є однаковою та помножимо перше рівняння на 2, а друге – на 5, щоб кількість відданих і прийнятих електронів в обох напівреакціях дорівнювала 10:



Перепишімо спочатку ліву частину обох напівреакцій (вже без електронів), потім після знака «рівно» їхню праву частину, ураховуючи в обох рівняннях множники, які ми проставили раніше після кожної напівреакції:



Розставимо знайдені коефіцієнти послідовно в рівняння реакції у молекулярній формі: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

1.6.2 Гальванічні елементи. В особливих умовах перебігу ОВР хімічна енергія переходить в електричну. Доведемо це експериментом: у розчин CuSO_4 введемо платівку або дріт з цинку та будемо спостерігати як вона вкривається червоним шаром міді внаслідок ОВР: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$, де Zn – відновник, а сіль CuSO_4 (конкретно – йони Cu^{2+}) – окисник.

Ця реакція йде самодовільно, оскільки для неї виконується основна термодинамічна умова $\Delta G_p < 0$. Але при цьому ніяка робота не виконується, і всі енергетичні зміни зводяться лише до виділення тепла ($\Delta H_{x.p.} < 0$), оскільки процеси окиснення та відновлення відбуваються в одній точці. Але можливо створити умови для передачі спрямованого руху заряджених частинок з виконанням ними роботи (нагадаємо собі, що $W'_{\text{макс}} = -\Delta G_{x.p.}$), умови, за яких ці обидва процеси будуть розділеними у просторі. Пристрій, у якому відбувається виконання електричної роботи через енергетичні зміни окиснювально-відновної реакції називається **гальванічним (електрохімічним) елементом**.

Значний внесок у розвиток електрохімії внесли такі вчені, як Л. Гальвані, Н. Вольта, М. Фарадей, Б. Якобі, М. Бекетов та ін.

Елемент Даніеля-Якобі влаштований так: цинкову платівку вводять у розчин солі цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, а у розчин солі міді $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – мідну платівку. Посудини з розчинами сполучають за допомогою т. зв. електричного ключа – зігнутої скляної трубки з розчином NaNO_3 або NH_4NO_3 , а платівки з'єднують дротом, фіксуючі перемикач і вольтметр, *див.* рис. 1.26.

Отже, гальванічний елемент складається з двох електродів: електрод, на якому відбувається процес окиснення (Zn) є **анодом** (негативний електрод); електрод, на якому відбувається процес відновлення (Cu) є **катодом** (позитивний). **Увага!** Порівняй з класичним визначенням електродів. В елементі відбувається окиснення цинкової платівки: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$, причому йони Zn^{2+} переходять до розчину, а електрони через зовнішній ланцюг виконують роботу, здійснюючи спрямований рух на мідну платівку, на якій йони міді з розчину

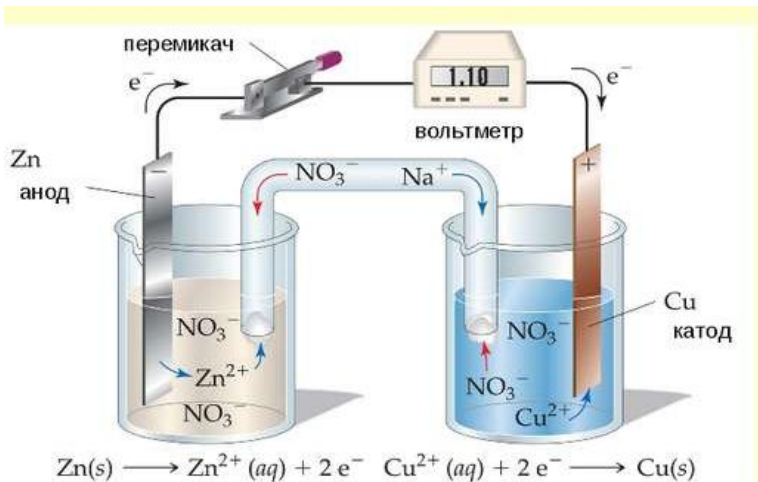
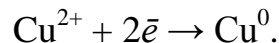


Рис. 1.26 – Пристрій елемента Данієля-Якобі

відновлюються:



Спрямований рух електронів фіксується вольтметром. Максимальна робота виконується тоді, коли процес відбувається з нескінченно малою швидкістю, а у випадку електричної – з нескінченно малою силою струму. Максимальна напруга гальванічного елемента

та, що відповідає оберненому протіканню реакції, яка в ньому відбувається, називається **напругою гальванічного елемента**, позначка \mathcal{E} (раніше застосовували термін «електрорушійна сила» – ЕРС). Слід зазначити: напруга гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів катода та анода: $\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a$.

Важливо навчитися записувати схему гальванічних елементів. З лівого боку зображають негативно заряджений електрод, з правого – позитивно заряджений електрод, тобто таким чином, щоб електрони перетікали з лівого (анода) на правий електрод (катод). Межу поділу «матеріал електрода – розчин електроліту» позначають вертикальною рискою, а межу двох електролітів – подвійною рискою. Схема гальванічного елемента Данієля-Якобі має вигляд:



У хімічних елементах природа матеріалу анода та катода є різною (цинк і мідь). Якщо ж джерелом струму є окиснювально-відновна реакція, що відбувається безпосередньо в розчині:

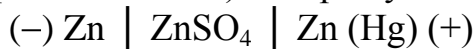
$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$, то матимемо ін. приклад хімічного гальванічного елемента – **окисно-відновний**, схема якого має вигляд: $(-)Pt \mid FeSO_4, Fe_2(SO_4)_3 \parallel K_2Cr_2O_7, Cr_2(SO_4)_3, H_2SO_4 \mid Pt (+)$, (платина слугує для передачі електронів).

Є гальванічні елементи, що мають спільний розчин електроліту – це гальванічні **елементи утворення** (тут вуглець С вугільного електрода теж відіграє роль передавача електронів): $(-)Cu \mid CuCl_2 \mid Cl_2 \mid C (+)$.

У хімічному гальванічному елементі джерелом електричної роботи є хімічне перетворення електродів; в елементах ін. типу – це може бути хімічна природа матеріалу електродів або розчину електролітів, в які вони занурені. Різняться вони лише концентраціями, напр., розчинів, тому звуться **концентра-**

ційними гальванічними елементами. Основним підсумком їх роботи є вирівнювання концентрації: або електродного матеріалу, або електроліту в розчині, що поділяє гальванічні елементи на 2 роди.

У **концентраційних елементах першого роду** відрізняються концентрації (для газових електродів – парціальні тиски) матеріалу електродів, *напр.:*

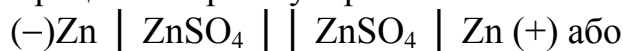


$$c_1 > c_2,$$

або для водневого електрода: $(-)\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt} (+)$

$$p_1 > p_2.$$

У випадку **концентраційних гальванічних елементів другого роду** відрізняються концентрації електроліту в розчині:



$$c_1 < c_2,$$



$$c_1 < c_2$$

В обох випадках напруга гальванічного елемента визначається співвідношенням концентрацій (для газових електродів – парціальних тисків):

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2};$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2};$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

(I роду)

(II роду, газовий елемент)

(II роду, рідинний елемент).

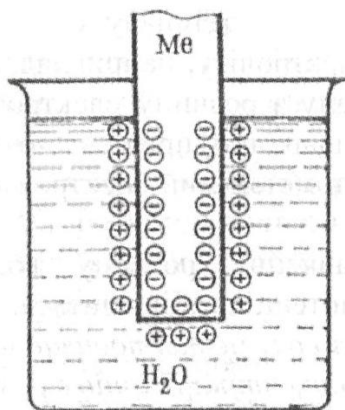


Рис. 1.27 – Утворення подвійного електричного шару на поверхні електрода

1.6.3. Рівняння Нернста. Співвідношення швидкостей прямого процесу (перехід у розчин) та зворотного (перехід у металеву фазу) визначається природою металу і розчинника, температурою та концентрацією. Якщо метал досить активний, а концентрація йонів металу у розчині не є надто великою, переважає прямий процес; у випадку малоактивного металу – зворотний. Оскільки платівка металу внаслідок виходу йонів у розчин заряджується негативно (надлишок електронів), то виникає електричне поле, що гальмує вихід йонів у розчин і впливає на хімічну рівновагу на межі «електрод – розчин електроліту». З часом на цій межі встановлюється

електрохімічна рівновага з певним електродним потенціалом φ . Фактично це є різниця потенціалів між матеріалом електрода та розчином електроліту, яка пов'язана з виникненням на межі поділу **подвійного електричного шару**, рис.1.27. У зовнішньому просторі з боку електроліту, розрізняють дві частини:

1. **щільний шар** завтовшки діаметра йона $\text{Me}^{z+} \cdot \text{solv}$ (*solv* – позначка йонів металу, що знаходяться у розчині).
2. **дифузний шар** (розмитий, йони віддалені від платівки).

У щільному шарі потенціал змінюється різко за лінійною залежністю, а у дифузному – повільніше, за криволінійною (експоненційною) залежністю.

Зрозуміло, що електродний потенціал формується на межі поділу «матеріал електрода – розчин електроліту», де й відбувається процес відновлення або окиснення.

Прямі досліди зі застосуванням радіоізотопів довели, що при зануренні металевої платівки у розчин електроліту починається обмін йонами металу, що є в структурі металу Me^{z+} і тими, що знаходяться у розчині солі (позначка *solv* від англ. *solvent*): $Me^{z+} \rightleftharpoons Me^{z+} solv$, (електрони при цьому залишаються на платівці).

В.Ф. Нернст вивів основне рівняння електрохімії – рівняння електродного потенціалу, що відбиває залежність електродного потенціалу від концентрацій речовин, які беруть участь в електродних процесах, та температури. Рівняння відоме як рівняння Нернста:
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (29)$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал, величина якого залежить від природи електрода, температури і не залежить від концентрації; T – абсолютна температура; z – число електронів; R – газова стала (8,314 Дж/(моль·К)); F – стала Фарадея (96500 Кл/моль); $[Red]$ і $[Ox]$ концентрації речовин, що беруть участь у відповідних напівреакціях у відновленій та окисненій формах, *відп.*

Після підрахунку числових значень і сталих формула змінює вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

У випадку металевого електрода: $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}$. (30)

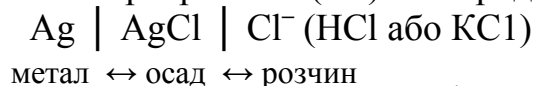
Зрозуміло, що $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0 = \varphi$, якщо $c_{Me^{z+}} = 1$ моль/л (оскільки $\ln 1 = 0$).

У випадку неметалевого, напр., хлорного електрода: $C \mid Cl_2 \mid Cl^-$ маємо:

$$\varphi_{2Cl^-/Cl_2} = \varphi_{2Cl^-/Cl_2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Cl^-}^2.$$

Металеві (включно з водневими) електроди, а також неметалеві електроди, у яких потенціал визначається лише однією рівновагою, іменують **електродами першого роду**.

Існують також **електроди другого роду**, потенціал яких визначається двома хімічними рівновагами. Здебільшого це металевий електрод, припустимо, зі срібла, вкритий шаром малорозчинної сполуки металу (нехай, AgCl) і занурений у розчин електроліту зі спільним до цієї солі аніоном (напр., HCl або KCl). Схема такого хлоросрібного (х/с) електрода така:



Оскільки за суттю це металевий електрод, вираз його електродного потенціалу:

$$\varphi_{x/c} = \varphi_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+}$$

Концентрація йонів Ag^+ визначається добутком розчинності, який за правилами IUPAC позначається символом K_S (заст. позначка ДР) AgCl:

$$K_S (AgCl) = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}, \text{ звідки: } c_{Ag^+} = \frac{K_S (AgCl)}{c_{Cl^-}}.$$

$$\text{Отже: } \varphi_{x/c} = \varphi^0_{\text{Ag/Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_S(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \varphi^0_{\text{Ag/Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln K_S(\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-}.$$

Але ми знаємо, що $K_S(\text{AgCl})$ (як добуток розчинності взагалі) не залежить від концентрації йонів, тобто це стала для даної речовини величина, і тому можна вважати:

$$\varphi^0_{\text{Ag/Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln K_S(\text{AgCl}) = \varphi^0_{x/c}.$$

У остаточному (кінцевому) результаті: $\varphi_{x/c} = \varphi^0_{x/c} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-}$, тобто потенціал електрода II роду, як і неметалевий електрод, визначається концентрацією аніонів у розчині. Електроди II роду легко створюються, мають дуже стабільний потенціал і тому часто застосовуються в електрохімічних експериментах.

Але прикрість полягає у тому, що виміряти або якимось іншим шляхом визначити абсолютне значення електродного потенціалу неможливо. Аби вирішити цю проблему, В. Нернст запропонував вважати потенціал стандартного водневого електрода (**нульового електрода**) за 0.

Нульовий водневий електрод складається з платинової платівки, що обволікається газуватим воднем під парціальним тиском $p_{\text{H}_2} = 101 \text{ кПа}$ (1атм), зануреної у розчин кислоти з концентрацією йонів водню 1 моль/л. Схема нульового електрода така: $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}^+$. Тоді потенціал будь-якого електрода його не абсолютне, а відносне значення знаходять методом порівняння його з нульовим електродом. Для цього складають гальванічний елемент, що містить нульовий та вимірюваний електрод і вимірюють напругу гальванічного елемента: $\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a$. Якщо вимірюваний електрод є катодом, а нульовий – анодом, то $\varepsilon = \varphi_k = \varphi_i$, оскільки $\varphi_a = 0$. У протилежному варіанті, коли нульовий електрод є катодом: $\varepsilon = -\varphi_a = -\varphi_i$, оскільки $\varphi_k = 0$, або $\varphi_i = -\varepsilon$. Цим способом рос. вченому М.М. Бекетову вдалося визначити стандартні електродні потенціали майже для всіх металів. Ряд стандартних електродних потенціалів металів він назвав **електрохімічним рядом напруг металів**. Найбільш від'ємні значення φ^0 мають лужні (найактивніші) та лужноземельні метали ($\varphi^0_{\text{Cs/Cs}^+} = -3,1 \text{ В}$), а найбільш позитивні – благородні метали ($\text{Pt, Au, } \varphi^0_{\text{Au/Au}^+} = +1,7 \text{ В}$).

Отже, ряд напруг визначає окиснювально-відновні властивості металів у водних розчинах: чим меншим є φ^0 , тим сильнішими є відновні властивості, чим більшим є φ^0 , тим вони є меншими.

У достатньо повному вигляді наведемо ряд напруг Бекетова:

Li, Rb, K, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, Ga, Mg, Se, Be, U, Al, Ti, Zr, Mn, V, Te, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, In, Mo, Pb, Sn, **H**, Bi, Sb, Cu, Te, Ru, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Лекція 7. Електроліз

План

1.7.1. Сутність процесу електролізу та види електролізу

1.7.2. Закони Фарадея

1.7.3. Явища електродної поляризації

Раніше розглядалися електрохімічні процеси, в яких хімічна енергія

перетворювалася на електричну. Ці процеси, як ми вже знаємо, відбуваються самодовільно, $\Delta G < 0$. Якщо система (електрохімічна) не є ізольованою, логічне припустити, що в ній можуть відбуватися і зворотні процеси – несамодовільні, тобто такі, коли під дією електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії відбуватимуться хімічні процеси.

1.7.1. Електроліз – це сукупність хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу електрод-електроліт (у розплаві або розчині) під дією постійного електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії. Оскільки цей процес є вимушеним (несамодовільним), для нього виконується нерівність $\Delta G > 0$, тобто явище супроводжується виконанням роботи проти внутрішніх сил системи.

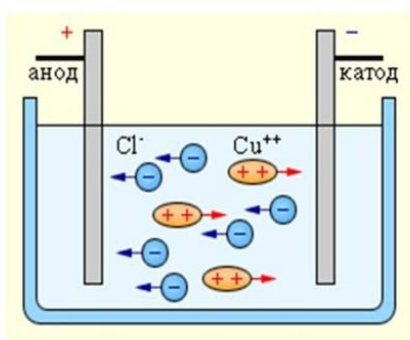
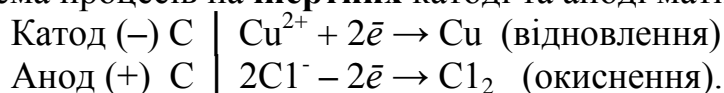
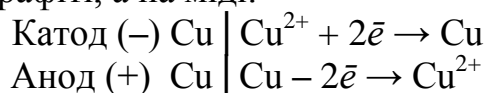


Рис. 1.28 – Електроліз солі CuCl_2 .

Йони Cu^{2+} рухаються до катода (-), а йони Cl^- – до анода (+). Катод є постачальником електронів, і на ньому завжди відбуваються процеси відновлення, анод є поглиначом електронів, і на ньому ідуть процеси окиснення. У даному випадку схема процесів на **інертних** катоді та аноді матиме вигляд:



Процеси відбуватимуться іншим чином, якщо замість інертних узяти електроди з активного (по відношенню до даного електроліту) матеріалу, напр., з міді. При цьому катодний процес не зміниться, тільки у цьому випадку мідь виділятиметься не на графіті, а на міді:



Суттєво зміниться анодний процес, а саме – замість виділення хлору відбуватиметься розчинення (електрохімічне) матеріалу електроду – міді.

Таким чином, слід розрізняти процеси електролізу з **інертним** та **активним** анодом. Кінцевим підсумком електролізу з інертними електродами є повне електрохімічне розкладання електроліту, а у випадку з активними електродами – перенос матеріалу з анода на катод. Зрозуміло, і енергетичні витрати на проведення обох процесів мають суттєво відрізнятися.

При електролізі розчину або розплаву суміші електролітів (а вода теж є електроліт і може брати участь у електролізі) слід враховувати співвідношення потенціалів, при яких відбувається процес: на катоді у першу чергу розряджається катіон металу, електродний потенціал якого є найбільшим; на

аноді, навпаки, розряджається аніон неметалу (або розчиняється метал), електродний потенціал якого є найменшим.

Тобто, різниця потенціалів анода і катода має бути найменшою:

$$\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_k = \Delta\varphi_{\min}$$

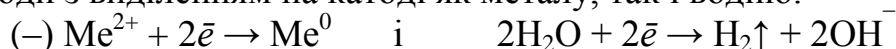
Оскільки основний внесок у величину φ вносить φ^0 (це не стосується розряду молекул H_2O), то для оцінки черговості розряду можна, у першому наближенні, скористатися рядом стандартних електродних потенціалів (рядом напруг). У випадках, коли при електролізі виділяються H_2 або O_2 слід враховувати значне відхилення φ від φ^0 ($\text{pH} = 7$), а також *перенапругу* водню та кисню.

В результаті аналізу всіх цих факторів встановлено схеми електролізу водних розчинів електролітів: кислот, лугів та розчинних солей.

а) Катодні процеси. У випадку розчинів солей досить малоактивних металів від Cd , $\varphi^0 = -0,4 \text{ В}$, до Au , $\varphi^0 = 1,7 \text{ В}$, на катоді виділяється **тільки метал**.

У випадку розчинів солей активних металів від Cs ($\varphi^0 = -3,08 \text{ В}$) до Ti ($\varphi^0 = -1,63 \text{ В}$) метал на катоді **не виділяється** зовсім, а замість нього розряджаються молекули води й виділяється водень: $(-) 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, а міжелектродний простір стає лужним через надлишок OH^- -іонів, $\text{pH} > 7$.

І, нарешті, у випадку розчинів солей металів середньої активності (від Mn ($\varphi^0 = -1,18 \text{ В}$) до Fe ($\varphi^0 = -0,44 \text{ В}$)), спостерігається спільний розряд йонів металу і молекул води з виділенням на катоді як металу, так і водню:



Співвідношення між ними залежить від багатьох факторів: концентрації та pH розчину, щільності струму, природи електрода й металу, температури.

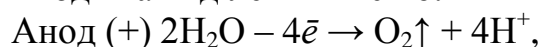
$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$		
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$
Відновлення тільки H_2	Виділення Me і H_2	Повне відновлення Me

Рис. 1.29 – Залежність катодних процесів від природи металу (Me) в складі солі

б) Анодні процеси взагалі є складнішими для інтерпретації, внаслідок того, що основними продуктами електролізу є газуваті або інші молекулярні речовини, що утруднює встановлення електрохімічної рівноваги. Тим не менш, правила розряду аніонів встановлено.

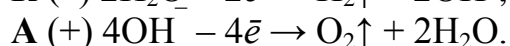
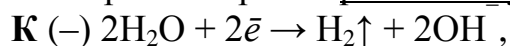
У випадку безкисневих кислот HCl , HBr , HI , H_2S (але не HF !) або розчинів їхніх солей (крім F^- !) на аноді відбувається розрядження самого аніона та виділення неметалу за загальною схемою: $(+) \text{A}^{z-} - z\bar{e} \rightarrow \text{A}$, напр., $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}$.

Але у випадку оксигеновмісних кислот H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 і HF , а також розчинів їхніх солей на катоді йде деполяризація йонів H^+ , а на аноді відбувається окиснення води та виділення кисню:



в результаті чого анодний простір підкислюється ($\text{pH} < 7$).

При електролізі розчинів лугів відбуваються процеси:



Процеси електролізу розплавів електролітів (солей і лугів) є дещо простішими у порівнянні з електролізом їх розчинів, оскільки відсутня вода. Напр., електроліз розплаву NaCl: $\text{K} (-) \text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$ (металевий)
 $\text{A} (+) 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$
 або електроліз розплаву K_2SO_4 : $\text{K} (-) \text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$ (металевий)
 $\text{A} (+) 2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

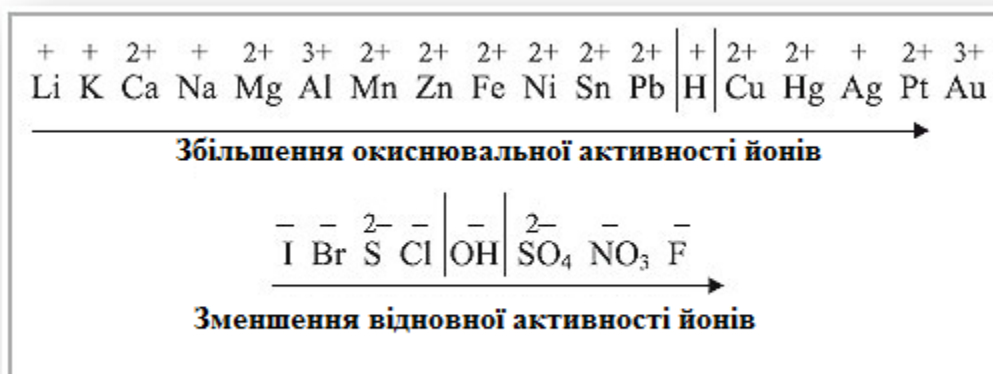


Рис. 1.30 – Залежність окиснювальної здатності катіонів металів та відновної здатності аніонів від природи катіонів і аніонів розчинених солей, кислот та лугів

Висновки: 1. Електроліз водних розчинів лугів, оксигеновмісних кислот з неметалом у вищому ступені окиснення і їхніх солей (Cs – Ti), а також F^- -іонів та самої води зводиться до електролізу води.

2. Електроліз аніонів, що містять неметал у проміжному ступені окиснення зводиться до їх окиснення на аноді: $\text{A} (+) \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

1.7.2. Закони Фарадея. Кількісні закони електролізу були встановлені М. Фарадеєм.

I закон: «Маса речовини, що виділилася (або перетворилася) під час електролізу, є прямо пропорційною кількості електрики, що проходить крізь розчин, і не залежить від інших факторів: $m_i = k_i Q$ ». (31)

де k_i – електрохімічний еквівалент, г/(А·с), що залежить від природи розчину;
 Q – кількість електрики, Кл.

Маса речовини, що виділилася при проходженні 1 Кл електрики, дорівнює молярній масі електрохімічного еквівалента.

II закон: «Однакові кількості електрики перетворюють на електродах під час електролізу маси речовин, що відносяться між собою як їхні молярні маси еквівалентів: $m_1 : m_2 = M_{ек,1} : M_{ек,2}$ », (32)

де $M_{ек}$ – визначається як M/z (z – число електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі) або $\frac{m_1}{M_{ек,1}} = \frac{m_2}{M_{ек,2}}$, що означає $n_{ек,1} = n_{ек,2}$.

Іншими словами: *однакові кількості електрики перетворюють рівні кількості речовини еквівалентів.*

Виведемо загальний, або об'єднаний закон Фарадея.

Оскільки $\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1 Q_1}{k_2 Q_2}$, і якщо $Q_1 = Q_2$, то $\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2}$; але в свою чергу

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}}, \text{ а значить, } \frac{k_1}{k_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}}, \text{ тоді } \frac{M_{ек,1}}{k_1} = \frac{M_{ек,2}}{k_2} = \dots = \frac{M_{ек,i}}{k_i} = F, \text{ де}$$

F – стала Фарадея. $F = 96500 \text{ К або } 26,8 \text{ А}\cdot\text{год.}$

$$\text{Звідси: } k_i = \frac{M_{ек,i}}{F}, \text{ тоді } m_i = \frac{M_{ек,i}}{F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q.$$

Наприкінці при $Q = I \cdot t$, де I – сила струму, А; t – час проходження електрики, с;

$$\text{обидва закони поєднуються загальною формулою: } m = \frac{M_{ек} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (33)$$

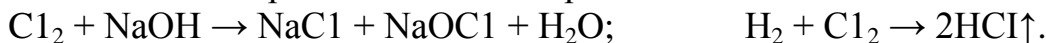
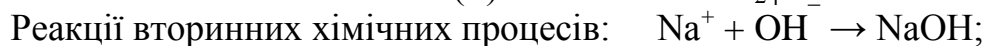
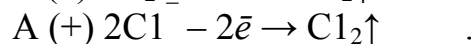
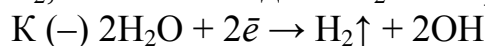
що дозволяє визначити масу речовини, яка виділилася на електроді при електролізі, її еквівалент та ін. параметри процесу.

Для істинних розчинів або розплавів електролітів закони Фарадея мають абсолютний характер. Але в деяких випадках маса виділеної речовини видається меншою, ніж розраховано за законами Фарадея. Це пояснюється уявними порушеннями, основні причини яких є:

а) окрім основного процесу, наприклад, виділення металу, йде побічний процес, напр., виділення водню. Якщо урахувати і побічні продукти, крім основного, то ці порушення будуть усунені;

б) перебіг вторинних хімічних процесів після електролізу, що «з'їдають» продукти електролізу.

Напр., електроліз розчину NaCl проводять для отримання основних продуктів – лугу NaOH , хлору Cl_2 , а також водню H_2 . Схема електрохімічних процесів має вигляд:



Тому у хімічних виробництвах вводиться поняття виходу за струмом:

$$\eta_I = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}, \quad (34)$$

де $m_{\text{теор}}$ – маса речовини, що розрахована за законами Фарадея.

Зрозуміло, що $m_{\text{практ.}} \leq m_{\text{теор.}}$, і тому $\eta \leq 1$.

1.7.3. Явища електродної поляризації. При електролізі через межу поділу «електрод-електроліт» проходить струм певної сили, тобто $I \neq 0$, і тому потенціали електродів відхиляються від рівноважних значень. Це явище називається **електродна поляризація**. Існує два різновиди: **хімічна** і **концентраційна**.

Хімічна поляризація електродів відбувається внаслідок зміни хімічної природи електродів (утворення плівок сполук, нових речовин тощо) і найчастіше має місце при електролізі з інертними електродами. Напр., у розглянутому на самому початку прикладі електролізу розчину CuCl_2 з графітовими електродами змінюється їх природа: графітовий катод вкривається шаром міді, тобто фактично перетворюється на мідний, а анод перетворюється на хлорний. Таким чином, у процесі електролізу утворюється гальванічний елемент: $(-)\text{C} \mid \text{Cu} \mid \text{CuCl}_2 \mid \text{Cl}_2 \mid \text{C}(+)$ з напругою спрямованою проти напруги

зовнішнього джерела струму та приблизно рівною різниці стандартних електродних потенціалів: $U_p \approx \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$.

Ця напруга називається **напругою розкладу** електроліту. Струм кінцевого значення починає проходити крізь систему лише за умови, коли напруга зовнішнього джерела перевищить напругу розкладу U_p . Тому залежність сили струму від напруги має дещо інший вигляд, ніж за законом Ома для електронних провідників (металів):

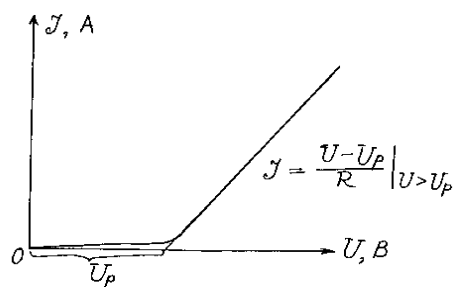


Рис. 1.31 - Напруга розкладу для здійснення електролізу

При $U < U_{\text{розкл.}}$ сила струму є незначною, а залежність її від напруги є криволінійною (струм на ділянці ОА називається **залишковим**, він обумовлений розрядом домішок). U_p визначають екстраполяцією лінійної ділянки залежності на вісь напруг. В усякому разі катодна поляризація призводить до зсуву електродного потенціалу у бік більш від'ємних значень, а анода – у бік більш додатних значень: $\varphi_k = \varphi_{k,p} - \Delta\varphi_k$ та $\varphi_a = \varphi_{a,p} + \Delta\varphi_a$, де $\Delta\varphi_k$, $\Delta\varphi_a$ – катодна та анодна поляризація, відп.; $\varphi_{k,p}$, $\varphi_{a,p}$ – рівноважні потенціали катода і анода.

Дещо менші значення **концентраційної** поляризації, що в основному має місце при електролізі з активними електродами і пов'язана зі зміною концентрації йонів, що розряджаються в навколо електродному просторі порівняно з їх концентрацією в об'ємі розчину електроліту.

Оскільки $c_k < c$, а $c_a > c$, то з рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{Me}^{2+}} \quad \text{впливає, що } \varphi_k < \varphi_{k,p}, \varphi_a > \varphi_{a,p}.$$

Особливо велике значення, як ми вже зазначали, при електролізі водних розчинів має електродна поляризація при виділенні водню та кисню (цей випадок поляризації називають **електродною перенапругою**).

Справа у тому, що процес електролітичного виділення H_2 або O_2 є багатостадійним: а) дифузія H^+ , H_2O або OH^- до електрода;

б) розрядження йона або молекули, тобто приєднання або віддача електрона на електроді з утворенням атомів H або O ;

в) рекомбінація атомів із утворенням молекул:



г) видалення водню або кисню з поверхні електрода.

Кожна з цих стадій відбувається досить повільно, що призводить до значної поляризації електрода. Перенапруга залежить сильно від природи матеріалу електрода: так, для перенапруги виділення водню найвищі значення (у випадку Hg або Pb) сягають 2 В.

При одержанні водню методом електролізу перенапруга є шкідливою, оскільки призводить до перевитрат електроенергії. Навпаки, завдяки водневій перенапрузі, стає можливим отримання багатьох достатньо активних металів (до Mn включно) методом електролізу водних розчинів солей.

Отже, ми підійшли до питання практичного застосування процесів електролізу. Серед них треба вказати такі, як: **електроекстракція** (виділення металів шляхом електролізу); **гальваностегія** – нанесення металевих покриттів; **гальванопластика** – отримання виробів методом електролізу; **електро-рафінування** – очищення металів від домішок, тощо.

Лекція 8. Корозія металів

План

- 1.8.1. Сутність явища корозії, її види.
- 1.8.2. Умови та хімізм процесу корозії.
- 1.8.3. Способи захисту від корозії.

1.8.1. Сутність явища корозії, її види. **Корозією** (від лат. *corrodar* – *гризти*). називають самодовільне руйнування матеріалу під хімічною дією зовнішнього середовища. Слід відрізнити корозію від **ерозії**, остання означає руйнування матеріалу під механічною дією зовнішніх факторів.

Розглянемо окремий випадок корозії – корозію металів. З хімічного погляду, корозія є реакцією окиснення металів з їх переходом до стабільного термодинамічно стійкого стану.

За механізмом процесу корозію класифікують за двома типами. Якщо корозія металу відбувається без участі розчину електроліту, то вона є **хімічною**, а за участю розчинів електролітів – **електрохімічною**. У хімічній корозії відбувається процес окиснення металу через перехід електронів від металу на окисник.

За умовами перебігу хімічної корозії розрізняють **газову** – в оточуючому середовищі агресивних газів (NO_2 , SO_2 , Cl_2) і при підвищеній температурі та **корозію в рідких неелектролітах**, які не здатні проводити струм (нафта, продукти її перегонки).

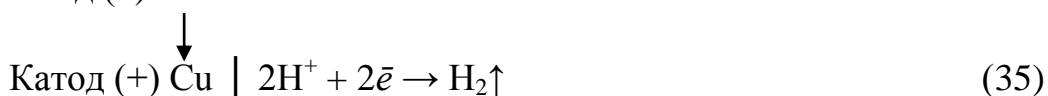
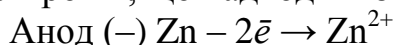
На відміну від хімічної електрохімічна корозія відбувається в середовищах з певною електропровідністю, де перенос електронів здійснюється у просторі з появою на різних ділянках поверхні металу *різниці потенціалів* і створенням корозійних елементів, подібних *макро-* або *мікрогальванічним* елементам. До різновидів електрохімічної корозії відносяться: **контактна** – виникає при безпосередньому контакті металів з різними величинами електродних потенціалів за даних умов; **щілиста** – вид виникнення корозії в щілинах; корозія під впливом зовнішнього електроструму (напр., блукаючі струми, що руйнують підземні комунікації) або механічного напруження, тертя (**фретинг-корозія**) та ударної дії (**корозійна кавітація**) з одночасним впливом корозійних умов; **біокорозія**, що виникає через дію мікроорганізмів або продуктів життєдіяльності біонтів

В залежності від типу корозійних пошкоджень розрізняють такі види корозії: **суцільна** – рівномірна та нерівномірна; **місцева** (плямами, точкова, пітінг, цятками); **міжкристалітна**, **селективна** – з віддаванням переваги руйнації одному з компонентів сплаву. Всі типи корозії є небезпечними і завдають значної шкоди народному господарству. Через корозію втрачається до 20 % усієї річної виплавки чорних металів у світі.

Розглянемо детальніше механізм електрохімічної корозії. Досить давно було помічено, що дуже чисті метали (зокрема залізо) практично не піддаються корозії. З давніх часів в одному з храмів Індії стоїть залізний стовп, і на ньому немає жодної плями іржі. Справа у тім, що він виготовлений з надчистого заліза метеоритного походження. А вплив домішок на корозію можна підтвердити дослідом. Відомо, що гранула Zn, занурена у розчин HCl, одразу ж починає виділяти бульки водню внаслідок розчинення (нагадаю, що $\varphi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = -0,76\text{В}$, тобто менше за 0, тому витісняє водень з розчину кислоти): $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$.

Але якщо взяти дуже чистий метал, то з ним нічого не відбуватиметься. Дійсно, у перший момент реакція розпочинається, але потім припиняється через утворення на поверхні цинку подвійного електричного шару, який перешкоджає йонам H^+ сягати поверхні цинку (деяку роль відіграють також пухирці водню, що блокують поверхню металу).

Якщо ж торкнутися до гранули цинку мідною паличкою, почнеться бурхливе виділення водню – але на паличці! У чому ж справа? Цей дослід як раз демонструє наочно суть електрохімічної корозії металу. При контакті міді та цинку утворюється своєрідний мікрогальванічний (короткозамкнений!) елемент, в якому більш активний цинк відіграє роль анода, а мідь – катода ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$). На аноді відбувається окиснення цинку, а на міді – за рахунок електронів, що надходять з цинку – відновлення йонів водню:



Поверхня міді при цьому відіграє роль передавача електронів, але мідь, безпосередньо, не бере участі у відновленні.

Таким чином, **електрохімічна корозія** – це руйнування металу у розчині електроліту з утворенням працюючого гальваноелемента.

1.8.2. Умови та хімізм процесу корозії. Для перебігу електрохімічної корозії необхідними умовами є:

- а) наявність металу з досить низьким електродним потенціалом;
- б) контакт активного металу з малоактивним (у нашому випадку це Cu);
- в) наявність розчину електроліту (в цьому прикладі – HCl), в який занурена пара неконтактуючих металів – т. зв. гальванопара;
- г) наявність частинок (йонів, молекул), які відновлюються при корозії, цей процес є **деполяризацією**, а речовина – **деполяризатором (корозійним агентом)**.

У природних умовах електрохімічної корозії піддаються корпуси суден, сталеві стовпи, башти, водопровідна система, гідротурбіни тощо.

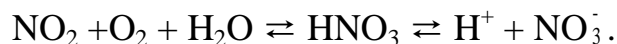
Звідки ж виникають умови для корозії ?

По-перше, більшість конструкційних матеріалів виготовляють на основі досить активних металів: алюмінію ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,67\text{В}$), хрому ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,71\text{В}$), мангану ($\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,5\text{В}$), і, звичайно, головного конструкційного металу сучасності – заліза ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$). Метали містять досить велику кількість домішок, у тому числі малоактивних металів: мідь, олово та неметалів: вуглець, силіцій. Це створює сприятливі умови для виникнення мікроскопічних

гальванічних елементів (гальванопар Me_1-Me_2). Далі, внаслідок капілярної або поверхневої конденсації на поверхні будь-якої конструкції, навіть не зануреної у вологий ґрунт, при достатній вологості ($> 65\%$) та повітрі виникає тонка плівка води. У ній розчиняються або вже присутні різні речовини, які або є електролітами ($NaCl$, $CaCl_2$ та ін. солі), або утворюють їх при розчиненні у воді:



навіть, особливо у промислових зонах: $SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$,

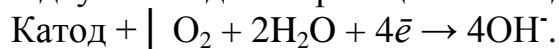


У воді розчиняються O_2 , N_2 повітря. Отже, складаються всі умови для електрохімічної корозії металу. В залежності від того, який корозійний агент відіграє основну роль, розрізняють два варіанти:

а) корозія з **водневою деполяризацією**: деполяризатор – H^+ (див. схему 35);

б) корозія з **кисневою деполяризацією**: деполяризатор – кисень O_2 .

В останньому випадку схема деполяризації на катоді виглядає так:



в) Іноді складаються умови, коли обидва деполяризатори O_2 і H^+ беруть участь у корозії, це електрохімічна корозія зі **змішаною деполяризацією**: Катод + | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Виникає питання – яких з двох різновидів корозії є небезпечнішим?

Для цього треба з'ясувати, які термодинамічні умови є необхідними для перебігу корозії. Основним термодинамічним критерієм є $\Delta G < 0$, або у випадку електрохімічної системи – напруга гальванопари: $\varepsilon = \varphi_k - \varphi_a > 0$, тобто $\varphi_k > \varphi_a$.

Оскільки кородує метал анода, а на катоді відбувається деполяризація, то звідси впливає, що потенціал кородуючого металу ($\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$) має бути меншим за потенціал процесу деполяризації ($\varphi_{депол.}$). Якщо вважати, що процес відбувається близько до рівноважного стану, то у випадку водневої деполяризації маємо

$$\text{рівняння Нернста: } \varphi_{депол.} = \varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln c(H^+), \quad (36)$$

або в не дуже кислому середовищі ($pH \leq 7$) отримаємо $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,413 \text{ В}$.

Тобто, корозії з водневою деполяризацією мають підлягати метали з $\varphi_{2H^+/H_2} \leq -0,413 \text{ В}$. Це метали, які в ряду напруг стоять лівіше за Cd , починаючи із заліза. У більш кислому середовищі можливо стає корозія і менш активних металів, аж до Sn та Pb включно.

Якщо середовище є близьким до нейтрального ($pH = pOH = 7$), у випадку корозії з кисневою деполяризацією маємо дещо інший вираз:

$$\varphi_k = \varphi_{O_2, H_2O/OH^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-} = \varphi_{O_2, H_2O/OH^-}^0 + \frac{2,3RT}{F} pH, \text{ коли } \varphi_k \approx +0,8 \text{ В},$$

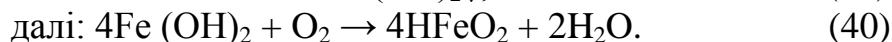
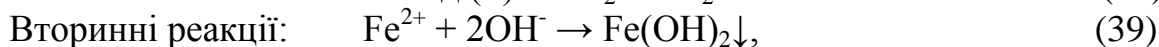
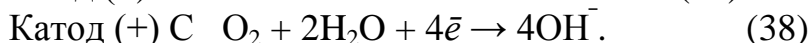
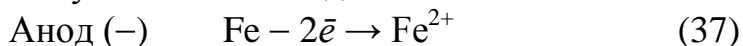
і корозії мають підлягати всі метали з $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0 < 0,8 \text{ В}$, а це майже всі метали із сріблом включно ($\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,79 \text{ В}$).

Є ще один аспект цього явища. Корозія відбувається в короткозамкненому гальванічному елементі з певною швидкістю, розрахунки останньої показали, що швидкість корозії є тим більшою, чим більшою є різниця потенціалів процесу деполяризації та металу, що кородує. Тому для одного й того ж металу (напр., заліза) корозія з кисневою деполяризацією відбувається значно швидше, ніж з водневою.

Загальний підсумок з вищевикладеного: корозія з кисневою деполяризацією є значно небезпечнішою, ніж з водневою. Тільки кілька металів групи Pt, Hg, Au є стійкими до корозії за звичайних умов. Тому в найстаріших археологічних знахідках зустрічаються лише золоті вироби і прикраси, зрідка – срібні, а мідні і бронзові є рідкісними. Однак, виникає питання: чому метали, які більш активні, ніж залізо (Zn, Al, Cr, Mn), кородують не так сильно як Fe?

Пояснення в тому, що поверхня цих металів вкрита тонкою, але міцною еластичною та щільною плівкою оксиду, що перешкоджає корозії. Залізо, на жаль, такого «самозахисту» від корозії не має.

Розглянемо детальніше процес корозії заліза (а точніше, сталі, бо чистого заліза чорна металургія не виготовляє). Сталь – це стоп (гетерогенна система) заліза і дрібних кристалів графіту (модифікації вуглецю). У цій гальванопарі Fe відіграє роль анода, а графіт – катода. Найчастіше залізо піддається корозії з кисневою деполяризацією, схему якої можна подати таким чином:



У кінцевому підсумку утворюється залізна кислота HFeO₂, що є основним компонентом іржі – пухкої рудої речовини, що ніяк не захищає заліза.

1.8.3. Способи захисту від корозії. Таким чином, для виробів та конструкцій із сталі (звичайної вуглецевої) необхідний захист від електрохімічної корозії. Розрізняють три основні групи методів захисту:

1. Обробка корозійного середовища.
2. Ізолювання поверхні металу (метод покриттів).
3. Електрохімічні методи.

Розглянемо дещо детальніше кожну з груп методів.

1. Обробка корозійного середовища. Обробка корозійного середовища є доцільною для замкнених середовищ: котли, системи нагріву тощо. Існує два варіанти: • **деаерація** – видалення повітря, у якому міститься небезпечний корозійний агент – кисень, розчинений у воді. Це досягається попереднім кип'ятінням, барботуванням азоту, застосуванням стружок з активних металів (Mg, Ti);

• **інгібування** – додавання до технічної води речовин, що пасивують поверхню металу і різко уповільнюють процес корозії. Інгібітори бувають **органічні**, напр., **аміносполуки** та **неорганічні**: фосфати, хромати, нітрати. Органічні – адсорбуються на активних ділянках поверхні металу, блокують ці ділянки, а неорганічні – створюють захисні поверхневі плівки.

2. Метод покриттів у тому, що ізолюючи метал від корозійного впливу довкілля змащенням або фарбуванням, запобігають на певний час процесу корозії. Покриття бувають **органічні, неорганічні та металеві**.

а) органічні покриття – це змащення на період консервації або експлуатації внутрішніх деталей: лаки, фарби, полімерні покриття – всі вони базуються на утворенні на поверхні металу тонкої, але щільної плівки. На жаль, вони не мають значної механічної міцності та згодом руйнуються;

б) неорганічні покриття є більш міцними і стійкими, ніж органічні, прикладом нанесення неорганічних покриттів є воронування сталей – нанесення на поверхню сталі міцної захисної оксидної плівки Fe_3O_4 чорного кольору, звідки й назва процесу; захист здійснюється шляхом витримки сталевого виробу у розплавленому окиснювальному середовищі ($NaOH + NaNO_3 + NaNO_2$). У випадку виробів з алюмінію поверхню обробляють методом анодування. Іншим прикладом є **фосфатування**, що полягає у нанесенні $FePO_4$ на поверхню металу;

в) металеві покриття. Для їх нанесення використовують як малоактивні та благородні метали: Ag, Au, Pt та ін. (для особливих деталей, годинників тощо), так і активні метали, що здатні до «самозахисту» за рахунок оксидної плівки на поверхні – Al, Zn, Sn, Cr, Ni. Способи нанесення покриттів поділяють на високотемпературні: **лудіння** – покриття оловом, та **цинкування** заліза шляхом занурення у розплав Zn; **напилення** у вакуумі; **плакирування** – спільне прокатування та **електрохімічні** (гальванічні), що виконують методом електролізу. За електрохімічною ознакою, незалежно від способу нанесення, всі металеві покриття поділяють на **анодні**, або **безпечні** та **катодні**, або **небезпечні**.

Анодні покриття роблять з металу, більш активного ніж залізо (Al, Zn, Mn), а **катодні** – з менш активного метала, ніж залізо (Cd, Sn, Au, Pt). Розглянемо різницю у реагуванні цих типів металевих покриттів на дію зовнішнього середовища на прикладі Zn (анодне) та Sn (катодне) покриття, до речі, залізо з відповідними покриттями зветься **оцинкованим** та **лудованим**.

Непошкоджені покриття поведуться однаково. Але при пошкодженні вони починають відігравати різні електрохімічні ролі:

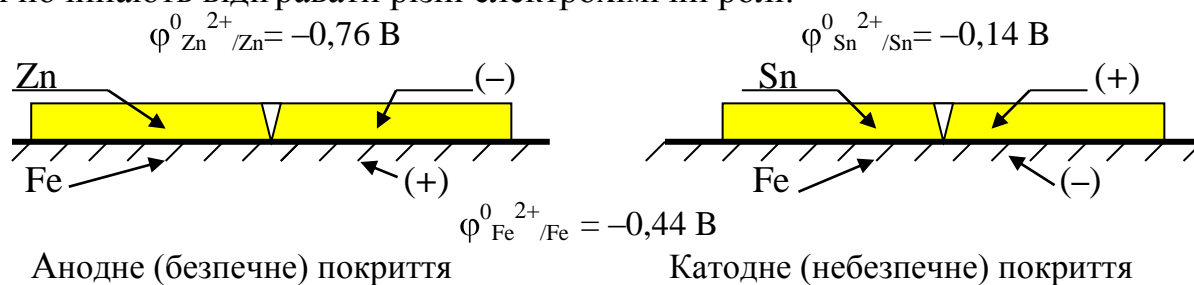


Рис. 1.32 – Ілюстрація безпечного та небезпечного покриття

Якщо волога з домішками потрапляє у місце пошкодження, то в обох випадках утворюється діючий гальванічний елемент. Різниця полягає у тому, що у першому випадку цинкове покриття відіграє роль анода, зрозуміло, що покриття кородує: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, а на залізі (катоді) відбувається процес водневої деполаризації й воно залишається майже неушкодженим (див. рівн. 35). Тому такі покриття надійно захищають сталевий виріб і зветься **безпечними**.

Оборотна картина спостерігається у випадку покриття оловом: покриття стає катодом (див. рівн. 35), а залізний виріб – анодом, за рахунок чого при пошкодженні олов'яного покриття різко посилюється корозія заліза (див. рівн. 36, 38, 39) через виникнення гальванопари. За таку «підступну» роль катодне покриття отримало назву *небезпечне*.

3. Електрохімічні методи базуються на принципі дії анодних покриттів. Є два основні варіанти:

- **Катодний захист** – від зовнішнього джерела струму на заземлену конструкцію подають негативний потенціал, а позитивний полюс заземлюють. Тоді робота мікрогальванопар у конструкції гальмується. За невеликими витратами електроенергії вииграш для збереження металевих конструкцій є дуже значним.

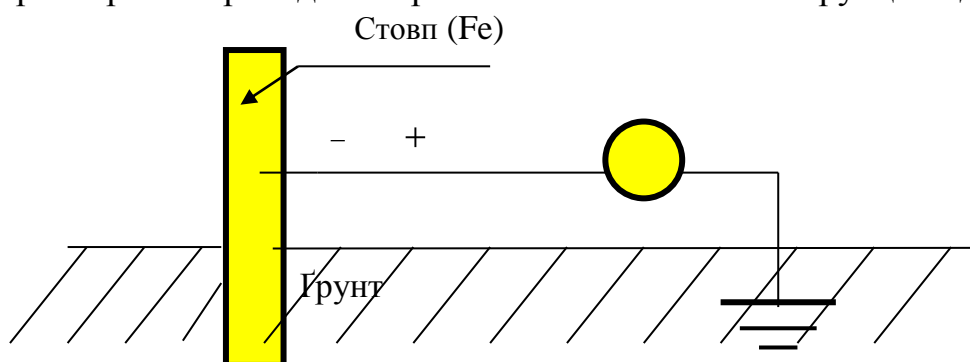


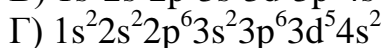
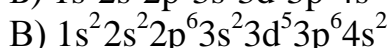
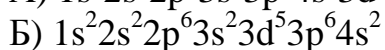
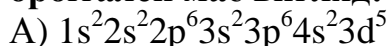
Рис. 1.33 – Електрохімічний метод захисту від корозії

- **Протекторний захист** – до конструкції приєднують платівки з активнішого металу, ніж залізо, це Zn, Mn, Mg або їх сплави – т. зв. протектори; утворюються гальванопари, в яких протектор відіграє роль анода і, кородуючи, захищає виріб із сталі.

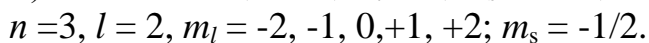
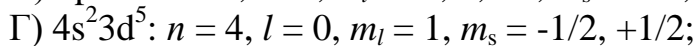
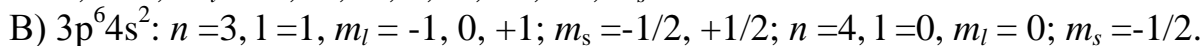
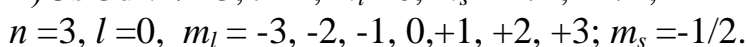
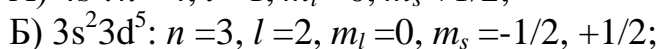
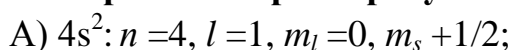
Контрольні запитання до виконання модуля до розділу 1 «Основи загальної хімії»

Знайдіть правильну відповідь:

1. Електронна формула атома Mn в міру заповнення електронних орбіталей має вигляд:



2. З наведеної електронної формули $\dots 3p^6 4s^2 3d^5$ визначити валентні електрони і охарактеризувати їх за допомогою 4-х квантових чисел:



3. Підібрати пари хімічних зв'язків та їх визначень

1) Ковалентний неполярний зв'язок 2) Ковалентний полярний зв'язок

3) Водневий зв'язок 4) Донорно-акцепторний зв'язок

А) зв'язок, що утворюється внаслідок міжмолекулярної або внутрішньо-молекулярної взаємодії між сильноелектронегативним атомом молекули та атомом водню тієї ж молекули або інших молекул.

Б) зв'язок, утворений перекриванням електронних орбіталей і локалізований у просторі між однаковими атомами, учасниками зв'язку, з обов'язковим зменшенням енергії молекули.

В) зв'язок, що утворюється за донорно-акцепторним механізмом з появою йонної складової на атомах – учасниках зв'язку.

Г) зв'язок, що утворюється між атомами з різними величинами електронегативності та зміщенням електронної пари, що утворює зв'язок до більш електронегативного атома.

Д) зв'язок, що утворюється в результаті взаємодії пари електронів одного атома та вільної орбіталі іншого атома.

4. Йонний зв'язок між атомами – це

А) зв'язок, утворений між атомами внаслідок узагальнення їх зовнішніх валентних електронів, тобто перекривання гібридних орбіталей одного атома з негібридною або гібридною орбіталою іншого.

Б) зв'язок, що утворюється за донорно-акцепторним механізмом з появою йонної складової на атомах, учасників зв'язку.

В) зв'язок, що утворюється внаслідок електростатичної взаємодії між двома йонами при переході електронів від одного атома до іншого.

Г) зв'язок, утворений між атомами водню і сильноелектронегативним атомом унаслідок їх електростатичної взаємодії.

5. До термодинамічних функцій стану системи належать:

А) тиск (p) і температура (T) Б) ентальпія (H), ентропія (S)

В) маса (m) і об'єм (V) Г) стан рівноваги (K_p)

6. У системі можливий самочинний перебіг реакції за умовами,

А) якщо ентальпія $\Delta H > 0$ Б) якщо енергія Гіббса $\Delta G < 0$

В) якщо ентропія $\Delta S < 0$ Г) якщо енергія Гельмгольца $\Delta A > 0$

7. Зсув рівноваги хімічної системи при збільшенні тиску в системі відбувається

А) в напрямку ендотермічної реакції

Б) в напрямку більшої кількості (кількості молекул) газуватих речовин

В) без змін

Г) в напрямку меншої кількості (кількості молекул) газуватих речовин

8. Термодинамічною умовою стану хімічної рівноваги є

А) $\Delta H^\circ > 0$ Б) $\Delta H^\circ < 0$ В) $\Delta G^\circ < 0$ Г) $\Delta G^\circ = 0$

9. Швидкість прямої гомогенної реакції: $2A + B = A_2B$, відповідає формулі:

А) $v = [A_2B]$ Б) $v = K[2A] \cdot [B]$ В) $v = K[A]^2 \cdot [B]$ Г) $v = K[A] \cdot [2B]$

10. Випадок, в якому концентрація реагентів у мить рівноваги:

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, найменша, відповідає такій величині константи рівноваги

- А) 0,5 Б) 1 В) 4 Г) 2

11. Маса калію фосфату для виготовлення 250 г його 8 % розчину дорівнює

- А) 20 Б) 12 В) 10 Г) 15

12. Молярна концентрація 30 % розчину HNO_3 з густиною $1,1845 \text{ г/см}^3$ становить;

- А) 5,64 моль/л Б) 1,252 моль/л В) 10,11 моль/л Г) 8,42 моль/л

Знайдіть усі правильні відповіді:

13. Серед перелічених процесів процеси відновлення – це

- А) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4$ Б) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$
В) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \uparrow$ Г) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Знайдіть правильну відповідь:

14. Сума коефіцієнтів окиснювально-відновної реакції:

$\text{Pb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, складеної методом йонно-електронного балансу напівреакцій (з урахуванням, що відсутність коефіцієнта перед формулою прирівнюється до одиниці), дорівнює:

- А) 13 Б) 12 В) 10 Г) 15

15. Речовина, яка виділиться на катоді при електролізі водного розчину калій сульфату, та реакція середовища навколо цього електрода, такі

- А) H_2 , $\text{pH} < 7$ Б) O_2 , $\text{pH} < 7$ В) Na , $\text{pH} = 7$ Г) H_2 , $\text{pH} > 7$ Д) H_2O , $\text{pH} = 7$

16. Для електролізу є справедливим твердження

- А) $\Delta G < 0$, процес самочинний Б) $\Delta G > 0$, процес несамочинний
В) $\Delta G = 0$, процес рівноважний Г) $\Delta G < 0$, процес не самочинний

17. Формула, за якою визначається електрорушійна сила, або напруга хімічних джерел струму, має вигляд:

- А) $E = \varphi_a - \varphi_k$ Б) $E = \varphi_k - \varphi_a$ В) $E = \varphi_a^0 - \varphi_k^0$ Г) $E = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

18. Катод – це електрод,

- А) на якому відбувається процес окиснення Б) що є позитивним
В) на якому відбувається процес відновлення В) це є негативним

19. Залізо у вологому повітрі знаходиться у контакті з 1) міддю або 2) алюмінієм. Корозія заліза буде спостерігатися у випадку контакту з

- А) алюмінієм Б) з міддю В) корозія неможлива Г) з обома металами
(Відповідь довести рівняннями анодного і катодного процесів.)

Знайдіть усі правильні відповіді:

20. Метали, що по відношенню до іншого металу, який захищають покриттям, є анодними –

- А) залізо з мідним покриттям Б) залізо з покриттям з хрому
В) мідь з нікелевим покриттям Г) нікель, покритий сріблом

РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ГЕОХІМІЇ

Лекція 9. Теоретичні основи сучасної геохімії: предмет, завдання, методи

План

2.9.1. Предмет і завдання геохімії та її засновники.

2.9.2. Коротка історія геохімії.

2.9.3. Основні терміни геохімії.

2.9.4. Методи, методологія та основні концепції науки.

2.9.1. Предмет і завдання геохімії та її засновники. Предметом вивчення геохімії є атоми хімічних елементів Землі та космосу, їх розподіл і міграція в магматичних, метаморфічних і гіпергенних системах під дією фізико-хімічних процесів. Назва науки «геохімія» належить швейц. хіміку Ф. Шенбейну (1838), якою він назвав наукові галузі, що вивчають хімічні процеси в земній корі. Засновниками науки вважають видатних рос. вчених В.І. Вернадського, О.Є. Ферсмана, В.В. Докучаєва, норвез. вченого В.М. Гольдшмідта та амер. геохіміка Ф.У. Кларка. В.І. Вернадському належить відкриття явища міграції хімічних елементів, наслідком чого став закон всюдності хімічних елементів і висновок про розсіяну форму знаходження елементів в біосфері: Вернадський розвив концепцію живої речовини та обґрунтував вчення про біосферу. Вінцем його творчості стало відкриття нових наук біогеохімії, космохімії, гідрохімії.

О.Є. Ферсман першим у світі читав лекції з геохімії в Московському університеті ще в 1911 р., його перший підручник «Геохімія» був опублікований у 1922 р., йому належить пошук сировинних ресурсів і відкриття Мончегорського мідно-нікелевого родовища, родовища сірки в Середній Азії, апатиту та нефеліну в Хібінах, Керченських залізорудних копалин, кримських родовищ мінералів. Крім геохімії руд, його науковими інтересами були дорогоцінні каміні (монографія «Діаманти»), пегматити Ельби, Уралу, України, Середньої Азії (монографія «Пегматити»); його досягненнями були дослідження хімічних елементів Землі та космосу, відкриття геохімічних провінцій, формулювання 4-х мінералогічних правил та закономірності вмісту елементів в літосфері в залежності від їх будови та атомної маси, відомої як закономірність Ферсмана.

В.В. Докучаєв створив вчення о зонах природи, генетичне ґрунтознавство, зробив перші кроки в становленні науки про ландшафт.

Внесок В.М. Гольдшмідта в геохімію як науку є дуже значним – це його праці в геохімії мінералів, встановлення йонних радіусів елементів, розробки з кристалохімії: 1-й закон кристалохімії та правила ізоморфізму, до того ж йому належить розробка першої класифікації елементів за міграційною здатністю, встановлення співвідношення між положенням елемента в періодичній системі та будовою його атома та йона. Його авторитет у 30-40-і рр. ХХ ст. був загальноновизнаним, а геохімія розвивалася за кристалохімічним напрямком.

Серед послідовників засновників геохімії слід назвати Б.Б. Полинова, який розробив основи геохімії ландшафту, ввів поняття елементарного та геохімічного ландшафтів, є автором спряженого геохімічного аналізу; О.І. Перельмана, наукові інтереси якого пов'язані з радіоекологічною безпекою на базі

біоіндикації, геохімією ландшафту, теорією геохімічних аномалій та гідрологією; М.А. Глазовської, спеціаліста в області техногенних ландшафтів, автора показників техногенного геохімічного впливу та районування території за показниками техногенної дії.

За В.І. Вернадським (1936), наука геохімія – це історія хімічних елементів нашої планети. За думкою А.І. Перельмана (1989), «геохімія – наука, яка вивчає «історію атомів Землі та ін. планет земної групи». Сучасне визначення науки наведено у підручнику Н.К. Чертко (2001): «Геохімія вивчає закономірності міграції, концентрування та розсіювання хімічних елементів у земній корі під впливом природних, техногенних факторів і геохімічних процесів».

Завдання геохімії можна поділити на наукові, прикладні та загальноосвітні. До наукових завдань геохімії відносяться:

1. Вивчення форм знаходження елементів, шляхів їхньої міграції і концентрації в геосферах Землі й космосі та аналіз їх участі в біогеохімічних циклах.

2. Виявлення законів і закономірностей розподілу та концентрування хімічних елементів у геологічних системах.

3. Дослідження термодинаміки та геохімії магматичних, метаморфічних і гіпергенних процесів.

4. Розвиток регіональної геохімії.

5. Розробка геохімії ізотопів, їх застосування в геологічних дослідженнях.

Практичні завдання геохімії: 1. Використання та розробка нових методів геохімії для пошуку корисних копалин. 2. Застосування геохімічної інформації про елементи для індикації деяких процесів, генезису порід і мінералів. 3. Вирішення екологічних проблем, пов'язаних з впливом техногенезу на процеси в біосфері та виявлення техногенних геохімічних аномалій. 4. Розробка ефективних геохімічних методів пошуку елементів-індикаторів генезису гірських порід і родовищ корисних копалин.

Основним загальноосвітнім теоретичним завданням науки є поширеність елементів в геосферах Землі та їх міграція в природних і техногенних системах.

Об'єкт вивчення геохімії – хімічний елемент, його розподіл і міграція в системах біосфери планети.

Геохімія – порівняльно молода наука, її вищий розвиток та розквіт прийшлися на ХХ ст., до того ж, її відносять до гібридних наук, оскільки вона виникла на стику двох наук, поєднанням хімії та геології. Деякі напрямки сучасної геохімії сформувалися в окремі нові науки, напр., біогеохімія, екологічна геохімія, геохімія ландшафту. Сьогодні її традиційними галузевими напрямками є: геохімія магматичних, гідротермальних і гіпергенних процесів, фізична геохімія, гідрогеохімія, органічна геохімія (геохімія розсіяної органічної речовини, геохімія нафти та газу), палеобіогеохімія, геохімія рідкісних елементів, геохімія океану; геохімія ізотопів, радіогеохімія.

У геохімії зазвичай розглядають 4 розділи: **геохімію процесів, геохімію систем, геохімію геосфер і геохімію елементів.**

Геохімія процесів – це процеси, які разом з геологічними процесами відбуваються в поверхневих умовах фізичного (механогенез) і хімічного (гідрогенез) вивітрювання; їх різновидами є галогенез, сульфідогенез, детритогенез,

глеєгенез, кальцитогенез, алюмосилікатогенез, біогенез, напр., вивітрювання польового шпату має місце і в ґрунтах, і в мулі, і в водоносних горизонтах.

Геохімія систем заснована на методології системного підходу, вона вивчає ті ж системи, що й інші науки про Землю: земну кору, гідросферу, педосферу, атмосферу, ландшафт, живу речовину, власне весь земний шар; її специфіка складається з того, що системи вивчаються на атомарному рівні, а для міграції елементів характерні протилежно взаємопов'язані процеси.

Системи в геохімії класифікують за процесами міграції, що в них відбуваються, всього існує 4 основних типи: 1) абіогенні системи, в яких здійснюються тільки процеси механічної і фізико-хімічної міграції – це магматичні, гідротермальні та ін. процеси; 2) біологічні системи: живі організми та їхні асоціації, напр., біоценози; 3) біокосні системи, які є сукупністю живої речовини або речовини, що має біогенне походження, і косної, за визначенням В.І. Вернадського, тобто неорганічної матерії. В цих системах розвиваються явища 3-х видів міграції: механічної, фізико-хімічної та біогенної міграції. Прикладом цих систем є річки, моря, ґрунт, кора вивітрювання, природні ландшафти, уся біосфера планети; 4) техногенні системи (населені пункти, промислові підприємства, автостради і т.д.), в яких переважає техногенна міграція, але присутні й усі інші види міграції. Поширеними природними системами для дослідження в геохімії є такі: ґрунт – рослина, ґрунт – вода, ґрунт – породи, рослини – вода.

Геохімія геосфер стосується процесів, які відбуваються в окремих геоболонках планети.

Геохімія елементів – це вивчення міграції конкретного елемента в різних процесах і системах за різних умов.

2.9.2. Коротка історія геохімії. Одержання та використання хімічних елементів почалося зі стародавніх часів, достовірні відомості про виявлення простих речовин у чистому вигляді та співвідношення їх з певними елементами має таку хронологію (за Перельманом): античний світ – 19 елементів; XVIII ст. – 28 елементів; XIX ст. – 51 хімічний елемент; XX ст. – 108 хімічних елементів; XXI ст. – 114 елементів. Слід зазначити, що після відкриття Періодичного закону та періодичної системи елементів відкриття елементів стало цілеспрямованим, а після успіхів науки в пізнанні будови атома почався процес термоядерного синтезу хімічних елементів.

Рос. вчений М.В. Ломоносов (1711–1765) обґрунтував значення хімії для геології, пояснив процеси утворення вугілля, нафти, торфу («О шарах земних», «О народженні металів»), навіть сам спробував здійснити синтез мінералів, але невдало, оскільки йому було відомо лише 17 хімічних елементів, а серед невідомих були найпоширеніші на Землі – O, Si, Al, Mg, Na, K, H.

А. Лавуазьє, сучасник Ломоносова, видатний франц. вчений, разом з англ. природознавцем Дж. Прістлі заклали фундамент геохімії газів атмосфери.

Заслуги А. Лавуазьє (1743–1794), пов'язані з геохімією – це праці з геохімії природних вод і розвінчання теорії флогістону. Величезними досягненнями Дж. Прістлі (1733-1804) були відкриття кисню повітря та сутності фотосинтезу.

Наприкінці XVIII ст. і початку XIX ст. швед. хімік і мінералог Берцеліус (1779-1848) зробив хімічний аналіз руд, порід і вод, виділив у вільному стані

титан і цирконій, він є першовідкривачем церію (1803), селену (1817) і торію (1828). В його працях зустрічаються вказівки на тісний зв'язок хімії з мінералогією: «Мінералогія є хімією земної кори».

Нім. хіміку Ю. Лібіху належить відкриття ідеї мінеральної теорії живлення рослин. Франц. хімік Ю. Дюма, відомий роботами в органічній хімії, розробляв проблеми агрохімії, наближені до геохімії. Одним з засновників агрохімії був Ж.Б. Буссенго, його наукові інтереси стосувалися геології, петрохімії – вивченню розподілу хімічних елементів у гірських породах, і фізіології рослин, а саме, нітратному живленню через застосування добрив. Початок вивчення хімії земної кори в той самий час належить К. Бішофу та І. Брейтгаупту. У 1859 р. Г. Кірхгофом і Р. Бунзенем був відкритий спектральний аналіз, який дозволив проводити широкий діапазон досліджень різноманітних об'єктів довкілля, встановлювати склад природних вод, ґрунтів, гірських порід і біоматеріалів за різними показниками. Вершина досягнень хімії ХІХ ст. – це відкриття Д.І. Менделєєвим (1859) періодичної системи, що дозволила прогнозувати існування хімічних елементів і їх відкриття. Перше визначення середнього вмісту 10 елементів у земній корі належить амер. геохіміку Ф.У. Кларку (1889).

2.9.3. Основні терміни геохімії.

Алюмосилікатогенез (*genesis* – походження) – процес утворення в ландшафтах вторинних алюмосилікатів, які поєднують через їхню тонкодисперсну природу до групи глинистих мінералів.

Біогенез, або біогеохімічний колообіг речовини – сукупність геохімічних процесів, зумовлених створенням і розкладанням органічної речовини.

Біогеохімічні процеси – процеси найбільш характерні для біосфери, які зумовлені діяльністю живої речовини, напр., фотосинтез, діяльність мікроорганізмів, напр., тих, що поглинають азот або таких, які його виділяють, зберігаючи постійний склад атмосферного повітря, ін.

Біофільність – кларк концентрації в живих організмах (О.І. Перельман).

Вад, вадозний мінерал (англ. *wad*) – гіпергенний мінерал групи псиломелану, за складом суміш MnO_2 і домішок металів Ва, Cu, Zn, Fe, Co, Ni; порошкподібний, сажистий і пухкий, чорного або бурого кольору. Руда Mn, Co, Ni.

Галогенез (від гр. *hals* – сіль + *genesis* – походження) – сукупність процесів формування відкладень легкорозчинних солей шляхом випаровування розсолів аридних зон. Розрізняють карбонатний (содовий), сульфатний і хлоридний галогенез.

Геохімічне поле – територія наявності корисних або токсичних хімічних елементів у межах зони знаходження значної кількості руд у гірських породах з різним характером їх розподілу.

Геохімічний ландшафт – парагенетична асоціація спряжених елементарних ландшафтів, пов'язаних між собою міграцією елементів.

Геохімічний процес – природний хімічний процес у надрах Землі, на її поверхні, у водах і повітрі, що спричиняє міграцію хімічних елементів і, як наслідок, зміну хімічного складу цих компонентів біосфери.

Геохімічний спектр – це графічне відображення залежності кларка концентрації (КК, вісь у – заввишки від одиниці в системі координат, центр коор-

динат – точка О – відсутня) і кларка розсіювання (КР, вісь у – вниз від одиниці в системі координат) від наявності певних елементів у даному зразку гірської породи або ґрунту (концентрація елемента, що відмічається на осі х).

Геохімічні цикли – послідовні геохімічні процеси за участю міграції, в яких хімічні елементи перетерплюють фізичні та хімічні перетворення, можуть змінювати ізотопний склад і концентруватися, іноді повертаються до вихідного стану. Геохімічні цикли включають усі колообіги хімічних елементів.

Гідрогенез – сукупність геохімічних процесів у зоні гіпергенезу, пов'язаних з проникненням води в літосферу, який супроводжується розчиненням, переносом і вторинним випадінням з розчинів різних вадозних мінералів.

Гіпергенез (від гр. *hyper* – понад + *genesis* – генез, пов'язаний з процесами виникнення, утворення) – сукупність хімічних і фізичних процесів трансформації гірських порід, мінералів і руд на земній поверхні та верхніх горизонтах земної кори під дією живих організмів, речовин і явищ атмосфери та гідросфери, енергії сонця; підготовча стадія утворення осадових гірських порід, коли при вивітрюванні виникають і переносяться вихідні продукти осадів. Зона гіпергенезу поширюється від ґрунтово-рослинного шару (верхня межа) до верхнього горизонту підземних вод (нижня межа).

Глеєгенез – процеси у ґрунтах, які виникають за умов присутності відновленої форми заліза Fe^{2+} і відсутності кисню. За зовнішнім виглядом це проявляється блакитно-сірим, оливковим або зеленкуватим забарвленням мінеральної маси ґрунтів, наносів, донних відкладень через наявність Fe^{2+} .

Детритогенез – процеси накопичення в ландшафтах нерозкладених або напіврозкладених решток рослин і тварин: лісові підстилки, степова повсть, сапропель, торф.

Елементарний ландшафт (елементарна ландшафтно-геохімічна система - ЕЛГС) – певний тип рельєфу, складений одною породою або наносом і покритий в кожному мить свого існування певним рослинним угрупованням.

Кальцитогенез – поширений в ландшафтах процес утворення кальциту та його модифікації – арагоніту. Він відбувається в наносах, корі вивітрювання, донних відкладеннях водоєм, ґрунтах, у живих організмах, рослинних рештках.

Каскадні ландшафтно-геохімічні системи – це такі парагенетичні асоціації ЕЛГС, цілостність яких визначається певними потоками речовини, енергії та інформації від верхніх гіпсометричних рівнів рельєфу до нижніх.

Кларк – середній вміст хімічного елемента у земній корі або в будь-якій її частині або Землі в цілому. Назву надано у 1933 р. за пропозицією акад. Ферсмана на честь Ф.У. Кларка – амер. геохіміка, який за своєю власною методикою визначив вміст спочатку 9, а потім 17 хімічних елементів у земній корі.

Кларк концентрації (КК) – це відношення вмісту елемента в системі, що вивчається, до його кларка в літосфері (В.І. Вернадський, 1937 р.).

Кларк розсіювання (КР) – це відношення кларка елемента в літосфері до його вмісту в даному об'єкті (системі).

Ландшафтно-геохімічна система (ЛГС) – загальне поняття, що стосується різнорангових одиниць. ЛГС розглядається як ландшафтний комплекс, в якому проявляються змінні у просторі та часі геохімічні процеси, що відбуваю-

ються під впливом природних і антропогенних чинників зі зміною фізико-хімічних властивостей цих комплексів, характеру геохімічних зв'язків і процесів міграції, фіксується перерозподіл хімічних елементів і сполук різного походження. За рівнями організації й особливостями умов обміну речовин, енергії та інформації ЛГС поділяють на *елементарні* та *каскадні*, див. відп.

Магматичні породи (від гр. *тагма* – тісто, місиво) – породи, що утворилися при застиганні природних розплавів – *магм*, за умов 500–1500 °С на глиб. бл. 100 км у межах *літосфери* й *астеносфери*; поділяються на *плутонічні* (*інтрузивні*) і *вулканічні* (*ефузивні*). Мають силікатний склад, в залежності від вмісту SiO₂ розрізняють кислі > 65 %; середні 52–65 %; основні 45–52 %, ультраосновні < 45 %. Утворюють поклади алмазів і цінних руд елементів: Феруму, Хрому, Ванадію, Ніколу, Купруму та ін.

Межа Мохо (за ім'ям серб. геофізика А. Мохоровичича (1857–1936), який *вперше її описав*) – нижня межа земної кори на глибині на суші 30–70 км, на дні морів і океанів 5–15 км, на якій відбувається різке зростання стрибком швидкості подовжніх сейсмічних хвиль з 6,7–7,8 до 7,9–8,2 км/с і густини з 2,9–3,0 до 3,1–3,5 т/м³; встановлена в 1909 р. Припускають, що це поверхня розділу між базальтовим шаром земної кори та мантією. *Син. Поверхня Мохоровичича.*

Міграція (від гр. *migration* – переселення) – це переміщення, пересування хімічних елементів, їх рух і перерозподіл у земній корі, на її поверхні, з природними водами та повітрям в умовах дії зовнішніх факторів і безпосередньої участі живої речовини, що можна уявити як майже замкнене коло у біосфері. На міграцію впливають такі **зовнішні фактори**: а) температура; б) гравітаційна здатність, яка визначає седиментацію елементів, їх кристалізацію, леткість при вивітрюванні; в) тиск, особливо при дослідженнях магматичних, метафоричних і гідротермальних процесів; г) кислотно-основні умови середовища: рН контролює осадження сполук, впливає на рухливість катіонів, доступ живильних елементів до рослин та ін.; д) окиснювально-відновні умови особливо активно впливають на міграцію елементів-окисників O₂, Mn⁴⁺, Fe³⁺ й елементів-відновників S²⁻, H₂, Co²⁺; за умов відсутності O₂ збільшується міграція катіоногенних елементів і зменшується – аніоногенних. Навпаки, в присутності H₂S катіони осаджуються й припиняють міграцію. Відновні умови інтенсифікують міграцію сполук Mn, Ni, Cu; аеробні умови стимулюють перехід Fe²⁺ → Fe³⁺; е) життєдіяльність мікроорганізмів тісно пов'язана з рухом елементів: під їх дією вивільняються O₂, N₂, S, CH₄, CO₂.

Метаморфізм (від гр. *metamorphōtai* – перетворююсь) – процес перетворення структури, зміни текстури, мінерального і хімічного складу гірських порід під впливом фізичних умов (температури, тиску) і хімічних реакцій глибинних розчинів.

Метаморфічні породи (від гр. *metamorphōsis* – перетворення) – гірські породи, що утворилися в результаті перетворень осадових або магматичних порід у земній товщі під дією високих температур, тиску та можливих хімічних процесів. При тривалих навантаженнях внутрішні пласти порід ущільнюються, кристалізуються знову, можливі зміни їх зовнішнього вигляду й хімічного складу. Поширені 4 типи: кварцити, мармури, гнейси, сланці.

Механічні геохімічні процеси (механогенез) – процеси, що відбуваються внаслідок механічної міграції: річкова ерозія, дефляція, площинний змив і утворення делювію, морська абразія, мулова та ін. седиментація.

Мінерал (від лат. *minera* – руда) – природна неорганічна речовина, що виникла в результаті природних фізико-хімічних процесів на поверхні та всередині гірських порід, руд, земної кори й є її складовою частиною; має кристалічну будову, певний хімічний склад, якому відповідає формула, можливий вміст різноманітних домішок та притаманні йому фізичні властивості. Напр., залізна руда, самородне золото, мідь, срібло, алмаз, графіт. Штучні алмази, рубіни, смарагди не є мінералами через неприродне походження, не є мінералом і самородна ртуть, кремій і бурштин, оскільки не мають кристалічної ґратки; природні перли, мармур, граніт – теж не мінерали, оскільки не мають сталого хімічного складу. На Землі відомо мінерали: польові шпати, силікати, в т. ч. слюди, олівіни, піроксени та кварц; оксиди, галіти, сульфати, карбонати

Моніторинг (від лат. *monitor* – той, що наглядає, попереджає) – система безперервних стежень за певним процесом, явищами або об'єктом з метою виявлення його поведінки, змін, відповідності бажаному результату, а також прогнозування критичних ситуацій та запобігання їм.

Морфогенез (від гр. *morphē* – форма + *genesis* – походження) геол. – виникнення й розвиток форм рельєфу земної поверхні.

Мули – біокосні системи, які мають аналогію з ґрунтами з тією різницею, що замість атмосферного повітря мули оточені водою, яка просочує їх, чинить на них певний вплив; це тонкодисперсні, землисті відкладення з органічною складовою на дні водойм. Характерні особливості: ріст товщі мулу знизу вгору, вплив вищих рослин і простіших на їх утворення і склад, особливо, для континентальних водойм.

Надра – глибини земної кулі, те, що міститься від її поверхні до центру, включаючи материки і океанічну кору, мантію, ядро Землі. У вузькому розумінні, це частина земної кори, де є можливими родовища й їх видобуток.

Нафта (від тюрк. *neft*) – мінеральна рідка горюча оліїста на дотик речовина, не розчиняється у воді, темно-бурого або чорного кольору зі слабкою флуоресценцією, легша за воду, $\rho = 0,79-0,97$. Залягає в осадовій оболонці надр землі і океанського дна, т. зв. «кишенях»; використовується як паливо, а також як сировина для одержання низки цінних продуктів (гас, бензин, реактивне паливо, мазут та ін.). За хімічним складом – це складна суміш рідких вуглеводнів з розчинними в них твердими і газуватими; містить 98 % алканів, циклоалканів, аренів різної молекулярної маси та різного співвідношення в залежності від родовищ. Нафта також містить невелику кількість кисневих похідних – це нафтові кислоти, азотисті й сірчисті сполуки гетероциклічної будови; у більшості сортів є незначний вміст алкенів, виняток – родовища Канади, що містять суміш алкенів від C_6H_{12} до $C_{12}H_{24}$. У важкій нафті до 20 % смолистих і асфальтових речовин.

Нітрифікатори (від гр. *nitron* + лат. *facio*) – бактерії, що окиснюють NH_3 та амонійні солі до нітратів за двостадійним механізмом. Бактерії I-ї фази – нітритні, являють собою 4 роди: *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosolobus*, *Nitrosospira*, які окиснюють NH_3 з виділенням енергії за рівнянням:

$2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -663$ кДж/моль. Бактерії II-ої фази – нітратні, родів *Nitrobacter*, *Nitrospira* доокиснюють HNO_2 до HNO_3 за рівнянням: $2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3$, $\Delta H = -142$ кДж/моль. Ефективність використання енергії, що виділяється, родами *Nitrobacter*, *Nitrosomonas* сягає 55 %. Взаємовідносини між бактеріями I і II фази є метабіотичними – такими, що для нітратних бактерій субстратом є продукт життєдіяльності нітритних. Амонійний азот NH_4^+ краще утримується в ґрунті та ефективніше засвоюється рослинами, ніж нітратний

Нітробактерії (від *гр. nitron* – селітра + *гр. baktēria* – паличка) – мікроорганізми, що окиснюють нітритну кислоту на нітратну, це бактерії II-ї фази

Сульфідогенез – процес відновлення сірки сульфатів до сірководню або сільфідів за участю сульфатредуючих бактерій.

Техногенні геохімічні процеси зумовлені антропогенною діяльністю, вони охоплюють усю ноосферу.

Фізико-хімічні геохімічні процеси – процеси в біосфері, зумовлені природними фізико-хімічними умовами, напр., магматичні, гідротермальні, гіпергенні, метаморфічні.

2.9.4. Методи, методологія та основні концепції науки

Основні методи геохімічних досліджень класифікуються як картографічні, палеогеографічні, безпосередньо, геохімічні та порівняльно географічні. Методи, що застосовують для аналізу природних об'єктів, поділяють на хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

Основою хімічних методів є кількісне вимірювання аналітичного сигналу, який виникає шляхом хімічної реакції дослідних зразків з органічними або неорганічними реагентами для визначення наявності тих або ін. елементів. Для якісного аналізу використовують аналітичний якісний аналіз. Для кількісного визначення застосовують **гравіметричний (ваговий) і титриметричний (об'ємний) методи**.

Гравіметричним методом визначають вологість, мінеральний залишок, карбонати у мулах, нафтопродукти у воді шляхом виділення та зважування.

Титриметрією через вимірювання об'ємів і послідовних розрахунків визначають жорсткість води, гідролітичну кислотність, наявність гумусових речовин, синтетичних поверхнево активних речовин (ПАР – сучасних синтетичних миючих засобів) у природних водах, їхній катіонний та аніонний склад, а також забруднення важкими, амфотерними та лужноземельними металами.

Основою **фізико-хімічних методів аналізу** є аналітичний сигнал, який виникає в результаті процесів окиснення-відновлення на електродах. До цього виду методів належать методи, в яких оптичний або електрохімічний сигнал вимірюють за допомогою спеціальних приладів, напр., фотоелектроколориметрія.

Методи, в яких не відбуваються хімічні перетворення, а використовується спеціальна апаратура називаються **фізичними**, серед них: люмінесцентний аналіз, спектрофотометрія, інфра-червона спектроскопія. Останні – використовують для визначення органічних сполук у воді (амінів, амінокислот, спиртів, бензену, кетонів, вуглеводнів, альдегідів, лігнінсульфонових кислот, гумусових речовин, синтетичних ПАР), а також йонів амонію, важких металів, нітратів, флуоридів та сірковмісних неорганічних і органічних сполук. За допомогою люмінесцентного аналізу визнача-

ють нафтопродукти, хлорорганічні та ароматичні сполуки, спирти, карбонові кислоти ацетон у воді, а у повітрі – смоли, ароматики, кетони.

Спектроскопія дозволяє встановити вміст мікроелементів у ґрунтах, донних відкладеннях; більшість металів та Арсен у воді; берилій у повітрі.

Атомно-адсорбційним методом визначають важкі та токсичні метали в усіх компонентах біосфери.

Хроматографічний метод застосовують для визначення пестицидів, нафтопродуктів, ароматичних вуглеводнів, ПАР ліпідів, фенолів, альдегідів, ін. органічних сполук у воді, мулах і повітрі. а також неорганічних катіонів і аніонів.

У прикладному сенсі **методологія** – це система, або сукупність, або комплекс підходів і принципів діяльності дослідника, на які він спирається для одержання нових знань, їх подальшої розробки в дослідженні.

Методологія геохімії – це спосіб, норми і положення мислення при створенні теоретичних основ науки геохімії. Методологія геохімії побудована на загальних законах діалектики та на вивченні закономірностей міграції хімічних елементів у геологічних системах. передусім, ураховує положення **геологічної історії та системного підходу**.

Положення геологічної історії диктують в цій галузі наукознавства науковий підхід історизму при розгляданні питань виникнення, розвитку й існування в часі планети Земля. Крім того, вони пов'язані з філософськими доктринами поглядів на природу, створеними під час розвитку цивілізацій людства: вчення і праці Теофраста, Плінія, Левкіппа, Платона, Демокрита, К. Птолемея, О. Гумбольда, Ж. Бюффона, Г.С. Сковороди, М.В. Ломоносова, Ф. Енгельса, В.І. Вернадського, К.П. Флоренського, дослідження наших сучасників Б. Коммонера, А.П. Виноградова, у т. ч. проблем еколого-біосферного напрямку Н.В. Тимофєєва-Ресовського, В.В. Ковальського та сучасної ноосферної проблематики Т. де Шардена та Е. Леруа, А.Г. Назарова, М.М. Моїсєєва та ін.

Системний аспект спонукає розгляд будь-якого природного об'єкта як системи. **Система** – це утворення з компонентів і зв'язків між ними. Вивчення систем обов'язково передбачає інформаційний підхід, оскільки з ним спряжені такі характеристики системи, як структура системи, зворотний зв'язок, центр, складність, впорядкованість, самоорганізація. **Центр системи** – це головна частина системи, структурний центр визначає її своєрідність.

Структура системи – сукупність складових частин системи і спосіб зв'язку між ними. Прикладом централізованої системи є біосфера.

Загальна теорія систем розрізняє прямі та зворотні зв'язки. Прямий зв'язок: $A \rightarrow B$, керуючий орган A (причина) впливає на керований процес B (наслідок). Приклад: Сонце \rightarrow Земля.

Символ зворотного зв'язку – $A \leftrightarrow B$, тобто відбувається прямий зв'язок $A \rightarrow B$, і одночасно – зворотний, тобто керований процес B впливає на керуючий орган A . Зворотний зв'язок позитивний у випадку, коли результат процесу посилює його, при цьому система еволюціонує: змінює свій вихідний стан. Приклад: забруднення природного середовища поліетиленом. Позитивний зворотний зв'язок особливо характерний для техногенних систем.

Зворотний зв'язок негативний у тому випадку, коли результат процесу ослаблює процес і стабілізує систему, знову відновлюючи його вихідний стан. Приклад: будь-яка природна система здатна до самоочищення. В результаті дії негативного зворотного зв'язку відбувається саморегулювання: будь-яке відхилення від стаціонарного стану викликає в системі процеси повернення до вихідного стану за принципом Ле-Шател'є.

Зараз вищеперелічені аспекти доповнюються такими новими аспектами, як **інформаційний і синергетичний**.

Інформаційний аспект, безперечно, містить в собі знання і головні досягнення в суміжних науках біології, геології, хімії, геохімії, екології, ґрунтознавстві та біогеохімії. До нього відносяться теорії загально-наукового значення (напр., теорія хімічної будови), вчення, як класичні (напр., атомно-молекулярне вчення), так і ті, що народжені в період становлення геохімії (напр., вчення про ґрунтово-геохімічні ландшафти); термінологія і нові поняття, які формують геохімію. Велику роль в інформаційному аспекті відіграють *фундаментальні закони* природи (закон збереження речовини та енергії), *закони*, що виникли на базисі саме геохімічної науки, а також її *закономірності, правила та принципи*, які сформувалися в ході геохімічних досліджень. Головна особливість **методології** геохімії – вивчення міграційного руху атомів у земній корі, ін. оболонках Землі та планет Сонячної системи.

Синергетичний аспект. У сучасних умовах, у світлі найважливіших досягнень природознавчих наук у системі підходів методології геохімії розглядається синергетика, під якою розуміють інтегративний напрямок в методології будь-якої науки та теоретичну основу відкритих систем. Синергетика – науково-філософський принцип, що розглядає природу, світ, біосферу як самоорганізовану комплексну систему. Отже, в природознавстві, в геохімії та ін. гібридних науках синергетика – це виникнення нового порядку, утворення нових рівнів організації матерії після необоротного руйнування старих структур. Синергетичний підхід сприятиме глибокому та повному, для певного відрізка часу, знанню такого складного відкритого самоорганізованого об'єкта, як біосфера та її підсистемних об'єктів – геосфер. Синергічна складова методології забезпечує розуміння напрямків еволюційного розвитку природознавства.

До **основних концепцій** геохімії, які уявляють собою систему поглядів на певну проблему, наукову дисципліну або процеси, що вивчаються в цій науці відносяться такі: 1. Поширення хімічних елементів. Концепція розглядає закономірності вмісту елементів, показників їх вмісту та властивостей.

2. Міграція хімічних елементів. Ця концепція стосується шляхів руху елементів та встановлення параметрів міграції.

3. Геохімічне поле (або геохімічний потік). Концепція встановлює межі території наявності та розповсюдження певних елементів у межах зони розташування їхніх рудних родовищ.

4. Геохімічні бар'єри. Концепція щодо виникнення, класифікації за масштабністю, накопиченням, напрямком, встановлення характеру, площі бар'єра, зміни міграції геохімічного потоку.

5. Ландшафтно-геохімічні системи і процеси. Концепція обговорює таксономію, класифікацію, номенклатуру, ряд, групу, тип, родину, клас ландшафтів.

6. Історична геохімія і палеогеохімія ландшафту. Концепція підсумкового характеру розглядає сучасний склад ландшафту, його подальший розвиток на основі аналізу палеогеохімічних змін цієї же території.

7. Концепція параметрів, або градієнтів – це кількісна геохімічна оцінка на різних рівнях (від локального до глобального) зміни параметрів при вивченні процесів або геохімічних систем.

Лекція 10. Закони геохімії.

Огляд геосфер земної кулі: класифікація, історія виникнення.

План

2.10.1. Закони, закономірності та правила геохімії.

2.10.2. Класифікація геосфер.

2.10.3. Гідросфера: Твердість природних прісних вод.

2.10.4. Атмосфера: історія виникнення, склад.

2.10.5. Інші геосфери.

2.10.1. Закони, закономірності та правила геохімії

2.10.1.1. Закони. Основний закон геохімії В.М. Гольдшмідта: вміст хімічних елементів в земній корі залежить від будови їх атомного ядра, а їх міграція – від будови електронних оболонок, які визначають властивості елементів.

Закон біогенної міграції хімічних елементів Вернадського (1942): міграція хімічних елементів в біосфері здійснюється або за безпосередньою участю живої речовини, або ж відбувається в середовищі, геохімічні особливості якого (присутність O_2 , CO_2 , N_2 та ін.) зумовлені живою речовиною, як сучасною, так і тією, що функціонувала на Землі в минулі геологічні епохи. Отже., жива речовина – не вторинний, а головний фактор міграції хімічних елементів.

Закон біологічного колообігу: у ході біологічного колообігу атоми поглинаються живою речовиною й заряджаються енергією, перетворюючись на геохімічні акумулятори. Залишаючи живу речовину, вони віддають енергію, що акумулювали, навколишньому середовищу. Вперше закон був сформульований О.І. Перельманом (1912–1998) у 1982 р. на основі праць В.І. Вернадського, Б.Б. Полинова (1877–1952), В.Р. Вільямса (1863– 1939).

Закон вектора розвитку: в біосфері будь-який розвиток є односпрямованим; життя живих організмів або систем відбувається лише одного разу і в одному напрямку від народження до смерті.

Закон загального розсіювання хімічних елементів Кларка-Вернадського (амер. геохімік Ф.У. Кларк, 1847–1931): у будь-якому природному об'єкті (в т. ч. в живій речовині) містяться всі хімічні елементи, які є в земній корі, тобто всі елементи є всюди. Наслідком з нього є висновок Вернадського про «розповсюдженість» життя: в біосфері життя було завжди та є всюди.

Закон еколого-геохімічний: асоціації хімічних елементів, що утворюють значні техногенні аномалії, визначаються рівнем розвитку науки й техніки в період забруднення. Автор закону – сучасний рос. геохімік В.О. Алексеєнко.

Закон незворотності еволюції: еволюція є незворотною; організм або жива система не може повернутися до попереднього стану предків, колишньої цивілізації або геологічного оточення. Закон. встановлений в 1893 р. бельг. палеонтологом Л. Долло (1857–1931).

Закон ноосфери Вернадського: на сучасному рівні розвитку людства біосфера необоротно й неминуче перетвориться в ноосферу, де розум людини відіграватиме головну роль у розвитку біосфери та відношень людини й природи (1944 р.). Через 50 р. у 1994 р. рос. еколог М.Ф. Реймерс висловив думку, що незважаючи на справедливість цього закону, він далекий від реальності й недостатній для наукового прогнозу. На його погляд, у майбутньому «керувати люди будуть не природою, а передусім собою. І в цьому суть закону ноосфери».

Закон обмеженості природних ресурсів – у процесі розвитку цивілізації глобальні запаси природних ресурсів поступово зменшуються, деякі – вже виснажені, що потребує обґрунтованого і суворо контрольованого природо-користування та обов'язкового науково-технічного удосконалення. Формулювання закону належить рос. зоологу й екологу М.Ф. Реймерсу (1931–1993).

Закон Сеченова (рос. природознавець і фізіолог І. М. Сеченов, 1829–1905): розчинність кисню (та ін. газів повітря) у морській (солоній) воді є значно меншою, ніж у річковій (тобто прісній) воді, що обмежує умови існування прісноводних риб у водах морів. Математичний вираз закону: $c_s = c_s^0 e^{-kc}$, (40) де c_s , c_s^0 – розчинність газу у солоній і прісній (дистильованій) водах, відп; c – концентрація морської води; k – стала, яка залежить від природи солі. Цим пояснюється швидка загибель прісноводних риб та ін. аеробних гідробіонтів через ядуху у морських водах. Натомість, деякі морські риби гинуть у річковій воді, незважаючи на достатню кількість O_2 у воді з ін. причин, а саме, через підвищення осмотичного тиску.

Закон просторової геохімічної спряженості ландшафтів Полинова: потоки речовини в ландшафтах мають системоутворююче значення та визначають їх геохімічну структуру.

Закон Ферсмана-Гольдшмідта: геохімія елемента в земній корі визначається як хімічними властивостями, так і величиною кларка.

2.10.1.2. Закономірності геохімії. Ізотопна закономірність: серед ізотопів одного елемента зазвичай переважають ті, масові числа яких кратні чотирьом, напр., в залежності від величин масових чисел масові частки ізотопів Оксигену розподіляються таким чином: ^{16}O (масове число є кратним чотирьом) – 99,75 %; всі інші – у мінімумі: ^{17}O – 0,04 %; ^{18}O – 0,2 %.

Закономірність Оддо-Гаркінса: елементи з парними атомними номерами та парними значеннями атомних мас є більш поширеними в біосфері, ніж елементи з непарними номерами і непарними атомними масами. Її встановили у 1917 р. іт. хімік Д. Оддо (1865–1954) і амер. вчений В. Гаркінс (зустрічаються написи Гаркіс, або Харкінс, 1873–1951). Масові кларки перших 9 парних

елементів становлять 86,43 %, непарних – 13,03 %. В. Гаркінс пояснює цей факт більшою стабільністю елементів з парними зарядами ядер.

Закономірність усереднення: кларковий вміст хімічних елементів у ґрунтах являє собою усереднені значення кларків тих самих елементів у гірських породах. Формулювання базується на визначенні вмісту та розподілу елементів у ґрунтах рос. геохіміком О.П. Виноградовим (1895–1975).

Закономірність Ферсмана: з ускладненням будови атомних ядер хімічних елементів, збільшенням його маси, кларки елементів зменшуються.

Закономірність поширення елементів в земній корі вперше вивчав В.І. Вернадський шляхом поділу елементів на 5 декад. Ним встановлено крайня **нерівномірність** їх розподілу, напр., сумарна масова частка Оксигену і Силіцію складає 70 %, а дев'ять таких елементів як О, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na складають 98 % від загальної маси усіх елементів земної кори. Продовженням дослідження у цьому напрямку були праці рос. академіка О.Є. Ферсмана.

Закономірність переважання в літосфері елементів з атомною масою (ат. м.) кратній 4-м, напр., 49,52 % О (ат. м. 16), 1,94 % Mg (ат. м. 24), 25,75 % Si (ат. м. 28), 0,048 % S (ат. м. 32), 3,29 % Ca (ат. м. 40), 4,7 % Fe (ат. м. 56).

Закономірність переважання в літосфері шостих за протонним числом парних або непарних елементів у таблиці Д.І. Менделєєва, напр., парних №8 О (49,52 %), №14 Si (25,75 %), №20 Ca (3,29 %), №26 Fe (4,7 %), №38 Sr (0,037 %), №50 Sn ($2,5 \cdot 10^{-4}$ %), №56 Ba (0,047 %) і непарних №1 Н (0,88 %), №7 N (0,03 %), №13 Al (8,05%), №19 K (2,4), №25 Mn (0,08 %).

2.10.1.3. Правила геохімії. Правило Менделєєва (рос. хімік Д.І. Менделєєв, 1834–1907): хімічні елементи з малою атомною вагою (масою) є більш поширеними, ніж елементи з великою атомною вагою (масою).

Правило Оддо-Гаркінса (італ. хімік Д. Оддо (1865–1954): серед сусідніх елементів періодичної системи у парних хімічних елементів кларки завжди вищі, ніж у непарних елементів. Напр., кларк Ti (№22) – 0,58 %, а сусідніх непарних Sc (№21) і V (№23) – 0,001 % і 0,016 %, *відп.*

Правило Перельмана I (рос. геохімік О.І. Перельман, 1912–1998): геохімічна робота живої речовини створює переважання різко окиснювальної обстановки на земній поверхні, яка з глибиною змінюється на відновну.

Правило Перельмана II: геохімічна особливість системи визначається провідними елементами, які мають високі кларки, активно мігрують і накопичуються в цій системі.

Правило Полінга I (американський фізик і хімік Л. Полінг, 1901–1994, сформулював 5 правил визначення кристалічної структури складних кристалів): у найщільніших упаковках крупні катіони розташовуються в октаедричних пустотах, менші займають тетраедричні положення, а дрібні – трикутниківі. (Крупними вважають катіони, якщо відношення радіусів катіона до аніона більше 0,414; меншими – з їх відношенням у діапазоні 0,414 – 0,215; дрібними – з відношенням менше 0,215.) При відношенні понад 0,414 виникають кубічні багатогранники або утворення зі структурою трикутнкової призми (1929).

Правило Полінга II (1929): у стабільній кристалічній структурі повинен дотримуватися локальний баланс валентностей, тобто сума *валентних зусиль*

усіх найближчих сусідів даного атома дорівнює або наближена до його власної валентності. (Під *валентними зусиллями* розуміють відношення валентності атома до його координаційного числа.) Отже, за цим правилом заповнення положень в структурі кристала з великим відхиленням від локального балансу є мало ймовірним.

Правило Ферсмана I (рос. геохімік О.Є. Ферсман, 1883–1945): у дисоційованих стопах, розчинах і флюїдах послідовність кристалізації мінералів йде за зниженням енергії кристалічних ґраток. Це положення також відповідає послідовності окремої кристалізації мінералів у певному процесі, *напр.*, магматичному – в надрах Землі, і загальних – від високотемпературних ендегенних до низькотемпературних екзогенних процесів.

Правило Ферсмана II: у мінералів з однаковою кристалічною будовою та аналогічними формулами хімічного складу твердість зростає зі збільшенням енергії кристалічної ґратки, тобто при збільшенні величин *енергетичних коефіцієнтів* (ЕК) і *валентних* ЕК (ВЕК) йонів, що складають кристалічну ґратку.

Правило Ферсмана III: розчинність йонних сполук зменшується зі збільшенням енергетичних коефіцієнтів (ЕК) катіонів і аніонів – складових сполук.

Правило Ферсмана IV: при переході від високотемпературних до більш поширених у біосфері екзогенних процесів (тобто при збільшенні ролі йонів з невеликими значеннями ЕК) відбувається еволюція забарвлення мінералів від чорного та темно-зеленого до білого та безбарвного.

2.10.2. Класифікація геосфер

Під **геосферами** розуміють концентричні шари геоїда Землі та її зовнішньої оболонки, на які поділяється речовина нашої планети. Геосфери бувають по відношенню до земного геоїда **внутрішніми** та **зовнішніми**.

2.10.2.1. До внутрішніх геосфер відносяться: ядро, мантія з усіма її частинами і літосфера. Центральне місце належить твердому сферичному **ядру** Землі – суб'ядру та його рідкій оболонці – зовнішньому ядру, що знаходиться на глиб. 2900 км і має діаметр 6920 км, його речовина складається, головним чином, із заліза та нікелю.

Над ядром розташовується **мантія**, яка складається з 3-х частин – нижньої, середньої та верхньої мантій, до межі Мохоровичича, що відділяє її від земної кори (рівень глиб. 5–75 км). За хімічним складом речовина мантії є найбільш наближеною до складу первісної речовини Землі давнини 4,5 млрд р. т., хоча її зміни характеризуються істотним збідненням на легкі елементи (К, Na, N, H), зникненням Fe і Ni та збагаченням на SiO₂ і MgO.

Між верхньою мантією та земною корою, остиглою масою, що перетворилася на гірську породу, розміщується **астеносфера** (від *гр. asthnēs – слабкий* + *sphaira – куля*) – це шар заниженої твердості, міцності й в'язкості у верхній частині мантії Землі, який підстиляє літосферу. Верхня її межа є на глиб. 100 км під материками і 50 км під океаном, нижня – на глиб. 250-350 км. За певних умов текуча астеносфера перетворюється на рідку магму, що є причиною вулканізму, а рухи та переміщення в ній викликають тектонічні зсуви та струси.

Земна кора разом з верхніми шарами мантії до глиб. 50-250 км являє собою тверду геооболонку – **літосферу**. Континентноподібні утворення з'явилися

на планеті 4 млрд р. т. Літосфера утворюється в процесі остигання астеносфери – частково розплавленого SiO₂, за назвою «силікатний лід». Верхній тонкий родючий шар на суші утворює окрему геосферу – **педосферу** (грунт). Сучасний стан педосфери дуже відрізняється від ґрунтів, які характеризуються природною нормою водневого показника рН, величиною гідролітичної кислотності, певним вмістом мікро-, ультрамікроелементів, гумусу та ін. компонентів, які визначають геохімічний фон даної місцевості та зберігаються в екологічно чистих зонах лісопарків. Відбувається виникнення техногенних ґрунтів, які раніше не існували в природі та є результатом людської діяльності: оазиси з поливними ґрунтами, осушені торф'яники, болота. Помилкове окультурювання призводить до погіршення ґрунтів – ерозії, засолення, знищення лісів і заливних лук.

2.10.2.2. Зовнішні геосфери – це водна оболонка, тобто поверхневі природні води, або **гідросфера**, та газова оболонка, або **атмосфера**.

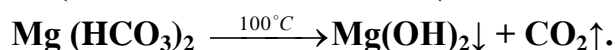
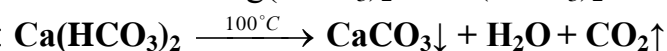
2.10.3. Гідросфера. Жорсткість природних прісних вод.

2.19.3.1. Гідросфера – має змінну товщину, сягаючи в океані бл. 11 км, переривиста. Тверда водна геосфера має власну назву **кріосфера** (*від гр. kryos – мороз*) – це багатолітні мерзлі породи в земній корі та льодовики і засніжені верхівки гір на поверхні планети. Гідросфера з'явилася на Землі пізніше за літосферу, бл. 3,8 млрд р. т., завдяки дегазації планети, яку ініціювали мантійні розплави, що зливалися на поверхню, скипали через попадання в зону меншого тиску і виділяли леткі речовини, у т. ч. і водяну пару. До складу поверхневих вод входять інертні та ін. розчинені гази: O₂, CO₂, N₂, метан CH₄ та його газуваті гомологи, H₂ і сірководень H₂S, NH₃, CO, галогеноводні; йони металів: Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺; аніони: HCO₃⁻, HS⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻.

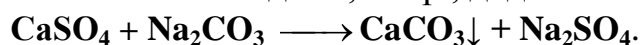
Перелік речовин у різній формі відбиває неорганічний склад природних морських і прісних вод, але майже завжди природні води містять і органічну речовину, оскільки води є природним середовищем для багатьох організмів. У сучасних водах присутні фосфат-, нітрит-, нітрат-іони через змив добрив і пестицидів з полів, детергенти скидних вод, ін. полютанти різних виробництв.

Питні та водопровідні води характеризуються **жорсткістю (Ж)** – це показник якості прісних вод, під яким розуміють сукупність компонентів води, зумовлених наявністю бікарбонатів катіонів Mg²⁺ (магнієва Ж) і Ca²⁺ (кальцієва Ж); а їх суміш із сульфатами, хлоридами, ін. зумовлює **загальну Ж**.

2.10.3.2. Жорсткість води. Загальну жорсткість поділяють на **карбонатну**, або **тимчасову**, та **некарбонатну**, або **постійну**. Карбонатна – зумовлена бікарбонатами – солями Mg(HCO₃)₂ і Ca(HCO₃)₂ і може усуватись звичайним кип'ятінням:



Некарбонатну, або постійну, жорсткість зумовлюють розчинені сульфати, силікати, хлориди, фосфати і нітрати, й її можна усунути за допомогою йонообмінних смол або хімічними методами, напр., доданням соди:



Жорсткість води виражається у ммоль-екв/л, це визначає, що карбонатна жорсткість відповідає тій частині катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺, яка еквівалентна аніонам

HCO_3^- , що містить вода, а постійна жорсткість – катіонам, що еквівалентна йонам SO_4^{2-} ; 1 ммоль·екв/л відповідає 20,04 мг/л Ca^{2+} , або 12 мг/л Mg.

У країнах Європи і США за одиницю прийнято градус жорсткості 1° (нім., позначка d°) = 0,01 г CaO в 1 л води, що відповідає 0,357 ммоль·екв/л або $1d^\circ$ відповідає 17,86 мг/л CaCO_3 у воді; 1 фр. град., t° – 10 мг/л CaCO_3 ; 1 амер. град. дорівнює 1 мг/л CaCO_3 .

$$\text{Загальну жорсткість визначають за формулою: } \mathcal{J} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}. \quad (41)$$

За загальною жорсткістю природні води класифікують (ммоль екв/л): *дуже м'яка* – до 1,5; *м'яка* – від 1,5 до 3; *середньо-тверда* 3–4,5; *досить тверда* 4,5–6,5; *тверда* 6,5–11; *дуже тверда* – > 11. Норматив за ДСанПіН України 2.2.4-400-10 загальної жорсткості питної води – ≤ 7 ммоль-екв/м³.

2.10.4. Атмосфера: історія виникнення, склад

Атмосфера складається з кількох шарів і поступово на висоті понад 2000 км переходить у космічний простір: її приземний шар – **тропосфера** (8–12 км від поверхні Землі); тонкий шар тропопаузи; **стратосфера** (між висотами 8–17 і 50–55 км), в якому вміщується озоновий шар; стратопауза як перехідний шар; **мезосфера**, що сягає висоти 80 км; **термосфера**, або йоносфера на висоті 80–800 км від Землі) та остання зовнішня геосфера – **екзосфера** – найвища розріджена частина атмосфери. Далі починається відкритий космічний простір.

Історія атмосфери, також як і гідросфери, пов'язана з дегазацією планети, однак її виникнення було набагато раніше – 4–4,7 млрд р. т. Спочатку вона була розрідженою з переважанням метану, але в процесі еволюції додатково набула в своєму складі легких сполук: NH_3 , N_2 , CO_2 , CO, He, H_2 , H_2O . Ущільнення протоатмосфери (стародавньої атмосфери) відбувалось поступово через вихід в космос легких газів (He, H_2) і концентрування газуватих складних речовин, що супроводжувалось інтенсивною дегазацією поверхні. Вже 3 млрд р. т. Землю окутувала атмосфера, основу якої складали CO_2 і N_2 під тиском бл. 4 атм і вона вже була нейтральною зі слабкими проявами відновних процесів. Виверження вулканів були одним з основних джерел поповнення атмосфери CO_2 і CO, вміст яких за оцінкою сучасних карбонатних порід сягає 10^{17} т. Еволюція атмосфери супроводжувалася зміною освітленості, температури та радіаційного фону, процесами вивітрювання силікатів з витратами атмосферного CO_2 :

$\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$. Зменшення CO_2 також пояснюються процесами утворення мінералів океанічної кори та фотосинтезу зелених рослин і бактерій, які поповнювали атмосферу киснем. Утворенню кисню також сприяла фотодисоціація води: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 + \text{O}$ з наступною рекомбінацією:

$\text{O} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2$ та галогенування оксидів лужних і лужноземельних металів:



Анаеробний фотосинтез 3,5 млрд р. т. заустив механізм окиснення з корінною перебудовою складу атмосфери. По-перше, це виникнення озонового шару, по-друге, оксигенація приземної атмосфери. Аеробне окиснення метану до CO_2 і амонію за схемою: $\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2$, поступово привели знову до зміни газового складу атмосфери.

З процесами оксигенації склад передбіотичної атмосфери корінним чином змінюється, виникають нові біогеохімічні цикли елементів, поширюються процеси, пов'язані з активністю бактерій, утворюється озоновий шар, збільшується різноманітність життя, поступово атмосфера з відновної перетворюється на окиснювальну і набуває сучасного стану і складу.

2.10.5. Інші геосфери

Крім вищеперелічених основних геосфер Землі виділяють такі:

- **магнітосферу** – магнітне поле Землі, що поєднує всі її оболонки і поширюється на навколопланетний простір, який зазнає дію земного магнетизму;
- **біосферу** – простір, що поєднує верхню частину земної кори: педосферу, гідросферу, тропосферу, де йде потужний масо- й енергообмін та існує життя;
- **соціосферу** – (*від лат. socialis – суспільний*) – людство, суспільство, разом з природним середовищем, що ним освоєно; разом така сукупність є складовою географічної оболонки;
- **антропосферу** (*від гр. anthrōpos – людина*) – складову соціосфери, яка охоплює людство як сукупність індивідів;
- **ноосферу** – сферу розумного життя, що крім біосфери поширюється на близький космос.

Лекція 11. Хімічні елементи в біосфері

План

- 2.11.1. Головні теорії розповсюдження хімічних елементів у геохімії.
- 2.11.2. Показники вмісту хімічних елементів у компонентах біосфери
- 2.11.3. Закономірність поширення елементів за Ферсманом: надлишкові та дефіцитні елементи.
- 2.11.4. Вміст хімічних елементів у геосферах Землі.
- 2.11.5. Огляд відомих геохімічних класифікацій хімічних елементів.

2.11.1. Головні теорії розповсюдження хімічних елементів у геохімії.

Теорії, що відбивають поширення хімічних елементів на планеті, як основу для розуміння функціонування біосфери, розробив В.І. Вернадський. Головною закономірністю поширеності елементів є переважання легких елементів, що пов'язане з будовою атомних ядер, їх стійкістю та ядерним синтезом у центральній частині зірок. У земній корі переважають ядра з невеликим і парним числом протонів і нейтронів.

Теорія парагенезису хімічних елементів (1909), або теорія сумісного концентрування елементів, їх оксидів або солей в мінералах та ін. геологічних утвореннях пов'язана з послідовною кристалізацією речовин в умовах поступового охолодження розплавів різного складу. Поглиблення досліджень проблем теорії парагенезису привели до визначення п'яти правил стійкості кристалічної решітки (Л. Полінг, 1929 р.), I (В.М. Гольдшмідт, 1932) та II принципів кристалохімії (А.Ф. Капустянський, 1933), створення динамічної теорії кристалічної решітки (М. Борн, Х. Кунь) для пояснення фізичних властивостей кристалів та геоенергетичної теорії, що встановлювала послідовність випадіння

мінералів при мінералоутворенні шляхом охолодження розплавів, завдяки зв'язку величин енергій їх кристалічних решіток (О.Є. Ферсман, 1933–37 рр.).

Теорія розсіяного стану хімічних елементів пояснює, що основний стан рідкісних хімічних елементів є розсіяний. До рідкісних елементів відносяться велика група з 54-х малопоширених в природі елементів, їхній кларк зазвичай є меншим за 0,01 % (мас.), а видобування пов'язане зі значними труднощами. Їх поділяють на такі групи: • **легкі**: Li, Rb, Cs, Sr, Be;

• **рідкісноземельні**: Sc, Y, La та лантаноїди;

• **важкотопкі**: Zr, Nb, Ta, Mo, W, Hf;

• **розсіяні** – це рідкісні елементи: Rb, Sc, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te, Re, Cd, I, Br, які не утворюють покладів або самостійних мінералів у земній корі, або ці мінерали є дуже рідкісними;

• **платинові метали**: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; • **благородні гази**: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn;

• **радіоактивні елементи**: Ac, U, Th та ін. актиноїди;

Рідкісні елементи зазвичай є ізоморфними домішками в поширених мінералах, напр., Rb заміщує K; Se – S; Cd – Zn. Основоположним законом теорії розсіяного стану хімічних елементів є закон загального розсіювання елементів Кларка–Вернадського.

Теорія міграції хімічних елементів базується на своєрідній формі організованості як властивості біосфери, що має першорядне значення в її функціонуванні. За В.І. Вернадським, міграція атомів в біосфері здійснюється, головним чином, завдяки діяльності живої речовини. Біогенна міграція відбувається не тільки на рівні хімічних елементів, але й на рівні їхніх ізотопів. Підсумком міграційних процесів за участю організмів є формування 3-х планетарних оболонок Землі – атмосфери, гідросфери, літосфери з її зовнішнім шаром – ґрунтом, і внутрішніми – осадовим та гранітним шарами. Біогенна міграція є частиною загальної міграції хімічних елементів, переміщення яких підлягають законам рухливих рівноваг, закону міграції Вернадського, мають циклічний характер і спричинені силами життя.

Геоенергетична теорія О.Є. Ферсмана спирається на закон послідовної кристалізації з розплавів, термодинамічний закон Гесса та закон ізоморфізму; ґрунтується на вченні про енергії кристалічних решіток, положенні про різноманітні властивості атомів і умови їх існування. Ввід геоенергетичних показників для катіонів і аніонів (зараз їх називають «енергетичні коефіцієнти Ферсмана», позначка ЕК) дозволили аналізувати реальні природні процеси мінералоутворення. Теорія пояснює парагенезис мінералів і хімічних елементів, їх розподіл за різними геосферами Землі, утворення рудних покладів. Теорію створено як підхід до аналізу складних процесів в земній корі в 1933–1937 рр.

В земній корі виявлено 89 хімічних елементів, але в історії планети існували ще ін. хімічні елементи, які через радіоактивну природу, тобто нестабільність атомних ядер, та свій невеликий, в порівнянні з існуванням планети Земля ($4\cdot 5\cdot 10^9$ р.), період напіврозпаду ($T_{1/2}$), зараз є вичерпаними. Для доказу існування таких елементів здійснюють штучні ядерні реакції.

Відомо, що зараз існують 3 родини природних радіонуклідів: Урану $^{238}_{92}\text{U}$, Актиноурану $^{235}_{92}\text{U}$ і Торію $^{232}_{90}\text{Th}$, із власним ланцюгом хімічних перетворень. Кінцевим продуктом їх розпаду є ізотопи Плюмбуму $^{206}_{82}\text{Pb}$, $^{207}_{82}\text{Pb}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$, відп. Прикладом доказу гіпотези про існування при утворенні Землі більше важких ядер, ніж ядра ізоотопів Урану, є родина Нептунію. Родоначальник родини $^{237}_{93}\text{Np}$ одержано штучним шляхом, досліджено радіоактивні властивості проміжних радіонуклідів його розпаду, що мають невеликі періоди напіврозпаду і встановлено нерадіоактивний кінцевий ізоотоп Бісмуту $^{209}_{83}\text{Bi}$. Отже Нептуній і радіоактивні продукти його розпаду існували на планеті, однак внаслідок невеликого $T_{1/2}$ сьогодення існує тільки елемент Ві – кінцевий продукт природного радіоактивного розпаду родини Нептунію в самодовільному процесі сивої давнини.

2.11.2. Показники вмісту хімічних елементів у компонентах біосфери

Середній вміст хімічних елементів, відомих наприкінці XIX ст., вперше був розрахований на основі власної методики та понад 40-річних досліджень мінералів та гірських порід геохіміком Ф.У. Кларком (США). Перші відомості датуються 1869 р. для 9 хімічних елементів літосфери, а повні розрахунки для всіх відомих на той час елементів були опубліковані в 1908 р. Термін за ім'ям Ф.У. Кларка запропонував російський геохімік О.Є. Ферсман у 1933 р. як визнання наукових заслуг амер. геохіміка.

Отже, **кларк (К)** – це геохімічна характеристика середнього вмісту хімічних елементів, які складають земну кору (літосферу, гідросферу, атмосферу). Йдеться о кларках будь-якої величезної природної системи: літосфери, Світового океану, земної кулі у цілому, живих організмів. Напр., для літосфери кларк певного хімічного елемента її складу чисельно дорівнює масовій долі хімічного елемента відносно маси літосфери, у %.

У деяких випадках користуються **об'ємними кларками (ОК)**, які виражаються у % за об'ємом даного елемента до об'єму всій літосфери, й **атомними кларками (АК)** – масовою часткою атомів (%) даного елемента від їх загального вмісту в літосфері. Поняття ОК й АК введено та величини розраховано О.Є. Ферсманом і П.Н. Чирвінським. Величини кларків, об'ємних і атомних кларків, що віддзеркалюють поширення хімічних елементів, містяться в спеціальних таблицях і використовуються як при наукових дослідженнях, так і для розрахунків завдань навчального процесу.

Кларк концентрацій (K_k) – відношення середнього вмісту елемента в даній геохімічній системі (місцевий або регіональний кларк) до середнього кларка в земній корі цього ж елемента.

Термін увів В.І. Вернадський (1937) для характеристики особливостей хімічного складу ґрунтів окремих місцевостей і уявлення наскільки за складом вони відрізняються від середнього вмісту певних елементів у земній корі. K_k підкреслює геохімічну особливість окремої природної системи, пов'язану зі вмістом даного елемента щодо його вмісту в літосфері. Кількісно K_k оцінюється як відношення середнього вмісту елемента в будь-якій системі до його

$$\text{середнього вмісту в літосфері: } K_k = \frac{m_{\text{ел.сист.}}}{m_{\text{ел.літ.}}}, \quad (42)$$

де $m_{\text{ел.сист.}}$ – середній вміст елемента в природній системі; $m_{\text{ел.літ.}}$ – середній вміст елемента в літосфері.

Основним хімічним елементом всієї біосфери є Оксиген зі вмістом 47 %. Елементний склад планети точно вивчений лише для поверхневого шару та на 20 км углиб. У **гірських породах** до глибини 16 км вміст елементів такий: Силіцію – 29,5 %, Алюмінію – 8,05 %, Феруму – 4,05 %, Кальцію – 2,96 %, Магнію – 1,87 %, Натрію – 2,5 %, Калію – 2,5 %, Титану – 0,45 %, Гідрогену – 0,15 %, Фосфору – 0,093 %, Карбону – 0,023 %, інших – 0,5 %. Зі збільшенням глибини зростає вміст важких металів: Феруму, Хрому, Нікелю, Кобальту при зменшенні вмісту Оксигену. Отже, кларк найпоширенішого елемента Оксигену дорівнює 47 %, а найменш розповсюдженого Ауруму – $4,3 \cdot 10^{-7}$ %.

Найпоширенішими неорганічними речовинами **земної кори** є (дані у мас. %): SiO_2 – 60,2; Al_2O_3 – 15,2; CaO – 5,53; MgO – 3,1; FeO – 3,8; Na_2O – 3,0; K_2O – 2,8; Fe_2O_3 – 2,5; H_2O – 1,4; CO_2 – 1,2; TiO_2 – 0,7; P_2O_5 – 0,2.

Парадоксально, але факт – у земній корі Оксиген (К 49,52) і Силіцій (25,75) складають 75,27%, а 97,75% усієї літосфери належить 8 елементам (у дужках наведено кларки у мас. %): O, Si, Al (7,51), Fe (4,7), Ca (3,29), Na (2,64), K (2,4), Mg (1,94). У десятку найпоширеніших елементів попадають H (0,88) і Ti (0,58) з $K < 1$. Всі ін. елементи земної кори становлять тільки 0,79 % (!).

Перераховані вище елементи, крім Гідрогену, входять у категорію породотворюючих елементів. Такою ж умовною є категорія «рідкісних елементів». На останні (з обліком кларка Ti) припадає 0,53%, а без Ti – 0,12% усієї літосфери і їхня назва пов'язана більше з рідкісним застосуванням у народному господарстві, ніж з масовим вмістом. Метали цієї групи: Li, Rb, Cs, Fr, Be, Ra, Ga, In, Xe, Tl, Sc, La і лантаніди, Ac і актиніди, Ti, Zr, Hg, V, Nb, Ta, Mo, W, Po, Re, Tc.

2.11.3. Закономірність поширення елементів за Ферсманом: надлишкові та дефіцитні елементи. Залежність логарифмічних величин кларків хімічних елементів від їхнього номера виражається кривими Ферсмана: I – для непарних елементів; II – для парних елементів, див. рис. 2.34. На гіпотетичній монотонній *середній* (суцільна), проведеної Ферсманом крізь ламані I і II, виявилися C, S, Sc, Ge, Ni, Zn, Cu – елементи, кларк яких складає порядку 10^{-2} – 10^{-3} % у літосфері. Гіпотетичні верхня і нижня лінії (пунктирні) є межами максимальних і мінімальних кларків хімічних елементів. Максимальні кларки належать O, Si, Ca, Fe, мінімальні кларки – інертним газам.

У діапазоні графіка «*тах - середня*» перебувають т. зв. «**надлишкові**» елементи. Належність до цієї градації мають елементи: O, Al, Si, Fe, A, Ba, Th, Sr, Zn, W, Pb, H, Na, Mg тощо, основна частина яких (вони підкреслені) підкоряється **правилу Оддо-Гаркінса**. Їх кларки мають діапазон 10^{-2} – $n \cdot 10$.

У межах «*мін - середня*» виявилися «**дефіцитні**», або «недостатні» елементи: Be, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Li, B, Co, (Tc, Re) і т.д. Крім дефіцитних інертних

газів з парними протонними числами, що є винятком з правила Оддо-Гаркінса, більшість дефіцитних елементів має непарні атомні номери, а їх вміст $\leq n \cdot 10^{-3}$.

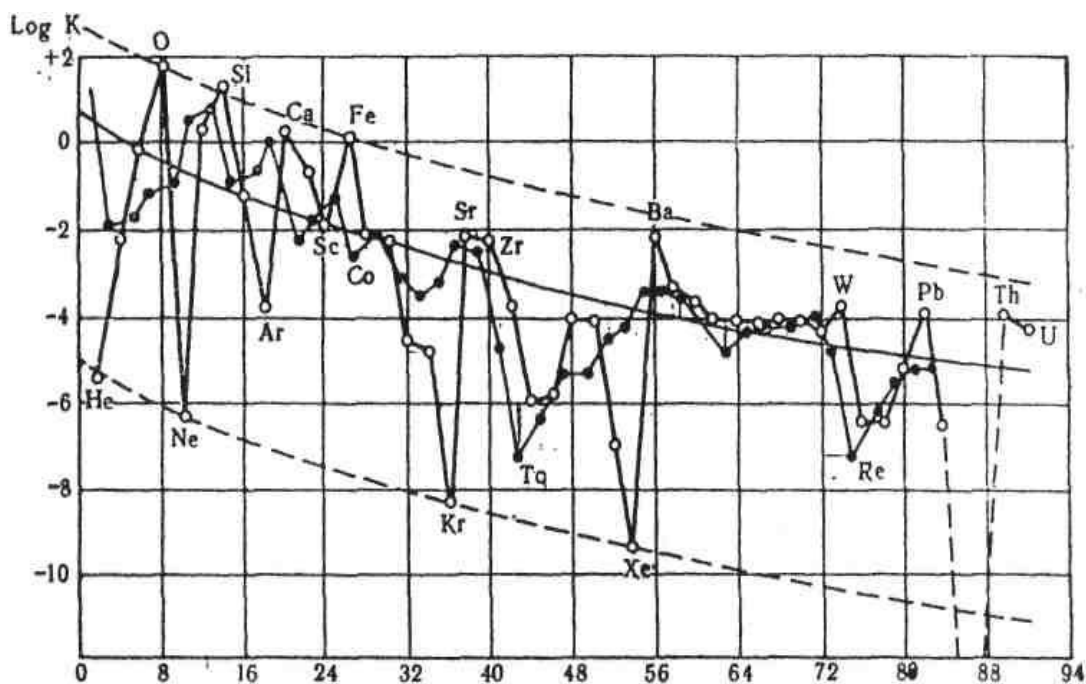


Рис. 2.34. Крива логарифмів атомних кларків хімічних елементів за О. Ферсманом

Правило Ферсмана встановлює закономірність поширення хімічних елементів: «У міру зростання атомної маси і порядкового номера, з ускладненням будови атомного ядра кларки хімічних елементів знижуються».

Для переважаючих парних елементів встановлено нез'ясовані закономірності:

❖ а) найбільшій перевазі елементів, відносна атомна маса (A_r) яких цілком ділиться на 4 (в дужках указані A_r і кларк елемента в літосфері): O (16 - 49,52%), Mg (24 - 1,94%), Si (28 - 25,75%), Ca (40 - 3,29%), S (32 - 0,048%), Cr (52 - 0,033%), Fe (56 - 4,7%) і т. д., це, до речі, стосується й ізотопів, напр., $^{12}_6\text{C}$ - 98,89 і $^{13}_6\text{C}$ - 1,08%. Надзвичайно висока поширеність Оксигену і Силіцію в природі, без сумнів, обумовлена стійкістю їхніх ядер. Згадайте будову ядер: ядрами надлишкових елементів є $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{88}_{38}\text{Sr}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$, адже вони відносяться і до *магічних*, більш того, за винятком Стронцію, – навіть до *двічі магічних*. (Нагадаємо, *магічними* називаються ядра, цілком укомплектовані нуклонами, що містять 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 протонів або нейтронів в ядрі, а *двічі магічними* – ядра з такою ж кількістю, але обох елементарних частинок: і протонів, і нейтронів ядер.)

❖ б) найбільшого вмісту в земній корі кожного *шостого* елемента періодичної системи (ПС) Д.І. Менделєєва. Це для непарних: H (№1 - 0,88%), N (№7 - 0,03%), Al (№13 - 7,51%), K (№19 - 2,4%), Cr (№24 - 0,033%), і для парних елементів: O (№8 - 49,52%); Si (№14 - 25,75%); Ca (№20 - 3,29%) і т. д.

Необхідно врахувати, що вищевказані *кларки* елементів літосфери різко відрізняються від величин, встановлених для живої речовини

2.11.4. Вміст хімічних елементів у геосферах Землі. Гідросфера Землі переважно містить Оксиген (85,7 %), на другому місці стоїть Гідроген (10,8 %),

далі йдуть Хлор (1,93 %) і Натрій (1,03 %). Але в природних водах знайдено майже всі елементи ПС, навіть рідкісні Au (10^{-9} г/л) і Ra (10^{-13} %). Для гідросфери характерна виняткова контрастність вмісту хімічних елементів. Перші 8 елементів: Оксиген, Гідроген, Хлор, Натрій, Магній (0,13 %), Сульфур (0,09 %), Кальцій (0,04 %), Калій (0,038 %), у сумі складають 99,76 %, а на інші понад 80 елементів залишається менше 1 % маси гідросфери.

На основі загальної теорії водної міграції Б.Б. Полинова О.І. Перельман запропонував оцінювати інтенсивність міграції елементів у природних водах за допомогою особливого показника – **коефіцієнта водної міграції** (K_X), який уявляє собою відношення вмісту елемента (m_{H_2O} , г/л або мг/л) в мінеральному залишку водної проби (a , г/л або мг/л) до n_X – його кларка у водовмісних породах або до його кларка у літосфері:
$$K_X = \frac{m_{H_2O} \cdot 100}{a \cdot n_X} \quad (43)$$

У розрахунку на оксиди гідросфера має такий склад, у %, мас.: SiO₂ – 48,6; Al₂O₃ – 16,5; CaO – 12,3; MgO – 6,8; FeO – 6,2; Na₂O – 2,6; K₂O – 0,4; Fe₂O₃ – 2,3; H₂O – 1,1; CO₂ – 1,4; TiO₂ – 1,4; P₂O₅ – 0,3.

Повітря атмосфери Землі як суміш газів містить такі компоненти за об'ємом: азот N₂ – 78,08 %, кисень O₂ – 20,94 %, аргон – 0,93 %, карбон(IV) оксид – 0,033 %, неон – 0,0018 %, криптон – 0,001 %, гелій – $5 \cdot 10^{-4}$ %, метан – $1,5 \cdot 10^{-4}$ %, N₂O – $5 \cdot 10^{-5}$ %, водень – $5 \cdot 10^{-5}$ %, озон – $4,5 \cdot 10^{-5}$ %, а також водяну пару. Озоновий шар атмосфери Землі, розташований над приземним шаром – тропосферою, та тропопаузою, захищає все живе від згубного впливу жорсткого УФ випромінювання Сонця та космічних променів.

Основні хімічні елементи **живої речовини** – це O – 65–70 %, H – 10 % (складові води). Частка ін. елементів, загальним числом більш 70, становить 20–25 %. При цьому у першу декаду, вміст в якій вимірюється діапазоном 0,01 – 10 %, входять C, N, Ca, K, Si, Na, Mg, P, S, Cl.

Якщо живий організм розглядати як біосистему, то в цьому випадку K_K має спеціальну назву – **біофільність**, відп.; термін запропонував О.І. Перельман. Частково біофільність бере до уваги здатність живих організмів переважно захоплювати й акумулювати деякі поживні й енергетично важливі для їх життєдіяльності елементи. Якщо вміст елемента виражається в кларках,

формула біофільності набуває вигляд:
$$B = \frac{K_{жив. реч.}}{K_{літ.}} \quad (44)$$

Величини біофільності деяких хімічних елементів наведено у табл. 2.2:

Таблиця 2.2 – Розрахункові величини біофільності хімічних елементів

Хімічний елемент	C	N	H	O	Cl	S	P	B	Br	Fe	Al
Біофільність	7800	160	70	1,5	1,1	1	0,75	0,83	0,7	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

2.11.5. Огляд відомих геохімічних класифікацій хімічних елементів

Геохімічна класифікація будується на основі періодичного закону Д.І. Менделєєва, загальних хімічних властивостей елементів-аналогів, на вивченні міграційних закономірностей окремих елементів або груп елементів, споріднених

між собою через міграційні властивості й схожу поведінку в природних геопроцесах. Найбільш поширеними є класифікації В.І. Вернадського, В.М. Гольдшмідта, О.І. Перельмана. Відомі класифікації О.М. Заварицького, Г.С. Вашингтона, Л.С. Берга, які, однак, мають занадто загальний або поодинокий характер ..

2.11.5.1. Класифікація В.І. Вернадського (1922) є першою геохімічною розробкою, в яку покладений принцип геохімічної історії хімічних елементів, їх появи і перетворень в земній корі, внаслідок певної реакційної здатності, участь в біосферних процесах міграції та колообігу, проява радіоактивності, перевага в утворенні покладів або розсіяний стан.

Інертні гази за звичайних умов не утворюють сполук з атомами ін. елементів, тільки для деяких (Xe, Kr) одержані сполуки в особливих умовах реакцій, але в природі вони не існують. Інертність не дозволяє їм брати участь в природних перетвореннях, тому їх роль в природних процесах незначна.

Благородні метали – це рідкісні і тому дуже цінні елементи, що утворюються в умовах високого тиску в глибинних магматичних процесах. Їх роль в природних процесах теж є незначною.

Циклічні елементи – найбільш численна група металів і неметалів, що також має перевагу й за масою. Кожен елемент цієї групи через свої своєрідні властивості бере участь у природних процесах, утворюючи певні сполуки, які

Таблиця 2.3. Геохімічна класифікація В.І. Вернадського

№ Групи	Назва групи елементів	Хімічні елементи групи	Масова частка елементів групи щодо маси земної кори, %
I	Інертні гази	He, Ne, Ar, Kr, Xe	$5 \cdot 10^{-4}$
II	Благородні метали	Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Au, Pt	$5 \cdot 10^{-6}$
III	Циклічні елементи	H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, Be, Cr, Zr, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	99,8
IV	Розсіяні елементи	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta	$5 \cdot 10^{-2}$
V	Рідкісноземельні елементи	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu	$5 \cdot 10^{-3}$
VI	Радіоактивні елементи	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	$5 \cdot 10^{-2}$

в результаті каскаду перетворень і кінцевої деструкції знову повертають вихідний елемент, який стає активним учасником циклічного безперервного біосферного процесу. Саме ці елементи є цеглинками мінералів, гірських порід, живої речовини, у вигляді йонів і колоїдних частинок містяться у природних водах. Циклічні процеси дозволяють удержувати елементи в зоні біосфери через міг-

раційний рух в її компонентах. Але оборотність циклів є неповною: частина елементів у виді газів зникає у космічному просторі, ін. осідають як осади, породи, мули, тимчасові організми. З часом вони знову залучаються до циклу.

Розсіяні елементи. Спостерігається панування елементів, що не утворюють хімічних сполук. Їхні маси, що утягуються у колообіг залежать від територій, де цей процес відбувається та деяких параметрів, напр., для тропічних лісів від сезонного або постійного зволоження і т. д. Рівні цих елементів у ґрунтоутворювальних субстратах також неоднакові, що відбивається на вмісті розсіяних елементів в рослинах, причому просліджуються зміни концентрацій за видовою ознакою: вміст Nb (18 мкг/г) у деревах в 3,5 рази нижче, ніж у травах (58 мкг/г). Тільки деякі елементи беруть участь в утворенні самостійних мінеральних сполук, за більшістю – в процесах на великих глибинах. Галогени утворюють сполуки в гіпергенних процесах.

У будь-якому випадку зберігається висока специфічність елементів: у досліджах жодний хімічний елемент не зміг замінити Ga в спороутворенні грибів.

Рідкісноземельні елементи не мають незалежної специфічності, беруть участь у міграційному русі разом з розсіяними. Незначна роль у життєдіяльності організмів.

Радіоактивні елементи беруть участь у складних міграційних процесах, оскільки в природі відбувається їх постійний розпад і утворення нових елементів. Для живої речовини при перевищенні ГДК є небезпечними.

2.11.5.2. Класифікація В.М. Гольдшміда (1924) будується на принципі здатності елементів формувати природні асоціації. Для того часу це був науковий прорив, адже класифікація, спираючись на хімічні властивості елементів,

Таблиця 2.4. Класифікація В.М. Гольдшміда

Назва групи	Елементи групи	Находження в біосфері	Хімічні властивості та спорідненість
1	2	3	4
Літофіли (всього 54 елемента)	Si, Ti, O, S, Al, Li, Na, K, Rb, C, F, Cs, Be, Mg, Ca, I, Sr, Ba, V, Y, P, Cl, Ti, Zr, Hf, Th, U, Nb, Ta, W, V, Cr, Br, Mn, Sc, Fe, At, Fr, Ra, Ra та ін..	Мінерали, утворені оксидами, гідроксидами, солями оксигеновмісних кислот. Складають до 95 % кам'янистої оболонки планети 120 км углиб.	Відрізняються спорідненістю до Оксигену, мають парамагнітні властивості,
Атмофіли	H, N, C, O, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	Крім водню, який в природі існує в молекулярному виді або у складі водяної пари, всі ін. атмофіли існують в атомарному стані. Крім Rn, містяться в атмосфері Землі. Джерело Rn – надра.	Мають діамагнітні властивості. Агрегатний стан – газ. Крім відновника H ₂ , всі є інертними, не утворюють природних сполук. Rn є радіоактивним газом.

Продовження табл. 2.4			
1	2	3	4
Сідерофіли	Fe, Ni, Co, P, C, Ru, Re, Ir Rh, Pd, Os, Pt, Au, Mo, Tc	Є складовими сидеросфери – ядра Землі.	Спорідненість до C, As, P, Sb. Породи мають велику густину; феро- та парамагнітні.
Халькофіли	S, Se, Te, As, Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Te, Au, Po, Pd	Складові халькосфери планети (на глиб. до 1200 км). Елементи схильні до утворення оксидів і сульфідів.	Споріднені до Сульфуру, Селену, Телуру. Діамагнітні властивості, які зростають зі збільшенням протонного числа елемента вниз по групі ПС.
Біофіли	У значній мірі: C, J, H, O, N, P, S, Cl, У меншій мірі: B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu	Є складовими живої речовини, її білків, ліпідів, вуглеводів, ДНК, РНК, а також ін. органічних речовин.	Ліофільні елементи – активні учасники хемо- та фотосинтезу. Реакції є ферментними біохімічними, їх продукти запасують енергію та передають її за ланцюгами живлення.

інтуїтивно розподіляла елементи за будовою їх електронних оболонок атомів. Формат електронних орбіталей, відповідних за хімічні властивості та спорідненість елементів, у ті часи був у зачатковому стані.

2.11.5.3. Геохімічну класифікацію елементів О.І. Перельман (1989) побудував за особливостями їх міграції в ландшафтах. Її засновано на міграційних формах йонів (катионів або аніонів), контрастності та інтенсивності міграції хімічних елементів, здатності накопичуватися на геохімічних бар'єрах.

За Перельманом найбільше таксономічне значення мають т. зв. **типоморфні елементи** – такі, що мають високі кларки, значно мігрують та акумулюються. Навіть один і той же поширений елемент у залежності від умов міграції має різне таксономічне значення, напр., Сульфур є типоморфним елементом в аридних ландшафтах, але в тайзі не є таким. Оцінено мігруючу здатність елемента в ґрунтах щодо окисно-відновних умов середовища, рН, наявності та властивостей органічної речовини, мінерального складу, ємності поглинання.

Елементи поділено на *повітряні* та *водні* мігранти.

Повітряні – здатні мігрувати у 2-х станах – газуватому та водних розчинах, їх поділяють на активні (O, H, C, N, I) та пасивні (інертні гази).

Водні – переважно мігрують у розчинах, а в стані газу є дуже слабкими мігрантами.

2.11.5.4. Класифікація хімічних елементів за їхнім вмістом в живій речовині за кількісним і фізіологічним критерієм є найоптимальнішою класифікацією елементів щодо їх функціональності та потреби організмів.

До *макроелементів* відносяться елементи органічних і неорганічних субстратів живої речовини; ці елементи необхідні організмам постійно й у досить великих кількостях для існування, росту, розвитку, розмноження. Їх вміст становить від 0,001% до 60% маси тіла організму. Макроелементи концентруються звичайно в одному типові тканин, напр., Ca у кістках, Fe у крові. Вони складають основний матеріал життєво важливих тканин забезпечують властивості організму, здатні піддержувати рівень рН, межі кислотно-основної рівноваги, осмотичний тиск і зберігають стійкість колоїдних систем в організмі. Макроелементи входять до складу органічних сполук (білків, вуглеводів, ліпідів).

Таблиця 2.5. Класифікація та середній вміст елементів у живій речовині

Макроелементи $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10$, %	Мікроелементи $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-3}$, %	Ультрамікроелементи $< < n \cdot 10^{-6}$, %
O (70), C (18), H (10,5), N(0,3), Ca (0,5), K (0,3), Si (0,2), Na (0,2), P (0,07), S (0,05), Mg (0,04), Cl(0,02), Fe (0,01)	Mn ($9,6 \cdot 10^{-3}$), Al ($5 \cdot 10^{-3}$), Zn ($2 \cdot 10^{-3}$), Sr ($1,6 \cdot 10^{-3}$), Ti ($1,3 \cdot 10^{-3}$), B ($1 \cdot 10^{-3}$), Ba ($9 \cdot 10^{-4}$), Cu ($3,2 \cdot 10^{-4}$), Zr ($3 \cdot 10^{-4}$), Rb ($2 \cdot 10^{-4}$), Br ($1,6 \cdot 10^{-4}$), F ($1,4 \cdot 10^{-4}$), Pb ($1 \cdot 10^{-4}$), Ni ($8 \cdot 10^{-5}$), Cr ($7 \cdot 10^{-5}$), V ($6 \cdot 10^{-5}$), Li ($6 \cdot 10^{-5}$), Co ($4 \cdot 10^{-5}$), La ($3 \cdot 10^{-5}$), Y ($3 \cdot 10^{-5}$), Mo ($2 \cdot 10^{-5}$), I ($1,2 \cdot 10^{-5}$), Sn ($1 \cdot 10^{-5}$)	As ($6 \cdot 10^{-6}$), Cs ($6 \cdot 10^{-6}$), Be ($4 \cdot 10^{-6}$), Ga ($2 \cdot 10^{-6}$), Se ($2 \cdot 10^{-6}$), W ($1 \cdot 10^{-6}$), Ag ($1,2 \cdot 10^{-6}$), U ($8 \cdot 10^{-7}$) Hg ($5 \cdot 10^{-7}$), Ge ($1 \cdot 10^{-7}$), Bi ($1 \cdot 10^{-7}$), Sb ($2 \cdot 10^{-7}$), Cd ($2 \cdot 10^{-7}$), Th ($1 \cdot 10^{-7}$), Au (10^{-8}), Ra ($n \cdot 10^{-12}$), Ru ($1 \cdot 10^{-12}$)
Виявлено в живій речовині, але кларки не визначено	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Sc, Nb, Rh, Pd, In, Ta, Te, Tl,	
Не виявлено з вірогідністю	Rn, Hf, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr	

Мікроелементи – зазвичай є компонентами гормонів, ферментів і ін. життєво важливих сполук. Їх відсутність або нестача негативно позначається на життєдіяльності організму аж до його загибелі. Організму вони потрібні в значно менших кількостях, а вміст у живій речовині змінюється в межах 10^{-5} - 10^{-3} %.

Особливість мікроелементів є у нерівномірному розподілі між тканинами, звичайно вони зосереджуються в певному виді тканин або органів, напр., барій має спорідненість до сітківки ока, йод концентрується у щитоподібній залозі, сполуки Zn акумулюється у підшлунковій залозі, а молібдену – у нирках. Мікроелементи відрізняються від макроелементів тим, що входять до складу неорганічних і органічних сполук організму, напр., складових гормонів (йод у складі тироксину і трийодотироніну) або комплексоутворювачів у складі природних комплексонів: Mg у порфіриновому ядрі хлорофілу, Co – у кориніновому ядрі вітаміну B₁₂. Оцінюючи їх вплив на життєдіяльність організму, акад. К.Б. Яцимирський назвав мікроелементи-комплексоутворювачі «організаторами життя».

Вміст *ультрамікроелементів* має порядок 10^{-6} маси тіла організму. Їхню фізіологічну роль в організмах ще повністю не з'ясовано. Ультрамікроелементи поки залишаються загадкою як за їх роллю в життєдіяльності організму, так і за їх впливом на еволюцію біосфери.

Принципова різниця для макро- і мікроелементів у тому, що навіть порівняно великі відхилення від норми вмісту макроелементів в організмах не є загрозою для їх життя, натомість як незначні надлишки або нестачі мікроелементів

викликають серйозні патології, аліментарні або ендемічні захворювання. Напр., зниження Zn в крові – наслідок інфаркту міокарда, надлишок йоду в організмі призводить до базедової хвороби зменшення Li в крові – показник гіпертонії.

Лекція 12 Міграція хімічних елементів у геосферах Землі.

План

- 2.12.1. Поняття міграції, її визначення.
- 2.12.2. Характеристики міграції.
- 2.12.3. Типи міграції та показники різних типів міграції.

2.12.1. Поняття міграції, її визначення. Постійний рух, властивий біосфері, дуже яскраво проявляється в міграції хімічних елементів. Геохімії міграції передуює систематика хімічних елементів, їх загальні властивості, що можуть пояснити міграційний рух у циклах. Класифікація хімічних елементів на основі спільних закономірностей їх перетворень в геологічних процесах, тобто їх геохімічної аналогії, відноситься до **геохімічної класифікації**.

Феномен, який ми розглядаємо як природу Землі, став можливим і зберігається шляхом мільйонів років завдяки циклічним рухам хімічних елементів у різних формах простих і складних речовин, йонному, колоїдному станах, у вигляді комплексів, у всіх агрегатних станах: газуватому, рідкому, твердому. Циклічні процеси перетворень, деструкції та ін., постійного руху між геосферами, що розвиваються у просторі планети, є колообігами.

Цикли здійснюються за рахунок зміни структури, складу, агрегатного стану речовин, зберігаючи природу їхніх атомів – певних хімічних елементів. У циклах бере участь речовина всіх видів: жива, неорганічна, радіоактивна, речовина космічного походження, біогенна, біокосна. Можливість здійснення колообігів базується на переміщенні речовин, їх складових (йонів, атомів, ізотопів), в решті решт – хімічно неактивних елементів.

Процес переносу, розташування в доквіллі та перерозподілу хімічних елементів і їх сполук у геосистемах – це **міграція** хімічних елементів і речовин.

2.12.2. Характеристики міграції. До складових міграції, які характеризують процеси переносу та руху речовини, відносяться міграційна хімічна форма, міграційний потік, міграційна здатність.

Міграція елементів відбувається у вигляді сполук, йонів, молекулярних агрегатів, які називаються **міграційними хімічними формами**.

Рухливість у хімічній формі навіть для одного і того ж йона може бути різною. Напр., йон Na^+ може бути присутнім у складі силікатних порід, у цьому випадку його розчинність є дуже низькою і така міграційна форма буде повільною. Більш рухливою буде знаходження Na^+ в адсорбованому виді на поверхні твердих частинок, але його міграція в залежності від умов ускладнюється. Якщо зустрічається форма йона у складі солей, а солі цього йона є сильними електролітами, то на швидкість міграції буде впливати швидкість розчинення солі, що може незначно вплинути на міграцію, але все ж у цьому випадку спостерігається достатня легкість і швидкість міграції. Найбільш швидкою буде міграція для Na^+ , що заздалегідь знаходиться у водному

середовищі у розчинному виді, тобто у формі йона, саме в такій міграційній найрухливішій формі знаходиться Натрій у природних водах морів і океанів.

У важких металів хімічні форми є більш різноманітними: мідь, крім найдіяльнішого йонного стану Cu^+ , може бути у стані адсорбованого йона на твердому носії, у складі силікатів як йон CuOH^+ , також у вигляді оксиду CuO та нерозчиненому вигляді, напр., CuS . Нерозчинна форма сульфїду робить цей елемент малорухливим, тобто здатність до міграції знижується в ряду міграційних форм таким чином: $\text{Cu}^+ \gg \text{CuOH}^+ \gg \text{CuO} > \text{CuS}$.

дуже рухлива

нерухлива

Міграційний потік – це переміщення у навколишньому середовищі, у т. ч. геологічному, хімічних елементів та їх сполук у різноманітних станах: газуватому, твердому, аерозольному, у вигляді розчинів та розплавів.

Міграційна здатність залежить від хімічних властивостей елемента, його сполук, властивостей середовища, де відбувається міграція.

Уявити міграцію в атмосферному повітрі – найбільш рухливому середовищі, можна як потік елементів, які утворюють леткі сполуки, що при русі повністю перемішуються з компонентами суміші газів повітря. Цей процес є найшвидшим, оскільки у воді процеси міграції йдуть повільніше. У річкових водах міграція односпрямована, відбувається за течією: тільки у бік моря або океану. Якщо елемент нездатний переноситься атмосферою (Sb , P), а його переважні форми знаходяться у водах, то з часом він буде накопичуватися на дні водойм. Рух цих елементів можуть викликати тільки геологічні процеси.

Найповільнішою буде міграція в ґрунті, а в глибинах літосфери вона і зовсім стає неможливою, поки не починаються грандіозні природні явища – виверження вулканів з рухом вулканічної магми вздовж поверхні та еруптивними виділеннями в атмосферу, або землетруси зі зсувом тектонічних плит.

Показником **інтенсивності міграції** (P_x) певного елемента є швидкість переходу в рухливий стан 1 г речовини з даним елементом: $P_x = \frac{1}{B_x} \cdot \frac{dB_x}{dt}$, (45)

де B_x – кількість атомів елемента в рухливому стані;

dB_x/dt – кількість атомів елемента в рухливому стані за період часу dt .

2.12.3. Типи міграції та показники різних типів міграції. Насамперед, міграцію розглядають за кількома типами як формами руху матерії. Ці типи відокремлюють через різні рівні організації речовини: **механічна, фізико-хімічна, біогенна, техногенна міграція.**

I. Механічна – це тип міграції, пов'язаний з переносом речовини в просторі без зміни її складу. Механічна форма руху визначається розмірами та щільністю мінеральних частинок, швидкістю переміщення середовища, що містить ці частинки, тобто водної течії, повітряного потоку, вітрового переносу, ін. Частинки можуть знаходитися у вигляді уламків, грудочок, пилу, бути у колоїдному стані як суспензії, зависі або в міцелярній формі.

Механічна міграція речовини через дію середовища як агента переносу може активуватися і спричиняти механічну роботу, напр., впливати на дисперсність частинок, внаслідок їх подрібнення, часткового розчинення речовини і

перенесення в змінній молекулярній або йонній формі. Характеристикою механічної міграції є показник механічної міграції: $P_M = \frac{m}{S}$, (46)

де m – маса речовини, напр., завислих часточок річкового потоку; S – площа переміщення речовини, напр., басейну річки; одиниці вимірювання т/км², кг/м².

Роль механогенезу є дуже важливою, це еолові процеси в льодовиковому періоді історії Землі, а також в космосі: пилові бурі на Марсі, метеоритні дощі на Місяці, про що свідчать кратери на його поверхні, створення барханів у пустелях на Землі. До проявів механічної міграції можна віднести викид на поверхню землі розплавленої лави та суміші токсичних газів і пилу при виверженнях вулканів, газів, діяльність грязьових вулканів і гейзерів

II. Фізико-хімічна міграція – це тип міграції, що підлягає фізичним і хімічним законам, певним хімічним перетворенням речовин в природних умовах. Щодо фізичних процесів, то це випаровування, дифузія, седиментація, плавлення, ізоморфізм, адсорбція та десорбція.

До хімічних переважно відносяться: розчинення, кристалізація, осадження в результаті хімічних реакцій, радіоактивний розпад з утворенням нових елементів. Фізико-хімічна міграція зумовлює не тільки переміщення, але й перерозподіл речовин і хімічних елементів в земній корі та на її поверхні.

Цей вид міграції зумовлюють *зовнішні та внутрішні фактори*.

Зовнішні – це температура та її градієнт, кислотно-основні показники середовища (рН); певний тиск в геосферах. градієнт тиску; окисно-відновний потенціал середовища (Eh); концентрація та її градієнт; градієнт рельєфу місцевості; наявність або відсутність води, тобто фізико-хімічні умови середовища, що регулюють процес міграції, в гіпергенних зонах також ураховують тип клімату.

Внутрішні фактори включають:

• 1) форму знаходження елемента в середовищі; за висновком Вернадського це: а) мінерали, гірські породи, б) жива речовина, в) магма (розплави), г) розсіяний стан простих речовин і елементів. Метали в земній корі нагромаджуються у вигляді оксидів, безоксигенних (галіти, сульфідів, карбідів) і оксигеновмісних солей (карбонати, сульфати, силікати). Останні природні сполуки є більш стабільними і поступаються міграційними властивостями сульфідам і галітам;

• 2) гравітаційні властивості атомів;

• 3) нестабільність форм знаходження: радіоактивні ізотопи й елементи;

• 4) властивості зв'язків (термічні – т. кип. і леткість, т. пл.)

• 5) хімічні властивості елемента, його простих і складних сполук.

У випадку йонної мігруючої форми, слід брати до уваги особливості йонів, їх склад (поділ на прості та комплексні йони); якщо встановлено, що міграція здійснюється виключно рухом йонів, то виникає залежність щодо їх електростатичних властивостей. Вона включає групу факторів, що ураховують електростатичні властивості йонів, міграція яких характерна для сумішей газів, водних розчинів, розплавів, живої речовини біосфери.

Характеристикою йона є заряд і радіус, які зумовлюють його електростатичні властивості, їх показниками є **йонний потенціал Картледжа (ПК)** і **енергетичний коефіцієнт Ферсмана (ЕК)**, з назвами за іменами вчених, які їх впер-

ше застосували в геохімії для характеристики міграційних властивостей йонів.

Йонний потенціал Картледжа (**картль**, за термінологією О.Є. Ферсмана) відповідає формулі:

$$\text{ПК} = \frac{Z}{R}, \quad (47)$$

де Z – заряд йона, R – радіус йона в Å (ангстремах, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$), у випадку їх виміру в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), формула змінюється на: $\text{ПК} = \frac{Z}{10R}$. (48)

Міграційні здатності йонів, їх поведінка у біосфері в залежності від величини розрахункового ПК розподіляють елементи-мігранти на 4 групи:

1) $\text{ПК} < 3$ – елементи у вигляді катіонів легко переходять з твердої фази у природні води, мігрують у трофічних ланцюгах через доступну форму живлення для організмів, це лужні та лужно-земельні метали;

2) елементи, які утворюють важкорозчинні гідролізовані сполуки і комплекси (Co, Fe, Cr, Al), мають такий діапазон величин: $3 < \text{ПК} < 12$;

3) для проміжної групи (Si та Mo) характерні значення: $9,5 < \text{ПК} < 12$;

4) $\text{ПК} > 12$ у елементів, що здатні утворювати оксигеновмісні комплексні аніони (це C, N, P, S, напр., SO_4^{2-}).

Енергетичний коефіцієнт Ферсмана (скорочення *ЕК*, ек або у множині екі) – важливий показник в геохімії; зумовлений енергією кристалічних ґраток мінералів, що віддзеркалює послідовність їх кристалізації в природі з розплавів і розчинів. Чим більші **ЕК** йонів, тим менша їх рухливість, міграція є утрудненою, і раніше йде їх кристалізація з розчинів, тим більше накопичення в елювії. Формули для розрахунків еків для катіонів і аніонів різні:

$$EK_{\text{катіона}} = \frac{Z^2}{2R_i} [0,75(R_i + 0,2)] \text{ або } EK_{\text{катіона}} = \frac{Z^2}{20R_i} [0,75(10R_i + 0,2)], \quad (49)$$

$$EK_{\text{аніона}} = \frac{Z^2}{2R_i}, \text{ або } EK_{\text{аніона}} = \frac{Z^2}{20R_i}, \text{ де } Z \text{ – заряд йона; } R_i \text{ – радіус, Å або нм, відп.} \quad (50)$$

Лужні метали мають найменші величини ЕК, що й пояснює їх легку розчинність, високу міграційну здатність у ґрунті, ґрунтових і поверхневих водах.

Показник, який відноситься і до зовнішніх, і до внутрішніх факторів, є ступінь дисоціації сполук, які при розчиненні або розплавленні утворюють йони. Ступінь дисоціації характеризується коефіцієнтом дисоціації, який залежить виключно від природи розчиненої речовини та розчинника. Послідовність осадження мінералів залежить саме від ступеня дисоціації.

III. Біогенна міграція визначається виключно діяльністю живого світу, тобто процесами метаболізму, росту, репродуктивності організмів. Цей тип міграції виявляє взаємодію живої матерії з косною у формі енерго- і масообміну.

Біогенна міграція полягає в основі закону біогенної міграції Вернадського. Вона можлива внаслідок 2-х форм роботи живої речовини:

I роду – біохімічних процесів як роду геологічної діяльності (переварювання їжі, створення копролітів, силікатних і вапнякових відкладів);

II роду – механічних процесів як переносу живої речовини. Біогенний механогенез проявляється в наземних системах з розвиненим ґрунтом, що дозволяє тваринам, які риють, комахам, бактеріям створювати глибокі укриття.

Завдяки діяльності землерийок, у верхні шари землі потрапляють первинні мінерали, що зберігалися від вивітрювання. Напр., нірки сурка-тарбагана на глибині кількох метрів є надзвичайними колекціями гірських порід. У м'якому мулі і скальному дні водойм також поширена біогенна механічна міграція: олігохети і поліхети зариваються на глибину 40 см, неглибоко зариваються молюски, але такі, як міа сягають кількох метрів углиб. Здатні свердлити скельні породи бактерії, губки, м'якуни, рачки, морські їжаки, навіть водорості.

При розкладанні на повітрі, в ґрунті або воді тварини теж стають учасниками біогенної міграції. До біогенної міграції II роду відноситься і міграція живої речовини на значні відстані: перельоти птахів, масові набіги сарани, переміщення тварин у пошуках їжі. Чим більше біогенне значення хімічного елемента, тим більше він захищений від виносу природними водами і має знижену міграційну здатність. Високий ступінь біогенності мають елементи повільної міграції: С, N, S, K, Ca, P, в порівнянні з елементами, що не відіграють суттєвої ролі в хімічному складі організмів і схильні до переміщення – Cl, Na, Mg.

Отже, значимість біогенної міграції є дуже високою, її можна охарактеризувати словами франц. натураліста Ж. Кюв'є біогенна міграція – це «вихор атомів, що являє собою життя, прямує до безмежної експансії».

IV. Техногенна міграція пов'язана з діяльністю людини, остання включає в себе освоєння ресурсів добування сировини, її використання, в т. ч. переробку корисних копалин, створення нових штучних матеріалів, неіснуючих в природі, значне переміщення речовин, відходів виробництв, створення могильників небезпечних речовин. Техногенній міграції сприяють кислотні дощі, смогі, екологічні катастрофи через аварії на промислових підприємствах, АЕС, скиди небезпечних речовин у водойми, використання добрив і пестицидів на полях.

Техногенна міграція відрізняється від ін. видів швидкісним стрибком, що сприяє незвичайному прискоренню міграції. Крім того, зараз людина застосовує навіть всі хімічні елементи та одержує новітні, що порушує нормальний хід природних колообігів і сприяє поширенню техногенній міграції зі збільшенням об'ємів і швидкостей щодо природних циклів.

Лекція 13. Геохімічні бар'єри

План

2.13.1. Класифікації геохімічних бар'єрів.

2.13.2. Основні показники геохімічних бар'єрів.

Хоча термін «геохімічний бар'єр» уперше (1934 р.) стає відомим з праць В. Гольдшмідта, науково-практичне визначення цього поняття, доскональне дослідження бар'єрів, класифікація та систематизація відомих бар'єрів належить російському геохіміку О.І. Перельману (1961 р.).

Геохімічні бар'єри (фр. *barrière – перепона*) – це ділянки земної кори, в яких на дуже короткій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів і, як результат – накопичення, концентрування й їх осадження з утворенням покладів руд, мінералів, простих речовин неметалів.

Одним з показників бар'єрів є **концентрація елементів (h)** на ньому, для

її розрахунку Перельман запропонував формулу: $h = k(m_1 - m_2)/(a_1 - a_2)$, (51) де k – коефіцієнт, що залежить від інертної маси на бар'єрі; m_1 і m_2 – вміст певного елемента в міграційному потоці до і після бар'єра, відп.; a_1 і a_2 – вміст усіх речовин у потоці до і після бар'єра, відп.

Бар'єри можуть формуватися як в ґрунті, так і на дні океанів і морів, в долинах річок, підземних водах, навіть в атмосфері. Геохімічний бар'єр – це перехідна зона, де одна геохімічна обстановка змінюється на ін., а розмір бар'єра визначається довжиною самих обстановок.

Наведемо кілька типів класифікації геохімічних бар'єрів.

I. Основні типи бар'єрів – це природні та техногенні. Поява природних – пояснюється природними явищами: випаровуванням, процесами окиснення-відновлення, кислотно-основними умовами, адсорбцією, осадженням. Навпаки, техногенні – пов'язані з антропогенною діяльністю, вони створюються штучно.

II. I природні, і техногенні бар'єри класифікують за 3 видами:

механічні – це ділянки різкого зменшення механічної міграції: на суші – це лісосмуги, у випадку техногенних – лісопосадки або сміттєві звалища; в атмосфері – рух і зіткнення різнойменних заряджених частинок аерозолів природного або техногенного походження; у воді – загати бобрів, для техногенних – греблі;

фізико-хімічні – ділянки різкого зменшення фізико-хімічної міграції, тобто місця, де різко змінюється температура, тиск, окиснювально-відновні властивості середовища, кислотно-лужні умови, йде змішування вод, зміна гірських порід та ін., прикладом явища, виникнення якого пов'язане зі створенням таких умов середовища є Паммуккале в Туреччині;

біогеохімічні – результат різкої зміни біогенної міграції й, як наслідок, її гальмування з виникненням покладів вугілля, нафти, торфу; прикладом сучасних техногенних біогеохімічних бар'єрів є посіви різних культур, що накопичують елементи у величезних кількостях, ніж рівень їх природних кларків.

III. Класифікація за масштабністю поділяє бар'єри за розміром та протяжністю, на: ■ **макро-** (завдовжки кількох тисяч км при кілометровій ширині), ■ **мезо-** (завширшки до сотень метрів, а уздовж – кількох км) і ■ **мікробар'єри** (у межах від кількох мм до кількох метрів). Їх спостерігають на солончаковій місцевості з 1-2 см шаром відкладів солі на поверхні землі.

Прикладом макробар'єрів можуть бути **зони апвелінгу** (від англ. *up* – вгору + *well* – линути) – явища вертикального підйому холодних глибинних вод та їх переміщення у верхні шари океану, що спричиняється вітрами, з подальшим перемішуванням з теплими прибережними водами.

Відновне середовище крайових зон боліт являє собою **мезобар'єр**, де осаджуються багато елементів, що надходять разом зі збагаченими на кисень поверхневими та підземними водами.

IV. За напрямком потоку міграції елементів, що рухаються в міграційному потоці, розрізняють **радіальні** (або **вертикальні**) та латеральні бар'єри. При майже вертикальному русі міграційного потоку, іноді зі слабким нахилом, йдеться про **радіальні** бар'єри. Перпендикулярний до них горизонтальний бар'єр на шляху рухомого міграційного потоку є **латеральним**.

V. За накопиченням хімічних елементів фізико-хімічні бар'єри класифікують за назвою елемента або речовини, що концентрується на ньому, або за умовами середовища певного ландшафту.

Розрізняють такі **види бар'єрів**:

1) **відновні сульфідні (сірководневі) бар'єри**, що виникають в умовах

а) різкого зниження величини Eh за обов'язковою наявністю H_2S , з осадженням хімічних елементів, що надходять з кисневими водами, які характеризуються різними рН. Гідрогеносульфур утворюється в глибинах Землі, чому сприяє висока температура підземних шарів: $H_2 + S \xrightarrow{600^\circ C} H_2S \uparrow$

б) розвитку бактерій-сульфатредукторів, які розкладають органічну речовину за браком вільного O_2 ; напр., дно Чорного моря (де на глибині понад 100 м, $c(H_2S) = 11-14$ мл/л), лимани, фіорди Норвегії, курорт Оксукол (Таджикистан). На них концентруються FeS, CuS, ZnS, виділяється H_2S ;

2) **відновні глейові бар'єри** – це ділянки з різним кислотно-лужним балансом і відновним середовищем (без H_2S), на які проникають кисневі або глейові води, що супроводжується зниженням Eh. Спостереження відновних бар'єрів цього виду мають місце на ділянках гниття органіки в анаеробних умовах, при надходженні водню з глибин Землі за розломами в літосфері.

На глейових бар'єрах відбувається накопичення елементів Cu, Mo, U, Ag, Cr, As, V у вигляді важкорозчинних сполук, наявність газуватих вуглеводнів (здебільше метану CH_4 , а також етану C_2H_6 , пропану C_3H_8 , бутану C_4H_{10}). У водних потоках, крім розчинених органічних сполук і H_2 присутні йони Fe^{2+} ; останні у гірських породах спричиняють забарвлення у сизий, сірий, білий, зеленуватий, блакитний колір. Прикладами глейових бар'єрів є западини зі солодами в лісостепу і крайові зони боліт;

3) **кисневі (окиснювальні) бар'єри**, на яких відновні умови різко змінюються на слабковідновні або окиснювальні; можлива зміна слабко-окиснювальних умов на сильно окиснювальні; у будь-якому випадку спостерігається різке збільшення Eh. Їх утворення пов'язане зі ситуацією попадання міграційного безкисневого потоку в зони, збагачені на O_2 , напр., на поверхню Землі. Утворення родовищ самородної сірки або залізо-манганові поклади – це результат виникнення окиснювальних природних бар'єрів

4) **випарні бар'єри** – це ділянки земної поверхні або рівня ґрунтових вод, де в результаті випаровування концентруються хімічні елементи і сполуки. На випарних бар'єрах йде накопичення солей лужних і лужно-земельних металів, галогенідів (NaF, KCl), важких металів Mo, Pb, V, Ni. Їх прикладами є солончаки, савани, пустелі та ін. аридні території, а також дивовижне чудо природи вулкан Памуккале в Туреччині – каскад застиглих водоспадів із гарячих джерел у вигляді білих осадів травертинових шарів – скупчень $CaCO_3$. Найбільш небезпечними для ґрунтів є содові випарні бар'єри – засолення Na_2CO_3 , яке незворотне руйнує структуру ґрунту, змінює його мінеральний і органічний склад;

5) **кислі** – такі бар'єри, що формуються в умовах зміни нейтральних і лужних обстановок на слабкокислі та кислі, що супроводжується різким зменшенням рН до утворення сильнокислої обстановки. Результатом їх виникнення є концентрування аніоногенних хімічних елементів Mo, Si, Ge, Se, Be, Zr, Y.

Кислі бар'єри характерні як для умов біосфери, так і для гідротермальних систем. В алювіальних відкладеннях кислим бар'єром можуть стати навіть стовбури дерев на шляху содових вод, оскільки на ділянках гниття деревини вода підкислюється, й виникає мікробар'єр з осадженням кремнезему SiO_2 , який заміщує деревину. При контакті нафти і води через діяльність *сульфат-редукторів* виникає подвійний бар'єр, який має риси кислого і відновного. Це пояснюється надходженням до води CO_2 , що знижує рН і створює умови виникнення кислого бар'єра. Одночасно йде осадження SiO_2 , виділяється H_2S , концентруються деякі метали: Mo, Fe, Pb, тобто утворюється відновний бар'єр. Прикладом кислого вертикального мезобар'єра є ґрунтовий профіль колочних солодей Північного Казахстану, де на глибині понад 40 см рН дорівнює 8-9, а при наближенні до поверхні на глибині 30 см рН сягає 5. Виникнення кислого середовища призводить до осадження елементів Y, Be, Zr, Sr, які в лужній обстановці були в розчиненому стані;

6) **лужні бар'єри** виникають при різкій зміні кислого середовища на лужне або слабкокисле, можлива зміна слабколужної реакції на сильнолужну, тобто йде стрибкоподібне зростання рН. На лужному бар'єрі накопичуються Cu, Pb, Mg, Sr, V, Ca, Co, Cd, виникають поклади малахіту; його прикладом є поліметалічні родовища Джунгарського Алатау;

7) **сорбційні бар'єри** утворюються при зустрічі сорбенту (напр., глинистих колоїдів, торфу, гумусових горизонтів) з газовим або водним потоком. На роботі цих бар'єрів базуються процеси самоочищення природних вод від токсичних елементів, а в атмосфері – повітря від техногенних забруднювачів (аерозолів, димів, силікатного пилу);

8) **термодинамічні** – це бар'єри у гірських породах або в товщі мінералізованих вод, які виникли через різку зміну температури або тиску, або обох параметрів разом шляхом осадження металів і мінералів у геохімічних системах, напр., поклади мінералу травертину в районі Північного Кавказу виникли через вихід на поверхню мінеральних вод при раптовому спадові тиску.

Існують також деякі окремі види бар'єрів, які через змішаність міграційних потоків і специфічність формування не віднесені до жодного класу:

9) **багатосторонній бар'єр** – це геохімічний бар'єр, що виникає при надходженні кількох міграційних потоків до однієї ділянки земної поверхні за рахунок злиття хімічних елементів цих потоків. Такий бар'єр сполучає кілька бар'єрів разом. Двостороннім бар'єром може бути глейовий, якщо крім потоку кисневих вод, що рухається до бар'єра, йому назустріч рине міграційний потік елементів, які рухливі у безкисневому середовищі;

10) до сучасних новоутворених відносяться штучно створені **соціальні** бар'єри там, де неможливе виникнення природних бар'єрів, це результат діяльності суспільства на певному етапі свого розвитку. Це величезні звалища, промислові та побутові зони поховання відходів, могильники радіонуклідів, місця складування речовин з простроченим терміном придатності: консерви, пестициди, ліки). Їх особливо відокремлюють тому, що на них припиняється соціальна, техногенна міграція речовин. За способом утворення (вивіз) і за специфікою концентрування у них немає аналогів серед природних і техногенних бар'єрів.

Основні особливості соціальних бар'єрів: а) речовини, які концентруються на соціальних бар'єрах, не мають спільних фізичних і хімічних властивостей, що відрізняє соціальні бар'єри від природних і техногенних;

б) концентрації елементів у вигляді різноманітних сполук настільки високі, що не можуть порівнятися з природними;

в) хімічні елементи соціальних бар'єрів не відповідають природним асоціаціям порід, мінералів, руд, тобто територія бар'єра об'єднує елементи, які разом в природі не зустрічаються;

г) нерівномірність розподілу хімічних елементів в одному місці сполучається з нерівномірністю розподілу ділянок з різними геохімічними умовами;

д) на соціальних бар'єрах велика ймовірність хімічної взаємодії речовин; їх розкладання, горіння з урахуванням кліматичних, гідрологічних, температурних умов веде до непередбачуваної міграції елементів, утворення небезпечних сполук і, як наслідок, до різноманітних екологічних порушень;

е) у принципі, виникнення соціальних бар'єрів – це абсолютна непотрібність і навіть екологічна небезпека для суспільства;

11) комплексні природні бар'єри виникають шляхом накладення один на одного кількох різних бар'єрів. Їх значення в тому, що більшість покладів руд утворилася саме на комплексних бар'єрах. Прикладом можуть бути рудопрояви Джунгарського Алатау (Казахстан). На поверхні рудопрояв являє собою утворення лінзоподібної форми (10 x 100 м), за складом це залізисті руди – гематит (Fe_2O_3 з домішками Ti, Al, Mn) і лімоніт ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Їх утворення пояснюється вертикальним рухом до поверхні глейових вод, які окиснюються на кисневому бар'єрі. Вміст у глейових водах йонів Fe^{2+} в кисневій обстановці призводить до ланцюжка хімічних перетворень з осадженням $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, який у тонкодисперсному стані є потужним адсорбентом низки металів (які стають домішками в гематиті).

Отже, такий комплексний бар'єр складається з кисневого та сорбційного.

Прикладом ще більш складного комплексного бар'єра може бути такий, що починається з утворення загати з дерев бобрами в лісних струмках, тобто з *механічного* бар'єра, на якому відкладається тонка завесь, що поступово переходить в суспензію й сорбує на шляху міграційного водного потоку багато елементів, створюючи *сорбційний* бар'єр. Водорості, осідаючи на дно, розкладаються з поглинанням O_2 з води: виникає *відновний глейовий* бар'єр. Наявність у воді йонів SO_4^{2-} використовується облігатними анаеробними бактеріями-сульфатредукторами як термінальний акцептор електронів. Починається процес сульфатредукції, що призводить до виникнення *відновного сірководневого* бар'єра;

12) комплексні техногенні бар'єри – сучасні складні бар'єри, джерелом яких є техногенез; їх виникнення пов'язане зі ситуацією, коли виникнення бар'єра одного виду в даній природній системі спонтанно веде до утворення низки бар'єрів ін. видів. Будівництво греблі – техногенного об'єкта і механічного бар'єра на шляху річкового потоку, спричинює появу каскаду геохімічних бар'єрів як у попередньому прикладі.

Штучні геохімічні бар'єри – це бар'єри, які створюються людиною з метою охорони довкілля, завдяки локалізації міграції небезпечних забруднюючих

речовин повітря, ґрунту та водойм. Ідею їх будови покладено в основу створення споруд (перепон, фільтрів, лісопосадок, наземних валів, стін) і умов для переведення елементів з розсіяного стану в концентрований. За суттю ситуація повторює принцип природних бар'єрів, акумулює речовину на певній ділянці, по відношенню до поллютантів стає універсальною стратегією охорони природи.

2.13.2. Основні показники геохімічних бар'єрів. Основними кількісними показниками бар'єрів є величини **градієнту** та **контрастності**.

Градiєнт бар'єра, позначка G – кількісний параметр, що характеризує зміну геохімічних показників в напрямку міграції хімічних елементів. Поняття уведено О.І. Перельманом (1989), визначається за формулою: $G = \frac{m_1 - m_2}{L}$, (52)

де m_1 – будь-який показник (рН, маса розчиненого газу у воді, темп-ра, Eh, величини тиску, концентрація та ін.), що встановлений у міграційному потоці до бар'єра; m_2 – той же показник зміни геохімічної обстановки, визначений у міграційному потоці після бар'єра; L – ширина бар'єра, м.

Одиниці виміру градієнта – рН/м; мг/л·м; градуси/м; Eh/м та ін.

Контрастність – кількісний геохімічний показник (S), що характеризує потужність бар'єра, інтенсивність накопичення хімічних елементів:

$$S = \frac{m_1}{m_2}, \quad (53)$$

де m_1 і m_2 – чисельні значення величини показника в міграційному потоці, який визначає зміну геохімічної обстановки до і після бар'єра, відп., це можуть бути температура, тиск, рН, Eh, концентрації елемента або сполуки, газів у воді або ґрунті, ін. Контрастність відбиває інтенсивність накопичення елементів і сполук на бар'єрі: збільшення S вказує на посилення концентрування. Величина S є безрозмірною. Цю характеристику бар'єра ввів О.І. Перельман у 1989 р.

Лекція 14. Природні колообіги біофільних елементів і речовин

План

2.14.1. Види та функціонування геохімічних циклів.

2.14.2. Біогеохімічні цикли основних колообігів біофільних елементів.

2.14.1. Види та функціонування геохімічних циклів

Автор терміну «геохімічний цикл» – О.Є. Ферсман (1922), поняття доповнено В.І. Вернадським (1926). Поняття визначає сукупність хімічних процесів зі зміною потоків енергії, після перебування в яких елемент з міграційними потоками повертається до початкового стану або сполуки, щоб знову почати ту ж послідовність перетворень. До речі, цикл не завжди повністю зберігає кількість речовини, можливі втрати на певних ступенях реакцій, частина атомів речовини депонується в породах й його повертання гальмується, також можливі безповоротні витрати, напр., випаровування газів у космос. Функціонування циклу – це зміна стану його параметрів у часі, це безпосереднє життя колообігу, його рух в просторі і часі. *Незамкненість колообігу* визначає різницю деяких параметрів на вході та виході, саме це приводить до розвитку та трансформації біосфери.

Колообіг елементів як їх безперервний рух і перетворення є рушійною силою еволюції біосфери. Уявити процес колообігу можна як циклічний рух але не за замкненим колом, а за спіраллю.

2.14.1.1 Абіогенний геохімічний колообіг. Абіогенні цикли спричиняються геологічними, гідрологічними, геохімічними та атмосферними процесами на Землі та відбуваються через механічну та хімічну денудацію, ерозію мінералів і порід, транспортування, акумуляцію та перерозподіл хімічних елементів у вигляді газів, розчинів, пилу і осадів. Абіогенний геохімічний колообіг включає накопичення, локалізацію та перерозподіл космічної енергії Сонця на планеті через нагрівання водних мас, утворення та конденсацію парів, випадання атмосферних опадів і рух поверхневих і ґрунтових вод за уклоном від областей випадання до ділянок випаровування. Нерівномірне нагрівання повітря та води спричиняє планетарні переміщення водних і повітряних мас, формування градієнтів густини та тиску в океанічних течіях та грандіозних процесів атмосферної циркуляції. Водна та повітряна міграція зі супроводженням акумуляції елементів панували в абіогенних циклах на планеті ще до появи живої речовини.

2.14.1.2. Предбіотичні мінеральні цикли на Праземлі. На ранніх ступенях розвитку Землі колообіги елементів залежали від походження планети та її геологічної еволюції. Існування системи активної мантії та кори свідчить про наявність на предбіотичній Землі швидкого обміну елементами між атмосферою, літосферою та гідросферою. Важливість мінерального обміну в системі «мантія – кора» можна оцінити в порівнянні Землі з ін. планетами, що мають аналогічну космічну історію та найближчі до неї. Щодо Марса, то через невеликі розміри його швидке остигання зменшило тектонічну активність і абіотичний колообіг у масі цієї планети. У Венери, навпаки, прискорена до катастрофічної реформація кори посилила колообіг і одночасно виключила розвиток життя. Основні процеси абіотичних циклів на ранній Землі, ймовірно, були такими:

- тектонічні та термальні зміни та перерозподіл елементів і їх сполук серед мінеральних фаз у корі та мантії (поява окиснених форм заліза, сірки та вуглецю; емісія SO_2 при вулканічній та гідротермальній активності в атмосферу; фотодисоціація водяної пари з утворенням невеликих кількостей O_2);
- реакції адсорбції, осадження, агрегації, обміну, що, в значній мірі, визначає удержання та імобілізацію елементів у гідросфері, напр., формування глини у донних відкладеннях;
- кислотно-основне вивітрювання поверхні кори під дією CO_2 ;
- повітряний і водний транспорт елементів та сполук, що звільнилися при вивітрюванні в системі «літосфера – атмосфера – гідросфера»;
- абіотична редокс-трансформація.

Отже, геохімічний колообіг елементів на предбіотичній Землі був достатньо складним (наявність різноманітних хімічних елементів і сполук, окисників і відновників, різних форм Карбону) і проходив у різноманітних геохімічних умовах. Деякі процеси, напр., фіксація CO_2 під час абіотичних спряжених реакцій при синтезі піриту, збереглися до наших часів.

Сутність циклів навіть у предбіотичній період закладена у тому, щоб

удосконалити процеси на Землі шляхом перепопону до втрат елементів і речовин, зберегти їх енергетичний ресурс, які вони отримали при термоядерному синтезі в ще ранішній період формування Землі.

2.14.1.3. Великий геологічний колообіг. Під час абіотичної історії Землі існуючі цикли елементів залежали від безперервних і сильних геохімічних процесів: потужного вулканізму, тектонічних трансформацій гідротермальних виходів, просторової радіації. С часом (за оцінками моделювання зонного плавлення Землі бл. 4 млрд р. т.) значущість процесів еволюції геохімічних циклів зменшилася. Цикли абіотичного характеру, значною рушійною силою яких був розпад радіоактивних ізотопів Al, $^{242-246}\text{Pu}$, ^{232}Th , ^{238}U , ^{40}K , поступово стають процесами, що керуються тектонікою Землі та енергією Сонця. Ці мінеральні цикли елементів, простих (O_2 , N_2) і складних речовин (CO_2 , H_2O) існують вже 4 млрд р., продовжуються зараз і будуть відбуватися в майбутньому на Землі, вони мають назву **великого геологічного кругообігу з потужністю $n \cdot 10^{16}$ т/р.**

Природу великого геологічного колообігу можна пояснити з таких позицій. Холодний космос-вакуум з відсутністю речовини не може нагріватися, але будь-яка планета Сонячної системи, зокрема і Земля, в різній мірі акумулюють частину енергії, яка випромінюється Сонцем. Між холодним космосом і нагрітою планетою виникає температурний градієнт. Оскільки Земля має газувату і рідку геооболонку, які дуже рухливі, то температурний градієнт народжує фізико-хімічний колообіг, в який залучається і тверда оболонка – кора вивітрювання Землі. Потужний глобальний геохімічний цикл, що на 500 млн р. молодше за земну кулю як астрономічне тіло, став прообразом майбутньої біосфери.

2.14.1.4. Малий біологічний колообіг. З появою життя на Землі виникає біосфера, а жива речовина стає рушійною силою еволюції біосфери. У зв'язку з цим, наведемо аксіому, яка стверджує, що еволюція біосфери відбувається в бік удосконалення енергетично вигідних, стабільних і стійких колообігів речовини й енергії з безпосередньою участю живої речовини. Йдеться про виникнення нового виду земного колообігу, т. зв. **малого біологічного колообігу**, під яким розуміють сукупність процесів утворення, життєдіяльності, відмирання, деструкції живої речовини в біосфері. Він перекачує елементи і речовини в безперервному та послідовному циклічному русі при безпосередній взаємодії з абіотичними чинниками довкілля. Біоколообіг уявляє собою систему перетворень, що сполучаються між собою процесами обміну.

Як і у випадку великого геологічного колообігу рушійною силою біологічного циклу є енергія Сонця, що трансформується через біохімічні процеси в енергію хімічних зв'язків енергоємних органічних сполук, які стають основою живої речовини. Жива речовина стає акумулятором енергії та перетворюється на другу рушійну силу біогеохімічних циклів. Біологічні цикли біофільних елементів С (CO_2), Н (H_2O), N, O, P, S, Na, K, Ca, Mg, мікроелементів у своєму безперервному русі постачають необхідні гумусові та мінеральні речовини ґрунту, формують біомасу рослин, які є базою живлення всіх гетеротрофів планети.

2.14.2. Біогеохімічні цикли головних біофільних елементів – це колообіги найбільш важливих елементів для життєвого процесу: С, Н, P, S, O, N.

Зараз вивчені цикли лужних, лужно-земельних і важких металів, деякі з них також є біофільними. Розглянемо загальні уявлення цієї концепції геохімії.

2.14.2.1. Біогеохімічний колообіг Карбону є відбиттям тісної взаємодії різноманітних взаємопов'язаних глобальних процесів фото- і хемосинтезу органічної речовини, її накопичення, трансформації зі створенням нових організмів живої природи з наступним їх розкладанням. Акумуляція сонячної енергії такими органічними речовинами як вуглеводи, ліпіди, білка, робить їх енергетичними депо будь-якого організму, енергія яких використовуються консументами у трофічних різнорівневих ланцюгів.

Процеси повернення Карбону в атмосферу у вигляді CO_2 виникають через дихання, бродіння, окиснювально-відновні процеси аеробів, відмирання організмів та розкладання органічної матерії через деструкцію та гниття за допомогою різноманітних некрофілів-деструкторів (бактерій, грибів, копро-, сапро-, некрофагів) до мінералізованого стану. Синтез CH_4 бактеріальною флорою жуйних тварин, його утворення в надрах і болотах, виділення фітонцидів рослинами, ароматів хвойних, цитрусів, квітів, ін. різноманітних запахів – все це також повертає Карбон у вигляді летких сполук до атмосфери. До того ж, треба урахувати тектонічні процеси, зокрема еруптивні гази вулканічної діяльності, лісові, саванні пожежі, антропогенну діяльність (металургія, промисловість кольорових і важких металів, автотранспорт, добування нафти, природного газу, вугілля, ін.), загальні процеси потепління клімату з прискореним виділенням CO_2 з водних мас гідросфери. Динамічна рівновага CO_2 , H_2CO_3 , її йонів сприяє встановленню рН: кислій реакції набувають води при збільшенні вмісту CO_2 , нейтральні вони в стані HCO_3^- , лужні (содові) при переважанні у воді CO_3^{2-} .



Підземні води мінеральних наразів (Кавказ) збагачені на CO_2 . Процеси, що надовго вилучають С з циклічного руху є утворення і відкладання гумусів у ґрунті, різного вугілля, торфу і сланців, сапропелю, бітуму та керогену надр. До цих процесів відноситься утворення геохімічних бар'єрів при виході на поверхню гарячих карбонатних вод: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, з утворенням вапняків, доломітів, туфів в умовах підвищення температури і зміни тиску

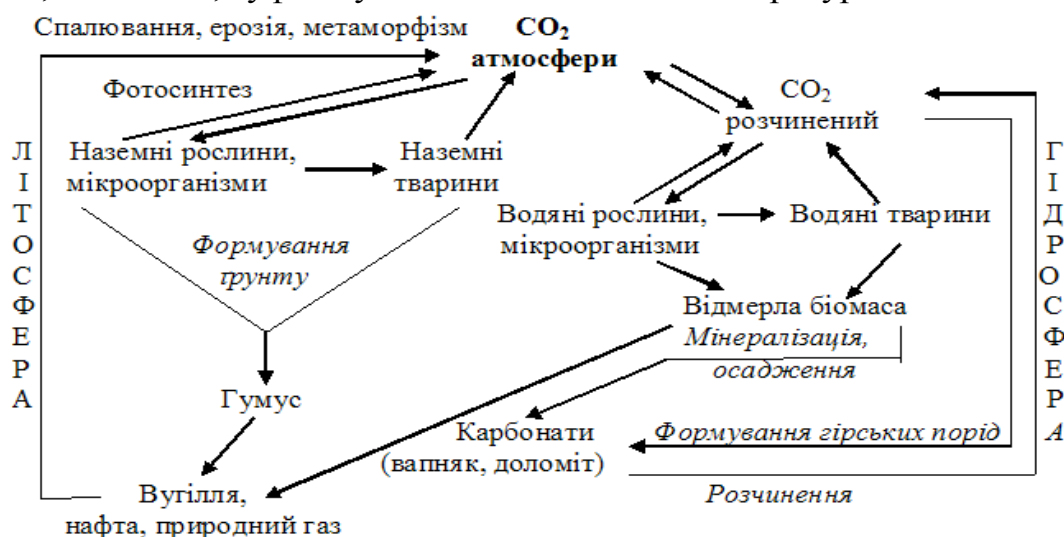


Рис. 2.35 – Колообіг Карбону

Ці процеси свідчать про відносну незамкненість колообігу, що пояснює знаходження у вільному стані кисню і забезпечує існування атмосфери. Глобальне потепління, підвищення концентрації парникових газів H_2O , CO_2 і CH_4 на планеті (як поглиначів довгохвильового ІЧ теплового випромінювання земної поверхні, що затримують розсіювання тепла в космос) у перспективі мають негативні наслідки: різке потепління планети у високих широтах, танення льодовиків і територій вічної мерзлоти, підвищення рівня Світового океану, повені з затопленням освоєних урбанізованих областей, погіршення якості ґрунту через зменшення гумусу, посилення кислотного вивітрювання, карстових процесів, засолення ґрунтів, зменшення культивованих земель і врожайності, зміна клімату. Деякі катаклізми починають виявлятися вже сьогодні.

2.14.2.2. Біогеохімічний колообіг Гідрогену та води. Мігруючими формами Гідрогену може бути його йонна H^+ , молекулярна (H_2) форми, а також леткі (етери), відносно леткі сполуки (CH_4 , H_2O), йони кислотних солей (HCO_3^- , HSO_4^-). Природні процеси, що продукують водень та його сполуки, це випаровування, радіоліз води, тектонічні надрові процеси, утворення глейових бар'єрів; хемо- та фотосинтез, продуктами яких є органічні речовини. Обов'язковим компонентом останніх є Гідроген; який містять кислотні продукти метаболізму організмів. Процеси гіпергенних перетворень кристалічних гірських порід і утворення кори вивітрювання продукують кислотні метаболіти.

Вода перебуває в колообігу у молекулярній формі, а в природних водах як H^+ (рівн. 54) або продукуючи H^+ через гідроліз природних солей за катіоном:



Крім поверхневих вод, планета має колосальні запаси води у вигляді снігу гірських верхівок, льодовиків Арктики, Антарктиди, Гренландії, Аляски. Багато її зосереджено, як у підземних сховищах, так і в наземних природних явищах: тумані, росі, у вигляді опадів снігу, дощів, граду. Вода може знаходитися в схованому стані як гігроскопічна волога, вода кристалогідратів, конституційна.

Гігроскопічна вода – це звичайна вода, що сорбується певними речовинами, схильними до цієї дії, тобто гігроскопічними. Її легко одержати шляхом висушування речовини з наступною конденсацією вологи.

Вода кристалогідратів, що входить до складу солей, напр., мідного купоросу, сполучається з аніонами солей водневим зв'язком. При нагріванні слабкі водневі зв'язки руйнуються, молекули води вивільнюються, хімічна будова солі при цьому не змінюється, іноді можна спостерігати зміну фізичних властивостей солей, напр., т. топ., їхній колір:



Конституційна вода – це вода, що входить, безпосередньо, до складу кристалічної решітки деяких речовин у вигляді йонів, напр., OH^- , H^+ , H_3O^+ , що утворюють воду, однак тільки після деструкції мінералу її можна виділити:



Колообіг води в біосфері відбувається безперервно. Його стимуляторами є енергія Сонця, сили гравітації, фізичні властивості води. Цикл води ґрунтує-

ться на процесах випаровування, активному висхідному переміщенні водяної пари, акумуляції в хмарах, охолодженні, конденсації та повертанні на Землю через гравітацію. Цикли води поділяють на **малий** та великий. Обидва починаються за єдиною схемою – випаровування з поверхні Світового океану, але відрізняються площами опадів. У **малому колообігу** перенесення пари над океаном відбувається на невелику віддаль, і вода повертається в океан. У **великому колообігу** перенос пари йде на великі відстані, і випадіння опадів відбувається і в океан, і на великі території суші.

2.14.2.3. Біогеохімічний колообіг Нітрогену. Цей елемент-органоген разом із С і Н є дуже важливим за своєю значимістю в живій речовині. Нітроген входить до складу амінокислот, які є цеглинками білків; нітрогеновмісні гетероциклічні основи – піримідин і пурин, є складовими нуклеотидів, які є ланками нуклеїнових кислот. Отже, Нітроген разом і С, О і Н є основним елементом життя та його репродукції на планеті. У ґрунті N є елементом живлення рослин.

Незважаючи на інертність молекулярного азоту N₂, він відіграє важливу роль у складі атмосфери, знижуючи агресивну роль кисню – компонента повітря, необхідного для дихання організмів.

Перетворення азоту в послідовних реакціях його колообігу забезпечує геохімічна робота живої речовини: ферментативний синтез білків, проходження їх в різних ланках трофічних ланцюгів, руйнування за дією бактерій, участь мінералізованих форм Нітрогену в процесах живлення рослин у формі NO₃⁻, NH₃, NH₄⁺ а також в органічній формі сечовини та нітрогеновмісної органіки. Ін. напрямки участі Нітрогену в біосферних процесах – це діяльність бактерій нітрифікаторів, азотофіксаторів різних видів: аеробів, анаеробів, симбіотичних бульбочкових бактерій, пурпурних і зелених фотосинтетиків, денітрифікаторів.

Таким чином, головним депо азоту є приземний шар атмосфери – тропосфера; літосфера бере участь у постачанні цього елемента, живі організми – це активні учасники процесів колообігу, як постачальники N в органічній формі, так і утилізатори його в усіх відомих станах: у вільному, органічному, неорганічному. До того ж, мікроорганізми в процесі метаболізму безперервно та безперебійно переводять його з однієї форми в іншу. Відносну незамкнутість циклу надають втрати N₂ при надходженні переважно газу в космос, напр., через вулканічні викиди або вихід на поверхню глибинного азоту термальних вод.

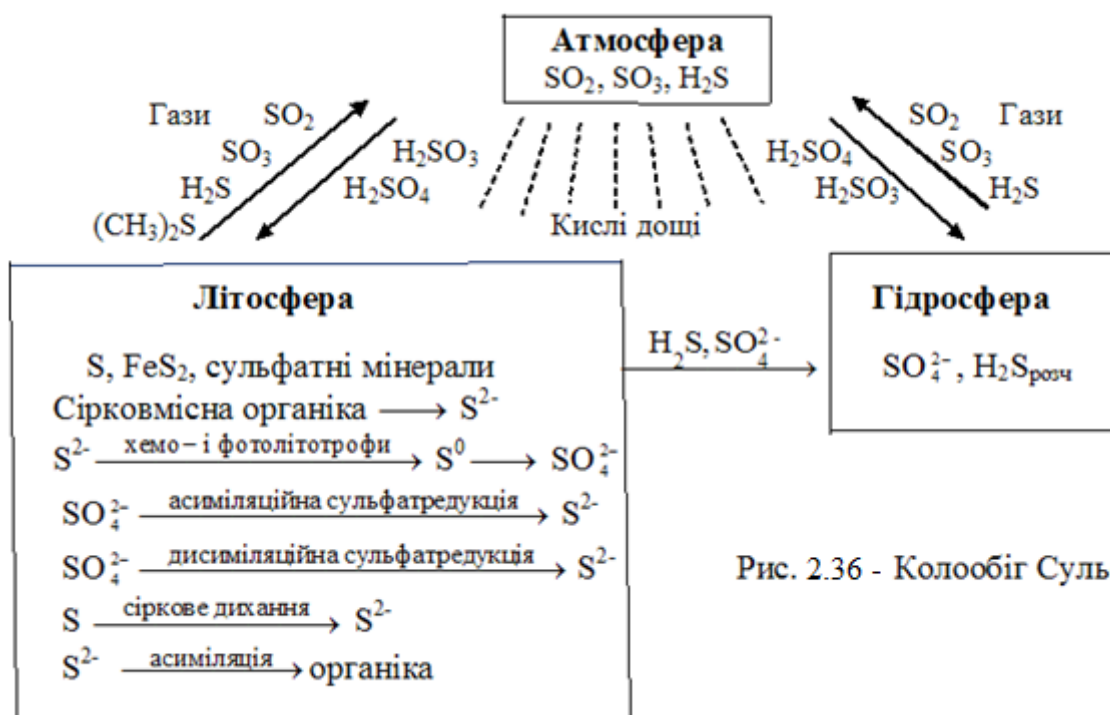
2.14.2.4. Біогеохімічний колообіг Оксигену відбувається за участю в 2-х алотропних модифікацій – кисню O₂ та нестійкої форми озону O₃, які за певних умов переходять одна в одну: $3O_2 \xrightarrow{\text{жорсткий } \Phi} 2O_3$. (58)

Найпоширеніший елемент планети, він входить до складу води і з нею бере участь у колообігу H₂O, піску SiO₂, бл. 1400 мінералів, в т. ч. алюмосилікатів, силікатів, фосфатів, сульфатів, карбонатів, хроматів, основних (Fe₃O₄) і кислотних оксидів (CO₂). Поява O₂ на планеті у повітрі і воді, зростання його вмісту до сучасного та його підтримка на певному рівні належить діяльності фотосинтетиків – рослин та бактерій. Тільки малі об'єми O₂ можуть виникати з процесів у надрах, а постачання з космосу немає через його повну відсутність.

Кисень мігрує в компонентах біосфери в молекулярній і йонній формах, у

В неживій природі Фосфор зустрічається у вигляді понад 200 неперодотворних мінералів, серед них поширені апатити, фосфорити та фторапатити.

2.14.2.6. Біогеохімічний колообіг Сульфуру є достатньо складним, в його здійсненні основна біогеохімічна роль належить сульфатвідновним та тіоновим бактеріям, які залучають до нього сульфуровмісні сполуки різної природи і складу в окисненій та відновленій формах. У кругообігу бере участь жива речовина ін. видів (водорості, гриби, рослини), що переводить сірковмісні породи до розчинного стану, органічні сполуки як постачальники електронів і об'єкт мінералізації, неорганічна – у газуватому стані, у вигляді розчинів, гірських порід і руд. Цикл, рис. 2.36, здійснюється вкупі з багатьма хімічними і фізичними процесами, тобто в природі всі процеси переплітаються і діють як злагоджений єдиний механізм планетарного масштабу.



Сульфур через свою присутність у складі амінокислот (цистеїн, метіонін, цистин) і, отож, пептидів та білків поширений у живих організмах, що надає йому статус біогенного макроелемента. Сульфуровмісними є вітаміни, переважно групи В (біотин, тіамін), алкалоїди (рослин родини хрестоцвітих, лататтевих, гриб блідна поганка), тіосечовина (у деяких рослин), антибіотики. У стані групи –SH, Сульфур входить до тіоспиртів, амінокислот, білкових біополімерів, хемомедіаторів захисту тварин (3-метилбутантіол скунса), його знайдено у нафті. Як одорант сполуки сірки використовують для надання неприємного запаху побутовому газу. H₂S утворюється при розкладанні білків; міститься у природному газі та нафті як домішка. Крім біогенного H₂S, в атмосфері присутні диметилсульфід (CH₃)₂S, метилсульфід (CH₃)HS і карбонілсульфід S=C=O.

Мінеральний Сульфур зустрічається у вигляді розчинних (Na₂SO₄·10H₂O мірабіліт, MgSO₄·кідерит) і нерозчинних мінералів: CaSO₄·2H₂O гіпсу, BaSO₄ бариту), свинцевого та мідного блиску PbS і Cu₂S, відп., піриту FeS₂, саморідної сірки S. Газуваті природні сполуки S – SO₂ і H₂S. Джерелом сульфур(IV) оксиду

є гази вулканічних вивержень та еруптивні гази.

У нижчих шарах літосфери за високотемпературних умов йдуть фізико-хімічні процеси з утворенням молекулярної сірки: $\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{S} + 2\text{CO}_2$; (61)
газів: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{FeO}$ (62); $\text{FeS} + \text{FeSiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 3\text{H}_2$; (63)
покладів сульфідів металів: S_2 (газ) + 2MeO (розплав) \rightarrow 2MeS + $\text{O}_2\uparrow$. (64)

В процесі колообігу в атмосфері йде взаємодія газів, концентрацію яких посилює антропогенний фактор (спалювання нафти, високосірчистого природного газу, вугілля): $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, (65) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, (66)
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, (67) та $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. (68)

У колообігу сульфуровмісні сполуки, крім реакцій обміну та сполучення, напр., гідратація сульфур(IV) оксиду: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, (69)
вступають в реакції окиснення-відновлення, рис. 2.36. До речі, реакція, рівн. 69, якщо відбувається в атмосфері, ілюструє механізм утворення кислих дощів.

Лекція 15. Виникнення та еволюція планети

План

- 2.15.1. Гіпотези виникнення планети та походження біосфери.
- 2.15.2. Природні аномалії.
- 2.15.3. Сучасний техногенез.
- 2.15.4. Ноосферна концепція.

2.15.1. Гіпотези виникнення планети та походження біосфери

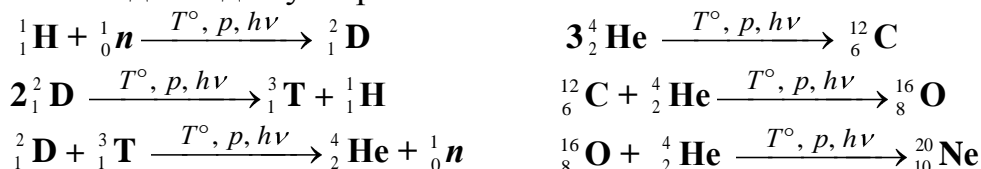
Речовину нашої Галактики, згідно зі сучасною гіпотезою «перш початкового атома», створено в космічному просторі близько 15 млрд р. т. з пустоти після вибуху надгустої маси, стиснутої в точку. Запропонував ідею т. зв. «Big bang» – «Великого вибуху», або як шуткують астрофізики «великого Бзиньця», бельг. фізик Ж. Леметр у 1931 р. Наслідком теорії «Великого вибуху» є розширення Всесвіту, або розбігання галактик.

Першовідкривач явища розширення Всесвіту – астроном Е.П. Хаббл (1889–1953, США у 1920 р. виявив, що «спіральні» туманності – галактики, віддаляються одна від одної. Зараз амер. фізиками С. Перлмуттером, А. Ріссом і австрал. астрономом Б. Шмідтом доведено, що розширення Всесвіту відбувається значно швидше, ніж за прогнозами Хаббла. Доказом поширення є зміщення смуг спектрів ін. галактик у інфрачервону частину спектра. За фундаментальне відкриття прискореного розширення Всесвіту всі вчені удостоєні Нобелівської премії з фізики в 2011 р.

Саме «Великий вибух» породив зірки, а наслідком їх виникнення є процеси ядерного синтезу всередині них, що пояснює випромінювання та світіння зірок. Наприкінці життя зірок в результаті вибуху вивільнюється безліч елементарних частинок з енергією, достатньою для участі в ядерних реакціях з утворенням всіх елементів ПС. Після синтезу найважчих ядер атомів деякі зірки (наднові) заповнюють ними міжзірковий простір. Цей період розвитку планети Земля називають **еволюцією елементарних частинок**.

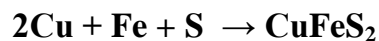
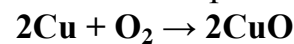
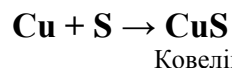
За гіпотезою «Великого вибуху» спалах наднової зорі понад 5 млрд р. т. надав матеріал для об'єктів Сонячної системи: космічний газ і пил досягли периферії нашої Галактики і, внаслідок самогравітації після згущення, утворили потужну дифузійну хмару з щільним ядром. Так виникле Сонце. Залишки кос-

мічної речовини за рахунок гравітаційних сил Сонця поступово злипалися з утворенням Землі та ін. планет 4,6–4,5 млрд р. т. На Землі безліч ядер з відповідною електронною оболонкою в ще давні часи перетворилися під дією потоків елементарних частинок на різні типи атомів через певні природні термо-ядерні реакції. Це час переходу еволюції елементарних частинок в **еволюцію хімічних елементів**. Термоядерні перетворення Протію на ін. ізотопи Гідрогену (Дейтерій, ${}^2_1\text{D}$ і Тритій ${}^3_1\text{T}$) і далі на ізотопи Гелію відбувалися в умовах йонізації, надвисоких температур і підвищеного тиску – умов Праземлі того часу. Гелій є вихідним для утворення ін. важчих елементів:



Виникнення неметалів і металів було передумовою для створення оксидів, метану, галогенідів, карбідів, солей.

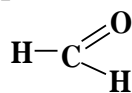
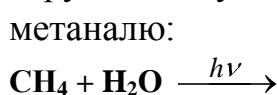
Отже, бл. 5 млрд р. т. наша юна Земля складалася з космічного пилу – металів, їх оксидів, карбідів, води у вигляді льоду, силіцієвих і сірчистих сполук й не мала атмосфери. Власна гравітація і величезний тиск створили на ній високотемпературні умови, поступовий розігрів поділив масу на ядро, мантію та кору. Час 4,6 млрд р. т. – це період утворення мінералів і гірських порід і початок **неорганічної еволюції – еволюції мінералів** – утворення та перетворення солей, оксидів, карбідів, які синтезувалися в жорстких умовах планети з металів і неметалів: $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$;



Мідний колчедан

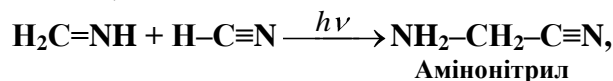
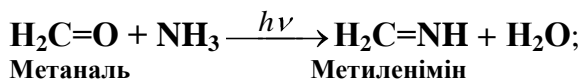
Леткі речовини під дією тепла сконцентрувалися на поверхні і утворили первинну атмосферу, яка містила метан CH_4 , амоніак NH_3 та пари води. Коли поверхня планети достатньо остигла, утворилася її гідросфера. Океанський простір і безжиттєві скелі під нищівними УФ-променями безжалісного Сонця – з такого «ландшафту» починалася наша планета.

За гіпотезами вчених створення умов для появи органічного життя на планеті відбулося близько 4 млрд р. т. Це час початку **еволюції органічної речовини**. Її утворення почалося під дією УФ в агресивній атмосфері амоніаку і метану. Жорсткий УФ стимулював процеси з утворенням небезпечних початкових речовин – сполук, для майбутнього створення життя. Йдеться про синтез отруйних газуватих речовин – ціаногідрогену: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{H-C}\equiv\text{N} + 3\text{H}_2$, і метаналю:

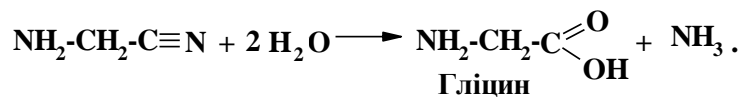


Ці синтези були першими стадіями до появи складніших речовин – поперед-

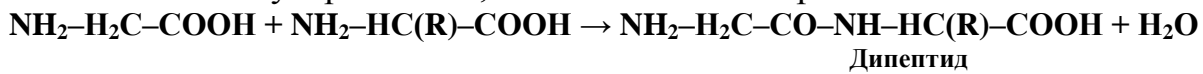
ників майбутніх вихідних для одержання білків і нуклеїнових кислот. Ймовірний шлях виникнення амінокислот – цеглинок, з яких складаються пептиди:



гідроліз амініонітрилу приводить до амінокислот:

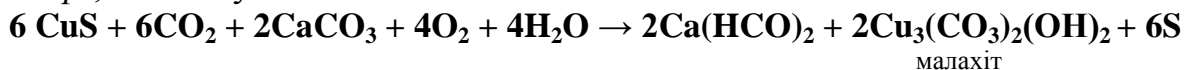


Поліконденсація амінокислот завершується синтезом спочатку пептидів невеликої молекулярної маси, а потім і біополімерів – білків:



Підтвердженнями загальнокосмічного походження амінокислот і їх самочинного виникнення є такі факти: їх виявлення в метеоритах (австрал. вчений К. Поннамперума, 1970) й їх лабораторний синтез із суміші CH_4 , H_2O , H_2 , NH_3 під дією електричного розряду – імітації блискавки (амер. хімік С. Міллер, 1953).

Отже, ще в передбіологічний період шляхом нескладних перетворень простих молекул у первинних умовах тих часів був цілком ймовірним синтез органічної речовини. Формування органіки дало поштовх для **біоеволюції – еволюції живої речовини** (3,8–3,6 млрд р. т.) у відновлюваній атмосфері, яка почалася із зародження примітивного життя: виникнення аеробів, фотосинтетиків (3 млрд р. т.), одноклітинних прокариотів (2,6 млрд р. т.). Це провокувало утворення відкладів органічної природи – графіту, вугілля, вапняків CaCO_3 . Виникнення еукаріотів – ядерних організмів 1,8 млрд р. т., та їх розквіт 1 млрд р. т. привів до зміни стану атмосфери, вона стає слабкоокиснювальною, але навіть низька концентрація кисню (до 4 %) створила умови життя аеробним мікроорганізмам. З появою кисневої складової в атмосфері Землі створилися умови для утворення більш складних мінералів, *напр.*, малахіту:



Розквіт бактерій, водоростей, безхребетних і безщелепних риб, стимуляція ґрунтоутворення на поверхні землі та озонування у верхніх шарах газової оболонки планети – це подальші еволюційні ступені розвитку біосфери.

До того часу створюються умови для формування озонового шару давньої атмосфери: $3 \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{O}_3$, а в океані з'являються перші хордові.

Вважають, що освоєння суходолу рослинами почалося бл. 500 млн р. т., а появу перших судинних рослин і земноводних відносять до часів пізнього палеозою – 440 млн р. т. К часу 400–300 млн р. т. вміст кисню в приземному шарі наблизився до сучасного вмісту в атмосфері. Появу квіткових рослин, розквіт рептилій та теплокровних на суходолі відносять до часів мезозойської ери, що відбулася 251 млн р. т. У крейдяний період мезозойської ери – бл. 137 млн р. т. остаточно формуються всі оболонки біосфери, й вона являє собою єдину систему, де відбуваються подальші біоеволюційні процеси міграції елементів і речовин, обмін енергією, речовиною, інформацією. На початок кайнозойської ери, 67 млн р. т. (продовжується й нині), панувало різноманіття покритонасінних рослин, риб, птахів, ссавців. Археологічні знахідки пітекантропів, синантропів і гейдельберзької людини свідчать про появу роду *Ното* 2,7–1,5 млн р. т., що на фоні всій геохронології еволюції – зовсім незначний відрізок часу.

2.15.2. Природні аномалії

В процесі еволюції біота адаптувалася до певного хімічного складу сере-

довища. Це пояснює різноманітність хімічного складу флори і фауни та визначає підвищену чутливість організмів до змін концентрації певних елементів у довкіллі, особливо мікро- і ультрамікроелементів. Зупинимося на природних аномаліях концентрацій біогенних елементів, які історично склалися в організації планети в межах геохімічних провінцій, та наслідках їх дії на організм.

Успіхами геохімії слід вважати виявлення О.П. Виноградовим (1935 р.) областей з підвищеним або зниженим вмістом тих чи ін. хімічних елементів і опублікування результатів досліджень експедицій. Території різного масштабу, які відрізняються від сусідніх територій вмістом хімічних елементів з порушенням їх біологічного оптимуму в ґрунті, водах та сільськогосподарській харчовій продукції, що вирощують в даній місцевості, називаються **біогеохімічними провінціями**. Біогеохімічні провінції (БГХП) займають певний ареал від плями до млн га, охоплюють одночасно рослинний покрив, тваринний світ і людство.

Наслідком їх виникнення через різну біологічну реакцію з боку місцевої флори і фауни є виникнення біогеохімічних *ендемій*, тобто специфічних *елементозів* – захворювань, пов'язаних зі станом життєдіяльності тварин і людей та вмістом хімічних елементів у трофічних ланцюгах. Зазвичай вражають молоде покоління, часто виникають через порушення вмісту 1 елемента, але можливий й взаємний вплив 2-х (Mo–Cu) або кількох мікроелементів (I–Cu–Co–Mn).

Біологічні реакції на зміну геохімічних факторів проявляються у формах: а) толерантність і пристосованість, прояв фізіологічної резистенції до високих концентрацій хімічних елементів без видимих змін біооб'єктів; б) утворення нових підвидів, видів, рас, морфологічних змін; в) ендемії; г) тератогенність, мутагенність, загибель. Останні форми виникають як відклик на різку недостатність або надлишок певного елемента в середовищі. До того ж для мутагенності та тератогенності є характерними погіршення радіаційного фону, атомні катастрофи, пов'язані з поширенням йонізуючого випромінювання, хімічного забруднення діоксином, дихлорофенолами, ін. канцерогенами.

Біогеохімічні провінції є центрами вираженої мінливості обміну речовин організмами. Важливу роль відіграють чутливість видів або індивідуумів у межах популяцій та накопичення мікроелементів у процесі синтезу елементо-органічних сполук. Тайгово-лісова нечорноземна зона характеризується нестачею Ca, P, K, I, Co, B, Cu, Zn, але надлишком Sr. Сухостепова, напівпустельна та пустельна зони відрізняються надлишком сульфатів, сполук B і Zn. Деякі пустелі збагачені нітратами та нітритами. Різні висоти гірських районів відрізняються біогеохімічним характером територій. В них спостерігається зниження вмісту J, Co, Cu, але надлишок Mo, Pb, Zn. Лише лісостепова та степова чорноземна зони мають помірний вміст біогенних елементів: Ca, Co, Cu, Mn.

О.П. Виноградов встановив, що зміна характеру ґрунту відбивається на рослинному покриві, а потім, в свою чергу – на тваринах і населенні, така ж картина спостерігається при зміні хімічного складу повітря і води.

Приклади для ґрунтів: флора вапнякових ґрунтів – це кальцієва флора; флора піщаників (кременеземів) – злакова та ін. рослинність, збагачена на SiO₂.

Зі солончаками пов'язана галофітова флора, а на ґрунтах поблизу вулканів ростуть галмейні рослини.

БГХП поділяють на **природні** та **техногенні**. **Природні** БГХП створилися в процесі еволюції біосфери, своїм існуванням вони зобов'язані діяльності бактерій певних видів. З часів своєї появи на планеті саме мікроорганізмам належала роль створювачів таких геохімічних особливостей довкілля.

Техногенні БГХП утворюються в результаті антропогенної діяльності людини, їх появі сприяла науково-технічна революція та техногенез з його неухильним зростанням. Території техногенних провінцій – це розроблені рудні родовища, відвали вугільної промисловості, сільськогосподарські угіддя, оброблені пестицидами та мінеральними добривами.

2.15.3. Сучасний техногенез.

Вперше поняття «техногенез» стало відомим з публікацій акад. О.Є. Ферсмана, який, характеризуючи процеси гіпергенного характеру, що визначають особливі типи мінералоутворення та геохімічної міграції, назвав у переліку загальних змін поверхні Землі: гіпергенез, педогенез, сингенез, діагенез, галогенез, катагенез, гідрогенез, механогенез, біогенез та останнім – техногенез як утворення, що пов'язані з господарською діяльністю людини. О.Є. Ферсман описав основні напрямки геохімічної діяльності людини та встановив її анти-природну сутність, оскільки вона спрямована на конфлікт з природними процесами колообігу та геохімічних реакцій. Аналогічну характеристику т. зв. «психозойної ери» дав В.І. Вернадський у 1930 р.: «Рівновага, що встановилася шляхом міграції елементів у земній корі протягом всієї геологічної історії, порушена утручанням людської творчості та діяльності». Отже, ще майже сторіччя тому людство досягло періоду перетворень і змін термодинамічної природної рівноваги. О.Є. Ферсманом було надано більш повне визначення техногенезу як сукупності хімічних і технічних процесів (геохімічних, мінералогічних), які вироблені технічною діяльністю людини (інженерної, гірської, хімічної, ін.) і призводять до перерозподілу хімічних мас земної кори.

Світова глобалізація в науці та техніці зі середини ХХ ст., відома як ІV науково-технічна революція, надала динаміку розвитку техногенезу. Рівень цивілізації суспільства оцінюється рівнем науково-технічного прогресу, одночасно еволюціонує техногенез в усіх сферах науки, техніки та виробництва, небувалих висот сягає інформатизація людства, виникають нові технології роботизації та штучного інтелекту – все це свідчить про сучасний перехід до планетарної індустріалізації науки та інтенсифікації техногенезу.

Однак, техногенний вплив на біосферу має і інший бік. Досягнення науки, технічні висоти виробництва, транспорту, хімічної промисловості, найновіші засоби комунікації, комп'ютеризація, крім комфорту, економії часу, побутових вигід додали людству небезпечні фактори, що погіршують здоров'я, скорочують життя. Вплив виробничих і автотранспортних викидів, забруднення продуктами хімічного виробництва (полімери, пестициди, мінеральні добрива, фреони та канцерогенні продукти органічного синтезу), електромагнітне випромінювання різних діапазонів, аж до йонізуючого – все ці наслідки досягнень цивілізації в її пориві техногенезу є додатковими чинниками, що погіршують стан

усіх компонентів біосфери. Зараз страждає ґрунт, більш глибокі шари земної поверхні (через видобування сланцевого газу, вугілля, руд, нафти), гідросфера, атмосфера та жива речовина в усіх своїх проявах. Сьогодення поняття «біосфера» втрачає свій сенс, через її трансформування в техносферу – матеріальний багатокомпонентний штучно створений об'єкт сучасного техногенезу.

Особливий внесок у розробку теорії техногенезу зробили О.І. Перельман, М.А. Глазовська та Н.Ф. Глазовський, які запропонували *показники техногенезу*. До них відносяться технофільність, деструкційна активність, техногенність, показник спеціального техногенного використання, техногенний геохімічний тиск і модуль техногенного геохімічного тиску. Найбільш поширеною характеристикою для оцінки техногенного стану середовища є технофільність (T), яка розраховується за формулою:

$$T = \frac{D}{K} \quad (70)$$

де D – річне добування елемента, т/рік; K – кларк елемента в літосфері, %.

Деструкційна активність елемента x (D_x) – це характеристика ступеня небезпеки елемента для біоти. Сутність цього поняття, що дорівнює відношенню технофільності (T) до біофільності (B), і формулу для його розрахунку вперше введено М.А. Глазовською у 1976 р.: $D_x = T/B$ (71)

Крім показників, техногенез характеризується інтенсивною техногенною міграцією елементів, яка впливає та змінює їхні природні колообіги, а також утягненням у геохімічні цикли все більшої кількості елементів, а далі і всіх елементів земної кори, акумуляцією на поверхні Землі енергоємних речовин, із запасом енергії, який перебільшує «природні тела» (за Ферсманом). Колообіг O_2 , що встановлювався мільйонами років зараз порушується через техногенез. Це проявляється у додаткових витратах кисню повітря на згоряння палива (автотранспорт, металургійна промисловість, нафтопереробка, паливні витрати на органічний синтез в хімічній промисловості полімерів, тканин, будівельних матеріалів, ін.). Скиди забруднень у водойми для свого окиснення потребують кисень, а це зменшує концентрацію O_2 у поверхневих водах, що відбивається на існуванні гідробіонтів. Глобальне потепління через парниковий ефект також зменшує вміст кисню у повітрі та воді, зменшуючи його розчинність у воді та збільшуючи швидкість розсіяння від поверхневого шару Землі.

Техногенез фосфатних добрив з вимиванням їх у водойми збільшує концентрацію сполук фосфору у водах, що порушує природний колообіг, оскільки відсутній ліміт його асиміляції живою речовиною. Це призводить до розквіту водяних рослин до такого ступеня, що відбувається замор риби та евтрофікація водойм, їх обміління, перетворення на болото

Техногенна діяльність людини порушує колообіг Сульфуру, що проявляється зростанням маси S-вмісних сполук антропогенного походження у довкіллі до їх природної маси. Наслідками є порушення балансу природного циклу, його перевантаження, утворення мертвих зон отруйного H_2S на дні морів, напр., у Чорному морі, кислі дощі, смоги, кислі ґрунти, зміна складу ґрунтів.

2.15.4. Ноосферна концепція

Глобальний характер взаємовідносин людини зі середовищем мешкання привів В.І. Вернадського до розробки концепції ноосфери як нового стану біо-

сфери в процесі еволюції. Його попередником у ноосферній трактовці був рос. філософ М.Ф. Федоров (1828–1903). Його тезису: «Природа в нас починає не тільки усвідомлювати себе, але й керувати собою», Вернадський надав нового змісту, а саме, що біосфера керується людиною.

Сам термін «ноосфера» належить молодшим сучасникам В.І. Вернадського, які слухали його лекції в Сорбонні – антропологу, філософу і математику Е. Ле Руа (1870–1954) та палеонтологу П.Т. де Шардену (1881–1955), які розуміли під цим терміном стадію еволюції природи, на якій з'явився розум людини. Термін з'явився у 1927 р. в працях Ле Руа, а тільки у 1956 р. у книзі «Феномен людини» П.Т. де Шардена остаточно обґрунтовує його як «...ноосфера – це мислячий пласт, який народився наприкінці третинного періоду і розгорнувся над світом рослин і тварин – поза біосфери та над нею».

Але раніше В.І. Вернадський в лекціях з геохімії (1924 р.) та своїх працях писав дещо протилежне про виникнення ноосфери: «Людство стає потужною геологічною силою. І перед ним, перед його думкою й трудом виникають запитання перебудови біосфери в інтересах вільномислячого людства. Новий стан біосфери, до якого ми наближуємось, і є ноосфера».

Хоча в розумінні концепції ноосфери, її прийняття та критики багато напрямків: утопічний, незбутній, загибельно-руйнівний, нереальний, химерно-фантазмагоричний, гармонійний, досконалий, сучасна теорія ноосфери базується на таких тезах:

1. Природо-науковим фундаментом концепції ноосфери є вчення про біосферу, що створено В.І. Вернадським і одержало світове визнання та інтенсивний розвиток. На сучасному рівні науки вся накопичена інформація вчення про динамічну біосферу систематизована з узагальненням всіх наукових знань про основні принципи, структуру, компоненти, функції та властивості біосфери.

2. Концепція ноосфери відбиває процес перебудови біосфери на новий еволюційний стан, прискорення якого хронологічно відповідає початку епохи НТР і інтенсивному науково-технічному прогресу.

3. Концепція ноосфери розкриває оптимальні шляхи взаємодії сучасного суспільства та природи. Основними з них є побудова гармонійного середовища мешкання в процесі усвідомленої творчої діяльності людини та створення нового – ноосферного, типу організованості біосфери (інтенсифікація економіки, посилення прикладних наук, комп'ютеризація, роботизація).

<i>Урбанізація</i> <i>Інфраструктура</i> <i>Культурне рільництво</i>		І н ф о р м а ц і й н а с ф е р а	<i>Людина як соціум</i>
Техно- сфера	Н о о с ф е р н и й к о м п л е к с (природо-народногосподарський комплекс)		Антропо- сфера
<i>Ресурси</i>	Б і о с ф е р а		<i>Людина як біооб'єкт</i>

Рис. 2.37 – Структура ноосферного комплексу майбутнього

4. Сучасний розвиток концепції ноосфери пов'язаний з поняттям інформації – її виникненням, зберіганням, переробкою, передачею, використанням.

Об'єктом вивчення та керування сучасною біосферно-ноосферною цілісністю, за думкою акад. А.Г. Назарова, є природо-народогосподарський комплекс як прообраз ноосферного комплексу майбутнього. Його основні складові сфери та перехідні міжсферні ланки, зображено на рис. 2. 37. Якщо поява людини розумної була початком переходу біосфери до ноосфери, то науково-технічний прогрес ХХ ст. створив умови прискорення ноосферної еволюції біосфери.

Контрольні запитання до виконання модуля до розділу 2 «Основи геохімії»

Знайдіть правильну відповідь:

1. Геохімія - це природнича наука, яка вивчає

- А) хімію елементів Землі
- Б) біохімію живих організмів
- В) елементний склад природних утворень, живих організмів, процеси міграції, акумуляції та розподілу хімічних елементів і їхніх ізотопів в біосфері, які визначаються діяльністю живої речовини численних сполук органічного світу.
- Г) історію атомів Землі та ін. планет Сонячної системи, закономірності міграції, розсіювання, концентрування атомів (частіше йонів) різних хімічних елементів в земній корі в залежності від зовнішніх і внутрішніх факторів..

2. Закон біогенної міграції вперше сформулював

- А) Вернадський В.І.
- Б) Гольдшмідт В.М.
- В) Ферсман О.Є.
- Г) Ломоносов М.В.

3. Кларк концентрації хімічного елемента в живій речовині, віднесений до кларку цього ж елемента в літосфері, називається

- А) біофобність.
- Б) біофільність.
- В) біологічне поглинання.
- Г) акумуляція.

4. Геосфери Землі поділяють на

- А) активні, малоактивні, пасивні.
- Б) сферу космосу і біосферу.
- В) органічні та неорганічні.
- Г) зовнішні та внутрішні.

5. До компонентів біосфери відноситься

- А) атмосфера.
- Б) ядро Землі.
- В) мантія Землі.
- Г) йоносфера.

6. Газова функція живої речовини представлена такими газами, як

- А) ацетилен C_2H_2 .
- Б) аргон та ін. інертні гази.
- В) азот, метан, гідрогеносульфур H_2S .
- Г) галогени F_2 і Cl_2 .

7. Твердження, що великий геологічний колообіг почався в абіотичний період існування Землі та продовжується зараз є

- А) вірним..
- Б) вірним за певними умовами
- В) невірним.
- Г) вірним тільки до газуватих сполук біосфери.

9. Показником будь-якого за типом геохімічного бар'єра є

- А) структура.
- Б) глибина бар'єра.
- В) градієнт.
- Г) площа ділянки.

10. Йонний потенціал Картледжа (ПК) – внутрішній фактор фізико-хімічної міграції, для йона Феруму ($R = 0,8 \text{ \AA}$) в сполуці FeCl_2 дорівнює

- А. 0,5 Б. 3,0 В. 1,5 Г. 2,5

11. Ендемії спричиняються через надлишок або нестачу

- А) нафти, природного газу та продуктів переробки кам'яного вугілля.
Б) тільки важких металів і інертних газів.
В) мікроелемента лантану та лантаноїдів.
Г) більшості хімічних макро- та мікроелементів.

12. Основний закон біогеохімії В.М. Гольдшмідта встановлює

- А) однонаправленість вектора розвитку біосфери.
Б) загальне розсіювання хімічних елементів у геосферах планети.
В) збереження енергії та речовини.
Г) залежність вмісту хімічного елемента в земній корі від будови ядра атома, а його міграції – від будови електронної оболонки.

13. Поняття «кларк» в геохімії визначає

- А) найбільший вміст елемента в земній корі в грамах.
Б) середній ваговий вміст хімічного елемента в земній корі (грунті, літосфері, гідросфері), що виражається у відсотках (%)
В) середній вміст елемента в земній корі в грамах.
Г) це не поняття, а прізвище американського геохіміка Ф.У. Кларка.

14. Твердість питної води характеризується присутністю у воді йонів

- А) Fe^{2+} і Cu^{2+} Б) K^+ і Na^+ В) Cl^- і Br^- Г) Mg^{2+} і Ca^{2+}

15. Одиницями вимірювання твердості води є

- А) ммоль/л Б) г-екв/л В) г-екв/мл⁻¹ Г) ммоль екв/л

16. Абіотичні колообіги сивої давнини НЕ спричинялися

- А) атмосферними процесами Б) біологічними процесами.
В) геологічними процесами. Г) гідрологічними процесами.

17. За типами міграція НЕ буває

- А) фізико-хімічною. Б) геологічною. В) механічною. Г) техногенною.

18. Під евтрофікацією розуміють

- А) зниження якості водойм (заболочування) внаслідок їх забруднення біогенами.
Б) передачу енергії трофічними ланцюгами.
В) незмінність будови автотрофів.
Г) здатність організмів виживати за екстремальних умов

19. За величиною кларків хімічні елементи поділяються на

- А) тверді, рідинні та газуваті. Б) метали і неметали.
В) дефіцитні та надлишкові. Г) активні, малоактивні, неактивні.

20. До внутрішніх геосфер Землі відносяться

- А) ядро, всі частини мантії і літосфера. Б) педосфера, гідросфера і магнітосфера.
В) біосфера, ноосфера та соціосфера. Г) літосфера, гідросфера, атмосфера.

21. Жорсткість природних вод буває

- А) некарбонатною та тимчасовою
В) металевою та неметалевою.
- Б) сульфатною та хлоридною.
Г) бромідною та сульфідною.

22. Малий біологічний колообіг на Землі спричиняється

- А) атмосферними процесами.
В) геологічними процесами.
- Б) гідрологічними процесами.
Г) біологічними процесами.

23. Показником техногенезу є

- А) розвиток техніки.
В) технофільність
- Б) стан техносфери
Г) інноваційні технології

24. Формула деструкційної активності відповідає такій

- А) $D_x = Z / R$ Б) $D_x = D / K_{\text{літ.}}$ В) $D_x = T / B.$ Г) $D_x = K_{\text{суст.}} / K_{\text{літ.}}$

Знайдіть відповідність класів і речовин:

25. Класи речовин

Назви речовин

- | | | |
|-------------------------|-----------|------------|
| А. Органічні речовини | 1. Миш'як | 2. Бурштин |
| Б. Неорганічні речовини | 3. Мох | 4. Срібло |
| | 5. Хлопок | 5. Гума |

А № , № , ...

Б № , № , ...

ЛІТЕРАТУРА

1. Ферсман А. Е. Избранные труды: [в 3-х т.]. Т. 3. Геохимия. М. : Изд-во АН СССР, 1955. 798 с.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. : Изд-во АН СССР, 1934. С. 215-217
3. Глазовский Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере. *Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем* : сб. науч. статей. М. : Наука, 1982. С. 7-28.
4. Перельман А. И. Геохимия : учебник для геол. специальностей вузов. М. : Высшая школа, 1989. 528 с.
5. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия. М. : Логос, 2000. 627 с.
6. Глазовская М. А. Теория геохимии ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению. *Техногенные потоки вещества в ландшафтах*. М. : Наука, 1981. 256 с.
7. Федорова Г. В. Тлумачний словник з біогеохімії для екологів : навч. посіб. К. : вид-во «Центр учбових технологій», 2013. 834 с.
8. Хімія : навч. посіб. [А. В. Голубєв, В. І. Лисін, І. В. Коваленко, та ін.] / за ред. акад. НАНУ А. В. Голубєва. К. : Кондор-Видавництво, 2013. 548 с.
9. Загальна, колоїдна і неорганічна хімія : Конспект лекцій / [В. Ф. Зінченко, Г. В. Федорова, В. В. Костік та ін.]. Одеса : Вид-во «ТЕС», 2004. 134 с.
10. Федорова Г. В. Біогеохімія : навч. посіб. Одеса : ТЕС, 2015. С. 267.
11. Яворський В. Т. Основи теоретичної хімії : підручник. Львів : вид-во Національного університету «Львівська політехніка», 2008. 348 с.

Навчальне електронне видання

ФЕДОРОВА ГАЛИНА ВОЛОДИМИРІВНА

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ З

ОСНОВАМИ ГЕОХІМІЇ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Видавець і виготовлювач
Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016
тел./факс: (0482) 32-67-35
E-mail: info@odeku.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 5242 від 08.11.2016