

Федишин Б.М., Заблоцька О.С.,  
Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Вовк М.В.

# Хімія з основами біогеохімії

*Для студентів спеціальності "Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування"*  
За редакцією Федишина Б.М.



Житомир - 2010

ББК 24.1; 24.2  
Ф76  
УДК 546; 547

Міністерство аграрної політики України  
Житомирський національний агроекологічний університет

Рецензенти:

Гриців В.І. – кандидат хімічних наук, доцент Житомирського державного університету ім. І.Франка;

Камінський Б.Т. - кандидат хімічних наук, доцент Житомирського державного технологічного університету.

Допущено Міністерством аграрної політики України як навчальний посібник для підготовки бакалаврів в вищих навчальних закладах III – IV рівнів акредитації напряму 0708 „Екологія”. Лист № 18–1–1–13/334 від 3.03.06.

Федишин Б.М., Заблоцька О.С., Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Вовк М.В. Хімія з основами біогеохімії. Навчальний посібник / За ред. Б.М. Федішина. Видавництво ЖНАЕУ, 2010. – 546 с.

Посібник підготовлено на допомогу студентам спеціальності “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”. Може бути корисним студентам біологічних та екологічних спеціальностей, викладачам ліцеїв та спеціалізованих класів.

ISBN 978-966-8706-55-4

© Федішин Б.М.  
© Заблоцька О.С.  
© Дорохов В.І.  
© Павлюк Г.В.  
© Вовк М.В.

## Передмова

Хімія з основами біогеохімії є однією з фундаментальних дисциплін, що вивчається студентами спеціальності «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Пошук активних методів та форм навчання і доведення наукової інформації повинен сприяти кращому засвоєнню основ хімічних знань необхідних для формування майбутніх фахівців – екологів. Представлений посібник є спробою вдосконалення роботи зі студентами, особливо в період євроінтеграції освіти. Самостійна робота зі студентами ще не має повної навчально – методичної бази, тому ми старалися доповнити її, зробивши наголос саме на позалекційну роботу студентів.

Посібник розділений на дві частини. Перша частина охоплює програмні теми загальної, неорганічної та аналітичної хімії, основ біогеохімії, друга частина – органічної хімії.

Значну увагу нами приділено на питання самоконтролю роботи студента, з кожної теми дано приклади рішення задач, контрольні питання та завдання до виконання.

Обсяг посібника не дає можливості повністю розкрити питання, тому в основному вони викладені тезисно, без математичного апарату. Для більш детального ознайомлення, студенти можуть використати рекомендовану літературу з кожної теми або звернутися до списку літератури в кінці посібника.

Будемо вдячні всім за зауваження та пропозиції, які будуть обов'язково враховані в наступних виданнях.

**Автори.**

# Частина I.

## **ЗАГАЛЬНА ТА АНАЛІТИЧ- НА ХІМІЯ**

### **Тема 1. Вступ до курсу. Основні терміни та поняття**

#### **1. Хімія як наука. Хімічні аспекти охорони навколишнього середовища**

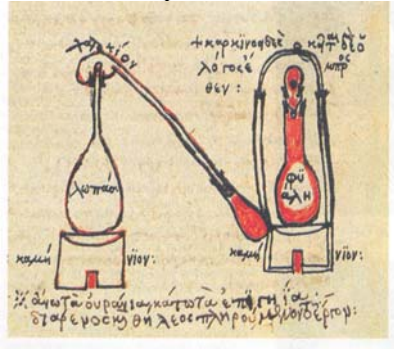
Термін “хімія” вперше згадується в трактаті Зосимуса – грека, який жив у Єгипті в 400 році нової ери. У ньому розповідається, що “хімії” або “священного таємного мистецтва” людей навчили демони, які зійшли на землю з небес.

Були і інші твердження, зокрема французький вчений Бертло стверджував, що назва хімії походить від слова “хеми” – так єгиптяни називали свою країну.

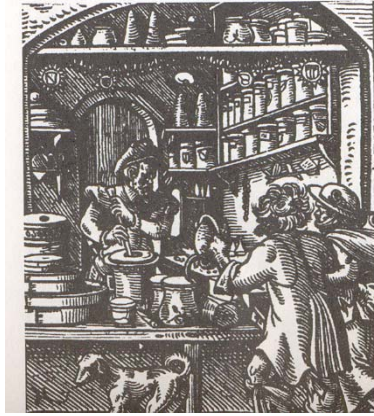
Хімія - це природнича наука. Вона вивчає об’єкти матеріального світу і особливу форму їх руху - хімічну - перетворення одних речовин у інші. Довгий час розвиток хімії як науки проходив хаотично. Людина спостерігала і вивчала навколишній світ у пошуках корисних для себе предметів. І на цьому шляху були значні успіхи. Розкопки показують, що 4000 років до н.е. в Іраці була відома технологія добування міді. Мідна сковорідка знайдена на території Єгипту. Її вік - 3200 років. У стародавньому Єгипті таємницями хімії володіла каста жерців. Вони винайшли спосіб бальзамування померлих, володіли секретами виготовлення косметики, ліків, фарб, вміли добувати ртуть, олово, свинець, бронзу. Під час розко-

пок поблизу Багдада виявлено прилади, що нагадують гальванічні елементи. Вік їх біля 3000 років. При Александрійській академії (IV ст. до н.е) була величезна бібліотека, де було описано багато секретів і прийомів хімії. В VII столітті араби заволідали Александрією. З деяких книг, що потрапили до їх рук, араби запозичили багато знань із хімії, яку стали називати алхімією.

Протягом більше 1000 років алхіміки витратили багато зусиль на пошук “філософського каменю” - універсального засобу виробництва благородних металів, лікарських препаратів тощо.



**Рис.1. Апарати для перегонки, розроблені алхіміками III століття. (Із рукопису XVI ст.)**



**Рис.2. Лабораторія алхіміка**

Ця утопічна ідея не була реалізована, але завдяки цьому алхіміки вивчили і описали цілий ряд сполук. Були значні досягнення в хімічних технологіях у стародавньому Китаї. Тут першими навчилися виплавляти цинк. Їхня технологія добування алюмінію нерозгадана до цього часу. На жаль, хімічні процеси описувалися різними знаками й символами, що ускладнювало передачу знань. Вже XVII століття характеризується певним впорядкуванням хімічних знань і їх подальшим розвитком.



Рис.3. Хімічна лабораторія XVIII століття

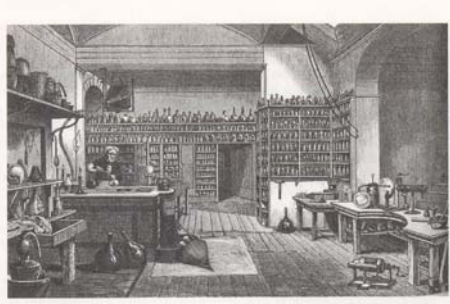


Рис.4. Хімічна лабораторія Фарадея (XIX століття)

Таблиця 1. Класифікація простих речовин за Лавуазьє

**II. TABLEAU DES COMBINAISONS DU CALORIQUE**  
avec les différentes Substances Simples pour former les Trois Etats des Corps: Solide, Liquide et Aeryforme

	solide			liquide			aeryforme				
1. Azote .....	/	✓	(	Caustro .....	⊙	⊙	⊙	35 Radical Tyro-tartrare .....	⊙	⊙	⊙
Potasse .....	△	△	△	Flomb. ....	⊙	⊙	⊙	— Oxalique .....	⊙	⊙	⊙
Soude .....	△	△	△	36 Fer .....	⊙	⊙	⊙	— Gallique .....	⊙	⊙	⊙
Baryte .....	△	△	△	Zinc .....	⊙	⊙	⊙	— Citrique .....	⊙	⊙	⊙
3. Chaux .....	▽	▽	▽	Manganese .....	⊙	⊙	⊙	— Malique .....	⊙	⊙	⊙
Magnesia .....	▽	▽	▽	Nichel .....	⊙	⊙	⊙	40 — Brouique .....	⊙	⊙	⊙
Alumine .....	▽	▽	▽	Bismuth .....	⊙	⊙	⊙	— Pyro-lignique .....	⊙	⊙	⊙
Silice .....	▽	▽	▽	37 Antimoine .....	⊙	⊙	⊙	— Campherique .....	⊙	⊙	⊙
Hidrogene .....	∪	∪	∪	Arsenic .....	⊙	⊙	⊙	— Lactique .....	⊙	⊙	⊙
4. Carbone .....	∪	∪	∪	Molybdane .....	⊙	⊙	⊙	— Saccharique .....	⊙	⊙	⊙
Soufre .....	∪	∪	∪	38 Tungstene .....	⊙	⊙	⊙	45 — Formique .....	⊙	⊙	⊙
Phosphore .....	∪	∪	∪	Radical Mercurique .....	⊙	⊙	⊙	— Prussique .....	⊙	⊙	⊙
Or .....	⊙	⊙	⊙	39 — Boracique .....	⊙	⊙	⊙	— Stronchique .....	⊙	⊙	⊙
Platine .....	⊙	⊙	⊙	— Fluorique .....	⊙	⊙	⊙	— Boracique .....	⊙	⊙	⊙
5. Argent .....	⊙	⊙	⊙	— Succinique .....	⊙	⊙	⊙	— Lithique .....	⊙	⊙	⊙
Mercur .....	⊙	⊙	⊙	— Acetique .....	⊙	⊙	⊙	35 Ether .....	⊙	⊙	⊙
Etain .....	⊙	⊙	⊙	— Tartareux .....	⊙	⊙	⊙	Alcool .....	⊙	⊙	⊙

Ломоносов М.В. застосував кількісний метод аналізу, організував хімічну лабораторію, сформулював основи атомно-молекулярного вчення, відкрив закон збереження маси, налагодив виробництво кольорового скла й розробив ряд металургійних процесів. Бутлеров О.М. створив теорію хімічної будови, першим висловив думку про подільність атома. Менделєєв Д.І. систематизу-

вав знання про хімічні елементи, відкрив періодичний закон хімічних елементів, що сприяло подальшому розвитку теоретичної й експериментальної хімії.

XX століття стало періодом бурхливого розвитку науки і техніки. Значних успіхів досягла і хімічна наука. Світ дізнався про будову атома, було вирішена проблема про збільшення виробництва продуктів харчування за рахунок виробництва й використання мінеральних добрив. Було синтезовано багато речовин, які стали широко використовуватися у виробництві, у побуті й медицині.



Використовуючи хімічні технології, людство значно покращило умови свого існування. Але односторонній підхід до використання досягнень науково-технічного прогресу мав і негативні наслідки.

**Рис. 5. Сучасне хімічне виробництво**

З'явилась величезна кількість відходів виробництва й сфери побуту, яка стала не тільки займати значну територію, але і змінювати її, встановлений століттями, вигляд.

Біля промислових підприємств виникала зона значного забруднення атмосфери, води й ґрунту. Це призвело до необхідності створення санітарних зон навколо підприємств, у яких стали забороняти не лише проживання, а й вирощування сільськогосподарської продукції. Зосередження людей у великих населених пунктах призвело до створення великих сміттєзвалищ, виникнення проблеми водопостачання й каналізації. Природа вже не може забезпечити повну біохімічну переробку відходів життєдіяльності людства.

Проблема ускладнюється ще й тим, що у відходи потрапляють речовини штучного походження, що не мають природних аналогів і в природних умовах не знешкоджуються. І саме хімія, яка дала багато цінних продуктів для багатьох галузей промисловості може пропонувати технології знешкодження відходів виробництва. Прикла-

дна хімія може запропонувати такі напрямки зменшення і переробки відходів:

- екологічно чисті технології добування корисних копалин;
- комплексну переробку сировини;
- методи якісного і кількісного контролю на всіх стадіях технологічного процесу;
- нові екологічно-чисті, ресурсо-, та енергозберігаючі технології;
- нові екологічно безпечні матеріали;
- технології очищення стічних вод і повторного їх використання;
- технології очищення газових відходів;
- технології захисту ґрунтового покриву від відходів виробництва;
- технології переробки відходів виробництва;
- технології захисту людини від дії виробничих відходів.

Хімічні технології захисту оточуючого середовища від відходів виробництва є міжгалузевими. Вони практично використовуються у всіх виробництвах, незалежно від їх належності й території розміщення.

Хімія в даний час нагромадила великий обсяг знань і включає ряд напрямків, що переросли в окремі науки. Рационально використовуючи ці знання, людство досягне нових висот і буде розвиватися в гармонії з оточуючим середовищем.

**Таблиця 2. Хімія сьогодні**

<b>Теоретична</b>	<b>Прикладна</b>
Загальна хімія	Технологія зв'язаного азоту
Неорганічна хімія	Технологія мінеральних кислот
Органічна хімія	Технологія мінеральних солей
Фізична хімія	Технологія мінеральних добрив
Колоїдна хімія	Технологія основного органічного синтезу
Біогеохімія	Технологія добування корисних копалин
Аналітична хімія	Технологія нафти і газу
Ядерна хімія	Технологія пластичних мас
Радіохімія	Технологія біологічно-активних речовин
Радіаційна хімія	Електрохімічні технології



Біологічна хімія	Технологія утилізації та переробки твердих відходів
Біонеорганічна хімія	Технологія очищення газів та газових відходів
Біоорганічна хімія	Технології водопідготовки та очищення стічних вод
Хімія високомолекулярних сполук	Технологія виробництва каучуків та виробів із них
Хімія полімерів	Технологія виробництва синтетичних тканин
Хімія металоорганічних сполук	Технології виробництва будівельних і оздобувальних матеріалів
Електрохімія	Технологія виробництва фарби і лаків
Екологічна хімія	Технологія виробництва фармакологічних препаратів
Космохімія	Технології виробництва сталей та сплавів
	Технологія виробництва кормових добавок

## 2. Основні терміни та поняття хімії

**Хімія** – наука про склад, будову і властивості речовин, їх перетворення та явища, що супроводжують ці перетворення.

**Речовина** – одна з форм матерії, яка має певні фізичні та хімічні властивості.

**Атом** – найменша, хімічно неподільна частина речовини, що приймає участь у взаємодії.

**Молекула** – найменша частина речовини, яка має однаковий із нею склад і зберігає її хімічні властивості.

**Проста речовина** – складається із атомів одного хімічного елемента:  $O_2$ ,  $C$ ,  $N_2$ .

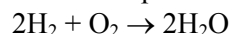
**Складна речовина** – складається із атомів різних хімічних елементів:  $HCl$ ,  $H_2O$ .

**Хімічний елемент** – це певний вид атомів, який може існувати як проста речовина або входити до складу складних хімічних речовин.

**Хімічний знак** – скорочене позначення назви хімічного елемента:  $O$ ,  $C$ ,  $H$ .

**Хімічна формула** – умовний запис якісного й кількісного складу речовини:  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ .

**Хімічна реакція** – взаємодія речовин у результаті чого утворюються інші речовини:



**Хімічне рівняння** – скорочений умовний запис хімічної реакції за допомогою хімічних формул.

**Атомна одиниця маси** – 1/12 маси атома ізотопу Карбону  $^{12}\text{C}$ .

$$1 \text{ а.о.м.} = 1/12 \text{ м } ^{12}\text{C}$$

**Відносна атомна (молекулярна) маса** – маса атому (молекули) за відношенням до 1/12 маси атома ізотопу  $^{12}\text{C}$  ( $A_r$ ,  $M_r$ ).

Дані про відносну атомну масу представлені в таблиці Д.І. Менделєєва:

$$A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{P}) = 31.$$

Відносні молекулярні маси розраховують за хімічними формулами:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

**Моль** – кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів), скільки їх міститься в 12 г ізотопу Карбону  $^{12}\text{C}$ .

**Стала Авогадро** – кількість структурних одиниць, що міститься в одному моль речовини.

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \quad 1/\text{моль}$$

**Молярна маса** – маса речовини взятої в кількості один моль.

$M$  (г/моль).

Чисельно дорівнює відносній молекулярній масі.

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г / моль}$$

**Валентність** – властивість атомів приєднувати певну кількість атомів інших елементів.

**Еквівалент** – така кількість речовини, яка вступає в реакцію з одним моль атомів Гідрогену. Вимірюється в моль.

Еквівалент Гідрогену - 1; Хлору - 1; Оксигену - 0,5 моль.

**Еквівалентна маса** – маса одного еквівалента.

Для простих речовин:

$$E = A_r/V \quad (\text{г/моль});$$

де:  $E$  – еквівалентна маса,  $A_r$  - атомна маса;  $V$  – валентність.

Для складних речовин:

$$E(\text{кислоти}) = M(\text{кислоти}) / \text{Основність.}$$

$$E(\text{гідроксиду}) = M(\text{гідроксиду}) / \text{Число гідроксогруп.}$$

$E(\text{солі}) = M(\text{солі}) / (\text{Число атомів металу} \cdot \text{Валентність металу})$ .

**Ступінь окиснення** – умовний заряд елемента в молекулі, який розрахований, виходячи з припущення, що вона складається з йонів і в цілому електронейтральна.

### 3. Основні хімічні теорії та закони хімії

**Періодичний закон Д.І. Менделєєва** – властивості елементів, а також утворених ними простих та складних речовин перебувають у періодичній залежності від величини зарядів ядер атомів елементів.

**Закон збереження маси під час хімічних реакцій** – маси речовини, що вступають у реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в процесі хімічної реакції.



**Закон сталості складу** – кожна речовина має постійний кількісний і якісний склад, незалежно від способу добування.

**Закон еквівалентів** – елементи сполучаються один з одним у масових відношеннях, пропорціонально до їх еквівалентів.

$$m_1 : m_2 = E_1 : E_2.$$

**Закон кратних відношень** – якщо два елементи утворюють між собою декілька сполук, то масові кількості одного з елементів, які сполучаються з однаковою масовою кількістю другого елемента, відносяться між собою як цілі прості числа.

**Закон об'ємних відношень** – об'єми газів, які вступають у реакцію, відносяться між собою і до об'ємів газоподібних продуктів, як прості цілі числа.

**Правило Дюлонга й Пті** – атомна теплоємність більшості простих речовин є приблизно однаковою і дорівнює в середньому 6,4.

**Закон Авогадро** – у рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.

**Два наслідки закону Авогадро:**

а) один моль любого газу за однакових умов займає один і той же об'єм.

За нормальних умов любий газ займає об'єм  $V_m$  - 22,4 л. Нормальні умови:  $T_0 = 273$  К,  $p_0 = 101,3$  кПа,

$V_m$ - молярний об'єм газу;

б) молярна маса речовини в газоподібному стані дорівнює подвоєній густині за воднем.

$$M / M_{H_2} = D_{H_2}, \quad M = D_{H_2} \cdot M_{H_2},$$

де:  $M$  - молярна маса газу,  $M_{H_2}$  - молярна маса водню,  $D_{H_2}$  - густина за воднем.

**Об'єднаний газовий закон – відношення добутку тиску газу на його об'єм до температури є величина стала:**

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$$

де:  $p$  – тиск;  $V$  -об'єм;  $T$ - температура;  $_0$  - нормальні умови.

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = R$$

де  $R$  - універсальна газова стала  $R = 8,314$  Дж/(К·моль).

**Закон збереження маси і енергії (рівняння Ейнштейна):** матерія не зникає й не виникає з нічого, вона лише перетворюється з однієї форми в іншу.

$$E = \Delta m \cdot C^2,$$

де:  $E$  - енергія;  $\Delta m$  - зміна маси тіла;  $C$  - швидкість світла у вакуумі ( $C = 299792,5$  км/с).

**Рівняння Клапейрона - Менделєєва:**

$$M = \frac{m}{p \cdot V} \cdot R \cdot T$$

де:  $m$ - маса газу,  $p$  - тиск газу,  $V$  -об'єм,  $R$  - універсальна газова стала,  $T$  - абсолютна температура,  $M$  - молярна маса газу.

**Основні положення атомно - молекулярного вчення:**

1. Речовини мають дискретну будову. Вони складаються з частинок - молекул, атомів або йонів.
2. Частинки речовини безперервно, безладно рухаються.
3. Між складовими частинками речовини діють сили взаємного притягання та відштовхування.
4. Між складовими частинками речовини є відстані.

5. Молекули складаються з атомів.

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

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

8. Різноманітність речовин обумовлена сполученням різними способами атомів хімічних елементів.

**Основні положення теорії хімічної будови органічних сполук:**

1. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені один з одним у певній послідовності. Ця послідовність хімічного сполучення (зв'язку) має назву хімічної будови. Хімічну будову можна визначити, вивчаючи хімічні перетворення речовин.

2. Сполучення атомів між собою відбуваються відповідно до їх валентності. Вільних валентностей в атомів не залишається. Атом Карбону чотиривалентний. Всі валентності атома Карбону рівнозначні.

3. Атоми Карбону здатні сполучатися не тільки з атомами інших хімічних елементів, а й між собою, утворюючи довгий карбоний скелет молекули.

4. Хімічні й фізичні властивості речовини визначаються не лише якісним та кількісним складом, а й хімічною будовою їх молекул. Молекули, що мають однакові угрупування атомів, мають і схожі властивості.

5. Хімічний характер, тобто реакційна здатність, атомів, що входять до складу молекули, змінюється залежно від того, з якими атомами хімічних елементів вони зв'язані в даній молекулі.

## 4. Назви хімічних елементів

*Таблиця 3. Традиційні та рекомендовані назви хімічних елементів*

Елемент		Назви		
Символ	№	Рекомендовані	Традиційні, історичні	
			Латинські	
1	2	3	4	5

Ac	89	Актиній	Актиній	Actinium
Ag	47	Аргентум	Срібло	Argentum
Al	13	Алюміній	Алюміній	Aluminium
As	33	Арсен	Миш'як	Arsenicum
At	85	Астат	Астатин	Astatium
Au	79	Аурум	Золото	Aurum
B	5	Бор	Бор	Borium
Ba	56	Барій	Барій	Barium
Be	4	Берилій	Берилій	Beryllium
Bi	83	Бісмут	Бісмут	Bismuthum
Br	35	Бром	Бром	Bromum
C	6	Карбон	Вуглець	Carboneum
Ca	20	Кальцій	Кальцій	Calcium
Cd	48	Кадмій	Кадмій	Cadmium
Cl	17	Хлор	Хлор	Chlorum
Co	27	Кобальт	Кобальт	Cobaltum
Cu	29	Купрум	Мідь	Cuprum
F	9	Флуор	Фтор	Fluorum
Fe	28	Ферум	Залізо	Ferrum
H	1	Гідроген	Гідроген	Hydrogenium
Hg	80	Меркурій, Гідраргірум	Ртуть, Живе срібло	Mercurius, Hydrargyrum
I	53	Іод	Йод	Jodum
K	19	Калій	Калій	Kalium
Li	3	Літій	Літій	Lithium
Mg	12	Магній	Магній	Magnium
Mn	25	Манган	Марганець	Manganum
N	7	Нітроген	Азот	Nitrogenium
Na	11	Натрій	Натрій	Natrium
O	8	Оксиген	Кисень	Oxygenium
P	15	Фосфор	Фосфор	Phosphorus
Pb	82	Плюмбум	Оливо, Свинець	Plumbum
Pt	78	Платина	Платина	Platinum
S	16	Сульфур	Сірка	Sulfur
Sb	51	Стибій	Стибій, Сурма	Stibium
Sc	21	Скандій	Скандій	Scandium
Sn	50	Станум	Цина, Олово	Stanium
Sr	38	Стронцій	Стронцій	Stroncium
Ta	73	Тантал	Тантал	Tantalum
Te	52	Телур	Телур	Tellurium
Tl	81	Талій	Талій	Thallium
Ti	22	Титан, Тітан	Титан	Titanium
U	92	Уран	Уран	Uranium

Unp	105	Унілпентій	Нільсборій	Unnilpentium
Unq	104	Унілквадій	Курчатовій	Unnilquadium
Zn	30	Цинк	Цинк	Zincum
Zr	40	Цирконій	Цирконій	Zirconium

## 5. Класифікація неорганічних речовин

Неорганічні речовини поділяють на прості і складні.

Класифікація простих речовин:

### МЕТАЛИ

<b>за агрегатним станом:</b> тверді - Fe, Zn рідкі - Hg	<b>за густиною:</b> легкі (до 5 г/см <sup>3</sup> ) - Li, Na, Ca важкі (>5 г/см <sup>3</sup> ) - Fe, Cr, Os
<b>за стійкістю ядер:</b> радіоактивні - Fr, Ra, Am не радіоактивні - Cu, Mg	<b>за хімічними властивостями:</b> лужні -Na, K, Li лужноземельні - Mg, Ca, Ba перехідні - Sc, Ti, V рідкоземельні -Sc, Y, La, Ce лантаноїди - Ce, Sm, La актиноїди - Th, Ra, U, Np благородні - Ag, Au, Po, Os, Pt амфотерні - Zn, Al, Cr

### НЕМЕТАЛИ

<b>за агрегатним станом:</b> тверді - P, S, I <sub>2</sub> рідкі - Br <sub>2</sub> газоподібні - Cl <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	<b>за стійкістю ядер:</b> радіоактивні - Rn нерадіоактивні - O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
	<b>за хімічними властивостями:</b> інертні (благородні) гази -Ar галогени- Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> халькогени - O <sub>2</sub> , S

### Класифікація складних речовин

### ОКСИДИ

<b>за хімічними властивостями:</b> основні - Na <sub>2</sub> O, CaO, FeO кислотні - CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> амфотерні- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>за властивостями утворювати солі:</b> солетворні - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Na <sub>2</sub> O несолетворні - (індеферентні)-
--	--

CO, NO, N<sub>2</sub>O**ОСНОВИ (гідроксиди)**

<b>за розчинністю у воді:</b> розчинні у воді (луги) - NaOH нерозчинні у воді - Fe(OH) <sub>3</sub>	<b>за хімічними властивостями:</b> амфотерні- Al(OH) <sub>3</sub> , Zn (OH) <sub>2</sub>
<b>за кількістю гідроксильних груп:</b> однокислотні -NaOH, KOH багато кислотні - Ca(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>	

**КИСЛОТИ**

<b>за кількістю іонів Гідрогену, на які дисоціюють:</b> одноосновні - HNO <sub>3</sub> , HCl багатоосновні - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>за наявністю в молекулі атомів Оксигену:</b> оксигеновмісні -H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> безоксигенні - HCl, H <sub>2</sub> S
--	--

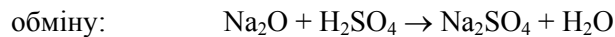
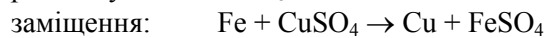
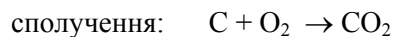
**СОЛІ**

<b>середні (нормальні)</b> - продукт повного заміщення іонів Гідрогену в кислоті на йон металу  Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>кислі</b> - продукт неповного заміщення іонів Гідрогену в багатоосновних кислотах на йон металу  NaHSO <sub>4</sub>
<b>основні</b> - продукт неповного заміщення гідроксильних груп в багатокислотних гідроксидах на кислотний залишок  CaOHCl	<b>подвійні</b> - мають катіони різних металів  KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	<b>комплексні</b> - що дають при дисоціації складні йони  K <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]



## 6. Класифікація хімічних реакцій неорганічних речовин

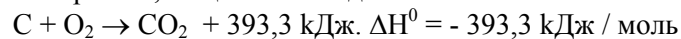
За ознакою зміни числа вихідних і кінцевих речовин:



реакція обміну між гідроксидами і кислотами - реакція нейтралізації

За виділенням чи поглинанням тепла:

екзотермічні, якщо тепло виділяється

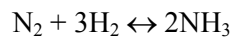


ендотермічні, якщо тепло поглинається

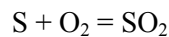


**За ознакою оборотності:**

оборотні, що йдуть у двох напрямках:

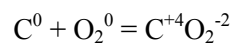


необоротні, проходять до кінця, до повного перетворення вихідних речовин у кінцеві

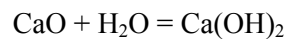


**За ознакою зміни ступеня окиснення:**

окисно - відновні, що проходять із зміною ступенів окиснення елементів



без зміни ступенів окиснення



## Тема 2. Будова атома

### 1. Електрон - складова частина атома. Ядерна модель атома

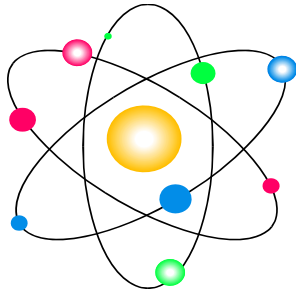
Довго в науці панувала думка, що атоми неподільні, тобто не складаються з простіших складових частин. Проте наприкінці XIX ст. було встановлено ряд фактів, які свідчили про складну будову атомів і про можливість їх взаємоперетворення. Сюди належить, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж.Томсоном у 1897 р.



Рис.6. Модель атома за Томсоном

**Електрон** – елементарна частинка, що має насамперед найменший негативний електричний заряд, що існує в природі ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.). Маса електрона дорівнює  $9,1095 \cdot 10^{-28}$  грамів, тобто

майже в 2000 разів менша за масу атома Гідрогену. Згідно з моделлю, запропонованою в 1903р. Дж. Томсоном, атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома, і електронів, що коливаються всередині цього заряду. На основі експерименту Резерфорд у 1911р. запропонував схему будови атома, що дістала назву **ядерної моделі атома**. Атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена переважна частина маси атома, і електронів, які обертаються навколо нього. Позитивний заряд ядра нейтралізується сумарним негативним зарядом електронів, так що атом у цілому електронейтральний. Розміри ядра дуже малі порівняно з розмірами атома в цілому: діаметр атома величина порядку  $10^{-8}$  см,



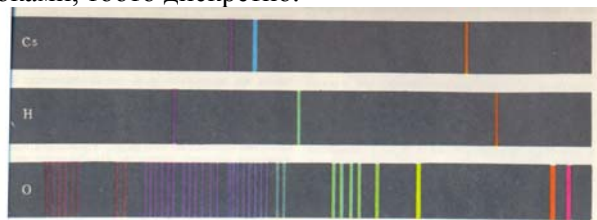
*Рис. 7. Планетарна модель атома*

діаметр ядра - порядку  $10^{-13}$  -  $10^{-12}$  см. Теорія Резерфорда не могла пояснити стійкості атома. Електрон, що обертається навколо позитивно зарядженого ядра, повинен, подібно до кожного електричного заряду, випускати електромагнітну енергію у вигляді світлових хвиль.

Але, випромінюючи світло, електрон втрачає частину своєї енергії, що призводить до порушення рівноваги між відцентровою силою, зв'язаною з обертанням електрона, і силою електростатичного притягання електрона до ядра. Вичерпавши всю свою енергію, він повинен "упасти" на ядро, - і атом припинить своє існування. Цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які являють собою стійкі утворення й можуть існувати, не руйнуючись, дуже довго.

Істотний крок у розвитку уявлень про будову атома зробив у 1913р. Нільс Бор, який запропонував теорію, що об'єднувала ядерну модель атома з **квантовою теорією світла**.

Грунтуючись на положеннях квантової теорії світла про переривчасту, дискретну природу випромінювання і на лінійчатому характеру атомних спектрів, він зробив висновок, що енергія електронів у атомі не може змінюватися неперервно, а змінюється стрибками, тобто дискретно.



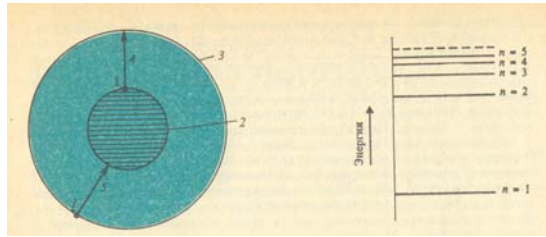
### Рис.8. Спектри атомів Цезію, Гідрогену, Оксигену

Основні положення своєї теорії Бор сформулював у вигляді таких **постулатів** (постулат – твердження, яке приймають без доведення):

1. Електрон може обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяким певним коловим орбітам. Ці орбіти називають стаціонарними.

2. Рухаючись по стаціонарній орбіті, електрон не випромінює електромагнітної енергії.

3. Випромінювання відбувається при стрибкоподібному переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу. При цьому випромінюється або поглинається квант електромагнітного проміння, енергія якого дорівнює різниці енергій атома в кінцевих і вихідному станах.



**Рис. 9. Походження спектральних ліній**

1-електрон; 2, 3- орбіталі з енергією  $E_1$  і  $E_2$ ; 4- поглинена енергія рівна  $E_2 - E_1$

На графіку приведені рівні енергії для деяких значень квантового числа  $n$ .

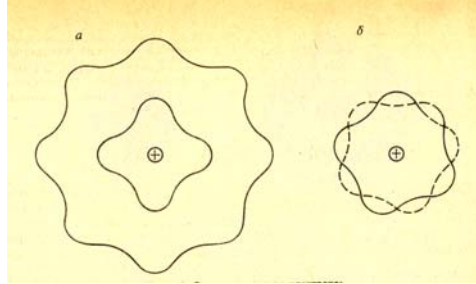
І все-таки триумф теорії Бора не можна було вважати повним. У ній були внутрішні суперечності, які усвідомлював сам Бор. Ця суперечність була з'ясована в 20-х роках ХХ ст., після виникнення і розвитку нової галузі теоретичної фізики -**квантової або хвильової механіки**.

У 1924 р. де Бройль припустив, що корпускулярно - хвильова двоїстість властива не тільки фотонам, а й електронам. Тому електрон повинен мати хвильові властивості, і для нього, як і для фотона, має справджуватися рівняння, яке часто називають рівнянням де Бройля: для електрона з масою  $m$  і швидкістю  $U$  це рівняння можна записати так:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

де  $h$  - стала Планка.

Отже, електронам, як і фотонам, **властива корпускулярно - хвильова двоїстість**. Корпускулярні властивості електрона виявляються в його здатності проявляти свою дію тільки як цілого. Хвильові властивості електрона проявляються в особливостях його руху, дифракції й інтерференції електронів.



**Рис. 10. Хвильова природа електрона**

а- стояча хвиля; б- картина хвильового руху

В 1926 р. Шредінгер запропонував рівняння, що описує хвильовий стан мікросистеми:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0,$$

$m$ -маса електрона;  $e$ - заряд електрона;  $r$ - відстань від ядра;  $E$ - повна енергія електрона,  $Z$  - заряд ядра;  $x, y, z$  - координати електрона;  $h$  - стала Планка;  $\psi$  - хвильова функція.

Основні етапи розвитку уявлень про будову атома представлені в табл. 4.

**Таблиця 4. Основні етапи розвитку уявлень про будову атома**

1895 р.	Крукс (англ.)	Відкриття катодних променів
1895 р.	Рентген (нім.)	Відкриття X-променів (рентгенівських променів)
1896р.	Бекерель (франц)	Відкриття радіоактивності
1897 р.	Томсон (англ.)	Відкриття електрона
1897р.	Томсон (англ.)	Запропоновано модель атома
1911р.	Резерфорд (англ.)	Планетарна модель атома
1911р.	Планк (нім)	Розроблена квантова теорія

1913р.	Бор (дан)	Постулати Бора
1913-1920рр.	Мозлі, Резерфорд (англ.)	Введення терміну “протон”
1916р.	Зомерфельд.	Розвиток поняття про квантові числа ( $n$ і $l$ )
1917 р.	Міллікен (амер)	Визначено заряд електрона
1924р.	де Бройль (франц)	Гіпотеза: Хвильові властивості характерні для всіх матеріальних об'єктів
1925р.	Паулі (швейц)	Принцип Паулі
1926р.	Шредінгер (австр)	Хвильове рівняння, що описує стан мікросистеми
1926р.	Уленберг і Гоутсміт.	Поняття про спіні
1927р.	Гейзенберг (нім)	Принцип невизначеності
1927р.	Хунд (англ.)	Правило мультиплетності
1932р.	Чедвік (англ.)	відкриття нейтрона
1932р.	Іваненко (рос)	Протонно – нейтронна модель ядра
1968р.	Клечковський (рос):	Правило Клечковського

## 2. Енергетичний стан електронів у атомі

Стан електрона в атомі описується чотирма квантовими числами.

Можливі енергетичні стани електрону в атомі визначаються величиною **головного квантового числа**  $n$ , яке може мати додатні цілочислові значення 1,2,3... Найменшу енергію електрон має при  $n = 1$ ; зі збільшенням  $n$  енергія електрона зростає. Тому стан електрона, що характеризується певним значенням головного квантового числа, прийнято називати **енергетичним рівнем** електрона в атомі: при  $n = 1$  електрон перебуває на першому енергетичному рівні; при  $n = 2$  на другому і т.д.

Для енергетичних рівнів електрона в атомі (електронних шарів або оболонок), що відповідають різним значенням  $n$ , прийнято такі буквені позначення:

Головне квантове число  $n$  : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Позначення енергетичного рівня: K, L, M, N, O, P, Q

Не тільки енергія електрона в атомі (і зв'язаний з нею розмір електронної орбіталі) може набувати лише певних значень. Довіль-

ною не може бути й форма **електронної орбіта лі**. Вона визначається **орбітальним квантовим числом  $l$**  (його також називають **побічним**), яке може мати цілочислові значення від 0 до  $(n-1)$ , де  $n$  - головне квантове число. Різним значенням  $n$  відповідає різне число можливих значень  $l$ : так при  $n=1$  можливе тільки одне значення орбітального квантового числа – нуль ( $l=0$ ), при  $n=2$   $l$  може дорівнювати 0 або 1, при  $n=3$  можливі значення  $l$ , що дорівнюють 0, 1 і 2; взагалі певному значенню головного квантового числа відповідають  $n$  різних можливих значень орбітального квантового числа.

Орбітальне квантове число                    0 1 2 3  
 Позначення енергетичного підрівня    s p d f

Відповідно до цих позначень говорять про s - підрівень, p - підрівень і т.д. При певному значенні головного квантового числа  $n$  найменшу енергію мають s - електрони, потім p -, d- і f- електрони.

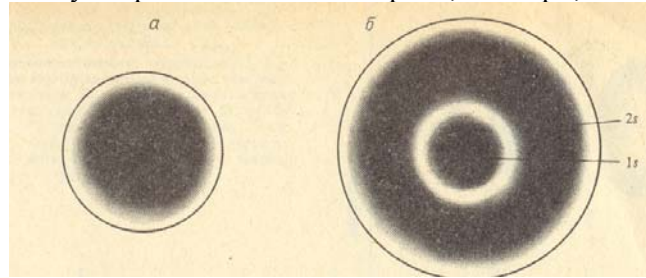


Рис.11. Форми s- орбіталей

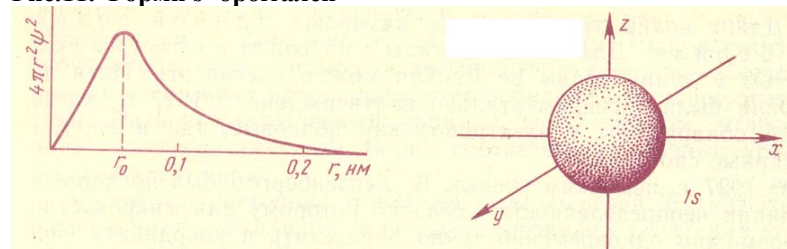
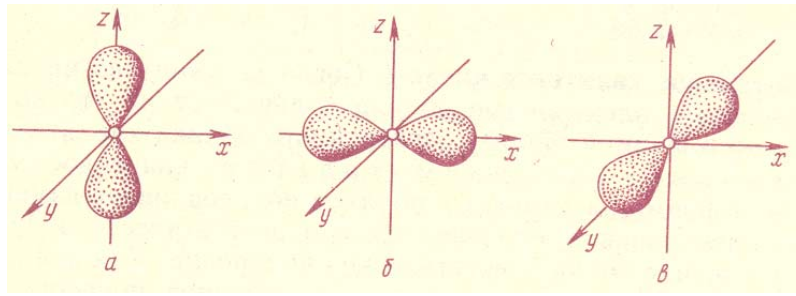


Рис.12. Радіальний розподіл ймовірності перебування електрона для основного енергетичного стану атома Гідрогену (а) і електронна s- орбіталь (б)



**Рис.13. p- Орбіталі**

Орієнтація електронної орбіталі в просторі не може бути довільною: вона визначається значенням третього, так званого **магнітного квантового числа  $m$** .

Магнітне квантове число може мати будь-які цілочислові значення - додатні і від'ємні - в межах від  $+l$  до  $-l$ .

Отже, для різних значень  $l$  число можливих значень  $m$  різне. Так, для  $s$  - електронів ( $l = 0$ ) можливе тільки одне значення  $m$  ( $m = 0$ ); для  $p$  - електронів ( $l = 1$ ) можливі три значення  $m$  ( $-1; 0; +1$ ). Стан електрона в атомі, що характеризується певними значеннями квантових чисел  $n$ ,  $l$  і  $m$ , тобто певними розмірами, формою й орієнтацією в просторі електронної хмари, дістав назву **атомної електронної орбіталі**.

Дослідження атомних спектрів привели до висновку, що крім квантових чисел  $n$ ,  $l$  і  $m$  електрон характеризується ще однією квантовою величиною, не зв'язаною з рухом електрона навколо ядра, а яка визначає його власний стан. Ця величина дістала назву **спінового числа** або просто **спіну** (від англ. spin - крутіння, обертання); спін звичайно позначають буквою  $s$ . Спін електрона може мати тільки два значення:  $+1/2$  і  $-1/2$ . Отже, як і у випадку інших квантових чисел, можливі значення спінового квантового числа відрізняються на одиницю.



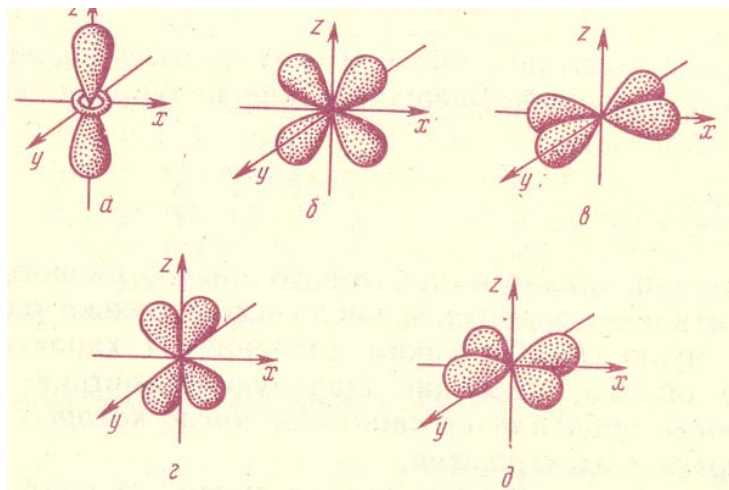


Рис.14. d- Орбіталі

Чотири квантових числа  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$  і  $s$  - повністю визначають стан електрона в атомі.

Уявлення про стан електрона, як про деяку хмару електричного заряду, дуже зручне. Воно добре передає основні особливості поведінки електрона в атомах і молекулах. Але при цьому слід мати на увазі, що електронна хмара не має певних, різко окреслених меж: навіть на великій відстані від ядра існує деяка, хоч і дуже мала ймовірність виявлення електрона. Тому **під електронною орбіталлю умовно розуміють область простору поблизу ядра атома, у якій зосереджена переважна частина (90%) заряду й маси електрона.**

Для визначення стану електрона в багатоелектронному атомі важливе значення має сформульоване **Паулі** положення згідно з яким **у атомі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові.** Отже, кожна атомна орбіталь, яка характеризується певними значеннями  $n$ ,  $l$  і  $m$ , може бути зайнята не більш ніж двома електронами, спіни яких протилежно направлені. Два таких електрони, що перебувають на одній орбіталі й мають протилежно направлені спіни, називають спареними, на відміну від одиночного (тобто неспареного) електрона, що займає яку - небудь орбіталь.

Орбіталь зображують квадратиком:



Як зазначалося вище, на кожній орбіталі розміщується не більше двох електронів, спіни яких протилежно направлені. Це можна умовно подати такою схемою:



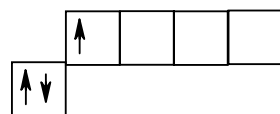
**Найбільш стійкий стан електрона в атомі відповідає мінімально можливому значенню його енергії.** Будь - який інший його стан є **збудженим**, нестійким: з нього електрон самочинно переходить у стан з нижчою енергією. Тому в незбудженому атомі Гідрогену (заряд ядра  $z = 1$ ) єдиний електрон перебуває на найнижчому з можливих енергетичних станів, тобто на  $1s$  - підрівні. Електронну структуру атома Гідрогену можна записати так  $1s^1$ . Такий запис називають **електронною формулою**.

В атомі Гелію ( $z = 2$ ) другий електрон також перебуває в стані  $1s$ . Його електронна структура  $1s^2$  зображується схемою:



У цього елемента закінчується заповнення найближчого до ядра К - шару й тим самим завершується побудова першого періоду періодичної системи хімічних елементів.

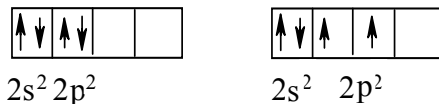
У Літію ( $z = 3$ ), що йде за Гелієм, третій електрон уже не може розміститися на орбіталі К - шару: це суперечило б принципу Паулі. Тому він займає  $s$  - стан другого енергетичного рівня (L - шар,  $n = 2$ ). Його електронна структура записується формулою  $1s^2 2s^1$ , що відповідає схемі:



Li

Надалі на електронних схемах ми для спрощення вказуватимемо тільки неповністю зайняті енергетичні рівні.

Для атома Карбону електронна формула має вигляд:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Графічна схема має два варіанти:



Аналіз атомного спектру Карбону показує, що для незбудженого атома Карбону правильна саме остання схема, що відповідає найбільш можливому значенню сумарного спіну атома (так називають суму спінів усіх електронів, що входять до складу атома).

Такий порядок розміщення електронів у атомі Карбону є окремим випадком загальної закономірності, що виражається **правилом Хунда**:

*стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіну атома максимальне.*

Зазначимо, що правило Хунда не забороняє іншого розподілу електронів у межах підрівня. Воно лише стверджує, що максимальне значення сумарного спіну атома відповідає стійкому, тобто незбудженному стану, в якому атом має найменш можливу енергію; при будь-якому іншому розподілі електронів енергія атома матиме більше значення, тому він перебуває в збудженому, нестійкому стані.

**Розміщення елементів у періодичній системі відповідає електронній будові їхніх атомів.** Але електронна будова атомів визначається зарядом їхніх ядер і в свою чергу, визначає властивості елементів та їхніх сполук. У цьому і полягає суть періодичної залежності властивостей елементів від заряду ядра їхніх атомів, що виражається періодичним законом.

В.М. Клечковський встановив, що енергія електрона зростає із збільшенням суми двох квантових чисел:  $n$  і  $l$ . Відповідно до цього він сформулював таке положення (перше правило Клечковського):

**при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і орбітального квантових чисел ( $n + l$ ) до орбіталей з більшим значенням цієї суми.**

Виявляється, що при однакових величинах суми ( $n + l$ ) енергія електрона тим вища, чим більше значення головного квантового числа  $n$ . Тому у подібних випадках порядок заповнення електрона-

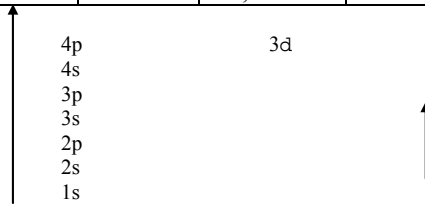
ми енергетичних підрівнів визначається другим правилом Клечковського:

при однакових значеннях суми  $(n + l)$  заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямі зростання значення головного квантового числа  $n$ .

Згідно з цим правилом, у випадку  $(n + l) = 5$  спочатку має заповнюватися підрівень  $3d$  ( $n = 3$ ), потім підрівень  $4p$  ( $n = 4$ ) і нарешті підрівень  $5s$  ( $n = 5$ ). В результаті розподіл електронів за енергетичними рівнями (шарами) в атомах усіх хімічних елементів виглядає приблизно так:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$  (рис. 15).

**Таблиця 5. Максимальне число електронів на атомних енергетичних рівнях і підрівнях**

Енергетичний рівень	Енергетичний підрівень	Можливі значення магнітного квантового числа $m$	Число орбіталей на:		Максимальне число електронів	
			Підрівні	рівні	підрів.	рівень
K( $n=1$ )	s ( $l=0$ )	0	1	1	2	2
L( $n=2$ )	s ( $l=0$ )	0	1	4	2	8
	p ( $l=1$ )	-1, 0, +1	3		6	
M( $n=3$ )	s ( $l=0$ )	0	1	9	2	18
	p ( $l=1$ )	-1, 0, +1	3		6	
	d ( $l=2$ )	-2; -1; 0; +1; +2	5		10	



**Рис.15. Послідовність заповнення електронних енергетичних підрівнів в атомі**

### 3. Будова атомних ядер

Згідно з сучасними уявленнями, атомні ядра складаються з протонів і нейтронів. Протон (від грец. протос - перший) - елементарна частинка, що має масу 1,00728 а.о.м. і позитивний заряд, що дорівнює за абсолютною величиною заряду електрона. Нейтрон - також є елементарною частинкою, яка не має електричного заряду; маса нейтрона становить 1,00867 а.о.м. Протон прийнято позначати символом "р", а нейтрон - "n".

Суму чисел протонів і чисел нейтронів, які є в ядрі атома, називають **масовим числом атома** (ядра). Оскільки і протон, і нейтрон мають масу, дуже близьку до атомної одиниці маси, то масове число атома наближено виражає його атомну масу. Але число протонів дорівнює числу позитивних зарядів, тобто порядковому номеру елемента; отже, число нейтронів дорівнює різниці між масовим числом і порядковим номером елемента.

Ядра елементів, що мають однакову кількість протонів, тобто заряд ядра називають **ізотопами**.

Між частинками, що утворюють ядро діють два види сил: електростатичні сили взаємного відштовхування позитивно заряджених протонів і сили притягання між усіма частинками, що входять до складу ядра, які називають **ядерними силами**. Із зростанням відстані між взаємодіючими частинками ядерні сили зменшуються значно різкіше, ніж сили електростатичної взаємодії. Тому їхня дія помітно виявляється тільки між близько розташованими частинками. При дуже малих відстанях між частинками, які становлять атомне ядро, ядерні сили притягання перевищують сили відштовхування, що викликаються наявністю однойменних зарядів, і забезпечують стійкість ядер.

Не всяке поєднання протонів з нейтронами стійке. Ядра атомів легких елементів стійкі, коли число нейтронів приблизно дорівнює числу протонів. Із збільшенням заряду ядра, відносно число нейтронів, необхідних для стійкості, зростає, досягаючи в останніх рядах періодичної системи значного перевищення над числом протонів. Так, у Бісмуті (атомна маса 209) на 83 протони припадає 126 нейтронів; ядра важких елементів взагалі нестійкі.

Маса ядра атома лише наближено дорівнює сумі мас протонів і нейтронів, що утворюють ядро. Якщо взявши до уваги точні вели-

чини мас протона й нейтрона й підрахувати, чому мають дорівнювати маси різних ядер, то виходять деякі розходження з величинами знайденими експериментально.

Обчислимо, наприклад, масу ядра Гелію, що складається з двох протонів і двох нейтронів. Сума мас протонів і нейтронів, що утворюють ядро Гелію дорівнює:

$$2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00867 = 4,03190 \text{ а.о.м.}$$

Тоді як насправді маса ядра Гелію дорівнює 4,0026; тобто приблизно на 0,03 а.о.м. менша.

Аналогічні результати дістають при обчисленні мас інших ядер. Виявляється, що маса ядра завжди менша за суму мас усіх частинок, що входять до ядра, тобто всіх протонів і нейтронів, які розглядають відокремленими один від одного. Це явище дістало назву **дефекту маси**.

З теорії відносності випливає зв'язок між масою й енергією, що виражається рівнянням Ейнштейна:

$$E = Dm \cdot c^2$$

З цього рівняння виходить, що кожній зміні маси має відповідати й відповідна зміна енергії. Якщо при утворенні атомних ядер відбувається помітне зменшення мас, то це означає, що одночасно виділяється величезна кількість енергії.

Нуклони в ядрі розміщуються на певних рівнях і якщо ці рівні заповнені, то ядра стійкі. Нуклони в ядрі перебувають у постійній взаємодії, перетворюються один в одного з утворенням елементарної частинки - мезону. Мезони навколо нуклона утворюють своєрідну хмару, яка взаємодіючи з іншими нуклонами забезпечує стабільність ядра. Сили взаємодії між нуклонами називають **ядерними силами**.

Ядерні сили мають деякі особливості:

- вони короткодійні  $10^{-15}$  м;
- не залежать від заряду нуклона;
- залежать від спіну нуклона.

Перетворення одних ядер атомів у інші супроводжуються виділенням певних променів, що отримали назву **радіоактивного випромінювання**.

*Таблиця 6. Характеристика атомних частинок*

Назва	маса		спін h	заряд	Середній час життя, с	Типовий розклад
	а.о.м.	MeV				
електрон	$5,48 \cdot 10^{-4}$	0,511	1/2	-1	стабільний	-
протон	1,00728	938,2	1/2	+1	стабільний	-
нейтрон	1,00867	939,6	1/2	0	$0,93 \cdot 10^3$	$n \rightarrow p + e^- + \nu_e^-$

n- нейтрон, p- протон,  $e^-$  - електрон,  $\nu_e^-$  - антинейтрино.

#### 4. Властивості атомів

Вільний атом характеризують такими величинами: атомним радіусом, енергією йонізації, спорідненістю до електрона, електронегативністю та ін. Вільний атом не має чітких меж через хвильові властивості електрона. Тому використовують поняття **орбітальний радіус атома**, який розраховується як відстань від ядра до зовнішнього максимуму електронної густини. Вимірюють у нм. Вживається й термін – **ефективний радіус** – розрахункова величина на основі довжини зв'язку у молекулах складних сполук.

Наприклад, для Літію він становить 0,157 нм; Натрію - 0,180.

**Енергія йонізації** – енергія, яку необхідно затратити для відриву електрона від атома. Вимірюється в еВ.

Для Літію вона дорівнює 5,4 еВ; Натрію – 5,1.

**Спорідненість до електрона** – енергія, що виділяється при приєднанні електрона до атома. Вимірюється в еВ.

Для Флуору вона дорівнює 3,3 еВ; Оксигену – 1,5.

**Електронегативність** – здатність атома в молекулах складних речовин відтягувати на себе електрони. На практиці використовується поняття **відносної електронегативності** – електронегативності даного елемента за відношенням до електронегативності атома Літію. Наприклад, для Натрію електронегативність дорівнює 1,01; для Флуору – 4,01.

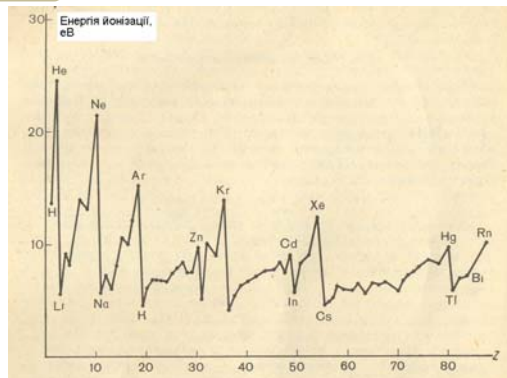


Рис.16.  
Залежність енергії  
йонізації від заряду  
ядра

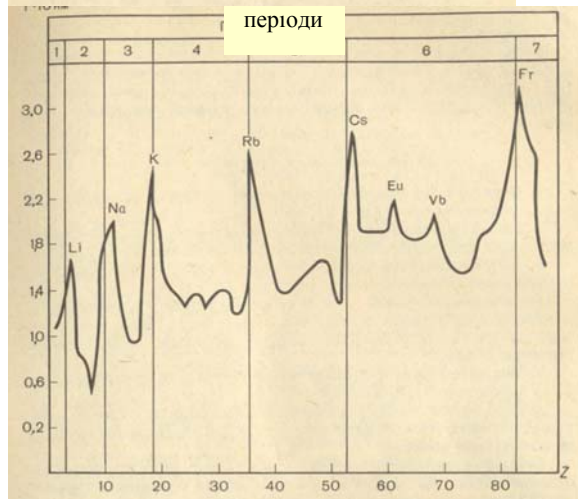


Рис.17.  
Залежність  
ефективних  
радіусів атома  
від заряду ядра

Властивості атомів залежать від заряду ядра.

### Тема 3. Хімічний зв'язок. Утворення молекули

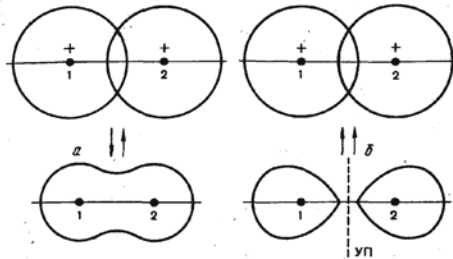
#### 1. Метод валентних зв'язків

Хімічний зв'язок є результатом взаємодії двох чи більше атомів з утворенням стійкої багатоатомної системи. Причина стійкості багатоатомної системи в пониженні енергії при її утворенні. Пояснимо метод валентних зв'язків на прикладі молекули дигідрогену



(водню). Молекула дигідрогену складається з двох атомів, що мають будову  $1s^1$ . АО(атомна орбіталь) електрона 1 входить у поле ядра 1 і АО електрона 2 у поле ядра 2. Ядро 1 притягає електрон 2, а ядро 2 - електрон 1, електрони 1 і 2 тотожні. При взаємодії атомних орбіталей відбувається не просте додавання ймовірностей знаходження електрона навколо ядра, а їхня інтерференція (посилення), у результаті чого електронна густина між ядрами більш висока, ніж при простому накладенні електронної густини.

При накопиченні надлишкового електронного заряду між ядрами вони притягуються, знижується енергія - утворюється двоелектронний, двоцентровий, локалізований хімічний зв'язок. Розрахунки показали, що неодмінною умовою цього є наявність антипаралельних спінів електронів; при паралельних спінах електронна густина виштовхується, енергія системи підвищується, молекула не утворюється. Необхідно підкреслити, що утворення хімічного зв'язку зумовлено саме зниженням енергії, а не прагненням електронів до спарювання. Однак, щоб зайняти стан із мінімумом енергії, пара електронів повинна мати антипаралельні спіни відповідно до принципу Паулі.



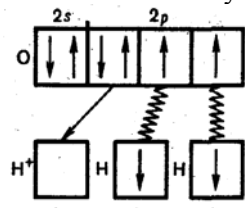
*Рис.18. Зміна електронної густини при взаємодії атомів Гідрогену з антипаралельними (а) і паралельними (б) спінами (зазначений знак хвильової функції)*

Два основних положення методу валентних зв'язків про **ковалентний** зв'язок формулюються так:

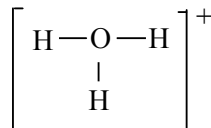
1. Хімічний зв'язок утворюється парою електронів, що мають протилежні спіни й належать обом атомам. При утворенні зв'язку відбувається підвищення електронної густини в просторі між ядрами, що призводить до їхнього притягання.

2. Хімічний зв'язок утворюється в тому напрямку, де можливість перекривання атомних орбіталей найбільша. Чим більше перекривання атомних орбіталей, тим міцніший зв'язок.

Не менше поширеним є і донорно-акцепторний механізм утворення хімічного зв'язку. Як приклад розглянемо частинку  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Послідовність з'єднання атомів:



На відміну від механізму спарювання, утворення спільної електронної пари за донорно-акцепторним механізмом показуємо стрілкою, спрямованою від атома, що дає готову неподілену пару (донор), до атома (йона), що дає вільну орбіталь (акцептор).

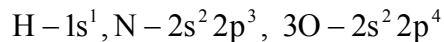
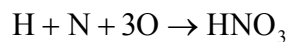
Валентність атома Оксигену 3, атомів Гідрогену 1. Ступінь окиснення відповідно -2 і +1.

## 2. Одинарність і кратність зв'язку

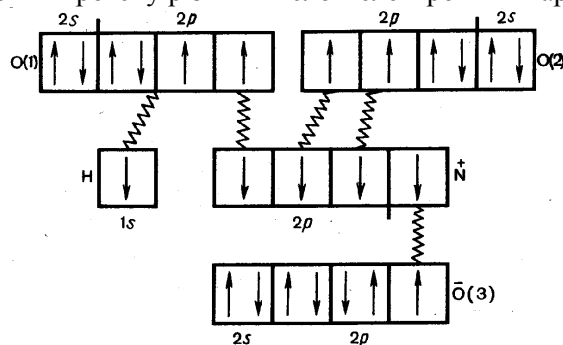
Хімічне з'єднання атомів зобов'язано підвищенню електронної густини в просторі між двома ядрами в результаті взаємодії (перекриття) атомних орбіталей. Якщо хімічний зв'язок між атомами А і В здійснюється одною електронною парою, його називають **одинарним**. Прикладами можуть служити молекули:  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Електронна густина у всіх випадках знаходиться на лінії зв'язку ядер атомів.  **$\sigma$ -Зв'язок** – хімічний зв'язок, що характеризується осьовою симетрією електронної густини. Осьова симетрія електронної густини  $\sigma$ -зв'язку допускає вільне обертання зв'язаних атомів навколо лінії зв'язку (якщо відсутні інші зв'язки).

Якщо зв'язок утворений більш, ніж одною електронною парою, його називають **кратним**. Кратність зв'язку визначається числом загальних електронних пар, що утворюють зв'язок між двома атомами. При цьому зв'язок однієї пари буде належати  $\sigma$ -зв'язку. Інші зв'язки утворені перекриттям орбіталей за межами лінії, що з'єднує центри атомів, називають  **$\pi$ -зв'язками**. Дотепер розглядалися мо-

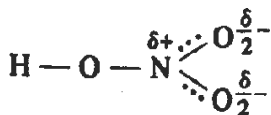
лекули, у яких кожний атом зв'язаний з іншими атомами визначеним числом електронних пар. У цих випадках парі електронів можна було приписати валентну риску, а молекулі – валентну схему. Для більшості ж молекул неможливо виразити їхню будову одною валентною схемою. Розглянемо будову молекули нітратної кислоти:



Перший і другий атоми Оксигену утворюють по дві локалізовані електронні пари з атомами Гідрогену й Нітрогену. Зв'язок третього атома Оксигену можна пояснити, якщо припустити, що електрон від атома Нітрогену перейшов до атома Оксигену. На атомі Нітрогену виник надлишковий позитивний заряд, тому що  $E_{\text{в}}(\text{N}) < E_{\text{в}}(\text{O})$ . Таким чином, кінцеві (другий і третій) атоми Оксигену зв'язані з атомом Нітрогену різним числом електронних пар:



Другий атом Оксигену має один  $\sigma$ - і один  $\pi$ -зв'язок, а третій – тільки  $\sigma$ -зв'язок, що начебто вказує на нерівноцінність зв'язків. Однак експериментальні дані суперечать цьому. Довжина зв'язку Нітроген - Оксиген у тому й іншому випадку дорівнює 0,121 нм, кути  $\text{O}(1)\text{NO}(2)$  і  $\text{O}(1)\text{NO}(3)$  також однакові. Отже, подана валентна схема  $\text{HNO}_3$  неправильно передає структуру молекули. Тому доводиться допустити, що одна з трьох електронних пар, що зв'язують обидва кінцевих атоми Оксигену, делокалізована й належить у однаковій мірі обом атомам, тобто кожний з них володіє “половиною” двоелектронного зв'язку. На схемі це передають точками:



Надлишковий негативний заряд необхідно також розділити на вміл між двома атомами. Кожний кінцевий атом Оксигену має один  $\sigma$ -зв'язок і  $1/2$   $\pi$ -зв'язку, тому кратність зв'язку дорівнює 1,5. Атом Нітрогену має тип гібридизації  $sp^2$ . Але валентний кут між кінцевими атомами відрізняється від теоретичного ( $120^\circ$ ) через відштовхування  $\pi$ -електронної пари. Він дорівнює  $130^\circ$ . У атомі Оксигену (1)  $sp^2$  гібридизація, але неподілена пара внаслідок відштовхування зменшує його до  $102^\circ$ . Валентність атома Нітрогену дорівнює чотирьом (атом зв'язаний із трьома атомами чотирма електронними парами). Ступінь окиснення Нітрогену дорівнює +5.

### 3. Метод молекулярних орбіталей

В основі методу молекулярних орбіталей лежить уявлення про молекулу як єдину систему із ядер і електронів та про молекулярну орбіталь. Кожний електрон у такій системі зазнає притягання з боку всіх ядер і відштовхування з боку всіх інших електронів.

Кожній молекулярній орбіталі відповідає визначена енергія.

Молекулярні орбіталі можуть бути трьох типів: зв'язуючі; незв'язуючі та розпушуючі. Молекулярну орбіталь, енергія якої вища за енергію вихідної атомної орбіталі, називають розпушуючою. Молекулярну орбіталь з енергією, що дорівнює енергії вихідної атомної орбіталі, називають незв'язуючою. Молекулярну орбіталь, що має енергію нижчу за енергію вихідної атомної орбіталі, називають зв'язуючою.

Сукупність молекулярних орбіталей, зайнятих електронами, визначає електронну конфігурацію молекули. Вона будується на тих же принципах, що й електронна конфігурація багатоелектронного атома (мінімум енергії, принцип Паулі, правило Хунда). Як правило, основному стану молекули відповідає конфігурація з повністю зайнятими зв'язуючими молекулярними орбіталями.

Таким чином, кожний електрон у молекулі знаходиться на визначеній молекулярній орбіталі, подібно тому як у атомі кожний

електрон знаходиться на визначеній атомній орбіталі. При цьому треба пам'ятати, що число молекулярних орбіталей завжди дорівнює числу вихідних атомних орбіталей, що беруть участь у лінійній комбінації.

Основному стану відповідає один–єдиний розподіл електронів на молекулярних орбіталях, інші будуть збудженими. При переході з основного в збуджений стан енергія поглинається, при зворотному переході – випромінюється у виді кванта. Оскільки для кожної молекули є строго визначений набір енергетичних рівнів (МО), молекула характеризується своїм спектром. Аналогічно видалення електрона з молекулярної орбіталі відповідає визначеному потенціалу йонізації, а приєднання електрона (заселення їм самої низької за енергією вільної МО) – спорідненості до електрона. Енергія молекулярної орбіталі залежить від співвідношення енергій вихідних атомних орбіталей. Тому чим ближче енергія останніх, тим вищий енергії молекулярної орбіталі більший. Атомні орбіталі з низькою енергією локалізовані поблизу ядер і практично в утворенні молекулярних орбіталей участі не беруть. Це ж відноситься і до високо розміщених вакантних атомних орбіталей (звичайно, для основного стану молекули). Розглянемо, наприклад, МО, що утворюються при з'єднанні двох атомів Оксигену, кожен з яких має на останньому рівні одну 2s- і три 2p- орбіталі, що можуть взаємодіяти між собою за типом  $\sigma$ - або  $\pi$ - перекриття і утворювати зв'язуючі або розпушуючі молекулярні орбіталі. Дві 2p- орбіталі взаємодіють з утворенням двох МО (зв'язуючої і розпушуючої) по типу  $\sigma$ - перекриття. На кожній з них знаходиться по два електрони (рис.19). Шість 2p- орбіталей взаємодіють між собою з утворенням шести МО (три зв'язуючі і три розпушуючі) по типу  $\sigma$ - та  $\pi$ - перекриття. Для того, щоб розмістити на них вісім вихідних p- електронів атомів Оксигену, необхідно два з них помістити на  $\pi^*$ - орбіталі молекули діоксигену (правило Хунда!). Цей набір з двох неспарених електронів зумовлює парамагнетизм молекул діоксигену і пояснення його природи є одним з триумфів теорії молекулярних орбіталей.

У методі молекулярних орбіталей число зв'язків між атомами замінюється поняттям кратності зв'язку. Кратність зв'язку визначається як половина різниці кількості електронів на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях.

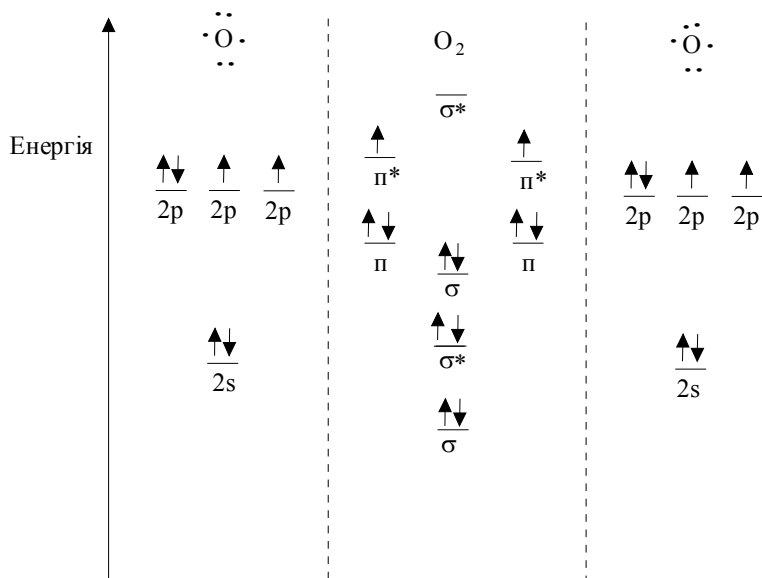
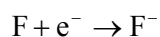


Рис.19. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей діоксигену

#### 4. ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Передбачається, що йонний зв'язок здійснюється між йонами в молекулі. Однак при утворенні молекули не відбувається повної передачі електрона від одного атома до іншого. Спостерігається лише зсув електронної густини до більш електронегативного атома. Йонний зв'язок, фактично, є сильно полярним ковалентним зв'язком. Прикладами молекул з близьким до йонного, служать галогеніди лужних металів. Для них характерні невеликі потенціали йонізації атомів лужних металів і значна спорідненість до електрона у галогенів. Порівняємо ці значення для атомів Літію й Флуору:



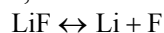
Витрата енергії - 520 кДж, виділення енергії - 322 кДж.

Перехід електрона від атома Літію до атома Флуору вимагає витрати енергії: 520 кДж (потенціал йонізації Літію) - 322 кДж

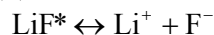
(спорідненість до електрона) = 198 кДж. Навіть для найбільше “йонної” молекули цезій хлориду різниця енергії йонізації атома Цезію й спорідненості до електрону атома Хлору (376 і 349 кДж відповідно) складає 25 кДж/моль. Для інших молекул галогенідів лужних металів витрата енергії ще більша. Молекули ж MeГ (Me - атом лужного металу, Г - атом галогену) стабільні, процес утворення їх супроводжується зниженням енергії. Виділення енергії зв'язано з дією електростатичних сил притягання між йонами. Витрата енергії на утворення йонів цілком компенсується. Наприклад, утворення молекули літій фториду з йонів супроводжується виділенням 575 кДж енергії, що значно більше витрат (198 кДж/моль).



Було б невірно розглядати механізм йонного зв'язку як двохстадійний процес: утворення йонів  $\text{Li}^+$  і  $\text{F}^-$ , а потім їхня взаємодія. Енергетично більш вигідно, як і у випадку ковалентного зв'язку, виходити з атомів лужного металу й галогену в основному стані і віддалених на нескінченно велику відстань один від одного. У міру зближення атомів зростає сила притягання, знижується енергія, атомні орбіталі перекриваються, збільшується електронна густина в просторі між ядрами. Внаслідок великої різниці електронегативностей атомів електронна густина в значній мірі зміщується до атома галогену, так, що поблизу рівноважної між'ядерної відстані, сили притягання можна вважати, хоча і приблизно, електростатичними. Приведений механізм підтверджується й експериментально – при термічній дисоціації молекул із йонним зв'язком утворюються атоми, а не йони:



Дисоціація за йонним механізмом:



спостерігається тільки в тому випадку, коли молекула попередньо збуджена.





надлишкові різнойменні заряди, і відбувається їхнє притягання. Якщо ж від атома Гідрогену відтягнута електронна густина, він фактично перетворюється в протон, здатний впроваджуватися в електронні оболонки інших атомів. Відштовхування молекули D-Y від молекули X-H практично відсутнє, оскільки інших електронів атом Гідрогену не має (у цьому - його унікальність). Однак чисто електростатичною взаємодією неможливо пояснити водневі зв'язки між молекулами, дипольний момент яких надзвичайно малий. Необхідно, крім того, враховувати донорно-акцепторний механізм, часткове зміщення електронної густини від молекули D-Y (донор) до молекули X-H (акцептор). Орбіталь атома Гідрогену внаслідок перетікання електронної густини до атому X частково звільняється і приймає електронну пару донорної групи D-Y.

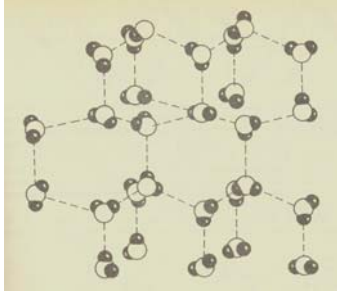


Рис.21. Водневий зв'язок у структурі льоду

Дослідним шляхом було встановлено, що електродонорними властивостями володіють атоми Нітрогену, Оксигену, Флуору, Хлору, Броду, Сульфору, Селену й ін.

## 6. Металічний зв'язок

Особливістю твердого стану металів є висока електронна провідність і високе координаційне число атому металу. Типовими кристалічними структурами в металах служать об'ємноцентрована кубічна, гранецентрована кубічна й щільно упакована гексагональна решітки. У першій кожний атом металу оточений чотирнадцятьма сусідами, у двох інших кожний атом має дванадцять рівновіддалених сусідів. У металах частина електронів вільно переміщається в кристалі. Зв'язки між атомами не можуть бути локалізованими, тому що число їх занадто велике (12-14 зв'язків).

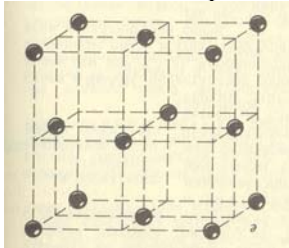
Розглянемо як приклад металічний літій. Він має об'ємноцентровану кристалічну решітку, відстань між атомами 0,303 нм. Електронна конфігурація атома Літію  $2s^1$ . Отже, металічні властивості

кристалу надає єдиний електрон; він же забезпечує хімічний зв'язок із найближчими дванадцятьма сусідніми атомами.

Пояснити металічний зв'язок можна на основі методу молекулярних орбіталей. Якщо взаємодіють 2 атоми Літію, то в перекриванні атомних орбіталей беруть участь дві атомні орбіталі: кожний енергетичний рівень розщеплюється на два. У випадку 4 атомів розщеплення відбудеться на чотирьох рівнях, 8 атомів - на вісім і т.д. Якщо число атомів дорівнює числу Авогадро, тобто  $6,02 \cdot 10^{23}$ , то кожний атомний стан розщепиться на таке ж число рівнів. Останні будуть дуже близькі за енергією, створюючи безперервну послідовність - континуум.

Енергетичні рівні в кристалі можуть бути описані в такий спосіб. Якщо атоми віддалені один від одного на нескінченно велику відстань, рівні являють собою енергетичні рівні окремих атомних орбіталей. При зближенні атомів атомні орбіталі починають взаємодіяти, кожний рівень розпливається в смугу, ширина якої увесь час зростає в міру зближення атомів. В остаточному підсумку смуги перекриваються, створюючи енергетичні зони.

Зону, зайняту валентними електронами, називають валентною, зону, що лежить вище валентної - зоною провідності (вакантною). Між ними в залежності від властивостей кристалічної речовини може знаходитися заборонена зона, у котрої дозволені енергетичні рівні відсутні. Якщо її ширина більше 3 еВ - це діелектрик, якщо 0,1 - 3 еВ - напівпровідник. Якщо ж валентна зона й зона провідності перекриваються, кристал буде мати усі властивості металу. Металічну кристалічну решітку утворюють атоми металів, у яких число валентних електронів мале в порівнянні з числом енергетично близьких атомних орбіталей.



*Рис.22. Кубічна гранецентрована щільна упаковка атомів металу*

## Тема 4. Колігативні властивості розчинів

### 1. Загальна характеристика розчинів

**Розчином** називають тверду або рідку гомогенну систему, що складається з двох або більше компонентів (складових частин). Відносні кількості компонентів можуть змінюватися в широких межах. Найбільш важливий вид розчинів - рідкі розчини.

Всякий розчин складається з **розчинених речовин** і **розчинника**, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів. Звичайно розчинником вважають той компонент, який у чистому вигляді існує в такому самому агрегатному стані, що й приготовлений розчин. Якщо ж обидва компоненти до розчинення знаходились у однаковому агрегатному стані (наприклад, спирт і вода), то розчинником вважається компонент, якого є більша кількість.

Розчин, який знаходиться в рівновазі з розчиненою речовиною, називають **насиченим розчином**.

Склад розчину виражають через кількість розчиненої речовини, яка міститься у визначеній кількості розчину або розчинника. Розчини з великим вмістом розчиненої речовини називають концентрованими, а з малою – розбавленими.

#### **Способи вираження складу розчину**

- У відсотках розчиненої речовини відносно всієї маси розчину (масова частка).
- Числом моль розчиненої речовини, які є в 1 л розчину - молярна концентрація.
- Числом еквівалентів розчиненої речовини, які містяться в одному літрі розчину. Концентрацію виражену цим способом називають молярною концентрацією еквіваленту.
- Числом моль розчиненої речовини, які містяться в 1000 г розчинника. Її називають молярною або молярністю.
- Відношенням числа моль даної речовини до загальної кількості числа моль усіх речовин в розчині - молярна частка.

– Масою розчиненої речовини в 100 г розчинника – коефіцієнт розчинності.

Кількість теплоти, що поглинається (або виділяється) при розчиненні моль речовини, називають **теплотою розчинення цієї речовини**.

При розчиненні багатьох речовин їхні молекули (або йони) зв'язуються з молекулами розчинника, утворюючи сполуки, що називають сольватами а процес називають **сольватацією**.

В окремих випадках, коли розчинником є вода, ці сполуки називають гідратами, а процес їх утворення – **гідратацією**.

**Розчинністю** називають здатність речовини розподілятися в тому або іншому розчиннику. Розчинність виражають числом одиниць маси безводної речовини, яка насичується за даних умов 100 одиницями маси розчинника; іноді виражену таким способом розчинність називають **коефіцієнтом розчинності**.

Якщо в 100 грамах води розчиняється більше 10 г речовини, то таку речовину прийнято називати добре розчинною; якщо розчиняється менше 1 г речовини – малорозчинною і, на кінець, практично нерозчинною, якщо в розчин переходить менше 0,01 г речовини.

При розчиненні твердих тіл у воді об'єм системи змінюється несуттєво. Тому розчинність речовин, які знаходяться в твердому стані, практично не залежить від тиску. Рідини також можуть розчинятись у рідинах. Деякі з них необмежено розчинні одна в одній, тобто змішуються одна з одною в будь-яких пропорціях, як спирт і вода, інші – взаєморозчиняються до відомої межі.

Температура, за якої обмежена взаємна розчинність рідин переходить у необмежену, називають **критичною температурою розчинення**.

Розчинення газів у воді представляє собою екзотермічний процес. Тому розчинність газів із підвищенням температури зменшується.

Розчинність більшості речовин зменшується зі зниженням температури, тому при охолодженні гарячих насичених розчинів надлишок розчиненої речовини звичайно виділяється.

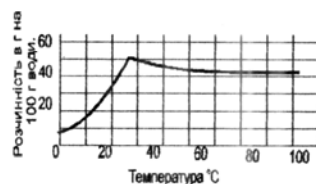
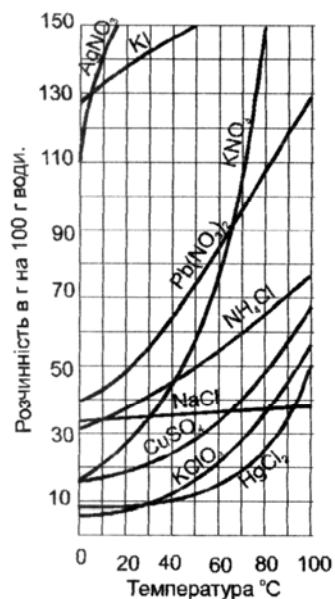


Рис. 24. Залежність розчинності деяких солей у воді від температури

Рис. 25. Залежність розчинності натрій сульфату у воді від температури

Але якщо проводити охолодження обережно й повільно, захистивши при цьому розчин від можливості потрапляння в нього частинок розчиненої речовини ззовні, то виділення її з розчину може й не статися. У цьому випадку матимемо розчин, що містить більше розчиненої речовини, ніж її потрібно для насичення при певній температурі. Такі розчини називають **перенасиченими**.

Таблиця 9. Розчинність газів у воді

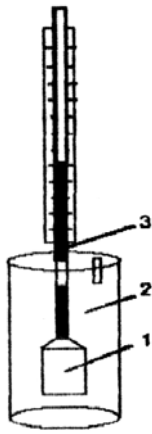
Газ	Розчинність газу в 100 мл води, мл		Газ	Розчинність газу в 100 мл води, мл	
	0°C	20°C		0°C	20°C
Водень	2,15	1,8	Карбон діоксид	171	87,8
Кисень	4,9	3,1	Хлор	461	236
Азот	2,35	1,5	Метан	5,5	3,3

## 2. Осмос та його роль

Частинки розчиненої речовини й розчинника перебувають у безладному тепловому русі і рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчину. Якщо налити в циліндр концентрований розчин якої-небудь речовини, наприклад, цукру, а зверху нього обережно налити шар більш розбавленого розчину цукру, то утворена таким способом система спочатку буде неоднорідною. Однак через якийсь час молекули цукру і води знову рівномірно розподіляються по всьому об'єму рідини. Це відбувається тому, що молекули цукру, хаотично рухаючись, проникають як із концентрованого розчину в розведений, так і в зворотному напрямку, але при цьому протягом будь-якого проміжку часу з більш концентрованого розчину в менше концентрований переходить більше молекул цукру, ніж із розведеного розчину в концентрований. Так само молекули води рухаються в різних напрямках, та при цьому з розбавленого розчину більш збагаченого водою в концентрований розчин переходить більше молекул води, ніж за той самий час переміщується в зворотному напрямку. Таким чином, проходить направлене переміщення цукру з концентрованого розчину в розведений, а води – із розведеного розчину в концентрований; кожна речовина переноситься при цьому туди, де її концентрація менша. Такий довільний процес переміщення речовини, який призводить до вирівнювання її концентрації, називають **дифузією**.

Інакше буде стояти справа, якщо між двома розчинами помістити перегородку, через яку розчинник може проходити, а розчинена речовина - не може. Такі перегородки, які отримали назву напівпроникних, існують у природі, а також можуть бути отримані штучно. Якщо в циліндр з перегородкою налити розчин якої-небудь речовини, наприклад, цукру, і помістити циліндр у воду, то вирівнювання концентрацій буде проходити тільки внаслідок переміщення молекул води.

Останні в більшому числі дифундують у розчин, ніж зворотно, тому об'єм розчину буде поступово збільшуватися, а концентрація цукру в ньому зменшуватися.



**Рис.26. Прилад для виміру осмотичного тиску**

Таку односторонню дифузію через напівпроникну перегородку називають осмосом.

Візьмемо посуд 1 (рис. 26) з напівпроникними стінками, який переходить зверху у вузьку вертикальну трубку 3. Наповнимо його розчином цукру й помістимо в посуд 2 з водою.

Внаслідок осмосу в трубці буде створюватися надлишковий тиск водяного стовпця (гідростатичний тиск), зумовлений різницею рівнів рідини і протидіючий проникненню молекул води в розчин.

Коли осмос припиниться - наступить рівновага. Гідростатичний тиск буде дорівнюватиме тому тиску, який служить кількісною характеристикою осмосу, - осмотичному тиску розчину.

Вимірюючи гідростатичний тиск за такої рівноваги, можна тим самим визначити величину **осмотичного тиску**. Явище осмосу відіграє дуже важливу роль у житті тваринних і рослинних організмів. Оболонки клітин представляють собою перетинки, легко проникні для води, але майже не проникні для речовин, які розчинені у внутрішньоклітинній рідині. Проникаючи в клітини, вода створює в них надлишковий тиск, який трохи розтягує оболонки клітини й підтримує їх у напруженому стані. Ось чому такі м'які органи рослин, як трав'яні стебла, листя й пелюстки квітів, володіють пружністю. Якщо зрізати рослину, то внаслідок випаровування води об'єм внутрішньоклітинної рідини зменшується, оболонки клітини опадають, стають дряблими - рослина в'яне.

Але варто тільки почавши в'янути рослину поставити у воду, як починається осмос, оболонки клітини знову напружуються й рослина приймає попередній вигляд.

Осмос є також однією з причин, яка обумовлює підняття води по стеблу рослин, живлення клітин і багато інших явищ.

При вимірюванні осмотичного тиску різних розчинів було встановлено, що його величина залежить від концентрації розчину і його температури, але не залежить ні від природи розчиненої речовини, ні від природи розчинника. Вант-Гофф показав, що для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій залежність осмотичного тиску від концентрації й температури розчину виражається рівнянням:

$$p = c \cdot R \cdot T,$$

де:  $p$  - осмотичний тиск розчину, Па;  $c$  - молярна концентрація (молярність), моль/л;  $R$  - універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль · К);  $T$  - абсолютна температура розчину, К.

Вказане рівняння не є універсальним. Для розчинів електролітів характерне відхилення. Тому, для надання йому універсальності, було введено так званий коефіцієнт Вант-Гоффа або ізотонічний коефіцієнт  $i$ .

Формула набуває вигляд:

$$p = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

Молярність розчину  $c$  представляє собою відношення числа моль розчиненої речовини  $n$  до об'єму розчину  $V$  (л):

$$c = \frac{n}{V},$$

а число моль речовини дорівнює її масі  $m$ , поділеній на молярну масу  $M$ . Звідси для молярності отримуємо:

$$c = \frac{m}{MV}$$

Підставляючи це значення  $c$  в рівняння Вант-Гоффа, знайдемо:

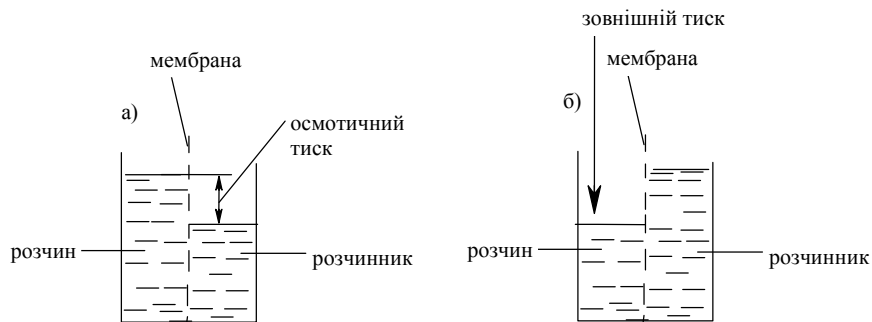
$$pV = \frac{m}{M}RT$$

Отримане рівняння за формою нагадує рівняння стану ідеального газу Клапейрона-Менделєєва. Це рівняння дозволяє за величиною осмотичного тиску розчину визначати молярну масу (а значить і відносну молекулярну масу) розчиненої речовини.

Осмо́с набуває й все більшого технологічного застосування.

Наприклад, у очищенні води за допомогою спеціальних пористих полімерних мембран (рис. 27).





**Рис.27. Сутність методу очистки води зворотним осмосом:**

а) - прямий осмос; б) - зворотний осмос.

Завдяки штучно створеному перепаду тиску по обидві сторони мембрани, який перевищує осмотичний тиск, водний розчин фільтрується через неї таким чином, що розчинник (вода) відокремлюється від вміщених у ній солей. У результаті вдається не тільки очищати стічні води, але й опріснювати морські й солонуваті для питних і сільськогосподарських потреб. Зворотний осмос вже використовується для очистки води від поверхнево-активних речовин, демінералізації стічних вод та отримання прісної води.

### 3. Тиск пари над розчином

За певної температури тиск насиченої пари над кожною рідиною - величина постійна. Досвід показує, що при розчиненні в рідині якої-небудь речовини, тиск насиченої пари цієї рідини знижується. Отже, тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником за тієї ж температури. Різницю між цими величинами прийнято називати зниженням тиску пари над розчином (або пониження тиску пари розчину).

Відношення величини цього зниження до тиску насиченої пари над чистим розчинником називають відносним пониженням тиску пари над розчином.

Позначимо тиск насиченої пари над чистим розчинником через  $p_0$ , а над розчином через  $p$ . Тоді відносне пониження тиску пари над розчином буде представляти собою дріб:

$$\frac{p_0 - p}{p_0}$$

Французький фізик Рауль відкрив закон, який зв'язує пониження тиску пари над розчинами неелектролітів із концентрацією: **відносне пониження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.**

Математичним виразом закону Рауля є рівняння:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N$$

де  $N$  - мольна частка розчиненої речовини.

Для реальних розчинів:

$$\frac{i \cdot p_0 - p}{i \cdot p_0} = N$$

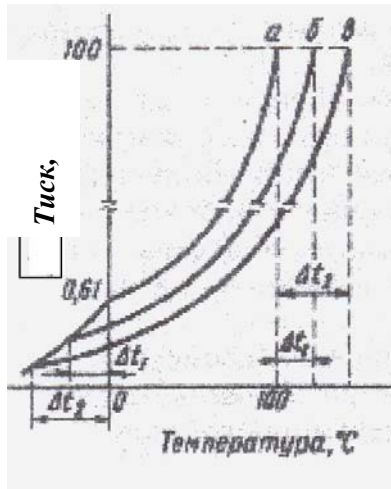


Рис.27 Залежність тиску насиченої пари від температури над чистим розчинником (а) і розчином із концентрацією  $c_1$  (б) і  $c_2$  (в). ( $c_2 > c_1$ )

## 4. Ебуліоскопія й кріоскопія

Індивідуальні речовини характеризуються суворо визначеними температурами переходів із одного агрегатного стану в інший (температура кипіння, температура плавлення або кристалізації). Так, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) кристалізується за температури 0°C і кипить за 100 °С. Інакше буде з розчинами. Присутність розчиненої речовини підвищує температуру кипіння й знижує температуру замерзання розчину, і тим сильніше, чим більш концентрований розчин. У більшості випадків із розчину кристалізується (при замерзанні) або випаровується (при кипінні) тільки розчинник, внаслідок чого концентрація розчину по ходу його замерзання або кипіння підвищується. Це, у свою чергу, призводить до ще більшого підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання. Таким чином, розчин кристалізується й кипить не за певної температури, а в деякому температурному інтервалі. Температуру початку кристалізації й початку кипіння даного розчину називають його температурою кристалізації і температурою кипіння.

Різницю між температурами кипіння розчину й чистого розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину ( $\Delta t_{\text{кип}}$ ). Різницю між температурами замерзання чистого розчинника і розчину називають зниженням температури замерзання розчину ( $\Delta t_{\text{зам}}$ ). Позначаючи температури кипіння й замерзання розчину  $t_{\text{кип}}^1$  і  $t_{\text{зам}}^1$ , а ті ж величини для чистого розчинника,  $t_{\text{кип}}$  і  $t_{\text{зам}}$  маємо:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}}^1 - t_{\text{кип}}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}} - t_{\text{зам}}^1$$

Всяка рідина починає кипіти за тієї ж температури, за якої тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску. Наприклад, вода під тиском 101,3 кПа кипить за температури 100°C тому, що за цієї ж температури тиск водяної пари дорівнює 101,3 кПа.

Якщо ж розчинити у воді нелетку речовину, то тиск її пари знизиться. Щоб довести тиск пари отриманого розчину до 101,3 кПа, потрібно нагріти розчин більше 100°C. Звідси витікає, що температура кипіння розчину завжди вища температури кипіння чистого розчинника. Аналогічно пояснюється й зниження температури замерзання розчинів.

Підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання розчинів підчиняється принципу Ле Шательє. Розглянемо в цьому плані замерзання розчину. Нехай є рівновага між рідиною й твердою фазою, наприклад, рівновага вода - лід за 0°C. Її можна виразити рівнянням:



Якщо розчинити у воді деяку кількість якої-небудь речовини, то концентрація молекул води у рідині знизиться і піде процес, збільшуючий її, - плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру.

Вивчаючи замерзання і кипіння розчинів, Рауль установив, що для розбавлених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння й зниження температури замерзання пропорційні концентрації розчину:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot m,$$

де:  $m$  - моляльна концентрація (моляльність);  $E$  і  $K$  - ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, що залежать від природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини.

Для води криоскопічна стала  $K$  дорівнює 1,86, ебуліоскопічна стала  $E$  дорівнює 0,52. Для бензену  $K = 5,07$ ;  $E = 2,6$ .

На вимірюванні температур кипіння й замерзання розчинів ґрунтуються ебуліоскопічні і криоскопічні методи визначення молекулярної маси речовини.

Для реальних розчинів більш загальними формулами є:

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot m,$$

де  $i$  - ізотонічний коефіцієнт.

## **Тема 5. Основи хімічної кінетики.**

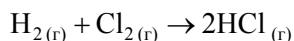
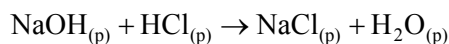
### **Хімічна рівновага**

#### **1. Швидкість хімічних реакцій**

*Вчення про швидкість хімічних реакцій, їх проміжні стадії (механізм), про залежність швидкості від різних факторів називають хімічною кінетикою.*

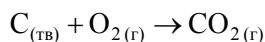
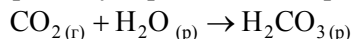
У залежності від фазового стану реагуючих речовин розрізняють гомогенні й гетерогенні реакції.

**Гомогенні реакції** протікають у однорідному середовищі, наприклад, газові реакції або реакції в розчинах:



Гомогенні реакції відбуваються у всьому об'ємі системи (у трьохмірному просторі).

**Гетерогенні реакції** перебігають між речовинами в різних фазових станах, у неоднорідному середовищі, наприклад:



Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні розподілу двох фаз (у двохмірному просторі).

**Швидкість гомогенної реакції вимірюється зміною молярних концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу  $\tau$ ; це середня швидкість реакції:**

$$x_{\text{гом}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\phi_2 - \phi_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \phi}$$

Знак "-" свідчить, що з часом концентрації вихідних речовин зменшуються, а знак "+" – що концентрації продуктів зростають.

Швидкість реакції вимірюється в моль/л·с. Концентрації речовин у ході хімічної реакції змінюються безперервно; ця зміна може бути як лінійною, так і нелінійною. Тому хімічний процес у кожний момент часу точно характеризує **істинна швидкість** реакції, яка дорівнює першій похідній від зміни концентрацій за часом:

$$\bar{x} = \pm \frac{dc}{d\phi}$$

**Швидкість гетерогенної реакції** вимірюється зміною кількості моль реагуючих речовин  $n$  за одиницю часу  $\tau$  на одиниці реакційної поверхні:

$$v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{n_2 - n_1}{S \cdot \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau},$$

її розмірність моль/м<sup>2</sup>·с.

Швидкість хімічних реакцій залежить від:

- природи реагуючих речовин;
- їх концентрацій;
- температури;

– присутності каталізаторів або інгібіторів.

Швидкість гетерогенних реакцій залежить, крім того, від величини поверхні взаємодії, швидкості переміщення газу або рідини вздовж реакційної поверхні та ін.

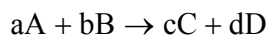
## 2. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації речовин

Необхідною умовою перебігу хімічної реакції є зіткнення молекул. Ймовірність перебування молекули в даній точці об'єму пропорційна молярній концентрації речовини, а ймовірність зіткнень молекул пропорційна добутку ймовірностей перебування різних молекул у даній точці, тобто пропорційна добутку їх молярних концентрацій.

Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин або **закон діючих мас** – це основний закон хімічної кінетики:

*за постійної температури швидкість хімічної реакції пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам у рівнянні реакції.*

Для реакції в загальному вигляді:



швидкість реакції між вихідними речовинами дорівнює:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b,$$

де:  $[A], [B]$  – концентрації речовин, моль/л;  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який називають **константою швидкості реакції**; вона дорівнює швидкості такої реакції, коли молярні концентрації речовин складають 1 моль/л ( $v = k$ , якщо  $[A] = [B] = 1$  моль/л).

За постійної температури константа швидкості хімічної реакції є сталою величиною, яка характеризує природу реагуючих речовин.

**Залежність швидкості реакції від концентрації**  
 $v = k[A]^a \cdot [B]^b$  називають кінетичним рівнянням реакції.

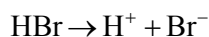
Для гетерогенних реакцій концентрації твердих речовин у це рівняння не входять, тому що їх концентрації є сталими величинами.

На основі закону діючих мас можна обчислити швидкість хімічної реакції.

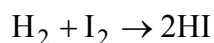
Більшість реакцій, які проходять за участю двох або кількох молекул, а також гетерогенні реакції є **складними**. Одночасне зіткнення двох, а тим більше трьох молекул – явище малоїмовірне. Складні реакції протікають через ряд послідовних або паралельних проміжних стадій, а сумарна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Для характеристики механізму реакцій використовують поняття про молекулярність і порядок хімічної реакції.

**Молекулярність реакції** дорівнює числу молекул, які приймають участь у елементарному акті хімічної взаємодії.

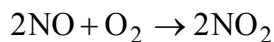
**Мономолекулярні реакції** відбуваються за участю однієї молекули, це ряд реакцій розкладу, наприклад:



**Бімолекулярні реакції** – такі, що відбуваються при зіткненні двох молекул, наприклад:



У **тримолекулярних реакціях** беруть участь одночасно три молекули, такі реакції дуже рідкісні, наприклад:



Реакцій з молекулярністю більше, ніж три, не існує, оскільки ймовірність одночасного зіткнення 4-х і більше молекул надзвичайно мала. Значно важливішим у хімічній кінетиці є поняття про порядок реакції.

**Порядок реакції** – це сума показників степенів у кінетичному рівнянні реакції. Розрізняють реакції нульового порядку

( $v = \text{const}$ ), першого, другого, третього порядку; для гетерогенних реакцій можливі і дробні порядки. Для реакції певного порядку існує характерна для неї математична залежність між константою швидкості, часом перетворення й зміною концентрацій за цей час, що дозволяє обчислювати величини, пов'язані цією залежністю.

Кінетичне рівняння (швидкість) **реакції 1-го порядку**:

$$x = k \cdot c = -\frac{dc}{d\phi}$$

Після математичних перетворень одержимо вираз константи швидкості  $k$  реакції 1-го порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c},$$

де:  $c$  – концентрація вихідної речовини в момент часу  $\tau$  від початку реакції;  $c_0$  – концентрація вихідної речовини в початковий момент часу  $\tau = 0$ .

Для реакцій 2-го порядку:

$$x = k \cdot c_1 \cdot c_2 = -\frac{dc}{d\phi}$$

Якщо концентрації вихідних речовин однакові,  $c_1 = c_2 = c$ , то швидкість реакції дорівнює:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^2,$$

а константа швидкості дорівнює:

$$k = \frac{1}{\phi} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c}$$

Для реакцій 3-го порядку:



$$x = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 = -\frac{dc}{d\phi}$$

При  $c_1 = c_2 = c_3 = c$ :

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^3,$$

а константа швидкості дорівнює:

$$k = \frac{1}{\phi} \cdot \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 \cdot c^2}$$

### 3. Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість хімічних реакцій досить різко зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості гомогенних реакцій від температури в межах 0-100 °С визначається **правилом Вант-Гоффа**:

**за підвищення температури на 10<sup>0</sup>С швидкість реакції зростає в 2-4 рази.**

Правило Вант-Гоффа виражається співвідношенням:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де:  $v_{T_1}$  і  $v_{T_2}$  – швидкості реакції за початкової  $T_1$  і кінцевої  $T_2$  температур;  $\gamma$  – температурний коефіцієнт реакції, він дорівнює 2-4 і показує, у скільки разів зростає швидкість реакції за підвищення температури на 10<sup>0</sup>С.

*Різницю між середньою енергією молекул і енергією, необхідною для їх переходу в активний (збуджений) стан, називають енергією активації  $E_{ак}$ , вона вимірюється в кДж/моль.*

Залежність константи швидкості реакції  $k$  від температури  $T$  і енергії активації  $E_{\text{ак}}$  у хімічній кінетиці виражається **рівнянням Арреніуса**:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{ак}}}{R \cdot T}},$$

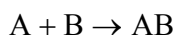
де:  $e$  – основа натуральних логарифмів,  $e = 2,718\dots$ ;  $A$  – предекспоненційний множник, який враховує число зіткнень молекул за одиницю часу і вигідну орієнтацію молекул при зіткненні, яка, у свою чергу, пов'язана з їх геометричною формою.

### 3. Вплив каталізаторів на швидкість реакцій

Швидкість хімічних реакцій можна змінити введенням в реакційну систему спеціальних речовин – каталізаторів або інгібіторів.

**Каталізатори** – це речовини, які змінюють швидкість хімічних реакцій, а самі при цьому якісно й кількісно залишаються незмінними. Зустрічається також і **автокаталіз**, коли каталізатором виступає один із продуктів реакції.

Хоча каталізатор якби не змінюється в ході реакції, проте він приймає участь у проміжних стадіях реакції, змінює її механізм і тим самим збільшує швидкість. Відомо багато речовин, які каталізують найрізноманітніші гомогенні й гетерогенні реакції, тому механізм дії каталізаторів різний. Але основна функція каталізатора полягає в тому, що він **понижує енергію активації реакції** завдяки утворенню проміжних нестійких сполук із реагуючими речовинами. В загальному вигляді механізм дії гомогенного каталізатора можна пояснити на прикладі реакції:



Без каталізатора енергія активації  $E_{\text{ак}}$  цієї реакції досить велика, а тому речовини  $A$  та  $B$  реагують із малою швидкістю або й зовсім не взаємодіють. У присутності каталізатора  $K$  одна з речовин, наприклад,  $A$ , утворює з ним активний комплекс:



Енергія активації цієї проміжної стадії  $E'_{ак}$  невелика, а швидкість її значна. На наступній стадії проміжна сполука АК легко й з великою швидкістю взаємодіє з речовиною В з утворенням продукту АВ:



Енергія активації цієї стадії  $E''_{ак}$  також нижча, ніж  $E_{ак}$ . Таким чином, проміжні стадії реакції за участю каталізатора характеризуються пониженням енергії активації й відбуваються з великою швидкістю, а каталізатор виділяється в незмінному стані й не входить до складу продуктів реакції.

**Інгібітори** – це речовини, які зменшують швидкість хімічної реакції. Наприклад, натрій фосфат  $Na_3PO_4$  може бути інгібітором корозії заліза в нейтральному або слабкокислому середовищі.

**При гомогенному каталізі** всі реагуючі речовини й каталізатор утворюють одну фазу (газову або рідку).

**При гетерогенному каталізі** взаємодія реагуючих газів або речовин відбувається, як правило, на поверхні твердого каталізатора.

Гомогенні каталітичні реакції відбуваються при безпосередньому зіткненні молекул реагентів із молекулами каталізатора. Механізм гетерогенного каталізу складніший і включає чотири основні стадії:

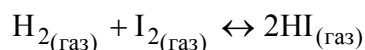
- дифузію частинок реагуючих речовин до поверхні каталізатора;
- адсорбцію молекул або йонів речовин на активних центрах поверхні каталізатора, де атоми знаходяться в збудженому стані; під дією цих атомів зв'язки в адсорбованих молекулах ослаблюються, а енергетичний бар'єр на шляху їх взаємодії знижується;
- хімічну взаємодію адсорбованих молекул або йонів між собою з утворенням продуктів реакції;
- десорбцію продуктів реакції з поверхні каталізатора з наступною їх дифузією в газову чи рідку фазу.

Основну роль у процесах гетерогенного каталізу відіграють явища адсорбції і в меншій мірі – хемосорбції та абсорбції, які об'єднують під загальною назвою сорбції.

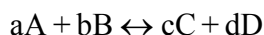
#### 4. Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають оборотні й необоротні. **Необоротні** реакції проходять лише у одному напрямку, зліва направо, до повного використання вихідних речовин. **Оборотними** називають реакції, які відбуваються й в прямому (зліва направо), і в зворотньому (справа наліво) напрямках.

Більшість хімічних реакцій є оборотними; такі реакції не доходять до кінця. Наприклад, взаємодія водню з йодом починається за 300-400<sup>0</sup>С, але в той же час продукт реакції – HI частково розкладається на вихідні речовини:



Реакцію, яка проходить зліва направо, називають прямою, а реакцію яка проходить справа наліво, називають зворотною. *Стан оборотної системи, коли швидкості прямої й зворотної реакції стають однаковими, називають хімічною рівновагою.* У стані рівноваги кількість продуктів реакції, що утворюються за одиницю часу, дорівнює кількості тих же продуктів, що розкладаються на вихідні речовини. При досягненні хімічної рівноваги склад системи не змінюється, хоча в ній одночасно проходять і пряма, і зворотна реакції. Тому хімічна рівновага є динамічною рівновагою. У момент рівноваги для оборотної реакції:



швидкості прямої  $v_1$  і зворотної  $v_2$  реакції однакові:

$$v_1 = v_2, \text{ або:}$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d,$$

де: [A], [B], [C], [D] – молярні концентрації речовин у стані рівноваги.

Кількісною характеристикою рівноважної системи є **константа рівноваги  $K_p$** :

*за сталої температури відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції до добутку молярних рівноважних концентрацій вихідних речовин у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, є сталою величиною, яку називають константою рівноваги.*

$$K_p = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа рівноваги залежить від природи речовин, температури й не залежить від концентрацій речовин, тиску газів, присутності каталізатора. Каталізатор у однаковій мірі прискорює й пряму, і зворотню реакції, прискорюючи тим самим досягнення стану рівноваги.

Для гетерогенних реакцій концентрації твердих речовин у вираз константи рівноваги не входять.

Стан рівноваги за сталих умов зберігається як завгодно довго. Але при зміні умов (концентрації, тиску, температури) рівновага порушується, відбувається зміщення рівноваги.

Вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги можна оцінити за допомогою **принципу динамічної рівноваги Ле Шательє**:

*якщо на рівноважну систему діють зовнішні фактори, то рівновага зміщується в сторону тієї реакції, яка послаблює дію цих факторів.*

Підвищення концентрацій або тиску зміщує рівновагу в сторону реакції, яка проходить із зменшенням кількості моль газів, а пониження концентрацій (тиску) зміщує рівновагу в сторону реакції, яка супроводжується зростанням кількості моль газів.

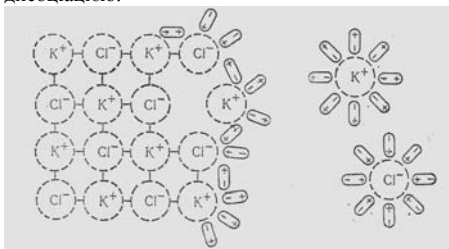
При підвищенні температури рівновага зміщується в сторону ендотермічної реакції, а при пониженні температури – у сторону екзотермічної реакції.

## Тема 6. Дисоціація й рівновага у водних розчинах електролітів

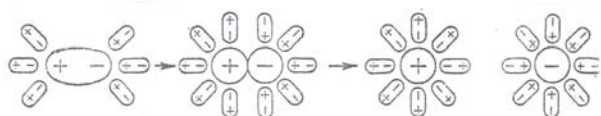
### 1. Теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса

Водні розчини деяких речовин є провідниками електричного струму. Ці речовини відносять до електролітів. При розчиненні у воді й в ряді інших розчинників властивості електролітів проявляють солі, кислоти й основи. До електролітів відносять розплавлені солі, оксиди й гідроксиди, а також деякі солі і оксиди в твердому стані.

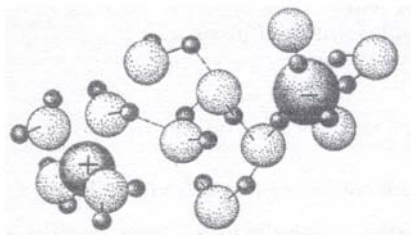
Електропровідність розчинів і розплавів електролітів зумовлена наявністю в них позитивно й негативно заряджених йонів, які утворюються з молекул або кристалічних речовин. Процес розкладу електролітів на йони у водних розчинах і розплавах називають електролітичною дисоціацією.



*Рис. 28. Дисоціація солі*



*Рис. 29. Дисоціація полярної молекули*



*Рис.30. Асоціація йонів у розчині*

Розчини деяких речовин у воді не проводять електричний струм. Це розчини неелектролітів (більшість органічних речовин).

С. Арреніус у 1887 р. розробив теорію електролітичної дисоціації.

Основні положення теорії:

1. При розчиненні у воді молекули електролітів дисоціюють на позитивно й негативно заряджені йони. Йони можуть бути утворені одним атомом – прості йони й декількома атомами – складні йони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  – прості йони;  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  – складні йони).

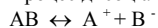
2. Дисоціація – оборотний процес. Як правило, вона не протікає до кінця, а в системі настає динамічна рівновага, тобто такий стан, при якому швидкість дисоціації дорівнює швидкості оборотного процесу (асоціації) – утворення вихідних молекул.

3. Йони у водному розчині знаходяться в хаотичному русі. Якщо в розчин електроліту опустити електроди і під'єднати джерело постійного струму, то йони набувають направлено руху. Позитивні йони рухаються до катоду (катіони), а негативні йони до аноду (аніони).

## 2. Використання закону діючих мас до процесів дисоціації слабких електролітів

Слабкі електроліти – це речовини, які лише частково дисоціюють на йони. З неорганічних сполук до них відносять:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Процес дисоціації слабких електролітів є оборотним:

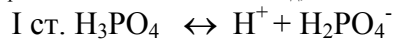


Як і в усякому оборотному процесі, тут встановлюється динамічна рівновага. Так як слабкі електроліти підпорядковуються закону діючих мас, ця рівновага може кількісно характеризуватись константою дисоціації. Для даного електроліту константа дисоціації виразиться співвідношенням:

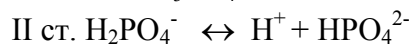
$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Ця константа достатньо конкретно характеризує лише розведені речовини слабких електролітів.

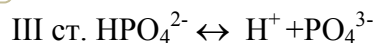
Якщо електроліт дисоціює ступінчато, то константу дисоціації ( $K_{\text{д}}$ ) потрібно записати для кожного ступеня дисоціації. Виходячи із значення  $K_{\text{д}}$ , можна оцінювати й порівнювати силу електролітів: чим менше значення  $K_{\text{д}}$ , тим слабший електроліт і навпаки.



$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{\text{д}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{\text{Д}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}$$

Отже, фосфатна кислота є найбільш сильним електролітом по 1 ступені дисоціації. Кількісною характеристикою рівноважного стану дисоціації слабкого електроліту може бути ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, що розклалися на йони}}{\text{загальне число молекул речовини в розчині}}$$

Помноживши на 100 одержують частку йонізованих молекул у %.

Ступінь дисоціації пов'язана з  $K_{\text{Д}}$ . Так для бінарного електроліту АВ концентрації йонів  $[\text{A}^+]$  і  $[\text{B}^-]$  пов'язані з загальною концентрацією електроліту з співвідношенням:

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha \cdot c$$

Взаємозв'язок  $K_{\text{Д}}$  і  $\alpha$  стосовно розведених розчинів виражається співвідношенням:

$$K_{\text{Д}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де  $c$  - молярна концентрація електроліту.

Розведенням ( $V$ ) називають такий об'єм розчину (л), у якому вміщується моль електроліту.

$$V = \frac{1}{c}$$

Для дуже слабкого електроліту в не дуже сильно розведених розчинах,  $1 - \alpha \cong 1$ ; тоді:

$$\frac{\alpha^2}{V} = K_{\text{Д}}$$

або:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{Д}} \cdot V}$$

Цей вираз характеризує закон розведення **Оствальда** згідно якого: **ступінь дисоціації слабкого електроліту пропорційний кореню квадратному з розведення розчину.**

Ступінь дисоціації залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури розчину і ступеня його розведення. Чим більша діелектрична стала розчинника, тим сильніша при інших рівних умовах електролітична дисоціація розчиненої в ньому речовини. Дисоціація молекул процес ендотермічний. Тому, за принципом Ле Шательє з підвищенням температури ступінь дисоціації повинна зростати. Але при підвищенні температури зменшується діелектрична стала розчинника, що сприяє утворенню молекул із йонів. У більшості електролітів ступінь дисоціації в міру підвищення температури збільшується, а в деяких (наприклад,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) досягає максимуму, а потім зменшується.

З розведенням розчину електроліту ймовірність взаємодії йонів у розчині зменшується, ступінь електролітичної дисоціації збільшується. При цьому константа дисоціації у сильно розведеному розчині має сталі значення. Експериментальні дані свідчать про те, що розчини електролітів мають завжди більші відхилення від властивостей чистого розчинника, ніж розчини неелектролітів. Відхилення визначаються більшою концентрацією частинок розчиненої речовини в розчині електроліту, внаслідок дисоціації молекул речовини на йони. У результаті дисоціації число частинок виявляється більшим, ніж за розрахунками.



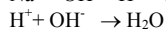
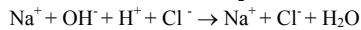
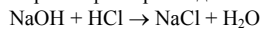
### 3. Йонні рівняння реакції

Йонні та йонно-молекулярні рівняння допомагають зрозуміти особливості протікання реакції між електролітами.

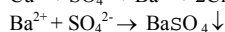
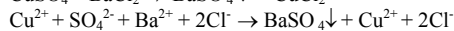
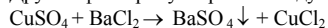
Характеризуючи реакції обміну між електролітами, завжди вказують фактори, за яких реакції проходять у одному напрямі до кінця, а саме утворення слабого електроліту:

- виділення води;
- випадання осаду;
- виділення газу;
- утворення комплексного йону.

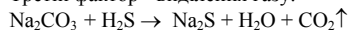
Перший фактор – виділення води.



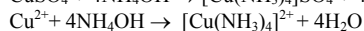
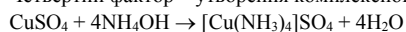
Другий фактор – утворення осаду:



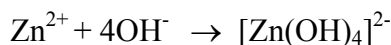
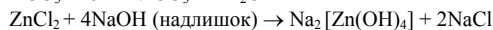
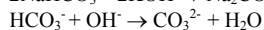
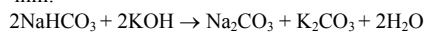
Третій фактор – виділення газу.



Четвертий фактор – утворення комплексного йону:



Реакції обміну між електролітами відбуваються в напрямі зменшення кількості йонів у розчині.



### 4. Сильні електроліти. Поняття про активність

Експериментальні дослідження показали, що  $K_d$  виражену через концентрації йонів не можна застосувати до дисоціації сильних електролітів. Для слабких електролітів  $K_d$  із розведенням розчину залишається величиною сталою, а для сильних електролітів вона змінюється із зміною концентрації.

Дослідження розчинів сильних електролітів за допомогою спектральних методів показало, що в них не існує недисоційованих молекул, які цими методами завжди виявляються в розчинах слабких електролітів. Це дало змогу зробити висновок, що сильні електроліти на відміну від слабких електролітів не лише в розведених, але й в розчинах значної концентрації містяться лише у вигляді йонів, тобто всі молекули сильного електроліту в розчині розпадаються на йони.

Отже, закономірності, виведені для слабких електролітів, не можна застосовувати без відповідних поправок для сильних електролітів.

Теорія сильних електролітів, розроблена П. Дебай і Г. Хюккелем (1923), пояснила протиріччя в поведінці сильних електролітів, а також створила основу для кількісних розрахунків характеристик сильних електролітів.

П. Дебай і Г. Хюккель припустили, що основною причиною різкої різниці в поведінці сильних і слабких електролітів є наявність у розчинах сильних електролітів міжіонних взаємодій. Йони, що знаходяться в розчині, хоч і відокремлені один від одного молекулами розчинника, все-таки зазнають слабого притягання. Чим вища концентрація, тим ближче йони розміщені один біля одного. У результаті цього кожний йон виявляється оточеним “атмосферою” йонів протилежного знака, що обмежує його вільний рух. Завдяки обмеженню в русі йонів розчиненої речовини послаблюється їх вплив на процес випаровування розчинника. Тому тиск пари розчинника знижується уже не строго пропорційно числу присутніх йонів, а в меншій мірі.

Коли відсутнє електричне поле, йонна атмосфера симетрична й сили, що діють на центральний йон, врівноважуються. Якщо ж прикласти до розчину постійне електричне поле, то різноіменно заряджені йони будуть рухатися в протилежних напрямках. При цьому кожний йон намагається рухатися в один бік, а йонна атмосфера, що його оточує в інший (протилежний), внаслідок чого направлений рух йона уповільнюється, а отже, і зменшується число йонів, що проходять через розчин за одиницю часу, сила струму. Чим більша концентрація розчину, тим сильніше проявляється гальмівна дія йонної атмосфери на електропровідність розчину. Для оцінки стану йонів у розчині користуються **активністю** ( $a$ ). Це та ефективна, умовна концентрація йонів, відповідно якій вони діють при хімічних реакціях.

$$a = f \cdot c,$$

де:  $c$  - концентрація йона;  $f$  - коефіцієнт активності.

Коефіцієнти активності різних йонів різні. Вони змінюються при зміні умов, наприклад, концентрації розчину.

У концентрованих розчинах коефіцієнт активності менший за одиницю, а з розведенням розчину наближається до одиниці. У розведених розчинах природа йонів мало впливає на значення їх коефіцієнтів активності. Наближено вважають, що коефіцієнт активності даного йона залежить тільки від його заряду й від йонної сили розчину, під якою розуміють половину суми добутків концентрацій всіх йонів, що знаходяться в розчині на квадрат їх заряду:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots + c_n \cdot z_n^2)$$

Якщо користуватися коефіцієнтом активності, то закони хімічної рівноваги можна застосовувати і до сильних електролітів. При цьому можна отримати значення констант дисоціації сильних електролітів. У виразі константи дисоціації замість концентрації йонів і недисоційованих молекул будуть стояти їх активності.

## 5. Роль електролітів у життєдіяльності організмів

Електроліти відіграють важливу роль у життєдіяльності організмів. Більша частина неорганічних речовин клітини знаходиться у вигляді солей дисоційованих на йони, або в твердому стані. Серед перших велике значення мають катіони  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , які забезпечують таку важливу властивість живих організмів як подразливість. Від концентрації солей у середині клітини залежать буферні властивості клітин. На основі вивчення процесів мінерального живлення рослин доведено, що корені рослин засвоюють виключно йони, що утворилися внаслідок дисоціації молекул. Отже, доступність рослинам мінеральних поживних елементів із ґрунту та добрив перебуває в прямій залежності від дисоціації речовин. Чим легша сполука дисоціює, тим доступніша рослинні пожива з неї, і, навпаки. Чим більше в ґрунті (до певної межі) легкодисоціюючих речовин, які містять поживні елементи, тим повніше забезпе-

чуються ними рослини. Трапляються ґрунти з високим валовим вмістом якогось елемента живлення, але якщо його сполуки не дисоціюють у ґрунтового розчині, то рослини відчують нестачу цього елемента. Ефективність мінеральних добрив також залежить від дисоціації їх у ґрунті. Легкодисоціюючі добрива водночас є швидкодіючими. Внесення їх у ґрунт у завищених дозах може підвищити концентрацію ґрунтового розчину до шкідливого для рослин порогу.

Дисоціація речовин може спричинити втрату поживи з ґрунту внаслідок промивання його дощовими й талими сніговими водами, якщо елементи живлення входять до складу аніонів.

При дисоціації речовин проявляється певна дія йонів на організми. Якщо в розчині містяться катіони та аніони одного виду, вони завжди будуть шкідливими для організму, якщо ж присутні йони кількох видів, то шкідлива дія кожного з них взаємно нейтралізується завдяки явищу антагонізму йонів. Розчин із таким співвідношенням йонів, де шкідлива дія їх взаємно нейтралізована, називають фізіологічно зрівноваженим, рослини з нього найлегше засвоюють поживні елементи.

Катіони і аніони відіграють важливу роль в підтриманні осмотичного тиску і кислотно-лужної рівноваги клітини, вони зумовлюють зміни фізико-хімічного стану колоїдів. Йони металів і неметалів виявляють токсичну й антиоксидантну дію на живі тканини і органи, виконують функцію каталізаторів біохімічних реакцій, відіграють роль у підтриманні тургору й проникності цитоплазми, вони є центрами електричних і радіоактивних явищ у клітині.

Було встановлено, що Нітроген – єдиний хімічний елемент, який входить до складу всіх молекул амінокислот, білків, нуклеїнових кислот і т.д. Він поглинається рослинами у вигляді йонів  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Аніонні форми після відновлення до  $\text{NH}_4^+$  включаються в амінокислотний синтез.

Хлор знаходиться в йонізованій формі у вигляді аніону солей Натрію, Калію.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  разом із  $\text{Na}^+$  формують осмотичний потенціал плазми крові та ін. рідин. Хлоридна кислота – компонент шлункового соку.

Йон  $\text{Br}^-$  утворюється при дисоціації солей Броду. Їх використовують з метою лікування – вони заспокійливо діють на організм, а  $\text{Cl}^-$  приймають участь в утворенні заспокійливих сполук (похідних тирозину) – гормонів щитовидної залози. Сполуки Калію при дисоціації утворюють  $\text{K}^+$ . Він формує колоїдні властивості цитоплазми, активує ферменти білкового синтезу, зумовлює нормальний ритм серцевої діяльності, приймає участь у генерації біоелектричних потенціалів, у процесах фотосинтезу. Функціонування  $\text{Na}^+$  -  $\text{K}^+$  насоса має надзвичайно важливе значення для метаболітичних процесів організму. “Відключення” даного насоса на 5-10 хвилин, у ізольованих нейронах приводить до зміни йонного складу на 40-50%. Тому, коли порушується діяльність біологічних насосів, клітини гинуть.

Йонний транспорт, що забезпечується біологічними насосами, відіграє важливу роль у використанні хімічної енергії та перетворенні її в електричну. Якщо швидкість виходу з клітини йонів більша від швидкості надходження йонів, між внутрішнім і зовнішнім боками мембрани виникає різниця потенціалів, яка забезпечує протікання метаболічних процесів – передачу нервових імпульсів, скорочення м'язів тощо.

Йони  $\text{Na}^+$  приймають участь з аніонами органічних кислот у підтриманні й регулюванні кислотно-лужної рівноваги організму. Цей йон впливає на синтез гормонів.

Йони  $\text{Mg}^{2+}$  беруть участь у синтезі хлорофілу.

Йони  $\text{Fe}^{2+}$  — у синтезі гемоглобіну та цитохромів, мають велике значення у процесах кровотворення.

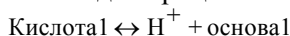
Йони  $\text{Zn}^{2+}$  приймають участь у синтезі рослинних гормонів – ауксинів, амінокислоти пролін та ферментів, що активізують розщеплення карбонатної кислоти.

## Тема 7. Йонний добуток води.

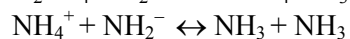
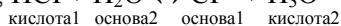
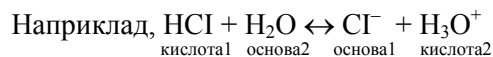
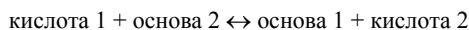
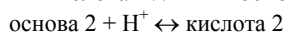
### 1. Теорія кислот і гідроксидів

Згідно протолітичної теорії кислотами називають речовини, які віддають протони (негідратовані йони Гідрогену  $H^+$ ), а основами - речовини (або йони), які приймають їх. Таким чином, поняття “кислота” залишається зв'язаним із присутністю у речовині Гідрогену і здатністю речовини утворити протони, а поняття “основа” вже не прив'язане до йону гідроксиду. Внаслідок цього клас основ суттєво розширюється: основою може бути будь-яка речовина, яка спроможна бути акцептором протона.

Сутність кислотно-основного процесу, за Бренстедом, полягає в передачі протона від кислоти до основи, вона аналогічна окисно-відновному процесу, в якому відбувається передача електронів від відновника до окисника. Досвід показує, що вільні протони в розчині існувати не можуть. Тому реакція відщеплення або приєднання протонів не протікає ізольовано, а завжди супроводжується переходом протонів від кислоти до якої-небудь основи. Отже, у розчині повинні одночасно йти два процеси:



або:



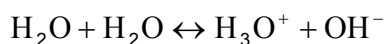
В останній реакції катіон амонію  $NH_4^+$  виступає в якості кислоти, аніон аміду  $NH_2^-$  є основою, одна молекула  $NH_3$  виступає в якості кислоти, а друга - в якості основи.

У цій подвійній протолітичній рівновазі, беруть участь дві пари взаємодіючих кислот і основ. Члени кожної кислотно-основної пари називають спряженими кислотою та основою. При цьому слабкій кислоті відповідає сильна основа, та навпаки. Наприклад, слабкій ацетатній кислоті  $CH_3COOH$  відповідає досить сильна основа  $CH_3COO^-$ , яка енергійно приєднує протон. А відносно сильній ос-

нові  $\text{NH}_3$  відповідає слабка кислота  $\text{NH}_4^+$ , яка віддає свої протони тільки сильним основам. *За теорією Бренстеда кислоти й основи називають протолітами.* Багато речовин можуть одночасно грати роль кислот і основ, тобто є амфотерними.

## 2. Йонний добуток води

Вода - слабкий амфотерний електроліт. Молекули води можуть як віддавати так і приєднувати катіони  $\text{H}^+$ . У результаті взаємодій між молекулами у воді завжди присутні  $\text{OH}^-$  та  $\text{H}^+$  (точніше, катіони оксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ ):



За електропровідністю можна обчислити активність йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  і константу дисоціації води. Дисоціація води представляє собою оборотний процес, який схематично зображується так:



Використавши закон діючих мас, виводять рівняння константи дисоціації:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_d$$

де:  $K_d$ - константа дисоціації води.

Кількісно:  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$  (при  $22^\circ\text{C}$ )

Йонний добуток води

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Зв'язок між константою дисоціації та йонним добутком води можна встановити, якщо розрахувати молярну концентрацію недисоційованих молекул води.

Оскільки більшість молекул води не дисоціюють,  $[\text{H}_2\text{O}]$  практично дорівнює загальній молярній концентрації води, яку можна розрахувати, розділивши масу 1л води на її молярну масу:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Підставляючи це значення в рівняння  $K_d$  отримуємо

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14}$$

У чистій воді й нейтральних розчинах концентрації іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  рівні:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Йонний добуток води незалежно від зміни концентрації іонів залишається при незмінній температурі постійним. Постійність йонного добутку води дозволяє обчислювати концентрацію  $\text{OH}^-$  за числовим значенням концентрації  $\text{H}^+$ , і навпаки.

Дисоціація води зростає з підвищенням температури. В інтервалі від 0 до 100°C йонний добуток води змінюється в 500 разів.

Концентрації іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  змінюються в зворотній пропорційній залежності відносно один одного, але ніколи не дорівнюють нулю.

Ступінь кислотності й ступінь лужності розчину можна виразити за допомогою концентрацій іонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ .

Щоб уникнути незручностей, зв'язаних із використанням чисел із від'ємними показниками степеня, концентрацію Гідроген-іонів прийнято виражати через гідрогенний показник і позначати символом рН.

**Гідрогенний показник рН - це від'ємний десятковий логарифм активності іонів Гідрогену в розчині:**

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

де  $[\text{H}^+]$  - концентрація іонів Гідрогену.

**Від'ємний десятковий логарифм активності гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$  називають гідроксильним показником рОН.**

Використовуючи позначення рН та рОН, можна записати:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Для чистої води та нейтральних розчинів  $\text{pH} = -\lg 10^{-7}$ . Якщо концентрація катіонів  $\text{H}^+$  вища  $10^{-7}$  моль/л, то розчин буде кислим;

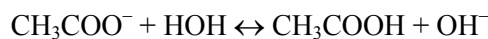
pH кислих розчинів менший семи. Якщо концентрація Гідроген-іонів нижча  $10^{-7}$ , то розчин буде лужним; pH лужних розчинів більший семи. А pH нейтральних розчинів дорівнює семи.

Для приблизного визначення pH служать кислотно-основні **індикатори** - це речовини, які змінюють забарвлення в залежності від pH розчину.

Для більш точнішого й швидкого визначення pH у лабораторіях, використовують електрохімічні (інструментальні) методи. Особливо зручні для цих цілей лабораторні pH-метри.

### 3. Гідроліз солей

**Гідроліз солей** - це взаємодія йонів солі з водою, яка призводить до утворення слабого електроліту й зміни середовища розчину. Гідроліз - це окремий випадок реакції обмінного розкладу розчиненої речовини й розчинника. Гідроліз солей є оборотним процесом; він розглядається, як окремий випадок хімічної рівноваги, яка підчиняється закону діючих мас.



Зворотною реакцією гідролізу є реакція нейтралізації.

Накопичення в розчині йонів  $\text{OH}^-$  веде до зміни величини pH розчину. Рівняння показує, що в даному випадку гідролізу підлягає аніон солі й реакція супроводжується утворенням йонів  $\text{OH}^-$ . Тому, розчини солей, утворених слабою кислотою й сильною основою, мають лужну реакцію.

Аналогічно у випадку солі, утвореної слабою основою й сильною кислотою, гідролізу підлягає катіон солі і реакція супроводжується утворенням йонів  $\text{H}^+$ .

Наприклад:



Накопичення йонів  $H^+$  призводить до зменшення концентрації йонів  $OH^-$ . Таким чином, розчини солей, утворених слабкою основою й сильною кислотою, мають кислу реакцію. Існує також гідроліз за катіоном і аніоном одночасно. Він характерний для солей, які утворені з катіонів слабких основ і слабких кислот.

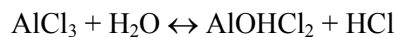
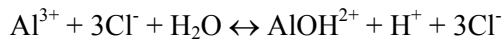
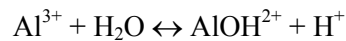
Наприклад, амоній ацетат  $CH_3COONH_4$ , який є сіллю слабкої ацетатної кислоти  $CH_3COOH$  і слабкої основи- амоній гідроксиду  $NH_4OH$ , підлягає гідролізу і за аніоном  $CH_3COO^-$ , і за катіоном  $NH_4^+$ .

Рівняння реакції гідролізу можна скласти в трьох формах: скороченій йонній, повній йонній і молекулярній.

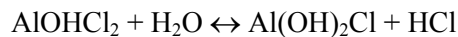
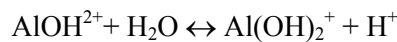
Якщо сіль утворена багатозарядним аніоном слабкої кислоти (наприклад,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) або багатозарядним катіоном слабкої основи (наприклад,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), то гідроліз протікає в декілька стадій (ступінчато).

Для прикладу розглянемо ступінчатий гідроліз  $AlCl_3$ .

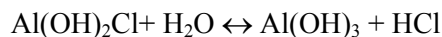
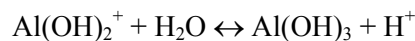
Спрощено першу стадію гідролізу  $AlCl_3$  можна зобразити рівняннями в скороченій і повній йонних формах, а також у молекулярній формі:



Другу стадію гідролізу  $AlCl_3$ , можна спрощено зобразити в скороченій йонній і молекулярній формах:



Третя стадія:





Якщо в розчин  $AlCl_3$  додати луг, який нейтралізує катіони  $H^+$ , то можна досягти повного перетворення  $AlCl_3$  в  $Al(OH)_3$ . Слід відмітити, що рівноваги у розчинах солей Алюмінію і склад частинок, присутніх у цих розчинах, є більш складними, ніж в приведених вище рівняннях.

Реакції гідролізу, як було уже сказано, оборотні. Необоротно гідролізуються тільки ті солі, продукти гідролізу яких виходять із розчину у вигляді нерозчинних або газоподібних сполук. Солі, що гідролізуються необоротно неможливо отримати в результаті реакції обміну у водних розчинах.

Оборотні реакції гідролізу, як і інші оборотні реакції, характеризуються константою рівноваги. Наприклад, константа рівноваги для реакції гідролізу  $CN^-$  записується так:

$$K_p = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-] \cdot [H_2O]}$$

У вираз цієї та іншої константи рівноваги, яка характеризує реакцію гідролізу, входить активність (рівноважна концентрація) води. У достатньо розбавлених розчинах цю величину можна вважати постійною. Якщо помножити ліву й праву частини рівняння на  $[H_2O]$ , то в лівій частині рівняння опиняться дві постійні  $K_p$  і  $[H_2O]$ . **Добуток двох постійних (константи рівноваги гідролізу й концентрації води) називають константою гідролізу:**

$$K_r = K_p [H_2O] = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}$$

Якщо реакція гідролізу проходить у декілька стадій, то кожна із стадій характеризується своєю константою гідролізу. При розрахунку константи гідролізу для даної стадії треба використати константу дисоціації того слабкого електроліту, який на цій стадії утворюється.

Разом із константою  $K_r$  реакції гідролізу характеризують іншою величиною - ступенем гідролізу.

**Ступінь гідролізу  $h$** -це відношення концентрації солі, що підлягає гідролізу ( $c_{\text{соли, гідр}}$ ), до загальної концентрації солі в розчині  $c_{\text{соли}}$ :

$$h = \frac{c_{\text{соли, гідр}}}{c_{\text{соли}}}$$

У неживій природі гідроліз - один із найважливіших процесів. У результаті гідролізу проходить руйнування одних гірських порід і утворення інших, у тому числі ґрунтоутворних.

Гідроліз солей (наприклад,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) використовують для очищення води й зменшення її твердості. На процесі гідролізу основані важливі хімічні виробництва: гідроліз деревини, отримання мила, цукрування крохмалю та ін.

## 4. Буферні розчини

Концентрація Гідроген-іонів відіграє велику, часто визначну роль у різних явищах і процесах і в природі, і в техніці. Багато виробничих процесів у хімічній, харчовій, текстильній та інших галузях промисловості протікають лише при визначеній реакції середовища.

Особливо велика роль рН у життєдіяльності рослин та тварин. Наш організм нормально функціонує тільки тоді, коли й в крові, і в тканинній рідині різних органів підтримується визначене співвідношення йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  (допустимі незначні коливання). Лише при цій вимозі проходять у організмі найскладніші процеси білкового, вуглеводного й жирового обміну. Досить сказати, що зсув рН крові більше, ніж на 0,4 виявляється смертельним для організму. В організм людини вводяться йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  у самих різних співвідношеннях. Але в нашому організмі є численні регуляторні системи, які підтримують на визначеному рівні рН крові і тканин навіть при дуже різких змінах характеру продуктів. Це буферні розчини. За допомогою спеціально підготовлених буферних розчинів регулюють і рН хімічних процесів у лабораторії й на підприємстві.

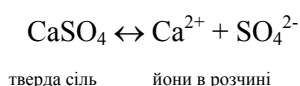
**Буферні розчини - розчини, що підтримують визначену концентрацію катіонів Гідрогену (рН) при розбавленні та при додаванні невеликих кількостей сильних кислот та основ.**

Буферні розчини складаються або з слабкої кислоти й її солі, яка утворена сильною основою, або з слабкої основи та її солі, яка утворена сильною кислотою.

Буферними властивостями володіють також розчини, що мають суміші солей слабких багатоосновних кислот. Додавання великої кількості сильної кислоти або лугу призводить до втрати буферних властивостей розчину. **Кількість еквівалентів сильної кислоти або лугу(моль), яка необхідна для зміни рН буферного розчину на одиницю, називають буферною ємністю.** Буферна ємність розчину тим вища, чим більша концентрація компонентів і чим менше ці концентрації відрізняються між собою. Буферна дія практично зупиняється, якщо один з компонентів розчину витрачується приблизно на 90%. Розбавлення розчину не впливає помітно на зміну рН, але сильно впливає на буферну ємність.

## 5. Добуток розчинності

Ми знаємо, що при розчиненні твердого тіла у воді розчинення зупиняється, коли утворюється насичений розчин, тобто коли між розчиненою речовиною й молекулами, що знаходяться в розчині тої ж речовини виникає рівновага. При розчиненні електроліту, наприклад, солі, у розчин переходять не молекули, а йони; тому і рівновага в насиченому розчині виникає між твердою сіллю та йонами, що перейшли в розчин. Наприклад, у насиченому розчині кальцій сульфату виникає рівновага



Константа рівноваги для цього процесу виражається рівнянням:

$$K_p = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

Знаменник дроби - концентрація твердої солі-представляє собою постійну величину, яку можна ввести в константу. Тоді, позначаючи:

$$K_p[\text{CaSO}_4] = K', \text{ отримуємо: } [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Таким чином, у насиченому розчині електроліту добуток концентрацій його йонів є величина постійна за даної температури. Ця величина кількісно характеризує можливість електроліту розчинятися, її називають **добутком розчинності** електроліту й позначають буквами ДР.

$$\text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

У тих випадках, коли електроліт має два або декілька однакових йонів концентрації цих йонів при обчисленні добутку розчинності повинні бути піднесені до відповідного степеня.

Наприклад:

$$\text{ДР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

Для більш точного обчислення добутку розчинності потрібно було б користуватися не концентраціями йонів малорозчинного електроліту, а їх активностями.

*У насичених водних розчинах малорозчинних електролітів добуток активностей йонів за даної температури є постійна величина (правило добутку активностей).*

Розчинність того або іншого малорозчинного електроліту знижується при введенні в його розчин сильних електролітів, які мають однойменні йони.

Однак на розчинність речовин впливають не тільки сильні електроліти з однойменними йонами. Вона може змінюватись і від присутності солей, що не мають із нею спільних йонів. Але в цьому випадку розчинність не знижується, а навпаки, збільшується. Наприклад, розчинність таких малорозчинних сульфатів, як  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  та  $\text{SrSO}_4$ , помітно підвищується від додавання солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  та ін.

## Тема 8. Окисно-відновні процеси

### 1. Поняття про окисно-відновні реакції. Ступінь окиснення елемента

Хімічні реакції, у ході яких змінюються ступені окиснення елементів у сполуках, називають окисно-відновними реакціями. Окисно - відновні реакції можуть бути гомогенними й гетерогенними, відбуватись у розчинах електролітів або за участю речовин-неелектролітів (твердих, рідких чи газів). У ході цих реакцій виділяється чи поглинається енергія. Вони супроводяться зміною забарвлення, утворенням чи розчиненням осадів, виділенням газів. Найважливішою ознакою будь-якої окисно-відновної реакції є зміна ступенів окиснення елементів.

**Ступінь окиснення елемента** – це умовний заряд його атома в сполуках, який обчислюють, допускаючи, що всі сполуки складаються з іонів. Ступінь окиснення елемента може бути нульовою, позитивною, негативною, цілочисловою й дробною величинами.

#### **Правила обчислення ступеня окиснення:**

– Ступінь окиснення елемента в простих речовинах дорівнює нулю, наприклад,  $\text{H}_2^0$ ,  $\text{O}_2^0$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ .

– Ступінь окиснення Гідрогену в більшості сполук +1, а Оксигену –2, наприклад,  $\text{H}_2^{\text{+1}}\text{S}^{\text{-2}}\text{O}_4$ .

Винятками є гідриди металів, де ступінь окиснення H дорівнює –1, наприклад, у натрій гідриді  $\text{NaH}^{\text{-1}}$ ; пероксиди, де ступінь окиснення O дорівнює –1, наприклад, у дигідроген пероксиді  $\text{H}_2^{\text{-1}}\text{O}_2$ ; оксидифториді  $\text{O}^{\text{+2}}\text{F}_2$ , де ступінь окиснення O дорівнює +2; в озоні  $\text{O}_3$ , де ступінь окиснення центрального атома O дорівнює +4:  $\text{O}^{\text{-2}}=\text{O}^{\text{+4}}=\text{O}^{\text{-2}}$ .

– Вищий ступінь окиснення елемента, як правило, дорівнює номеру групи й для елементів періодичної системи змінюється від

- +1 до +8. Елементи – метали в сполуках мають лише позитивні ступені окиснення.
- Елементи – неметали, крім позитивних, мають і негативні ступені окиснення. Мінімальний негативний ступінь окиснення елемента - неметала дорівнює 8 - № групи. Для галогенів (VIIA підгрупа) нижчий ступінь окиснення –1, для елементів VIA підгрупи –2, для елементів VA підгрупи –3, для елементів IVA підгрупи –4.
  - Сума ступенів окиснення елементів у нейтральній сполуці дорівнює нулю, а в складі йона – заряду цього йона.

## 2. Окиснення й відновлення, відновники й окисники

Сутність окисно-відновних реакцій полягає в переході валентних електронів від атома елемента в складі однієї сполуки до атома в складі іншої сполуки, внаслідок чого змінюються ступені окиснення цих елементів.

**Віддачу електронів атомом, молекулою, йоном називають окисненням, а сполуку з атомом елемента, який віддає електрони – відновником.**

**Прийняття електронів атомом, молекулою чи йоном називають відновленням; а сполуку з атомом, який приєднує електрони – окисником.**

Окиснення супроводжується зростанням ступеня окиснення елемента, а відновлення – спаданням ступеня окиснення. До окисників належать сполуки, атоми яких мають сильно виражену здатність приєднувати електрони. Серед простих речовин тільки окисниками з найбільшою активністю є типові неметали – галоген  $\overset{0}{\text{F}}_2$  (VIIA група) і кисень  $\overset{0}{\text{O}}_2$  (VIA група) та озон  $\overset{0}{\text{O}}_3$ , атоми яких мають найбільшу електронегативність. Інші галогени –  $\overset{0}{\text{Cl}}_2, \overset{0}{\text{Br}}_2, \overset{0}{\text{I}}_2$ , а також  $\overset{0}{\text{S}}$  характеризуються переважно окисними властивостями. Окисні властивості елементів у підгрупі послаблюються зверху вниз.

Серед складних речовин тільки окисні властивості проявляють сполуки елементів – металів і неметалів з вищими ступенями окиснення, наприклад, перхлоратна кислота  $\text{HClO}_4$ , калій перманганат  $\text{KMnO}_4$ , калій дихромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , концентрована сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розведена й концентрована нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ , плюмбум діоксид  $\text{PbO}_2$  та ін. До відновників належать сполуки, атоми яких здатні легко віддавати електрони. Серед простих речовин тільки відновниками є метали, а найактивніші серед них – це лужні метали (IA група) і лужноземельні метали (IIA група). Відновні властивості елементів у підгрупах посилюються зверху вниз.

Серед складних речовин до відновників належать сполуки з атомом з мінімальним ступенем окиснення, наприклад, гідрогенгалогенідні кислоти  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  та їх солі, сульфідна кислота  $\text{H}_2\text{S}$  та її солі, аміак  $\text{NH}_3$  та солі амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Переважно відновні властивості проявляють вуглець (графіт)  $\text{C}$ , карбон (II) оксид  $\text{CO}$ , сполуки металів з атомом металу з нижчим ступенем окиснення ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$  та ін.).

### 3. Правила складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Рівняння окисно-відновних реакцій складають, використовуючи правило електронного балансу:

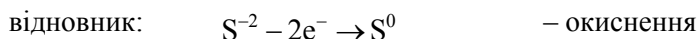
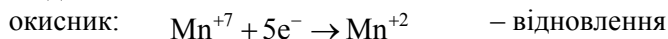
кількість електронів, які віддає атом (йон, молекула) відновника, повинна дорівнювати кількості електронів, які приєднує окисник.

**Метод електронного балансу**

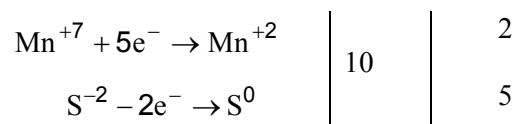
Складають схему реакції, вказуючи вихідні речовини й відомі продукти реакції, визначають ступені окиснення елементів:



Визначають окисник і відновник, складають електронні рівняння процесів відновлення й окиснення.  $\text{KMnO}_4$  з атомом  $\text{Mn}^{+7}$  у вищому ступені окиснення є окисником, а  $\text{K}_2\text{S}$  з атомом  $\text{S}^{-2}$  у нижчому ступені окиснення – відновник. Електронні рівняння мають вигляд:



Підбирають коефіцієнти перед окисником і відновником. Для цього знаходять спільне кратне для числа приєднаних електронів (5) і числа відданих електронів (2). Поділивши спільне кратне 10 на 5, одержують коефіцієнт біля окисника, який дорівнює 2; якщо ж поділити спільне кратне 10 на 2, то одержують коефіцієнт біля відновника, який дорівнює 5:



Одержані коефіцієнти ставлять перед формулами відповідних сполук у обох частинах схеми реакції, урівнюючи тим самим кількість атомів окисника й відновника в обох частинах схеми:

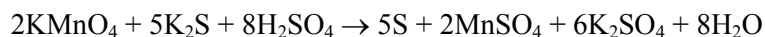


У правій частині схеми дописують формули речовин, в яких атоми не змінили ступенів окиснення. Йони  $\text{K}^+$  з йонами  $\text{SO}_4^{2-}$  утворюють  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а для компенсації кількості атомів Н і О в правій частині пишуть формулу води  $\text{H}_2\text{O}$ .

Урівнюють кількість атомів інших елементів у обох частинах схеми, спочатку йонів металу  $\text{K}^+$ , потім – атомів S, і в кінці – атомів Н і О.

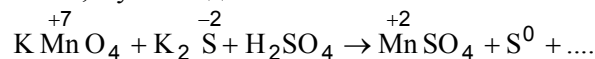
Молекулярне рівняння реакції має вигляд:



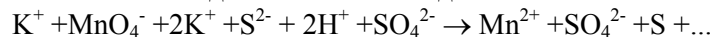


### Електронно-іонний метод:

За допомогою цього методу складають рівняння окисно-відновних реакцій, які відбуваються у водних розчинах за участю речовин - електролітів. Цей метод більш точно відображає природу окисника й відновника в ході реакції, оскільки у водних розчинах ці сполуки існують не у вигляді атомів із відповідними ступенями окиснення, а у вигляді йонів:

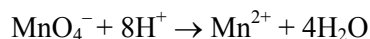


Складають йонно-молекулярні схеми реакції, визначають йони, які змінилися внаслідок окиснення - відновлення:



Складають електронно-іонні рівняння напівреакцій процесів окиснення й відновлення.

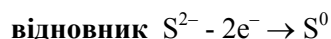
Йон  $\text{MnO}_4^-$  перетворюється на йон  $\text{Mn}^{2+}$ , причому йон  $\text{MnO}_4^-$  містить у своєму складі в порівнянні з йоном  $\text{Mn}^{2+}$  надлишкові атоми Оксигену О. Зв'язування надлишкових атомів О відбувається по різному в кислому, нейтральному й лужному середовищах. У кислому розчині надлишок О у складі йона зв'язується йонами  $\text{H}^+$  з утворенням молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а в нейтральному й лужному середовищах – молекулами води з утворенням йонів  $\text{OH}^-$ . Отже:



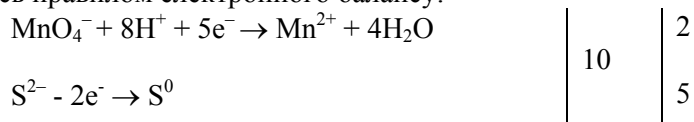
Сумарний заряд йонів у лівій частині цієї схеми складає  $-1 + 8 = +7$ , а у правій частині  $+2$ , отже, це перетворення відбулось завдяки приєднанню п'яти електронів до йонів у лівій частині схеми; напівреакція процесу відновлення має вигляд:



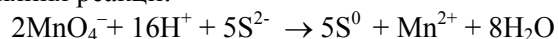
Йон  $\text{S}^{2-}$  перетворюється на просту речовину  $\text{S}^0$ , рівняння напівреакції процесу окиснення має вигляд:



Підбирають коефіцієнти перед окисником і відновником, користуючись правилом електронного балансу:



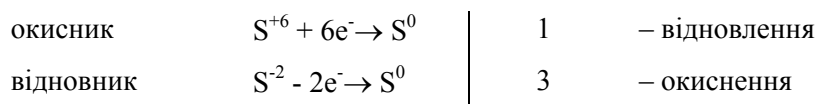
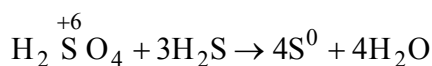
Обидві частини кожного рівняння домножують на відповідні коефіцієнти й складають, одержуючи коротке йонно – молекулярне рівняння реакції:



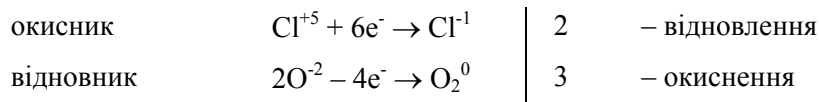
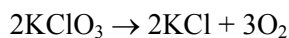
#### 4. Класифікація окисно-відновних реакцій. Обчислення еквівалентів окисника й відновника

Окисно-відновні реакції ділять на три групи.

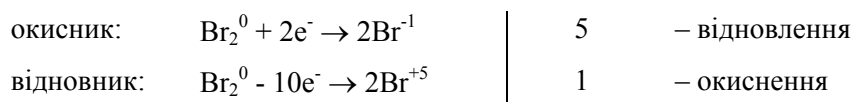
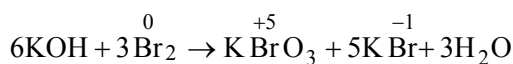
1. **Міжмолекулярні** – такі, в яких окисник і відновник являють собою різні сполуки, наприклад:



2. **Внутрішньомолекулярні** – такі, коли атоми окисника й відновника – різні елементи, але входять до складу однієї сполуки, наприклад:



3. **Диспропорціонування** (самоокислення - самовідновлення) – такі, де атом одного й того ж елемента в складі однієї сполуки є одночасно й окисником, і відновником. Наприклад:

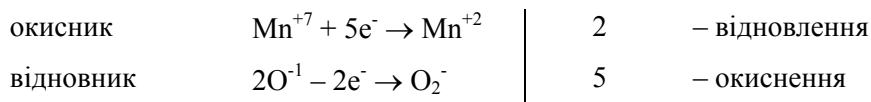
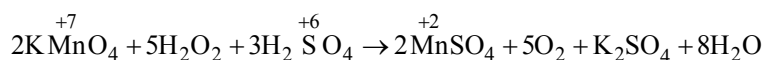


**Еквівалентом речовини** називають таку її кількість, яка взаємодіє з 1 моль атомів Н. Якщо Гідроген виступає як відновник (окисник), то 1 моль його атомів відщеплює (приєднує) 1 моль електронів:



**Еквівалент відновника (окисника)** – це така його кількість, яка відщеплює (приєднує) один моль електронів.

**Молярні маси еквівалента (еквівалентні маси) окисника й відновника** знаходять шляхом поділу молярних мас цих сполук на число приєднаних окисником або відданих відновником електронів. Наприклад, для реакції:



еквівалентна маса окисника складає:

$$M_{\text{ек}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

а відновника:

$$M_{\text{відн}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{M(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}$$

## 5. Окисно - відновні процеси в природі й в техніці

Окисно-відновні процеси відіграють надзвичайно важливу роль у природі, виробництві, техніці та побуті людини. Завдяки окисно-відновним реакціям на ранній стадії життя на планеті утворились

гірські породи й мінерали. Процеси, що відбуваються в глибинах Землі (насамперед виверження вулканів, згоряння метеоритних тіл і грозові розряди в атмосфері), завжди супроводжуються окисно-відновними перетвореннями. Кисень земної атмосфери бере активну участь у цих перетвореннях. Цікаво, що в земній корі більшість порід і мінералів містять Ферум(III). Тоді як у місячних породах і ґрунті знаходять майже винятково Ферум(II), а Феруму(III) там дуже мало. Це пояснюють відсутністю вільного кисню й водяної пари на Місяці.

У живій природі окисно-відновні реакції - основа всіх процесів обміну речовин, які є джерелом енергії. Одним із найважливіших процесів є асиміляція (засвоєння) вуглекислого газу атмосфери зеленими листям рослин, відомий під назвою явища фотосинтезу. Зелений пігмент листя - хлорофіл, вбираючи червоні промені сонячного спектра, внаслідок складного циклу реакцій перетворює вуглекислий газ і воду в органічні сполуки, насамперед крохмаль, глюкозу, клітковину та інші вуглеводи.

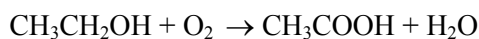
Своєрідний процес фотосинтезу відбувається в сульфуробактеріях. Такі мікроорганізми є в ставках, болотах, стічних каналізаційних водах - тобто там, де утворюється й виділяється дигідроген сульфід. Особливо багато їх у Чорному й Каспійському морях, глибинні води яких насичені дигідроген сульфідом. Сульфуробактерії для фотосинтезу, замість води використовують дигідроген сульфід, але при цьому виділяють не Оксиген, а Сульфур, який нагромаджується в клітинах бактерій:



Перед відмиранням у цих бактеріях нагромаджується так багато сірки, що нерідко вміст її складає 80% ваги самої бактерії.

Якщо різати ножем картоплину або яблуко, то свіжий зріз буріє. Чому так відбувається? Річ у тому, що свіжі овочі й фрукти містять у собі безбарвні поліфеноли, які від дії атмосферного кисню швидко окиснюються з утворенням забарвлених хінонів.

Кулінарний оцет у харчовій промисловості одержують за допомогою біохімічного окисно-відновного перетворення:



Окисно-відновні реакції - джерело теплової енергії, яка виділяється внаслідок спалювання різних видів палива (кам'яного й бурого вугілля, торфу, соломи, бадилля, дров, нафтопродуктів, природного газу тощо). Цю енергію застосовують у побуті - для обігрівання житла, приготування страв, у техніці - наприклад, у двигунах внутрішнього згоряння (карбюраторні двигуни й дизелі), у реактивних та ракетних двигунах.

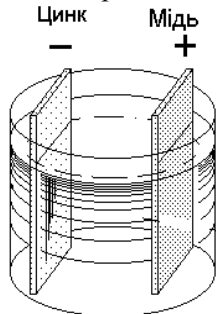


Рис.31. Найпростіший гальванічний елемент Вольта

Широко використовують окисно-відновні процеси в металургійній індустрії: виплавка чавуну й сталі, добування й очистка кольорових, рідкісних та розсіяних металів тощо. Виробництво найважливіших продуктів неорганічного синтезу - аміаку, сульфатної, нітратної та хлоридної кислот - пов'язано з використанням окисно-відновних процесів.

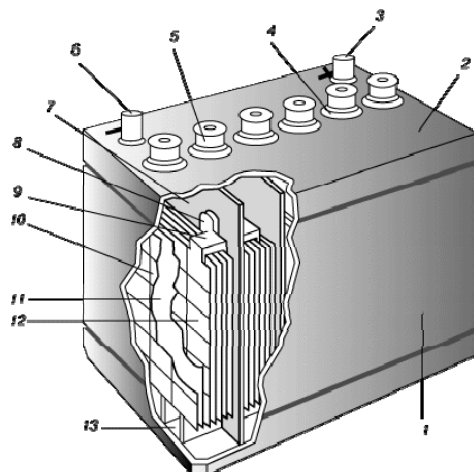


Рис.32. Батарея свинцевих акумуляторів автомобільного типу з по-

зитивним електродом з плюмбум пероксиду, негативним – з металевого свинцю й електролітом з розведеної сульфатної кислоти в ебонітовому корпусі.

1 – ебонітовий корпус; 2 – цільна кришка корпусу; 3 позитивний затиск;  
4 – показчик рівня електроліту; 5 – вентиляційно-заливна пробка;  
6 – негативний затиск; 7 – перегородка; 8 – з'єднувач;  
9 – скріпна скоба; 10 – негативна пластина; 11 – розділова прокладка;  
12 – позитивна пластина; 13 – відстійна камера

Надзвичайно цікаві й важливі реакції окиснення - відновлення відбуваються при електролізі. Електрична енергія при цьому перетворюється в хімічну. Електроліз використовують для очищення забруднених металів, а також для захисту від корозії металів, покриваючи їх тонким шаром інших металів (хромування, нікелювання, сріблення, позолочення тощо).

Електролізом розплавів і розчинів одержують метали (алюміній, берилій, хром, цинк, галій, тантал, лужні, лужно- та рідкісноземельні метали), неметали ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ) і такі важливі продукти, як  $H_2O_2$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ , хлорати, перхлорати, тощо.

Окисно-відновні процеси покладено в основу дії гальванічних елементів, акумуляторів і паливних елементів, які перетворюють хімічну енергію в електричну. Акумулятори - це хімічні джерела електричного струму оборотної дії. При заряджанні акумулятора енергія постійного струму перетворюється в хімічну, яка в прихованій формі нагромаджується в пластинах акумулятора.

Розряджаючись, акумулятор генерує постійний електричний струм, тобто хімічна енергія його сполук перетворюється в електричну.

## Тема 9. Комплексні сполуки

### 1. Основні положення координаційної теорії

**Комплексними сполуками** називають хімічні сполуки, що утворені з'єднанням окремих компонентів та є складними йонами чи молекулами, здатними існувати як у кристалічному, так і у розчиненому стані. Дані сполуки мають в своєму складі хімічні зв'язки, утворені за донорно-акцепторним механізмом.

В основі сучасних уявлень про будову комплексних сполук лежить **координаційна теорія** швейцарського вченого **Вернера** (1893 р.), яка зводиться до таких основних положень:

- Центральне місце в комплексній сполуці займає позитивно заряджений йон, який називають **комплексоутворювачем**.

- Навколо комплексоутворювача розміщені (координовані) негативно заряджені йони або полярні молекули, які називають **лігандами**.
- Комплексоутворювач і ліганди утворюють **внутрішню сферу** комплексної сполуки, яка при написанні формули вноситься в квадратні дужки та значною мірою зберігає стабільність про розчиненні.
- Число, що вказує загальну кількість лігандів, зв'язаних з комплексоутворювачем, називають **координаційним числом**. Координаційне число залежить від хімічної природи комплексоутворювача та умов утворення комплексної сполуки, та приймає такі найбільш характерні значення:

Координаційне число	2	4	6	8
Комплексоутворювач	Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mo <sup>2+</sup>

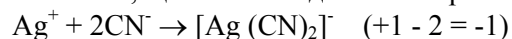
- За межами внутрішньої сфери знаходиться **зовнішня сфера**, що містить йони (протиіони), які мають заряд, протилежний заряду внутрішньої сфери; у випадку нейтральної внутрішньої сфери зовнішня сфера відсутня.

Заряд центрального йона (або, точніше, ступінь окиснення центрального атома), є основним фактором, який визначає координаційне число.

Заряд центрального йона	Координаційне число
+1	2
+2	4;6
+3	6;4
+4	8

Наведені координаційні числа відповідають максимальному насиченню координаційної сфери й є у координаційно-насичених сполук.

Заряд комплексного йона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів простих іонів, що його складають. Наприклад:



## 2. Основні типи й номенклатура комплексних сполук

Назви комплексних сполук здійснюються за загальним правилом: спочатку називають катіон, а потім — аніон. Назву **комплексного катіону** вказують таким чином: спочатку число лігандів грецькими числівниками (1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта), потім назву лігандів із закінченням "о", крім ( $\text{NH}_3$ ), останнім називають комплексоутворювач (українська назва), вказуючи його ступінь окиснення (у дужках римськими цифрами).

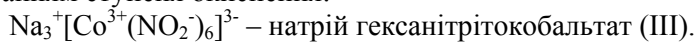
Наприклад:



Назви деяких лігандів та їх ступені окиснення:

$\text{F}^{-}$ — флуоро	$\text{NO}_3^{-}$ — ніtrato	$\text{OH}^{-}$ — гідроксо
$\text{Cl}^{-}$ — хлоро	$\text{CN}^{-}$ — ціано	$\text{SO}_4^{-2}$ — сульфато
$\text{NO}_2^{-}$ — нітріто	$\text{SCN}^{-}$ — тіоціанато	$\text{H}_2\text{O}^0$ — акво
$\text{NH}_2$ — амідо	$\text{SO}_3^{-2}$ — сульфіто	$\text{NH}_3$ — амін

Якщо ж до сполуки входить **комплексний аніон**, то спочатку називають катіон, а потім вказують кількість лігандів, їх назву, далі латинську назву комплексоутворювача з закінченням — "ат" і вказуванням ступеня окиснення:



До основних типів комплексних сполук належать такі:

**Аміакати** – комплекси, у яких лігандами є молекули аміаку, наприклад:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ . Відомі комплекси, аналогічні аміакатам, у яких роль ліганду виконують молекули амінів:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (метиламін),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (етиламін),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (етилендіамін, який умовно позначають En) та ін. Такі комплекси називають **амінатами**.

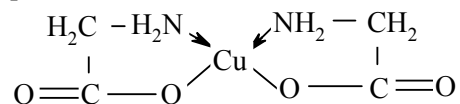
**Аквакомплекси** – у яких лігандом виступає вода:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  та ін.

**Ацидокомплекси** – у цих комплексах лігандами є аніони. До них належать комплекси типу подвійних солей, наприклад,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . (їх можна подати як продукт поєднання двох солей —  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  та ін.), комплексні кислоти —  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ , гідроксокомплекси –  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ , та ін.

Між цими типами є перехідні сполуки, які включають комплекси з різними лігандами.



**Циклічні**, або хелатні (клішнеподібні), комплексні сполуки. Вони містять бі- або полідентатний ліганд, який ніби захоплює центральний атом подібно до клішні рака. Прикладами таких комплексів є оксалатний комплекс Феруму(III)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  та етилендіаміновий комплекс платини(IV)— $[\text{PtEn}_4]^{4+}$ . До групи хелатів належать і **внутрішньоконкомплексні** сполуки, у яких центральний атом входить до складу циклу, утворюючи ковалентні зв'язки з лігандами різними способами: за донорно-акцепторним механізмом і за рахунок неспарених атомних електронів. Комплекси такого роду дуже характерні для амінокарбонівих кислот. Найпростіший її представник – аміноацетатна кислота (гліцин)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  — утворює хелати з йонами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  наприклад:



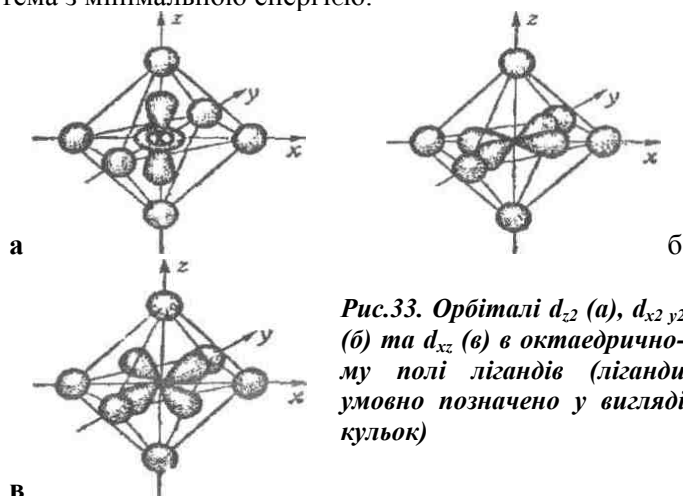
Велику роль відіграють хелатні сполуки в природі. Так, гемоглобін складається з комплексу — гема, зв'язаного з білком — глобіном. У гемі центральним йоном є йон  $\text{Fe}^{2+}$  навколо якого координовані чотири атоми Нітрогену, що належать до складного гетероциклічного ліганду. Гемоглобін оборотно приєднує кисень і доставляє його з легень по кровоносній системі до всіх тканин. Хлорофіл, що бере участь у процесах фотосинтезу в рослинах, побудований аналогічно, але як центральним йоном є  $\text{Mg}^{2+}$ .

Усі перелічені класи комплексних сполук мають один центральний атом, тобто є одноядерними. Трапляються комплекси й складнішої структури, які містять два або кілька центральних атомів того самого або різних елементів. Ці комплекси називають поліядерними. До їх числа відносяться дихромова  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , пірофосфатна  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , а також полісиліцієві кислоти, що становлять основу силікатів.

### 3. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках

**Теорія кристалічного поля** ґрунтується на уявленні про електростатичну природу взаємодії між центральним йоном та лігандами. Зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами — йонний або

йонно-дипольний. Але, на відміну від простої йонної теорії, тут враховується різне просторове розміщення d-орбіталей і зв'язана з цим різка зміна енергії d-електронів центрального атома, спричинена відштовхуванням їх від електронних хмар лігандів. Електрони центрального йона розподіляються на d-орбіталах так, щоб утворилася система з мінімальною енергією.

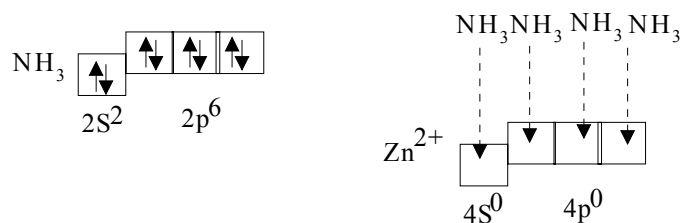


*Рис.33. Орбіталі  $d_{z^2}$  (а),  $d_{x^2-y^2}$  (б) та  $d_{xz}$  (в) в октаедричному полі лігандів (ліганди умовно позначено у вигляді кульок)*

Цього можна досягти двома способами: розміщенням електронів на d-орбіталах, що відповідають нижчій енергії або рівномірним розподілом їх по всіх d-орбіталах згідно з правилом Гунда. Якщо загальне число електронів, розміщених на d-орбіталах центрального йона, не перевищує трьох, то вони розміщуються на орбіталах нижчого енергетичного рівня d-орбіталах за правилом Гунда. Так, в йона  $\text{Cr}^{3+}$ , що має електронну конфігурацію зовнішнього шару  $3d^3$  кожний з трьох d-електронів займає одну з трьох d-орбіталей. На основі теорії кристалічного поля вдається пояснити не тільки магнітні властивості комплексних сполук, а й їхнє специфічне забарвлення. Так, у комплексі  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  йон  $\text{Ti}^{3+}$  має один d-електрон (електронна конфігурація  $d^1$ ). У нормальному (незбудженому) стані цей електрон перебуває на одній з  $d_{yz}$ -орбіталей, але при затраті деякої енергії (238 кДж/моль) може збуджуватися й переходити на  $d_{z^2}$ -орбіталь. Довжина хвилі світла, що випромінюється при цьому переході й відповідає зазначеній енергії, дорівнює 500 нм; це і зумовлює фіолетове забарвлення комплексу  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . При такому

розгляді стає зрозумілим, чому комплекси, утворені йонами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$ , як правило, безбарвні; ці йони мають електронну конфігурацію  $d^{10}$ , так що всі  $d$ -орбіталі заповнені й перехід електронів з  $d_{yz}$  на  $d_{z^2}$ -орбіталі неможливий. Йон же  $\text{Cu}^{2+}$  утворює забарвлені комплекси: він має електронну конфігурацію  $d^9$ , так що один з  $d_{yz}$ -електронів може при збудженні переходити на  $d_{z^2}$ -орбіталь.

**Метод валентних зв'язків** у застосуванні до комплексних сполук ґрунтується на таких самих уявленнях, як і в простих сполуках. При цьому беруть до уваги те, що хімічні зв'язки, які виникають у процесі комплексоутворення, мають донорно-акцепторну природу, тобто утворюються за рахунок неподіленої електронної пари одного із взаємодіючих атомів і вільної орбіталі другого атома. Розглянемо з цих позицій будову деяких комплексних сполук. У молекулі аміаку атом Нітрогену перебуває в стані  $sp^3$ -гібридизації, причому на одній з його гібридних орбіталей є неподілена електронна пара. Тому при взаємодії молекули  $\text{NH}_3$  з йоном  $\text{H}^+$  утворюється йон  $\text{NH}_4^+$ , що має тетраедричну конфігурацію. Так, у комплексі  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  йон Цинку надає для електронних пар лігандів (умовно показаних на схемі рисками) одну  $4s$ - і три  $4p$ -орбіталі:



Причому відбувається  $sp^3$ -гібридизація, що відповідає розміщенню лігандів у вершинах тетраедра (тетраедрична координація). Йони  $d$ -елементів із чотирма зайнятими  $d$ -орбіталями ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) при координаційному числі 4 надають для електронних пар лігандів одну  $(n-1)d$ , одну  $ns$ - і дві  $np$ -орбіталі, наприклад, у комплексі  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . При цьому відбувається  $sp^2d$ -гібридизація, що відповідає розміщенню лігандів у вершинах квадрата (квадратна координація). Тому такі комплекси, як  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  мають структуру плоского квадрата.

Координаційному числу 6 відповідає  $sp^3 d^2$ -гібридизація і октаедричне розміщення лігандів. Така координація має місце, наприклад, у комплексах Платини (IV).

Розглянуті приклади показують, що метод ВЗ успішно пояснює певні значення координаційних чисел і геометричні форми комплексних частинок. Цим методом правильно описуються й відмінності в магнітних властивостях (діамагнітність або парамагнітність) комплексних сполук.

**Метод молекулярних орбіталей (МО).** Молекулярні орбіталі в комплексних сполуках утворюються за тим же принципом і мають такі самі властивості, що й молекулярні орбіталі в двохатомних молекулах. Відмінність полягає в тому, що в комплексних сполуках молекулярні орбіталі є багатоцентровими, делокалізованими, подібно до тих, що мають місце, наприклад, у молекулі бензену.

Тепер метод МО став провідним, найбільш наглядним у теорії будови комплексних сполук. Зокрема, він успішно пояснює будову й властивості “сендвічевих” сполук, наприклад  $Cr(C_6H_6)_2$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$ , у яких центральний атом міститься між циклічними органічними молекулами й зв'язаний з ними делокалізованими багатоцентровими зв'язками.

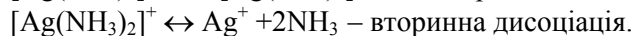
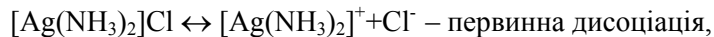
Наприклад,  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  складається з ядра атома Кадмію, 4 ядер Нітрогену, 12 ядер Гідрогену й 86 електронів. Електрони розподіляються на молекулярних орбіталях.

## 4. Стійкість комплексних сполук у розчинах

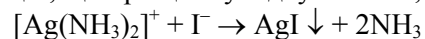
Вище говорилось про те, що внутрішня й зовнішня сфери комплексної сполуки дуже відрізняються за стійкістю. Частинки, що містяться в зовнішній сфері, зв'язані з комплексним іоном переважно електростатичними силами й легко відщеплюються у водному розчині.

Цю дисоціацію називають **первинною**; вона проходить майже націло за типом дисоціації сильних електролітів. Ліганди, розміщені у внутрішній сфері, зв'язані з центральним атомом значно міцніше й відщеплюються лише в незначній мірі. Оборотно розкладання внутрішньої сфери комплексної сполуки називають **вторин-**

**ною** дисоціацією Наприклад, дисоціацію комплексу  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  можна записати так:



Вторинна дисоціація характеризується наявністю рівноваги між комплексною частинкою, центральним йоном та лігандами. У цьому можна упевнитися на основі таких реакцій. Якщо на розчин, що містить комплексний йон  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  подіяти розчином будь-якого хлориду, то осад не утворюється, хоч із розчинів звичайних солей Аргентуму при добавлянні хлоридів виділяється осад аргентум хлориду. Очевидно, концентрація йонів Аргентуму в аміачному розчині надто мала, щоб при введенні у нього навіть надлишку хлорид-іонів можна було б досягти величини добутку розчинності аргентум хлориду ( $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ). Але після добавлення до розчину комплексу калій іодиду випадає осад аргентум іодиду. Це доводить, що йони Аргентуму є в розчині. Хоч яка мала їхня концентрація, але вона виявляється достатньою для утворення осаду, оскільки добуток розчинності аргентум іодиду  $\text{AgI}$  становить лише  $1 \cdot 10^{-16}$ , тобто значно менший, ніж у аргентум хлориду. Рівняння реакцій, що при цьому відбуваються, можна записати так:



Дисоціація йонів  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , згідно з поданим вище рівнянням, як і дисоціація всякого слабкого електроліту, підлягає закону діючих мас і може бути охарактеризована відповідною константою рівноваги, яку називають константою нестійкості комплексного йона.

$$K_{\text{нс}} = ([\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2) / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Константи нестійкості для різних комплексних йонів дуже різні й можуть бути мірою стійкості комплексу. Константи нестійкості, у вираз яких входять концентрації йонів і молекул називають "концентраційними". Більш точними й незалежними від концентрацій та йонної сили розчину є константи нестійкості, які містять замість концентрацій активності йонів і молекул у розбавлених розчинах.

Найбільш стійкі в розчинах комплексні частинки мають найменші константи нестійкості.

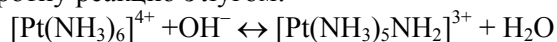
$$K_{\text{нс}} \begin{array}{cccc} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- & [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ & [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} & [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \\ 1,3 \cdot 10^{-3} & 6,8 \cdot 10^{-8} & 1 \cdot 10^{-13} & 1 \cdot 10^{-21} \end{array}$$

Останнім часом для характеристики стійкості комплексних сполук вважають за краще користуватися величиною, оберненою константі нестійкості, яку називають **константою стійкості**:

$$K_c = 1/K_{нс}$$

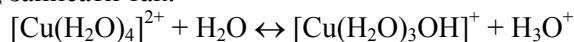
## 5. Вплив координації на властивості лігандів і центрального атома

Координація пов'язана зі зміною електронної конфігурації лігандів і призводить до зміни їхніх властивостей. Це добре видно на прикладі кислотно-основних властивостей комплексних сполук. Тоді як вільний аміак має у водному розчині основні властивості, комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  проявляє властивості кислоти й вступає в оборотну реакцію з лугом:



Причина зміни властивостей аміаку полягає в тому, що при його координації відбувається зміщення електронної густини до позитивно зарядженого центрального атома, внаслідок цього ефективний негативний заряд атома Нітрогену в молекулі  $\text{NH}_3$  різко знижується, що й полегшує відщеплення протона.

Наприклад, взаємодію гідратованого йона Купруму з водою слід записати так:



Це рівняння виражає процес гідролізу гідратованого йона Купруму. Отже, гідроліз катіонів у водних розчинах можна розглядати як кислотну дисоціацію води в аквакомплексах.

Центральний йон також змінює свої властивості внаслідок комплексоутворення, що можна побачити, наприклад, за зміною відповідного електродного потенціалу. Так, стандартний електродний потенціал  $\phi^0$  системи  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$  у водному розчині дорівнює +0,771 В. Коли ж взяти ціанідні комплекси, що містять Ферум з ступенем окиснення +2 і +3, то для системи  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  = +0,36 В, з чого виходить, що ця система має слабкіші окисні властивості, ніж система  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ . У цьому, найтипівішому випадку, перехід від гідратованих йонів до стійкіших комплексів супроводжується

переважною стабілізацією комплексного йона, що містить центральний атом із вищим ступенем окиснення, внаслідок чого окисна здатність цього йона ослаблюється.

## Тема 10. Хімія s-елементів

### **1. Гідроген. Особливості будови, властивості, сполуки**

**Гідроген** – перший елемент періодичної системи. За електронною формулою  $1s^1$  його формально відносять до s – елементів і він є аналогом типових елементів I групи (Літій і Натрій), а особливо лужних металів (підгрупа Калію). Гідроген і метали I–A групи мають ступінь окиснення +1 і є типовими відновниками.

З іншого боку, як у Гідрогену так і в галогенів не вистачає одного електрона до електронної структури благородного газу. Дійсно, Гідроген і галоген проявляють ступінь окиснення –1 і окисні властивості. Гідроген схожий із галогенами і за агрегатним станом, і за складом молекули. Однак молекулярна орбіталь (МО)  $H_2$  має певну схожість із МО двохатомних молекул лужних металів, існуючих у газоподібному стані.

Звичайний Гідроген складається із суміші двох стійких ізотопів легкого Гідрогену або Протію  $^1H$  і важкого Дейтерію  $^2H$  або D. У природних сполуках Гідрогену на один атом D приходить у середньому 6800 атомів H.

Штучно був отриманий радіоактивний ізотоп – тритій  $^3H$  (T), період напіврозпаду Тритію  $T_{1/2}=12,262$  роки. У природі Тритій утворюється з атмосферного азоту під дією нейтронів космічних променів. В атмосфері його дуже мало ( $4 \cdot 10^{-15}$  % від загальної кількості атомів). Штучним шляхом були отримані два стійкі ізотопи  $^4H$  і  $^5H$ .

Водень – найлегший з усіх відомих речовин (у 14,32 рази легший за повітря, маса 1л водню за нормальних умов дорівнює 0,09 г). Густина за  $0^\circ C$ , тиску  $1,01325 \cdot 10^5$  Па (1 атм) дорівнює  $8,99 \cdot 10^{-5}$  кг/л. Водень погано розчиняється у воді, у органічних розчинниках ще гірше. Невеликі кількості водню розчиняються у всіх розплавлених металах. Добре розчиняється в нікелі, паладії, платині.

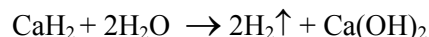
**Таблиця 16. Деякі властивості Гідрогену**

Ступені окиснення Гідрогену	+1, 0, -1
Енергія йонізації	13,6 еВ
Міжатомна відстань у молекулі водню	0,07414 нм
Маса 1л водню за 0 °С і 101,3 кПа	0,09г
Густина за 0 °С і 101,3 кПа	$8,99 \cdot 10^{-5}$ кг/л
Температура кипіння	-252,8 °С
Температура плавлення	-259,2 °С
Критичні:	
– Температура	-239 °С
– Густина	0,0312 г/см <sup>3</sup>
– тиск	12,8 атм

Із чистим воднем може реагувати без каталізатора лише вуглець за високих температур.

Сполуки Гідрогену з металами називають гідридами. Це кристали білого кольору. Всі вони нестійкі й при нагріванні розкладаються на метал і водень. Якщо на них подіяти водою, то відбувається окисно - відновна реакція, у якій гідрид-іон Н<sup>-</sup> виступає як відновник, а Гідроген води як окиснювач.

Внаслідок реакції утворюється водень і основа. Наприклад, кальцій гідрид реагує з водою згідно рівняння:



Якщо підпалити суміш двох об'ємів водню з одним об'ємом кисню, то газу сполучаються майже миттю в усій масі суміші з сильним вибухом. Таку суміш називають гримучим газом. Температура водневого полум'я може досягати 2800 °С.

## 2. Лужні метали. Сполуки, властивості. Біологічна роль

Метали головної підгрупи першої групи – Літій, Натрій, Калій, Рубідій, Цезій, Францій – називають лужними металами. Внаслідок дуже легкої окиснюваності, лужні метали зустрічаються в природі виключно у вигляді сполук.

**Таблиця 17. Деякі властивості лужних металів**

	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Rb</b>	<b>Cs</b>	<b>Fr</b>
--	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------



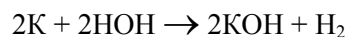
Будова зовнішнього електронного рівня атома	2s <sup>1</sup>	3s <sup>1</sup>	4s <sup>1</sup>	5s <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>	7s <sup>1</sup>
Радіус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Енергія йонізації, E → E <sup>+</sup> , eV	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	...
Радіус йона, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,178
Стандартна ентальпія атомізації металу за 25 <sup>0</sup> С, кДж на 1 моль атомів	150,8	91,7	90,3	82,0	78,1	...
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1-2,4
Температура плавлення, <sup>0</sup> С	179	97,8	63,55	38,8	28,5	20
Температура кипіння, <sup>0</sup> С	1350	883	776	705	690	620
Стандартний електродний потенціал процесу, E <sup>+</sup> → E, В	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	...

Усі відомі ізотопи Францію радіоактивні й швидко розкладаються. Натрій і літій добувають електролізом, розплавлюючи їх сполуки; калій – відновленням із розплавів КОН або КСІ натрієм; рубідій і цезій відновленням їхніх хлоридів кальцієм. Лужні метали належать до найактивніших елементів.

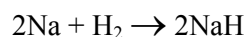
Усі лужні метали енергійно сполучаються з киснем. Рубідій і цезій самозаймаються в повітрі, літій, калій і натрій загоряються при незначному нагріванні. Характерно, що лише літій, згоряючи, утворює нормальний оксид Li<sub>2</sub>O, решта лужних металів перетворюється у пероксидні сполуки: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KO<sub>2</sub>, RbO<sub>2</sub>, CsO<sub>2</sub>.

Не менш енергійно, ніж із киснем, лужні метали взаємодіють із галогенами, особливо з хлором і фтором.

У ряду напруг лужні метали стоять далеко попереду Гідрогену й витісняють Гідроген із води, при цьому утворюються сильні основи, наприклад:



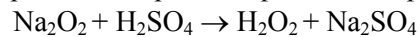
Легко віддаючи при хімічних реакціях свої валентні електрони лужні метали є найенергійнішими відновниками.



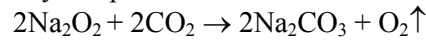


лення, зумовлене домішкою сполуки  $\text{NaO}_2$ , її називають надпероксидом або супероксидом. Натрій пероксид дуже сильний окисник.

При дії на натрій пероксид розбавлених кислот також утворюється гідроген пероксид, наприклад:



Натрій пероксид застосовують для відбілювання тканин, шерсті, шовку тощо. Важливе значення має реакція взаємодії натрій пероксиду з карбон діоксидом:



На цій реакції ґрунтується застосування натрій пероксиду для регенерації повітря в ізольованих приміщеннях.

В організмі людини Натрій існує у вигляді його розчинних солей (хлориду, фосфату, гідрокарбонату), міститься в основному в позаклітинних рідинах – плазмі крові, лімфі, травних соках. Організм людини містить 0,14% Натрію (біля 100 г). Натрій виконує роль регулятора обміну води між клітинами й рідкою частиною крові, підтримуючи рівень осмотичного тиску плазми крові.

**Таблиця 18. Характеристики найбільш розповсюджених калійних добрив**

Добрива	Основні компоненти	Вміст $\text{K}_2\text{O}$ , %
Хлористий калій	$\text{KCl}$	50-62
Сульфат калія	$\text{K}_2\text{SO}_4$	45-52
Калійна селітра	$\text{KNO}_3$	15-27
Калімагnezія	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$	28-30
Калійні солі, змішані	Сильвініт + $\text{KCl}$	40
Амофоска	$\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	15-24
Нітроамофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	17-18,5
Карбоамофоска	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KNO}_3 +$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	18-20

Солі Калію дуже подібні до солей Натрію, але виділяються з розчинів без кристалізаційної води. Калій належить до числа елементів, потрібних у значній кількості для живлення рослин. Хоч у ґрунті є досить багато солей Калію, але він виноситься з деякими

рослинами також у значній кількості. Особливо багато Калію виносять конопля, льон і тютюн.

### 3. Лужноземельні метали

До головної підгрупи другої групи входять елементи: Берилій, Магній, Кальцій, Стронцій, Барій і Радій. Всі ці елементи, крім Берилію, мають яскраво виражені металічні властивості. У вільному стані вони являють собою сріблясто-білі речовини, твердіші за лужні метали, з досить високими температурами плавлення. За густиною вони всі, крім радію, належать до легких металів.

Усі ізотопи останнього елементу підгрупи – Радію – радіоактивні. Довгоживучий ізотоп  $^{226}\text{Ra}$  раніше використовували в радіотерапії.

Таблиця 19. Деякі властивості лужноземельних металів

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Будова зовнішнього електронного рівня атома	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Радіус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Енергія йонізації, $E \rightarrow E^+$ , eВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Радіус йона, нм	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Стандартна ентальпія атомізації металу за $25^\circ\text{C}$ , кДж на 1 моль атомів	320,5	150,2	192,5	164,0	175,7	130,0
Густина, $\text{г/см}^3$	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~ 6
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	1285	651	850	770	710	960
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	2970	1107	1480	1380	~1640	1140
Стандартний електродний потенціал процесу, $E^+ \rightarrow E$ , В	-1,847	-2,363	-2,866	-2,888	-2,905	~ -2,92

Кальцій, Стронцій і Барій, що входять до складу головної підгрупи, здавна дістали назву **лужноземельних** металів. Кальцій, стронцій, барій оксиди безпосередньо сполучаються з водою, утворюючи гідроксиди. Розчинність останніх дуже збільшується при переході від Кальцію до дальших лужноземельних металів. У тій

самій послідовності збільшуються й основні властивості гідроксидів.

Лужноземельні метали можуть реагувати з воднем, утворюючи гідриди, аналогічні до гідридів лужних металів.

У всіх своїх сполуках лужноземельні метали мають ступінь окиснення +2.

В організмі Стронцій накопичується в кістковій тканині. Цей елемент впливає на процес формування кісток. Надлишок Стронцію викликає їх крихкість. В організмі Стронцій витісняє Цинк із білкових сполук, посилює до паталогічного рівня виділення Нітрогену, Сульфуру й Фосфору. Сполуки Барію отруйні. Виключення складає практично нерозчинний барій сульфат.

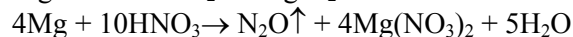
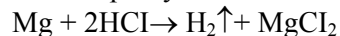
Магній добувають, головним чином, електрохімічним методом. Електролізу піддають розплави магній хлориду, обезводненого карналіту.

Магній – сріблясто-білий, дуже легкий метал. На повітрі він мало змінюється, оскільки швидко покривається шаром оксиду, що захищає його від подальшого окиснення.

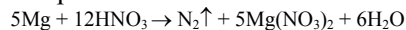
Магній воду розкладає дуже повільно, внаслідок цього утворюється нерозчинний магній гідроксид:



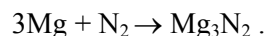
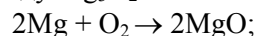
Магній реагує з кислотами:



З розбавленою нітратною кислотою:



Луги на магній не діють. При нагріванні в повітрі магній згорає, утворюючи магній оксид MgO і невелику кількість магній нітриду Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:

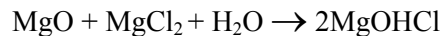


Магній горить сліпучо-білим полум'ям і тому використовується для виробництва запалювальних і освітлювальних ракет, бомб.

Основна галузь застосування металічного магнію – виготовлення на його основі різних легких сплавів. Магнійтермічним методом добувають деякі метали, зокрема, титан.

Прожарюванням природного магнезиту  $MgCO_3$  добувають магній оксид  $MgO$ . Це білий, пухкий порошок, відомий під назвою паленої магнезії. Завдяки високій температурі плавлення (близько  $3000\text{ }^{\circ}C$ ) магній оксид застосовують для виготовлення вогнетривких тиглів, труб, цегли.

Важливе промислове значення має магній гідроксохлорид. Технічний продукт, так званий “магнезіальний цемент”, виготовляють змішуванням магній оксиду з концентрованим водним розчином магній хлориду. Така суміш через деякий час твердіє, перетворюючись у щільну білу масу, яка легко полірується. Затвердіння можна пояснити тим, що гідроксохлорид, який спочатку утворюється згідно з рівнянням:



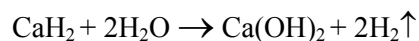
потім полімеризується в ланцюги типу –  $Mg-O-Mg-O-Mg-$ , на кінцях яких містяться атоми Хлору або гідроксильні групи. Магнезіальний цемент застосовується для виготовлення млинових жорен, точильних каменів, різних плит.

Кальцій належить до елементів, найпоширеніших у природі. Металічний кальцій добувають електрохімічним методом. Добутий метал містить домішки  $CaCl_2$ . Тому його переплавляють, а для добування високочистого кальцію – переганяють, обидва процеси здійснюють у вакуумі.

Кальцій – досить твердий метал білого кольору, ковкий. На повітрі він покривається шаром оксиду, а при нагріванні згоряє яскраво червонуватим полум'ям. З холодною водою кальцій реагує повільно, але з гарячою швидко витісняє Гідроген, утворюючи гідроксид. Кальцій дуже активний метал, легко сполучається з галогенами, сіркою, азотом і при нагріванні відновлює оксиди багатьох металів.

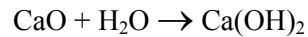
При нагріванні в струмені водню металічний кальцій сполучається з Гідрогеном, утворюючи гідрид.

Кальцій гідрид  $CaH_2$  – біла солеподібна речовина, що бурхливо реагує з водою з виділенням Гідрогену:



Кальцій оксид (CaO) – біла, дуже вогнестійка речовина, що плавиться лише за температури 2600 °С. У техніці кальцій оксид називають паленим вапном. Ця назва вказує на спосіб його добування – розжарювання, або випалювання кальцій карбонату (у вигляді вапняку або крейди).

Якщо палене (негашене) вапно облили водою, то пористі шматки вапна починають реагувати з водою з виділенням значної кількості теплоти. При цьому частина води перетворюється в пару, а шматки вапна перетворюються в пухку масу кальцій гідроксиду:



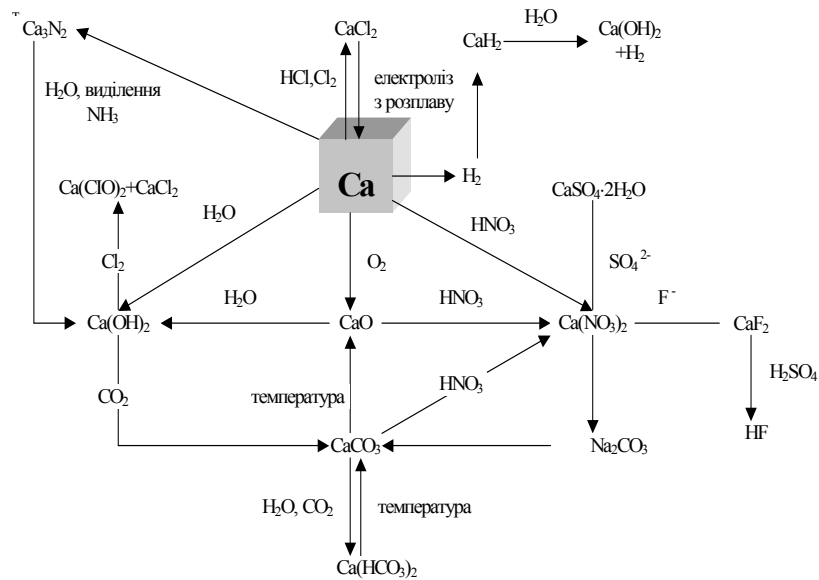
Дану операцію називають гашенням вапна, а продукт, який утворюється, має технічну назву - гашене вапно.

Кальцій гідроксид  $\text{Ca(OH)}_2$  – сильна основа, яка мало розчиняється у воді. Насичений водний розчин кальцій гідроксиду називають вапняною водою, він має лужну реакцію. У повітрі вапняна вода швидко стає мутною внаслідок вбирання нею карбон діоксиду й утворенню нерозчинного кальцій карбонату.

Кальцій утворює солі з усіма відомими кислотами.

Магній і Кальцій відносять до числа біогенних макроелементів. Фізіологічні функції катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  ґрунтовані на комплексоутворенні з різними біолігандами.

Ролі катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  у живій клітині неоднакові, вони мають різні координаційні можливості.  $\text{Mg}^{2+}$ , який має менший радіус, утворює більш компактну, октаедричну координаційну сферу. Білки часто проявляють недостатню конформаційну гнучкість і не можуть задовольнити всі шість координаційних позицій  $\text{Mg}^{2+}$  своїми донорними групами. Катіон  $\text{Ca}^{2+}$  більший і може координувати не тільки шість, але й сім, і навіть вісім донорних груп білків.



**Рис.45. Деякі реакції кальцію**

Магній особливо відомий як активатор кіназ – ферментів, пов'язаних із перетворенням фосфатів. Крім того, катіони Магнію ефективно стабілізують подвійну спіраль ДНК. Розкручування спіралі може виникнути через відштовхування між від'ємнозарядженими фосфатними групами. Зв'язування катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  із фосфатними групами нейтралізує їх заряд і стабілізує подвійну спіраль ДНК.

При нестачі Магнію в ґрунті в рослин виникає захворювання – хлороз.

У біохімії особливу роль відіграє комплексна сполука Магнію – хлорофіл.

## 4. Вода. Твердість води та шляхи її усунення

Вода (дигідроген оксид) – це найпростіша, стійка за звичайних умов, хімічна сполука Гідрогену з Оксигеном (11,9% Гідрогену та 88,81% Оксигену за масою), молекулярна маса 18,016 а.о.м. Прозора рідина, без запаху й смаку (у товстих шарах має блакитний колір). Воді належить найважливіша роль у геологічній історії Землі



та виникненні життя, формуванні хімічного та фізичного середовища, клімату та погоди на нашій планеті. Без води неможливе існування живих організмів. Вода – обов'язковий компонент практично усіх технологічних процесів, як сільськогосподарських так і промислових.

У живих організмах кількість води, за виключенням насіння та спор, коливається між 60 та 99,7% за масою.

**Таблиця 20. Вміст води у різних організмах, органах та тваринах**

Організми, органи, тканини	Вміст води у %
Рослини (наземні)	
Листки	75-86
Насіння злаків	12-14
Водорослі	90-98
Мохи та лишайники	5-7
Медузи	95-98
Дошові черв'яки	84
Комахи	45-65
Личинки	58-90
Риби	70
Ссавці (у тому числі людина)	63-68
Скелет	20-40
М'язи	75
Печінка	75
Мозок людини	
Сіра речовина	84
Біла речовина	72

Вода в природних умовах завжди має розчинені солі, гази та органічні речовини. Їх кількісний склад змінюється в залежності від походження води та навколишніх умов.

Вода – найбільш універсальний розчинник. Гази досить добре розчиняються у воді, якщо здатні вступати з нею в хімічні реакції (аміак, гідроген сульфід). Інші гази малорозчинні у воді. При зниженні тиску й підвищенні температури розчинність газів у воді зменшується. У воді розчиняються кислоти, основи, мінеральні солі. За звичайних умов вода досить стійка сполука.

Природну воду, що містить багато солей Кальцію і Магнію, називають **твердою водою**; вода, що містить мало солей Магнію і Кальцію, або зовсім їх не містить називають **м'яккою**.

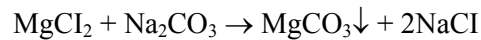
Сумарний вміст цих солей у воді називають **загальною твердістю**. Твердість поділяють на **карбонатну** й **некарбонатну**. Перша з них зумовлена наявністю кальцій і магній гідрогенкарбонатів, друга – наявністю – кальцій і магній сульфатів або хлоридів. При тривалому кип'ятінні води, що має карбонатну твердість, у ній випадає осад, що складається головним чином із  $\text{CaCO}_3$  й одночасно виділяється  $\text{CO}_2$ . Обидві ці речовини утворюються внаслідок розкладання кальцій гідрогенкарбонату:



Тому карбонатну твердість називають також **тимчасовою твердістю**. Кількісно тимчасову твердість характеризують вмістом гідрогенкарбонатів, які видаляються з води кип'ятінням протягом години. Твердість, що залишається після такого кип'ятіння, називають **постійною твердістю**. Твердість води виражають сумою міліеквівалентів йонів Кальцію й Магнію, які є в 1 літрі води. Один міліеквівалент твердості відповідає вмісту 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  або 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Твердість природної води змінюється в широких межах. Вона різна й в різних водоймах, а в тій самій річці змінюється протягом року (мінімальна під час повені).

Для пом'ягшення застосовують способи осадження та йонного обміну. Способом осадження  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  переводять у малорозчинні сполуки, що випадають у осад. Цього досягають або кип'ятінням води або хімічним методом – введенням у воду відповідних реагентів. При застосуванні хімічного методу осадження найчастіше як осаджувач використовують вапно або соду. При цьому в осад (також у вигляді  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) переводяться всі солі Кальцію і Магнію:



Для того, щоб ліквідувати твердість води методом йонного обміну або катіонування, воду пропускають через шар катіоніту. При цьому йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , які є у воді, обмінюються на йони  $\text{Na}^+$ , що містяться в катіоніті. У деяких випадках воду пропускають послідовно через катіоніт, що містить у обмінній формі Гідрогенні йони ( $\text{H}^+$  – катіоніт) та аніоніт, що містить гідроксид-іони ( $\text{OH}^-$  – аніоніт). У результаті вода звільняється від катіонів і аніонів солей. Таку обробку називають знесолюванням води.

Коли процес йонного обміну доходить до рівноваги, йоніт перестає працювати – втрачає здатність зм'якшувати воду. Йоніт піддають регенерації. Для цього через катіоніт пропускають концентрований розчин NaCl (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) або HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). При цьому йони Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>, переходять у розчин, а катіоніт знову насичується йонами Na<sup>+</sup> або H<sup>+</sup>. Для регенерації аніоніту його обробляють розчинами луку або соди. У результаті поглинуті аніони витісняються в розчин, а аніоніт знову насичується йонами OH<sup>-</sup>.

## Тема 11. р - Елементи

### 1. Загальна характеристика р-елементів

До р-елементів відносять елементи головних підгруп III-VIII груп періодичної системи елементів. Відомо, що в р-елементів заповнюється електронами р-підрівень зовнішнього електронного рівня, на якому можуть знаходитися від одного до шести електронів.

У періодичній системі 30 р-елементів. Ці р-елементи, або їх р-електронні аналоги, утворюють головні підгрупи III, IV, V, VI, VII, VIII груп. Будова зовнішнього електронного рівня атомів елементів цих груп розвивається слідуєчим чином: ns<sup>2</sup>np<sup>1</sup>, ns<sup>2</sup>np<sup>2</sup>, ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>, ns<sup>2</sup>np<sup>4</sup>, ns<sup>2</sup>np<sup>5</sup>, ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup>.

У цілому в р-елементів, крім Алюмінію, відновна активність виражена слабо. Навпаки, при переході від III до VII головної підгрупи спостерігається посилення окисної активності нейтральних атомів, ростуть величини спорідненості до електрону й енергії йонізації, збільшується електронегативність р-елементів.

В атомах р-елементів валентні не тільки р-електрони, а й s-електрони зовнішнього рівня. Найвища додатня ступінь окиснення р-електронних аналогів дорівнює номеру групи, у якій вони знаходяться.

Головна підгрупа третьої групи періодичної системи об'єднує широко розповсюджені елементи – Бор (B) і Алюміній (Al), а також мало розповсюджені – Галій (Ga), Індій (In), Талій (Tl).

*Таблиця 21. Властивості елементів головної підгрупи III -групи*

Властивості	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
Внутрішні електронні остови	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Конфігурації електронних підрівнів	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Вакантні підрівні	-	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Потенціали йонізації, кДж/моль					
I <sub>1</sub>	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
I <sub>2</sub>	2427,0	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
I <sub>3</sub>	3659,8	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
Електронегативність	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Ступінь окиснення <sup>1</sup>	<u>-3</u> , <u>+3</u>	<u>+3</u> , +1	<u>+3</u> , +1	<u>+3</u> , +1	<u>+1</u> , +3
Йонний радіус катіону M <sup>3+</sup> , нм	41	67,5	76	94	102,5
Типи гібридизації	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основні геометричні форми сполук	Плоский трикутник, тетраedr	Плоский трикутник, тетраedr, октаedr			
Металічний радіус, нм		79,4	143	122	162
Тип кристалорешітки	декілька	Кубічна	тетрагональна	ромб	Гексагональна
Густина, г/см <sup>3</sup>	2,46-2,37	2,699	5,097	7,31	11,849
Температура плавлення, °C	207,5	660,4	29,8	156,8	303,6
Темпер. кипіння, °C	3700	2500	2403	2024	1457
Електродний потенціал E <sup>3+</sup> → E	-	-1,66	-0,52	-0,34	-0,34 (Tl/Tl <sup>+</sup> )

У таблиці підкреслено стійкі ступені окиснення.

Сполуки більшості цих елементів, у яких їх ступінь окиснення +1, дуже нестійкі. Найбільш характерний для них ступінь окиснення +3, так як для переведення електрона з s- у p-стан (s<sup>1</sup>p<sup>2</sup>) потрібно небагато енергії. Тільки для Талію найбільш характерний ступінь окиснення +1.

**Таблиця 22. Поширеність і типи природних сполук р-елементів III групи**

Кларк	B	Al	Ga	In	Tl
	$5 \cdot 10^{-6} \%$	8,8%	$1,5 \cdot 10^{-3} \%$	$1,4 \cdot 10^{-3} \%$	$4,5 \cdot 10^{-3} \%$
Основні сполуки земної оболонки	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{CaBSiO}_4\text{OH}$	Польові шпати: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Слюди, боксит	Галліт $\text{CuGaS}_2$	Рокезит $\text{CuInS}_2$ Індит $\text{FeIn}_2\text{S}_4$	Домішка у кристаличних решітках PbS, FeS <sub>2</sub>
Активність	Життєво необхідний	Грунтоутворюючий елемент	Токсичні.	Біологічна активність не виявлена	

Елементи головної підгрупи IV групи, а саме, Карбон (C), Силіцій (Si), Германій (Ge), Станум (Sn), Плюмбум (Pb) відрізняються один від одного більше, ніж елементи головної підгрупи III групи. Карбон і Силіцій – неметали. Станум і Плюмбум у цілому мають властивості металів. Германій займає проміжне положення. Карбон і Силіцій відрізняються від інших елементів підгрупи різноманітністю і великим числом хімічних сполук. Карбон у більшості оксигенних сполук (крім деяких винятків) проявляє ступінь окиснення +4, сполуки Силіцію зі ступенем окиснення +4 також досить стійкі. Та від Германію до Плюмбуму стійкість сполук, у яких вони проявляють ступінь окиснення +4, зменшується. Для елементів цієї підгрупи характерні також сполуки, у яких вони проявляють ступінь окиснення +2; стійкість таких сполук у Силіцію невелика, але зростає при переході до Плюмбуму. Елементи підгрупи можуть проявляти також ступінь окиснення –4, наприклад, у легких гідрідах  $\text{EH}_4$ , стійкість яких швидко зменшується з ростом порядкових номерів елементів.

**Таблиця 23. Властивості елементів головної підгрупи IV групи**

Властивості	C	Si	Ge	Sn	Pb
Внутрішні остови	[He]	[Ne]	[Ar]3d <sup>10</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Конфігурації підрівнів	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>

Вакантні підрівні	-	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Електронегативність	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Ковалентний радіус, нм	77	117	122	141	175
Ступінь окиснення	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4
Типи гібридизації	sp, sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d, sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>			
Основні геометричні форми	Тетраедр	Тетраедри, тригональні біпіраміди, октаедри			
Перший йонізаційний потенціал, eV	11,32	8,21	7,95	7,41	7,48
Умовний радіус йона E <sup>4+</sup> , А	-	0,34	0,44	0,67	0,76
Стандартний електродний потенціал	-	-	+0,05	-0,136	-0,126
Густина, г/см <sup>3</sup>	2,2-графіт	2,33	5,35	7,29	11,34
Температура плавлення, °С	3800 (графіт)	1423	958	232	327
Температура кипіння, °С	-	2355	2850	2690	1750

Германій і Станум – досить рідкісні елементи. Нараховується близько 20 мінералів Стануму, 180 мінералів Плюмбуму. Біогенна роль усіх цих елементів дуже значна.

**Таблиця 24. Поширеність і типи природних сполук р-елементів IV групи**

Кларк	C	Si	Ge	Sn	Pb
-------	---	----	----	----	----

	$2,3 \cdot 10^{-2}$ %	29,5%	$1,4 \cdot 10^{-4}$ %	$2,5 \cdot 10^{-4}$ %	$1,6 \cdot 10^{-3}$ %
Основні сполуки літосфери	Карбонати, горючі сланці, кам'яне вугілля, нафта, природний газ	Кварц, силікати, алюмосилікати	Домішки в силікатах і сульфідах металів	Сульфіди	Сульфіди
Основні типи сполук біосфери і біоактивність	Білки, нуклеїнові кислоти, ліпіди, вуглеводи, жири	Компоненти твердих тканин, стел, скелетів	Міститься в золі кам'яного вугілля; біоактивність не виявлено	Біоактивність не виявлено	Акумуляється в кісткових тканинах, отруйний

У VA-підгрупу періодичної системи входять типові р-елементи Нітроген і Фосфор, а також подібні до них елементи великих періодів: Арсен, Стилій і Бісмут. На s-підрівні електрони спарені, а на p-підрівні всі три електрони неспарені. При збудженні атомів відбувається розпарювання s-електронів і перехід одного з них на d-підрівень (за винятком атома Нітрогену, на зовнішньому рівні якого не має d-підрівня). Нітроген і Фосфор – типові неметали, тобто кислотоутворювачі. В Арсену сильно виражені неметалічні властивості. У Стилійю неметалічні і металічні властивості проявляються приблизно в однаковій мірі. Для Бісмуту характерна перевага металічних (основних) властивостей.

Елементи VIA-підгрупи – це Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і радіоактивний Полоній. Перші чотири з них мають неметалічний характер і поєднуються загальною назвою халькогени, що означає “утворюючі руди”. Елементи VIA-підгрупи, за винятком Полонію, - типові неметали.

*Таблиця 25. Деякі властивості атомів, йонів та молекул галогенів*

Елемент	Будова	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+, \text{eV}$	Споріднен. до електрона, eV	електро-негативність	Радіус атома, нм	Довжина зв'язку E–E, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль
<b>F</b>	$2s^2 2p^5$	17,42	3,45	4,0	0,064	0,142	159
<b>Cl</b>	$3s^2 3p^5$ $3d^0$	12,97	3,61	3,0	0,099	0,199	243
<b>Br</b>	$4s^2 4p^5$ $4d^0$	11,84	3,37	2,8	0,114	0,228	192
<b>I</b>	$5s^2 5p^5$ $5d^0$	10,45	3,08	2,6	0,133	0,267	151
<b>At</b>	$6s^2 6p^5$ $6d^0$	9,2	2,8	2,2	–	–	109

У сполуках із електропозитивними елементами (із Гідрогеном та ін.) халькогени проявляють ступінь окиснення  $-2$ . У сполуках з Оксигеном і іншими неметалами Сульфур, Селен і Телур можуть мати ступінь окиснення  $+4$  чи  $+6$ . Оксиген, що уступає Флуору за електронегативністю, має в оксиген флуориді  $OF_2$  ступінь окиснення  $+2$ , у пероксидах  $-1$ , у інших сполуках  $-2$ .

До галогенів належать Флуор (F), Хлор (Cl), Бром (Br), Іод (I) і Астат (At). Назва “галогени” (солеродні) зумовлена властивістю аналогів Флуору утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами. Атоми елементів головної підгрупи VII групи мають таку будову зовнішнього електронного рівня:  $s^2 p^5$ . На відміну від Хлору, Броду, Іоду й Астату Флуор в усіх своїх сполуках має ступінь окиснення тільки  $-1$ . Решта галогенів проявляють ступені окиснення від  $-1$  до  $+7$ .

Найбільш електронегативним елементом з усіх галогенів (як і з усіх елементів взагалі) є Флуор.



Таблиця 26. Хлоромісні кислоти

Формула	Назва кислоти	Назва солей	Властивості
HCl	Хлоридна	Хлориди	Сильна
HClO	Гіпохлоритна	Гіпохлорити	Слабка
HClO <sub>2</sub>	Хлоритна	Хлорити	Слабка
HClO <sub>3</sub>	Хлоратна	Хлорати	Сильна
HClO <sub>4</sub>	Перхлоратна	Перхлорати	Найсильніша

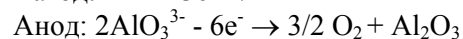
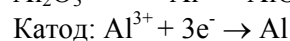
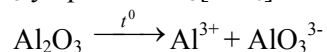
Таблиця 27. Деякі характеристики гідроген галогенідів

Формула сполуки	Довжина зв'язку, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Ступінь дисоціації (0,1 н водний рочин)
HF	0,091	566,1	0,08
HCl	0,127	431	0,926
HBr	0,141	366,5	0,35
HI	0,170	298,4	0,950

## 2. Алюміній

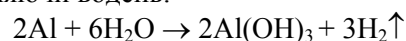
Алюміній – сріблясто-білий метал, за своєю розповсюдженостю поступається тільки Оксигену та Силіцію.

Отримують алюміній шляхом електролізу розплаву (6-8%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у криоліті Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]:



Алюміній має значну теплопровідність і електропровідність, володіє високою пластичністю. Дуже активний метал. У результаті окиснення на поверхні алюмінію утворюється оксидна плівка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, яка захищає його від подальшого окиснення.

Алюміній без захисної плівки енергійно взаємодіє з водою, виділяючи водень:

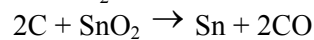
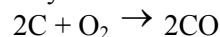




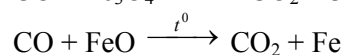
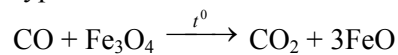
кацію Карбону  $C_{60}$  – букібол, що має форму футбольного м'яча. Букібол має незвичайні властивості. Він кристалізується з гексану у вигляді чорних кубиків. Його густина  $1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ , він не плавиться до  $360^\circ\text{C}$ , стійкий на повітрі, дуже міцний. Гранецентрована кубічна решітка букібола витримує тиск до 20 ГПа. Встановлено, що букібол – лише один з представників великого класу сполук нового типу (фулеренів). Найближчий його родич –  $C_{70}$ , що має форму м'яча для гри в регбі. Прогнозуються більш складні форми:  $C_{240}$  і  $C_{540}$ . Синтез букібола та його похідних відкриває нові перспективи в технологіях зверхпровідності, очищення промислових відходів від важких металів і радіонуклідів.

Щодо неорганічних сполук Карбону, то до них належать насамперед два оксиди: монооксид (карбон (II) оксид чи чадний газ CO) і діоксид (карбон (IV) оксид чи вуглекислий газ  $CO_2$ ).

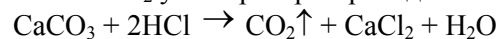
CO утворюється при неповному окисненні вуглецю, сполук Карбону киснем чи багатьма іншими сильними окисниками:



CO має властивості сильного відновника. За підвищених температур він відновлює оксиди металів.



Випаровування рідкого  $CO_2$  призводить до охолодження й утворення твердого діоксиду, відомого під назвою “сухий лід”. Отримання  $CO_2$  у лабораторії проводять за реакцією:



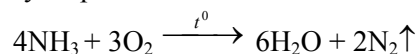
Карбонатна кислота, будучи двоосновною, утворює два ряди солей: гідрогенкарбонати й карбонати.

## 4. Нітроген

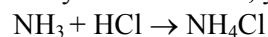
Нітроген–складова частина повітря, білків, нуклеїнових кислот. Газоподібний азот – одна з самих стійких хімічних речовин, не має кольору, запаху й малорозчинна у воді.

Азот отримують розділенням повітря за низьких температур, а також із нітратів біогенного походження –  $\text{KNO}_3$  (індійська селітра) і  $\text{NaNO}_3$  (чилійська селітра).

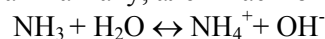
При нагріванні азот реагує з багатьма металами (магнієм, кальцієм, титаном). З воднем азот вступає у взаємодію за високої температури й тиску в присутності каталізатора й утворює декілька сполук, з яких найбільше значення має аміак – безбарвний газ із різким запахом. Аміак добре розчиняється у воді. А при його горінні утворюється вода й вільний азот:



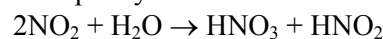
Реагує з кислотами, утворюючи солі амонію:



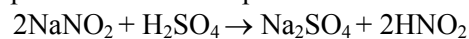
Взаємодія аміаку з водою призводить до утворення не тільки гідратів аміаку, але й частково до йону амонію:



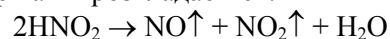
Усі оксиди Нітрогену –  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , – ендотермічні сполуки. Нітроген діоксид реагуючи з водою, дає нітратну та нітритну кислоти:



При дії на розчин нітритну розбавленою сульфатною кислотою утворюється вільна нітритна кислота:

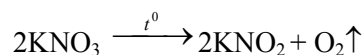


Це слабка кислота, при концентруванні розчину або при його нагріванні розкладається:

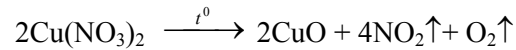


Чиста нітратна кислота  $\text{HNO}_3$  – безбарвна рідина, сильна кислота, володіє окисною здатністю. Практично діє на усі метали (виключення: золото, платина, тантал, родій, іридій), перетворюючи їх у нітрати, деякі – у оксиди.

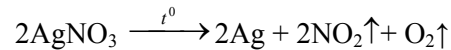
Солі нітратної кислоти – нітрати – добре розчиняються у воді, а при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. При цьому нітрати найбільш активних металів переходять у нітрити:



Нітрати інших металів розкладаються на оксид металу, кисень і нітроген діоксид:



а найменш активних металів розкладаються до вільного металу:

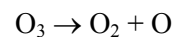


Амоній хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$  використовують при паянні, фарбуванні, у гальванічних елементах.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  – у кондитерській справі. Нітратну кислоту  $\text{HNO}_3$  застосовують у виробництві азотних добрив, вибухових речовин, сульфатної кислоти та виготовленні лаків, кіноплівки та ін. Серед азотних добрив найбільш відомі рідкий аміак  $\text{NH}_3$ , аміачна вода  $\text{NH}_4\text{OH}$ , карбамід  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , амоній сульфат  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , аміачна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Нітроген – один із найбільш поширених елементів у природі й важливий біогенний елемент.

## 5. Оксиген

Оксиген – самий розповсюджений елемент земної кори. У вільному стані (кисень) він міститься в атмосферному повітрі (20,9%); у зв'язаному вигляді входить до складу води, мінералів (1200), гірських порід та усіх речовин, з яких побудовані живі організми. Без кисню неможливе життя. Алотропічна модифікація Оксигену – озон  $\text{O}_3$  – голубуватий газ з сильним запахом. Його добувають при дії на кисень тихим електричним розрядом (у озонаторах). Озон – сильний окисник, вбиває мікроорганізми. Не стійкий:



Озон – сильна отрута, руйнує еритроцити крові. Вдихання на протязі 10 хвилин озону концентрацією  $10^{-5}$  % рівнозначно дозі радіації 250 Рентген.

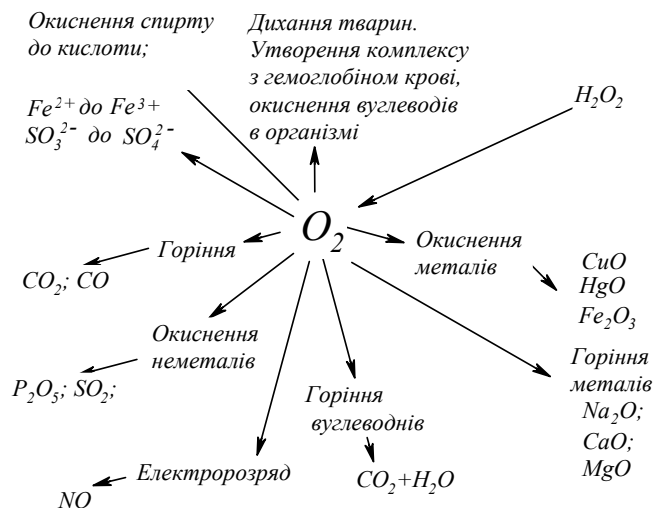


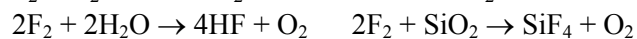
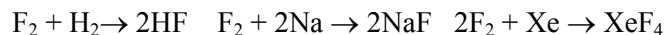
Рис.46. Схема деяких реакцій кисню

Кисень практично входить до складу усіх життєво важливих молекул. Виключно велика його роль у процесах фотосинтезу. Основними біогеохімічними процесами в зв'язуванні й звільненні кисню для нових реакцій у живих організмах є окиснення – відновлення, аеробне дихання, анаеробне бродіння. Дуже важливою й складною життєвою проблемою в сучасному житті є збереження балансу кисню й озону в повітряному середовищі.

## 6. Флуор

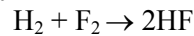
Флуор є найбільш електронегативним елементом, у сполуках проявляє ступінь окиснення  $-1$ . У вільному стані фтор ( $F_2$ ) не зустрічається. Фтор за звичайних умов — це газ світло-зеленого кольору з різким неприємним запахом. Температура плавлення фтору становить  $-219,7^\circ C$ , температура кипіння  $-188,2^\circ C$ .

Фтор — надзвичайно хімічно активна речовина, він є найсильнішим окисником.

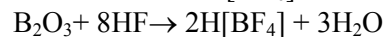


З водою фтор взаємодіє надзвичайно енергійно. Внаслідок реакції утворюються гідроген флуорид і кисень. Крім кисню можуть утворюватись також озон та  $\text{OF}_2$ .

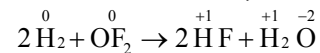
Фтор взаємодіє з воднем із вибухом навіть за низьких температур і в темряві (на відміну від хлору) з утворенням гідроген флуориду:



Гідроген флуорид — безбарвний газ, надзвичайно отруйний. Температура плавлення його становить  $-83^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $-19,5^\circ\text{C}$ . Гідроген флуорид добре розчиняється у воді, утворюючи кислоту, яку називають флуоридною, або плавиковою. Гідроген флуорид здатний роз'їдати кварц і скло, борати й силікати. Він взаємодіє із сполуками Силіцію й Бору за такими рівняннями реакцій:



Тому гідроген флуорид та його водні розчини зберігають у поліетиленовому посуді. Відомо декілька сполук Флуору з Оксигеном; стійким за кімнатної температури є лише оксиген флуорид  $\text{OF}_2$  – сильний окисник, здатний окиснювати водень, азот, аміак:



Флуор – дуже важливий біогенний елемент. Він є постійною складовою частиною рослин і тварин. У найбільших кількостях накопичується в кістках морських організмів і птахів. При надлишку Флуору у воді розвивається ендемічне захворювання, при нестачі його виникає карієс зубів. У більшості випадків сполуки Флуору, особливо його підвищені концентрації, токсичні як для рослин, так і для живих організмів.

## Тема 12. Хімія d-елементів

### **1. Загальна характеристика d-елементів I-IV груп**

Починаючи з четвертого періоду періодичної системи після лужноземельного елемента Кальцію наступні десять елементів не

повторюють характер зміни властивостей як у I-III періодах. Навпаки, за своїми властивостями вони подібні й всі є металами. Їх називають першим рядом перехідних металів. Аналогічна картина й у V-VI періодах. У VII-му періоді (незавершеному) - таких елементів всього три: Актиній, Курчатовій, Нільсборій.

За електронною будовою ці елементи називають: d-елементи. Електронна формула:  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ .

У періодичній системі таких елементів – 35. Всі вони, як прості речовини, мають більш високу твердість і густину, ніж s- елементи відповідних періодів.

Побічну підгрупу I-групи періодичної системи Д.І. Менделєєва утворюють такі метали: Купрум (Cu), Аргентум (Ag), Аурум (Au).

**Таблиця 27. Властивості d-елементів I-групи**

Властивості	Купрум	Аргентум	Аурум
Хімічний символ	Cu	Ag	Au
Будова зовнішнього і передостаннього електронних рівнів атома	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	$4s^24p^64d^{10}5^1$	$5s^25p^65d^{10}6s^1$
Радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радіус йона $Me^+$ , нм	0,096	0,116	0,137
Енергія йонізації, eВ			
$E^0 \rightarrow E^+$	7,733	7,57	9,233
$E^+ \rightarrow E^{2+}$	20,29	21,48	20,5
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	36,83	34,82	30,46
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,96	10,5	19,3
Температура плавлення	1083	960,5	1063
Температура кипіння	2543	2167	2880
Міцність за Брюнелем	42	25	18,5
Розповсюдження у земних надрах, %	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Масові числа ізотопів	65, 65	107, 109	197
Стандартна ентальпія атомізації металу за 250С, кДж на 1 моль ат	339	286	354
Стандартний електродний потенціал $E^+ \rightarrow E$ , В	0,520	0,799	1,692
Спорідненість до електрона,	1,2	1,3	2,3



eВ			
Відносна електронегативність	1,75	1,42	1,42

Елементи підгрупи Купруму проявляють ступінь окиснення не тільки +1, а й +2, +3. Для Купруму найхарактернішим є ступінь окиснення +2 (рідко +3), для Аргентуму +1 (рідко +2), для Ауруму +3 (навіть +5).

У побічну підгрупу ІІ-групи періодичної системи входять такі метали: Цинк (Zn), Кадмій (Cd), Меркурій (Hg).

**Таблиця 28. Властивості d-елементів ІІ групи**

Властивості	Цинк	Кадмій	Меркурій
Хімічний символ	Zn	Cd	Hg
Порядковий номер	30	48	80
Будова зовнішнього і передостаннього електронних рівнів атома	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$
Радіус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радіус йона, нм	0,074	0,097	0,110
Енергія йонізації, eВ			
$E^0 \rightarrow E^+$ I	9,39	8,99	10,33
$E^+ \rightarrow E^{2+}$ II	17,96	16,9	18,75
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$ III	39,70	37,47	32,43
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,14	8,64	13,595
Температура плавлення, °С	419,44	320,9	-38,87
Температура кипіння, °С	907	767	357
Міцність за Брюнелем	32,7	22	-
Розповсюдження у земних надрах	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Стандартна ентальпія атомізації металу за 25°С, кДж на 1 моль ат	130,5	111,7	61,5
Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E, В$	-0,7633	-0,403	+0,850
Спорідненість до електрону, eВ	1,66	1,46	1,44

У створенні хімічних зв'язків приймають участь лише s-електрони зовнішнього рівня цих елементів. Цинк, Кадмій та Меркурій в сполуках мають ступінь окиснення +2, але в Меркурію можлива й ступінь окиснення +1 (при утворенні катіону  $Hg_2^{2+}$ ). Всі ці елементи виявляють валентність, що дорівнює 2. Метали - діамаг-

нітні, мають досить великі значення густини й невисокі температури плавлення. На властивості Меркурію напевно здійснює вплив лантаноїдне стиснення: він більш відрізняється від Кадмію, ніж Кадмій від Цинку. Ртуть єдиний метал, що кристалізує за температури нижче за  $0^{\circ}\text{C}$  ( $-38^{\circ}\text{C}$ ), відрізняється від цинку та кадмію зниженою хімічною активністю. Металічні властивості у Цинку, Кадмію та Меркурію виражені слабо. Цинк та Кадмій є амфотерними.

Побічну підгрупу III групи періодичної системи складають: Скандій (Sc); Ітрій (Y); Лантан (La); Актиній (Ac).

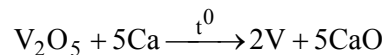
Особливість електронної будови атомів цих елементів полягає в наявності в них не лише зовнішніх s-електронів, але й одного d-електрона на d-орбіталі. d-Електрон легко відщеплюється. Скандій, Ітрій іноді об'єднують загальною назвою (рідкісні землі) або рідкоземельні елементи, так як вони зустрічаються в мінералах. Лише Скандій, який має значну схожість з Алюмінієм і за хімічними властивостями він стоїть у деякій мірі відособлено, утворює мінерали, які не містять інших рідких земель, або містять їх у досить невеликих кількостях. Всі метали побічної підгрупи III групи мають валентність, що дорівнює 3 і є елементами переважно з металічними характеристиками.

Побічну підгрупу IV групи періодичної системи складають Титан (Ti), Цирконій (Zr), Гафній (Hf), Дубній (Db). Дубній- штучний елемент.

Найбільш стійкі сполуки, які містять ці елементи з ступенем окиснення +4, у таких сполуках в утворенні зв'язку приймає 4 електрони: два s- та два d-електрони.

## 2. Ванадій

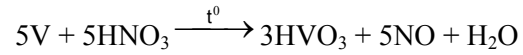
Велику кількість ванадію отримують переробкою шлаків чорної та кольорової металургії. Відновленням цих шлаків добувають сплави: ферованадій, фероніобій, феротантал та ін. Чистий ванадій добувають металотермічним відновленням його оксиду:



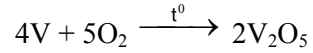
Ванадій високої чистоти добувають іодидним методом або очищують зонною плавкою під вакуумом.

Ванадій – сріблясто-білий метал, твердий, пластичний, має високу механічну міцність, температура плавлення 3309 °С.

За кімнатної температури ванадій досить пасивний. За нормальних умов ванадій розчиняється лише в концентрованій флуоридній кислоті та царській горілці, а при нагріванні в концентрованих нітратній та сульфатній кислотах:

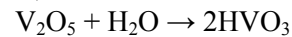


У кисні за високої температури ванадій горить:

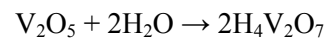


Ванадій утворює оксиди: VO; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; VO<sub>2</sub>; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

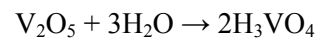
Найбільше застосування має ванадій(V) оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Це червоно-жовта сполука, яка плавиться за температури 670 °С, є кислотним оксидом. У воді помітно розчиняється, створюючи кисле середовище:



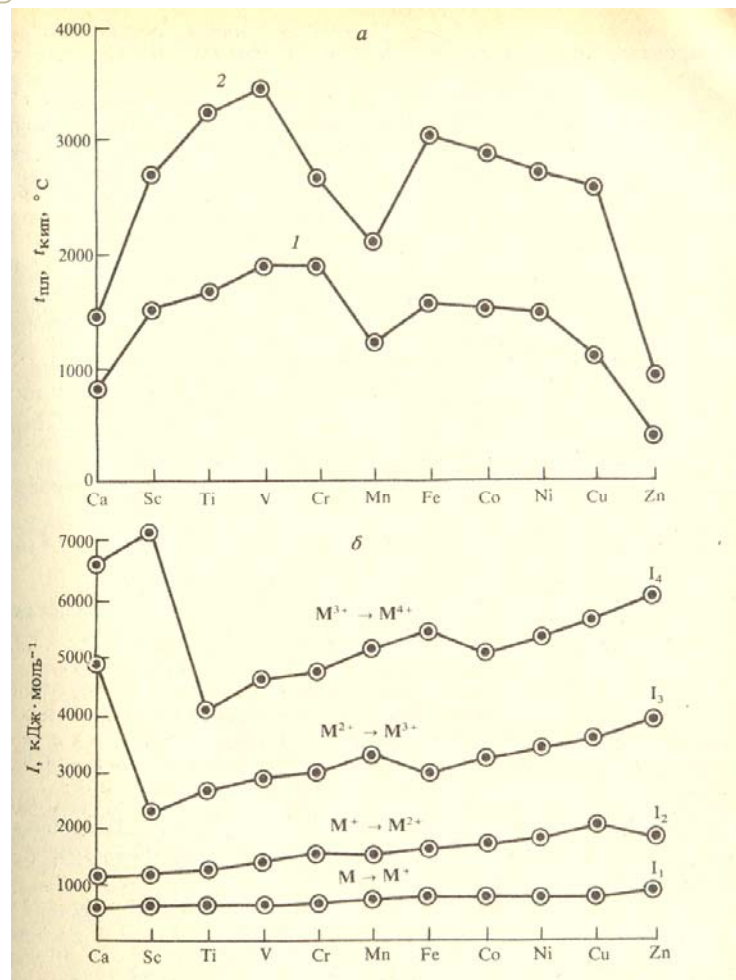
метаванадатна кислота



диванадатна кислота



ванадатна кислота



**Рис.47. Температура плавлення, кипіння, енергія йонізації d-елементів**

Головний споживач ванадію - виробництво сталей і сплавів.

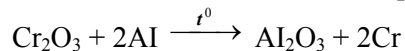
Вміст Ванадію в ґрунті 50-260 мг/кг. Він сприяє більш яскравому зеленому забарвленні листків рослин, підвищенню вмісту в них Нітрогену й хлорофілу, посиленню фотосинтезу. В якості мікродобрив використовують амоній метаванадат. Ним обробляють

насіння перед посівом, проводять позакореневу підкормку й обприскування рослин.

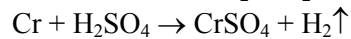
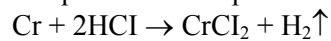
Для тварин і людини сполуки Ванадію отруйні.

### 3. Хром

У земній корі Хрому є 0,02% (мас.) У природі він зустрічається головним чином у вигляді хромистого залізняку  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ . При відновленні хромистого залізняку вугіллям утворюється сплав хрому з залізом – ферохром, який безпосередньо використовується в металургійній промисловості при виготовленні хромистих сплавів. Щоб добути чистий хром, спочатку добувають хром (III) оксид, а потім відновлюють його алюмотермічним методом:



Хром являє собою твердий блискучий метал, що плавиться за  $1890^\circ\text{C}$ , густина його  $7,19 \text{ г/см}^3$ . За кімнатної температури хром стійкий проти дії води й повітря. Розбавлені сульфатна й хлоридна кислоти розчиняють хром з виділенням водню:



У холодній концентрованій нітратній кислоті хром не розчиняється й після обробки нею стає пасивним.

Металічний хром використовують для хромування, а також як один із найважливіших компонентів легованих сталей. Введення хрому в сталь підвищує її стійкість проти корозії у водних середовищах, за звичайних температур, і в газах за підвищених температур. Крім того, хромисті сталі мають підвищену твердість.

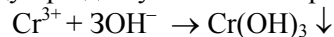
Хром утворює три оксиди: хром (II) оксид  $\text{CrO}$ , що має основний характер; хром (III) оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що проявляє амфотерні властивості, і хром (VI) оксид  $\text{CrO}_3$  - кислотний оксид. Відповідно до цих трьох оксидів відомі й три ряди сполук хрому.

Сполуки Хрому(II) нестійкі і швидко окиснюються киснем повітря у сполуки Хрому (III).

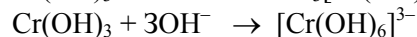
Хром(III) оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – тугоплавка речовина зеленого кольору, що застосовується під назвою зеленого крону для виготовлення фарб. При сплавленні з силікатами хром(III) оксид забарвлює їх у

зелений колір, тому його застосовують для забарвлення скла й фарфору.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  входить до складу також полірувальних засобів.

Хром(III) гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  випадає у вигляді синювато-сірого осаду при дії лугів на солі Хрому (III):



Подібно до алюмінію і цинк гідроксидів, хром(III) гідроксид має амфотерний характер і розчиняється в кислотах із утворенням солей Хрому(III), а в лугах - із утворенням ізумрудно-зелених розчинів хромітів:



З солей Хрому (III) найбільш поширена подвійна сіль Хрому і Калію - хромокалієвий галун  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , що утворює синьо-фіолетові кристали. Хромокалієвий галун застосовують у шкіряній промисловості для дублення шкіри й у текстильній промисловості для протрави при фарбуванні.

Розчини солей Хрому (III) звичайно мають синьо-фіолетове забарвлення, але при нагріванні стають зеленими, а через деякий час після охолодження знову набувають попереднього забарвлення.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – темно-зелений;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – синьо-фіолетовий;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – світло-зелений.

Найважливішими сполуками Хрому (VI) є  $\text{CrO}_3$  і солі кислот, що їй відповідають – хроматної  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  і дихроматної  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Обидві кислоти існують лише у водному розчині й при спробі виділити їх із розчину розкладаються на хром(VI) оксид та воду, але їхні солі досить стійкі. Солі хроматної кислоти називають хроматами, а дихроматної -дихроматами або біхроматами.

Майже всі хромати мають жовте забарвлення. Деякі з них застосовують як фарби. Наприклад, розчинений у воді плюмбум хромат  $\text{PbCrO}_4$  під назвою “жовтий крон” застосовують для виготовлення жовтої олійної фарби.

Хромати й дихромати сильні окисники. Тому їх широко використовують для окиснення різних речовин. Окиснення проводять у кислому розчині й воно часто супроводжується різкою зміною забарвлення (дихромати забарвленні в оранжевий колір, а солі Хрому (III) – у зелений або зеленувато-фіолетовий).

Найважливішими з дихроматів є калій дихромат  $K_2Cr_2O_7$  і натрій дихромат  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ , які утворюють оранжево-червоні кристали. Обидві солі, відомі також під назвою хромпиків, широко застосовуються, як окиснювачі, у виробництві багатьох органічних сполук, у шкіряній промисловості для дублення шкір, у сірниковій і текстильній промисловості. Суміш концентрованої сульфатної кислоти з водним розчином калій або натрій дихромату під назвою “хромової суміші” часто застосовується для енергійного окиснення й для очищення хімічного посуду.

Хром – постійна складова частина рослинних та тваринних організмів. У крові знаходиться від 0,012 до 0,035% Хрому. Хром входить до складу деяких ферментів, які здійснюють окисно-відновні реакції в клітинах, бере участь у регуляції засвоєння глюкози тканинами тварин.

## 4. Манган

З сполук, що містять Манган, найчастіше трапляється мінерал піролюзит, що являє собою манган діоксид  $MnO_2$ . Велике значення мають також мінерали гаусманіт  $Mn_3O_4$  та брауніт  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ . Манган добувають або електролізом розчину  $MnSO_4$ , або відновленням його оксидів силіцієм у електричних печах. Другий (силіційтермічний) метод економічніший, але дає не такий чистий продукт. При електрохімічному методі руду відновлюють до сполук Мангану з ступенем окиснення +2, а потім розчиняють у суміші сульфатної кислоти з амоній сульфатом. Добутий розчин піддають електролізу.

Манган – сріблясто-білий, твердий, крихкий метал. Його густина  $7,44 \text{ г/см}^3$ , температура плавлення  $1245^\circ\text{C}$ . На повітрі манган вкривається тонкою оксидною плівкою, що захищає його від дальшого окиснення навіть при нагріванні. Він розчиняється в розбавлених сульфатній та хлоридній кислотах, а також у гарячій концентрованій сульфатній кислоті, при цьому утворюються катіони  $Mn^{2+}$ .

Манган, головним чином, застосовують у виробництві легированих сталей. Сталь, що містить до 15% Mn має високу твердість і міцність. Манган утворює чотири простих оксиди  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  та  $Mn_2O_7$  і такий оксид як  $Mn_3O_4$  (або  $MnO \cdot Mn_2O_3$ ). Перші

два оксиди мають основні властивості, манган діоксид  $MnO_2$  амфотерний, а вищий оксид  $Mn_2O_7$  є ангідридом перманганатної кислоти  $HMnO_4$ . Відомі також похідні мангану (VI), але відповідного оксиду  $MnO_3$  не добуто.

У твердому стані солі Мангану (II) звичайно рожевого кольору, розчини їх майже безбарвні. Найстійкішою сполукою Мангану є темно-бурий манган діоксид  $MnO_2$ ; він легко утворюється при окисненні нижчих і при відновленні вищих сполук Мангану. Як уже зазначалося,  $MnO_2$  – амфотерний оксид; але й кислотні, і основні властивості в нього виявлені дуже слабо.

При сплавленні манган діоксиду з калій карбонатом і калій нітратом утворюється зелений сплав, що розчиняється у воді з утворенням зеленого розчину. З цього розчину можна виділити темно-зелені кристали калій манганату  $K_2MnO_4$  – солі манганатної кислоти  $H_2MnO_4$ , дуже нестійкої навіть у розчині.

Кристалізується калій перманганат у вигляді темно-фіолетових, майже чорних призм, які помірно розчиняються у воді. Розчини мають темно-малинове, а при великих концентраціях – фіолетове забарвлення, властиве йонам  $MnO_4^-$ . Як і всі сполуки Мангану (VII)  $KMnO_4$  легко окиснює багато органічних речовин, перетворює солі Феруму (II) у солі Феруму (III), сульфідну кислоту окиснює в сульфатну, з хлоридної кислоти виділяє хлор і т.д.

Манган – біоелемент, він необхідний для нормального розвитку організмів. Деякі тварини та рослини накопичують Манган (морська трава, водяний горіх - до 1%). Невелику кількість Мангану накопичують деякі бактерії. У крові людини знаходиться від 0,002 до 0,003% Мангану. У клітини він надходить у формі  $Mn^{2+}$ . Його йони беруть участь у виділенні кисню при фоторозкладанні води. Він входить до складу оксидаз, сприяє надходженню вуглеводів і відтоку їх із листя. Йони Мангану активують деякі дегідрогенази циклу Кребса, забезпечують нормальне функціонування нітратредуктази й сприяють росту клітин. При нестачі Мангану порушується співвідношення елементів мінерального живлення, знижується вміст хлорофілу, уповільнюється фотосинтез і відновлення нітратів.

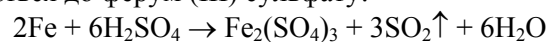


## 5. Ферум

Ферум – найбільш поширений після Алюмінію елемент на земній кулі, що становить 4% (мас.) земної кори. Ферум зустрічається у вигляді різних сполук: оксидів, сульфатів, силікатів. У вільному стані залізо знаходять лише в метеоритах.

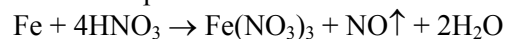
Зі сплавів заліза були відомі в основному його сплави з вуглецем, що дістали назву сталі й чавуну. Але згодом були створені нові сплави на основі Феруму, що містять Хром, Нікол та інші елементи. Температура плавлення заліза дорівнює  $1539 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Залізо – сріблястий, пластичний метал. Воно добре підлягає куванню, прокатуванню та іншим видам механічної обробки. Механічні властивості заліза дуже залежать від його чистоти – вмісту в ньому навіть дуже малої кількості інших елементів.

У концентрованих розчинах сульфатної кислоти залізо окиснюється до ферум (III) сульфату:



Проте в сульфатній кислоті, концентрація якої наближається до 100%, залізо стає пасивним і взаємодія практично не відбувається.

У розбавлених і помірно концентрованих розчинах нітратної кислоти залізо розчиняється:



При високих концентраціях  $\text{HNO}_3$  розчинення уповільнюється й залізо стає пасивним.

Для Феруму характерні два ряди сполук: сполуки Феруму (II) і сполуки Феруму(III). Крім того, відомі солі феритної кислоти  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , у якій ступінь окиснення Феруму дорівнює +6.

Ферум(II) сульфат застосовують для боротьби з шкідниками рослин, у виробництві чорнила й мінеральних фарб, для фарбування тканин.

Ферум (III) сульфат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – дуже гігроскопічні білі кристали, що розпливаються на повітрі. Утворює кристалогідрат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (жовті кристали). У водних розчинах сульфатів лужних металів і амонію він утворює подвійні солі – галуни, наприклад, ферумамонійний галун  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – добре розчинні у воді світло-фіолетові кристали. Якщо ферум(III) сульфат про-

жарити за температури понад 500°C, то він розкладається згідно з рівнянням:



Ферум (III) сульфат застосовують як коагулянт для очищення води, а також для травлення металів.

Ферум(III) оксид зустрічається в природі у вигляді червоного залізняку й застосовується як коричнева фарба - залізний сурик, або мумія.

Ферум - хороший комплексоутворювач і як такий входить до складу гемоглобіну у вигляді йону  $\text{Fe}^{2+}$ . Гемоглобін транспортує кисень у організмі. Ферум входить до складу міоглобіну й цитохрому, що створюють запас кисню й переносять електрони по клітинам.

Крім того, Ферум знаходиться в печінці й селезінці людини й тварин.

Ферум необхідний і рослинам; він приймає участь у окисно - відновних процесах, у кисневому обміні. При нестачі Феруму в ґрунті рослини хворіють, гальмується синтез хлорофілу, їх ріст і розвиток.

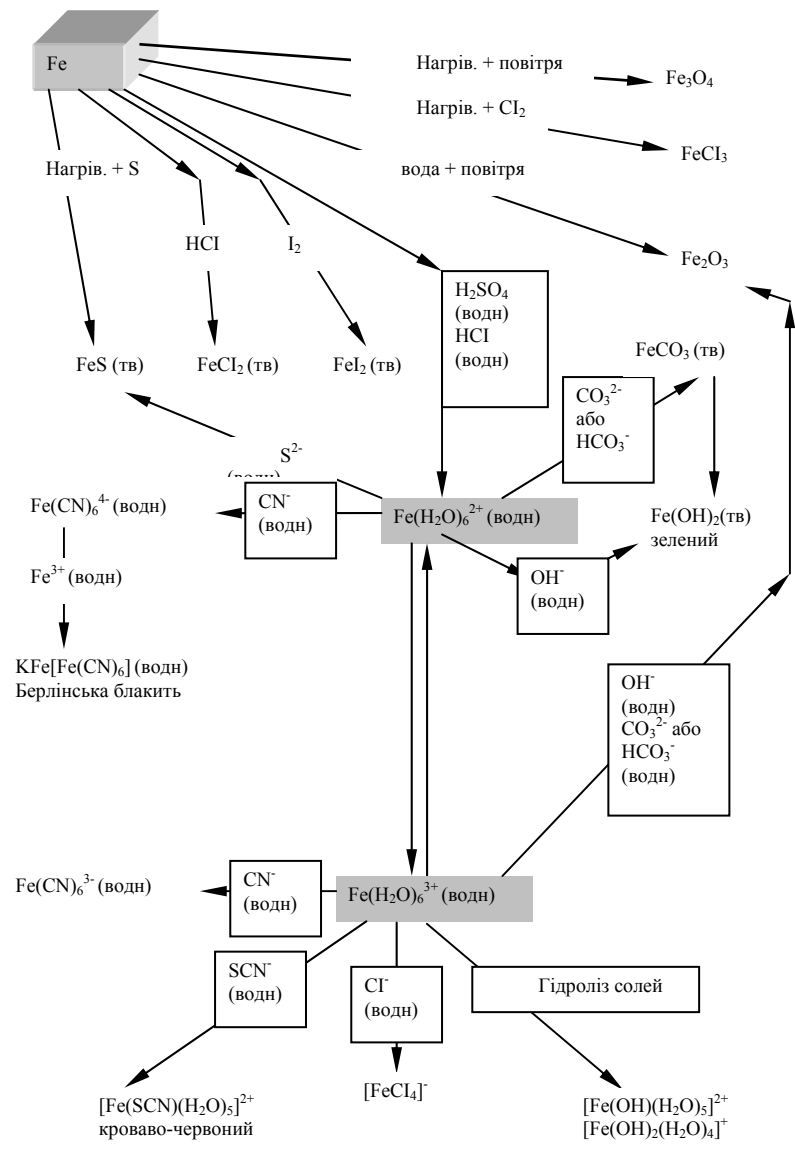


Рис.42. Схема деяких реакцій заліза

Таблиця 29. Склад та застосування деяких сплавів

Назва	Склад, %	Застосування
Амальгама зубна	Cu-30, Hg-70	Зубні пломби
Бронза звичайна	Cu-90, Sn-10	Декоративні вироби, машинобудування
Золото монетне	Au-90, Cu-10	Карбування цінних монет
Латунь	Cu-60, Zn-40	Машинобудування, декоративні вироби
Мельхіор	Cu-80, Ni-20	Посуд, прикраси
Ніхром	Ni-60, Cr-20, Fe-14-18	Нагрівні елементи, провідники
Припій звичайний	Sn-50, Pb -50	Припаювання залізних предметів
Свинець акумуляторний	Pb-94, Sn-6	Пластини акумуляторів
Сталь інструментальна	Fe-95-90, Mo-5-7, Cr-10-20	Інструменти
Чавун	Fe-95, C-2 (Mn, Si, P)	Конструкційні матеріали
Срібло монетне	Ag-90, Cu-10	Карбування монет
Інвар	Ni-36, 64-сталь	Вимірні прилади
Монель	Ni-67, Cu-33	Хімічне обладнання
Латунь	Cu-60, Zn-40	Машинобудування, приладобудування
Інконель	Ni-78, Cr-15, Fe-6	Термостійке обладнання

## Тема 13. Радіоактивність і радіаційно-хімічні процеси

### 1. Радіоактивність. Будова атомного ядра. Ізотопи

Явище *радіоактивності* (від лат. radio – випромінюю і aevitas – діючий) було відкрите в 1896 р., коли А. Беккерель (Франція) помітив, що подвійна сіль  $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  є джерелом невидимого випромінювання, яке іонізувало повітря, легко проходило через папір, деревину, тонку металічну фольгу, воно відбувалось безперервно, без підводу енергії і незалежно від зовнішніх умов (температури, тиску), а залежало лише від природи елемента.

Здатність деяких елементів самовільно випромінювати невидимі промені з великою проникаючою і йонізуючою здатністю називається *радіоактивністю*, а здатні до цього елементи – *радіоактивними*.

Явище радіоактивності тісно пов'язане з будовою атомних ядер і існуванням ізотопів хімічних елементів.

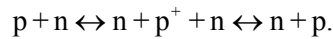
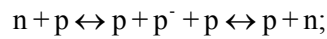
Згідно протонно-нейтронної теорії (Д. Іваненко, Є. Гапон, Україна; В. Гейзенберг, Німеччина, 1932 р.), атомне ядро складається з елементарних частинок – протонів і нейтронів, які об'єднують під загальною назвою нуклони.

**Протон** p – елементарна частинка з масою 1,007276 а.о.м. і зарядом +1, який рівний за величиною ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл) і протилежний за знаком заряду електрона.

**Нейтрон** n – елементарна електронейтральна частинка з масою 1,008665 а. о. м.

В ядрі атома, діаметр якого  $10^{-14}$ - $10^{-15}$  м, а густина речовини  $10^{16}$ - $10^{17}$  кг/м<sup>3</sup> (!), протони і нейтрони утримуються силами сильної або *ядерної взаємодії*. Ці сили діють на дуже коротких відстанях,  $\approx 10^{-17}$  м, але вони значно потужніші, ніж сили електромагнітної взаємодії, якими утримуються електрони навколо ядра. Носіями сил ядерної взаємодії являються  $\pi$ -мезони – елементарні частинки з масою спокою, в 270 разів більшою за масу електрона і зарядами

$\pi^+, \pi^-, \pi^0$ . В ядрі відбувається постійне взаємоперетворення протонів і нейтронів завдяки обміну  $\pi$ -мезонами:



Властивості ядра залежать головним чином від його складу – числа протонів і нейтронів.

Число протонів у ядрі визначає його позитивний заряд і співпадає з порядковим номером елемента  $Z$ .

Сума мас протонів і нейтронів у ядрі дорівнює **масовому числу ядра**, тобто його відносній атомній масі  $A$ .

Число нейтронів в ядрі  $N$  дорівнює різниці між масовим числом і порядковим номером елемента:

$$N = A - Z.$$

Арифметична сума мас протонів і нейтронів, які складають ядро, більша дійсної маси ядра. Різниця між цими двома величинами називається **дефектом маси**  $\Delta m$ . Наприклад, маса ядра  ${}^4_2\text{He}$  (2 p, 2 n) дорівнює: 4,001506 а. о. м., а сума мас двох протонів і двох нейтронів складає  $2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031882$  а. о. м., тоді дефект маси  $\Delta m = 0,030375$  а. о. м. Дефект маси характеризує стійкість атомних ядер і енергію зв'язку між нуклонами в ядрі. **Дефект маси** відповідає енергії, яка виділяється при утворенні ядра з вільних протонів і нейтронів, її можна обчислити за **рівнянням Ейнштейна**:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі,  $3 \cdot 10^8$  м/с.

Зменшенню маси на 0,030375 а. о. м. при утворенні ядра  ${}^4_2\text{He}$  з двох протонів і двох нейтронів відповідає енергія  $4,54 \cdot 10^{-12}$  Дж (28,6 МеВ), звідки середня енергія зв'язку на нуклон складає  $\approx 1,13 \cdot 10^{-12}$  Дж ( $\approx 7$  МеВ). Енергія зв'язку нуклонів найменша для легких елементів (H, He, Li) і дещо більша для елементів кінця періодичної системи – Урану і трансуранових елементів; найбільш стійкими являються ядра Fe і близьких до нього елементів (Ti, Cr, Mn, Ni, Co).

Атоми елемента з однаковим числом протонів (однаковим зарядом ядра), але різними масовими числами називаються **ізотопами**; атоми елементів з різним числом протонів і нейтронів, але однаковими масовими числами (однаковою сумою нуклонів) називаються **ізобарами**; атоми елементів з однаковим числом нейтронів називаються **ізотонами**, наприклад:

ізотопи  ${}_{20}^{40}\text{Ca}(20\text{p}, 20\text{n})$ ;  ${}_{20}^{42}\text{Ca}(20\text{p}, 22\text{n})$ ;  ${}_{20}^{43}\text{Ca}(20\text{p}, 23\text{n})$ ;

ізобари  ${}_{18}^{40}\text{Ar}(18\text{p}, 22\text{n})$ ;  ${}_{19}^{40}\text{K}(19\text{p}, 21\text{n})$ ;  ${}_{20}^{40}\text{Ca}(20\text{p}, 20\text{n})$ ;

ізотони  ${}_{54}^{136}\text{Xe}(54\text{p}, 82\text{n})$ ;  ${}_{56}^{138}\text{Ba}(56\text{p}, 82\text{n})$ ;  ${}_{57}^{139}\text{La}(57\text{p}, 82\text{n})$ .

Згідно оболоночної теорії будови ядра, протони і нейтрони роздільно розміщуються на ядерних енергетичних рівнях і підрівнях. Заповнення ядерних рівнів і підрівнів здійснюється у відповідності з принципом найменшої енергії, принципом Паулі; нуклони характеризуються чотирма квантовими числами, але максимальна кількість нуклонів на рівнях дещо інша, ніж електронів в електронній оболонці атома, а саме 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, а також нейтронів 126, 152.

Числа нуклонів, які повністю заповнюють ядерні рівні, називають магічними. Ядра з повністю заповненими протонними рівнями і неповністю нейтронними, або навпаки, з повністю заповненими нейтронними рівнями, називаються **магічними**.

Ядра можуть бути:

магічними за числом протонів, наприклад,

${}_{28}^{58}\text{Ni}(28\text{p}, 30\text{n})$ ;  ${}_{50}^{118}\text{Sn}(50\text{p}, 68\text{n})$ ;

магічними за числом нейтронів, наприклад,

${}_{38}^{88}\text{Sr}(38\text{p}, 50\text{n})$ ;  ${}_{58}^{138}\text{Ba}(58\text{p}, 82\text{n})$ ;

**двічі магічними**, з повністю заповненими і протонними, і нейтронними рівнями:

${}_{2}^{4}\text{He}(2\text{p}, 2\text{n})$ ;  ${}_{8}^{16}\text{O}(8\text{p}, 8\text{n})$ ;  ${}_{14}^{28}\text{Si}(14\text{p}, 14\text{n})$ ;

${}_{20}^{40}\text{Ca}(20\text{p}, 20\text{n})$ ;  ${}_{82}^{208}\text{Pb}(82\text{p}, 126\text{n})$ .

Магічні і особливо двічі магічні ядра відзначаються підвищеною стійкістю і більшою поширеністю в природі.

Лише 22 хімічних елементи з непарними порядковими номерами (F, Na, Al, F, V, Mn, Au та ін.) складаються з одного стійкого

ізопопа, їх називають чистими або *моноізопопними*. У інших хімічних елементів число стійких ізопопів змінюється від 2 до 10, такі елементи називають змішаними або *поліізопопними*.

Ядра ізопопів природних елементів можуть бути стійкими і радіоактивними, нестійкими. Якщо число протонів і нейтронів в ядрі приблизно однакове, а співвідношення  $Z^2/A < 33$ , то ядра стійкі. Коли ж при збільшенні заряду ядра число нейтронів значно перевищує число протонів, то ядра стають радіоактивними, для них  $Z^2/A > 33$ . Всі елементи періодичної системи з порядковими номерами  $Z > 83$ , розміщених за Бісмутом, а також не існуючі на Землі Технецій Тс ( $Z = 43$ ) і Прометій Рм ( $Z = 61$ ) радіоактивні. Для інших елементів радіоактивність властива лише деяким ізопопам. Відомо більш як 300 стабільних і біля 1500 радіоактивних ізопопів, серед них є і існуючі в природі, і одержані штучним шляхом.

## 2. Радіоактивне випромінювання

### Види радіоактивного випромінювання

Радіоактивні перетворення супроводяться радіоактивним випромінюванням, яке складається з ядер атомів, елементарних частинок, електромагнітних хвиль. Найбільш поширеними видами радіоактивного випромінювання є  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -промені.

$\alpha$ -частинки – це ядра атомів Гелію  ${}^4_2\text{He}$  (йони  $\text{He}^{2+}$ ) з масою  $\approx 4,03$  а. о. м. і досить великою швидкістю –  $1/20$ - $1/15$  швидкості світла (15000-20000 км/с). Енергія  $\alpha$ -частинок для різних ізопопів відрізняється і лежить в межах 2-11 МеВ. Характеризуються великою іонізуючою здатністю – в повітрі на 1 см пробігу  $\alpha$ -частинки з енергією 3 МеВ утворюють  $\approx 40000$  пар іонів. Хоча енергія  $\alpha$ -частинок і велика, але внаслідок значної маси вони неглибоко проникають в речовини: довжина їх пробігу в повітрі 2-10 см, в живих організмах – мікрони, а тонкий листок паперу затримує їх повністю.

При проходженні через речовини  $\alpha$ -частинки втрачають енергію, головним чином, при взаємодії з електронами атомів. Внаслідок такої взаємодії відбувається або йонізація, або дисоціація молекул. Частинок, які утворились на первинній стадії взаємодії (електрони, іони, радикали), також можуть вступати у наступні пере-



творення. Вибиті з молекул електрони, які називаються вторинними, самі здатні іонізувати середовище; приблизно 60-80% загального числа іонів утворюються за рахунок вторинної іонізації. Важкі частинки – йони та радикали – йонізують середовище менше.

$\beta$ -частинки – це потік електронів ( $\beta^-$ -частинок) або позитронів ( $\beta^+$ -частинок). **Електрон** – елементарна частинка з найменшим негативним зарядом ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл) і масою  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг (0,00055 а. о. м.). **Позитрон** – елементарна частинка з такою ж, як і в електрона, масою, але протилежним за знаком зарядом. Тривалість існування позитрона дуже мала,  $\approx 10^{-10}$  с. За цей час відбувається його зіткнення з електроном, внаслідок чого обидві частинки взаємознищуються і перетворюються на кванти електромагнітного випромінювання ( $\gamma$ -кванти) з енергією 0,51 МеВ. Таке явище перетворення матерії у формі речовини в матерію у формі поля називається **анігіляцією**. Закони взаємодії електрона і позитрона з речовиною однакові, тому їх об'єднують під назвою  $\beta$ -частинки. Початкова швидкість  $\beta$ -частинок дуже велика і складає  $1/3$ - $2/3$  від швидкості світла (100000-200000 км/с). Їх початкова енергія дорівнює 0,01-12 МеВ, довжина пробігу на повітрі досягає кількох метрів і більше, а в біологічних об'єктах – до 1 см. Йонізуюча здатність  $\beta$ -частинок менша, ніж у  $\alpha$ -частинок тієї ж енергії. Так,  $\beta$ -частинки з енергією 3 МеВ утворюють в повітрі  $\approx 40$  пар йонів.

При проходженні через речовини енергія  $\beta$ -випромінювання зменшується, а його взаємодія з речовиною багато в чому схожа на взаємодію  $\alpha$ -частинок із середовищем. Розрізняють йонізаційні і радіаційні втрати енергії. **Йонізаційні втрати** пов'язані з процесами йонізації і збудження молекул середовища, вони характерні при невеликій енергії  $\beta$ -частинок. Порівняно з  $\alpha$ -випромінюванням процеси йонізації за рахунок  $\beta$ -частинок менш інтенсивні, оскільки заряд цих частинок менший, ніж у  $\alpha$ -частинок, а швидкість набагато більша. Вторинні електрони утворюються в даному випадку так, як і при взаємодії  $\alpha$ -частинок з речовиною, але в значно більшій мірі; приблизно 70% від загального числа іонів утворюються при взаємодії речовини з вторинними електронами.

При високих енергіях  $\beta$ -частинок має місце **радіаційний механізм втрати енергії** – зменшення його енергії в результаті випромінювання квантів при зменшенні швидкості електрона в полі ядра

(гальмівне випромінювання). Радіаційні втрати зростають з збільшенням заряду ядер середовища і енергії  $\beta$ -частинок. Для  $\alpha$ -частинок радіаційні втрати невеликі і ними нехтують, вони значно менші втрат на йонізацію.

$\gamma$ -промені – це електромагнітне випромінювання з дуже малою довжиною хвилі, від 0,05 до 0,4 Е або  $5 \cdot 10^{-12}$ - $4 \cdot 10^{-11}$  м і великою енергією – 0,05-5 МеВ.  $\gamma$ -випромінювання виникає внаслідок багатьох ядерних процесів: при  $\alpha$ -,  $\beta$ -розпаді, в ядерних реакціях, при анігіляції і т.п. При проходженні  $\gamma$ -квантів через речовину вони втрачають енергію, а йонізація за рахунок  $\gamma$ -квантів приблизно в 10-100 разів менша, ніж за рахунок  $\beta$ -випромінювання з такою ж енергією. Тому довжина пробігу  $\gamma$ -випромінювання набагато більша, ніж  $\beta$ -частинок, і досягає 100-150 м. Це випромінювання відзначається великою проникаючою здатністю, воно проходить навіть через листи свинцю товщиною кілька см. Йонізація при проходженні  $\gamma$ -випромінювання через речовини майже цілком обумовлена вторинними процесами.

### Закон радіоактивного розпаду

**Радіоактивний розпад** – це реакція першого порядку, швидкість якої (кількість атомів, які розпались за одиницю часу) пропорційна кількості атомів ізотопу радіоактивного елемента:

$$-\frac{dC}{dt} = \lambda \cdot C,$$

де  $\frac{dC}{dt}$  – кількість ядер, які розпались за одиницю часу;  $C$  – кількість ядер в даний момент часу;  $\lambda$  – константа швидкості радіоактивного розпаду, яка називається сталою радіоактивного розпаду, вона дорівнює числу ядер, які розпались за одиницю часу – секунду.

Для кожного радіоактивного ізотопу  $\lambda$  має певне значення і не залежить від температури, тиску, електричних і магнітних полів, природи сполуки, в якій знаходиться радіоактивний ізотоп, від його концентрації.

Розподіляючи змінні і замінюючи знаки, одержимо:

$$\frac{dC}{C} = -\lambda \cdot dt.$$

Інтегруємо ліву частину рівняння в межах від  $C_0$  (початкова кількість ядер) до  $C$ , а праву – в межах від  $\tau = 0$  (розпад ще не почався) до  $\tau$ :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\int_0^{\tau} \lambda \cdot d\tau,$$

одержимо:  $\ln C - \ln C_0 = -\lambda \cdot \tau$ .

Звідси основний закон радіоактивного розпаду має вигляд:

$$C = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \tau},$$

а стала радіоактивного розпаду дорівнює:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C}.$$

Важливою характеристикою радіоактивного ізотопу є період напіврозпаду  $T_{1/2}$  – час, протягом якого початкова кількість атомів  $C_0$  зменшується вдвічі, тобто стає рівною  $C_0 / 2$ :

$$T_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2,302 \cdot \lg 2}{\lambda} = \frac{0,613}{\lambda}.$$

Період напіврозпаду для різних ізотопів змінюється в широких межах – від тисячних часток секунди до мільярдів років. Більшість радіоактивних ізотопів має період напіврозпаду від 30 с до 10 діб.

#### **Кількісні характеристики радіоактивності**

Одиницею виміру радіоактивності  $A$  є **беккерель**: 1 Бк дорівнює одному розпаду за секунду.

**Питома радіоактивність  $a_m$**  – це відношення радіоактивності речовини до її маси:

$$a_m = \frac{A}{m}, \text{ [Бк/кг], [Бк/г]}.$$

Позасистемною одиницею радіоактивності являється **кюрі  $Ku$** :

1  $Ku$  дорівнює  $3,7 \cdot 10^{10}$  розпадів за секунду або  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк.

Приблизно таку ж радіоактивність має 1 г чистого Радію  ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ .

**Експозиційна доза  $D_B$**  – це відношення сумарного заряду всіх йонів одного знака, які утворені в повітрі йонізуючим випромінюванням, до маси повітря в цьому об'ємі:

$$D_v = \frac{N \cdot E_i}{m_v} \left[ \frac{\text{Кл}}{\text{кг}} \right],$$

де  $N$  – число йонів одного знака, число пар йонів;  $E_i$  – енергія йонізації, необхідна для утворення однієї пари йонів в повітрі;  $m_v$  – маса повітря в об'ємі  $V$ . Позасистемною одиницею експозиційної дози являється рентген: 1 Р – це доза випромінювання, як утворює  $2,08 \cdot 10^9$  пар йонів з зарядом  $2,58 \cdot 10^{-4}$  Кл/кг в  $1 \text{ см}^3$  повітря за нормальних умов.

Потужність експозиційної дози  $X$  – це приріст експозиційної дози за одиницю часу:

$$X = \frac{D}{\tau}, [\text{Р/год}], [\text{Р/с}].$$

**Доза випромінювання**  $D$  – це кількість енергії ( $D_{\text{ж}}$ ) будь-якої природи, поглинутої 1 кг речовини.

Одиницею дози випромінювання  $D$  є грей:  $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$ . Позасистемною одиницею дози випромінювання являється рад:  $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$ ,  $1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Дж/кг} = 10^{-5} \text{ Дж/г}$ .

Потужність дози випромінювання  $r$  – це приріст поглинутого випромінювання за одиницю часу:

$$r = \frac{D}{\tau}, [\text{Гр/год}], [\text{Гр/с}].$$

Природний радіоактивний фон на Землі складає  $4,85 \cdot 10^{-8} \text{ Гр} \cdot \text{год}^{-1}$ , а в місцях родовищ радіоактивних мінералів він зростає до  $1,3 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \text{ Гр} \cdot \text{год}^{-1}$ .

**Еквівалентна доза випромінювання**  $H$  дорівнює добутку дози випромінювання  $D$  на коефіцієнт якості  $q$ :

$$H = D \cdot q.$$

Одиницею еквівалентної дози є зіверт **Зв**:

$$1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}.$$

Коефіцієнт якості  $q$  характеризує відносну біологічну дію випромінювання порівняно з рентгенівським і  $\gamma$ -випромінюванням. Для рентгенівських і  $\gamma$ -променів  $q=1$ , для теплових нейтронів  $q=3$ , а для нейтронів з енергією  $0,5 \text{ MeV}$   $q=10$ . Позасистемною

одиноцею еквівалентної дози являється бер:  $1 \text{ бер} = 0,01 \text{ Зв} = 0,01 \text{ Дж/кг}$ .

З урахуванням ізотопів хімічних елементів, а також природи самого випромінювання наведемо сучасне визначення радіоактивності:

**радіоактивністю** називається самовільне перетворення нестійкого ізотопів одного хімічного елемента в ізотопи іншого елемента, яке супроводиться випромінюванням елементарних частинок або ядер.

Розрізняють природну радіоактивність, властиву ізотопам природних елементів, і штучну радіоактивність, яка виникає внаслідок ядерних реакцій. Принципової різниці між природною і штучною радіоактивністю не існує, оскільки властивості ізотопів не залежать від способу їх одержання.

### 3. Радіоліз води

Вперше хімічні перетворення під дією радіоактивного випромінювання – почорніння загорнутої у чорний папір фотопластинки спостерігав у 1896 р. А. Беккерель. Згодом була відкрита здатність випромінювання Радію розкладати воду на  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$ .

Хімічні перетворення, які відбуваються в речовинах під дією радіоактивного випромінювання, називають **радіолізом**; такі перетворення – радіаційні процеси вивчає **радіаційна хімія**.

Процеси радіолізу води займають чільне місце в радіаційній хімії, тому що ряд її закономірностей були відкриті саме при вивченні водних систем. Крім того, вода і водні системи займають провідне місце в хімії, а знання закономірностей радіолізу води важливе для розуміння дії радіоактивного випромінювання на біологічні об'єкти – живі організми.

Встановлено, що взаємодія радіоактивного випромінювання і речовин, в тому числі з водою – надзвичайно складний процес, в ході якого мають місце і фізичні, і фізико-хімічні, і хімічні явища. Радіоліз води відбувається за участю проміжних, нестійких частинок – збуджених молекул, простих і молекулярних йонів, радикалів. За механізмом радіаційно-хімічні реакції можуть бути послідо-

вними, паралельними, спряженими, багато з них відбувається за ланцюговим механізмом.

Природа продуктів радіолізу, їх кількісний вихід залежить від виду радіоактивного випромінювання, його енергії, та ряду інших факторів.

### **Контактна дія радіоактивного випромінювання**

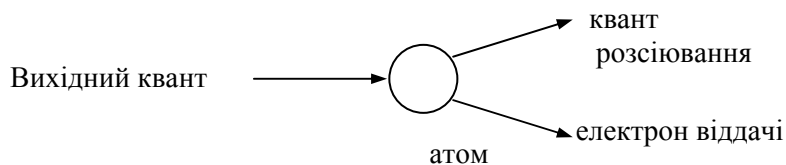
В момент контакту молекул речовини, в тому числі води, і випромінювання мають місце ряд фізичних явищ, які залежать від виду радіоактивного випромінювання і які ведуть до активації молекул.

При дії на молекулу рентгенівського і  $\gamma$ -випромінювання можливі такі фізичні процеси:

- фотоелектричне поглинання;
- комптонівське розсіювання;
- утворення електронно-позитронних пар;

**Фотоелектричне поглинання** полягає в тому, що рентгенівський чи  $\gamma$ -квант з енергією  $> 10$  кЕв віддає свою енергію електрону, який знаходиться на внутрішніх енергетичних рівнях атома, внаслідок чого цей електрон вибивається з атома; такий електрон називається фотоелектроном. Місце фотоелектрона займає електрон з наступного енергетичного рівня атома, при цьому випромінюється квант енергії.

**Комптонівське розсіювання** полягає в тому, що квант рентгенівського чи  $\gamma$ -випромінювання, вибиваючи електрон з атома, втрачає на це тільки частину своєї енергії, а сам продовжує



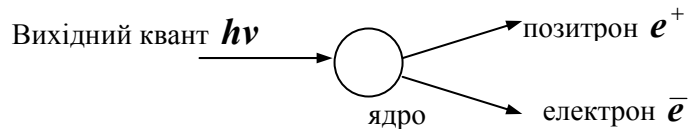
рухатись із зменшеною енергією. Він називається квантом (фотоном) розсіювання, його енергія передається середовищу. Вибитий електрон (його називають електроном віддачі) викликає йонізацію середовища.

**Утворення електрон-позитронних пар.** Якщо квант рентгєнського чи  $\gamma$ -випромінювання з енергією більшою, ніж 1,02 MeV, проходить безпосередньо біля ядра атома, то останнє його поглинає з утворенням пари електрон-позитрон. Утворена пара аннігілює, перетворюючись на два кванти з енергією 0,51 MeV.

При дії на молекули  $\beta^-$ -випромінювання (швидкі електрони з енергією 0,205-0,7 MeV), відбуваються такі процеси:

- збудження валентних електронів до енергії 10-50 eV (нагадаємо, що енергія йонізації атомів знаходиться в межах 5-20 eV);
- перехід валентних електронів на більш високі енергетичні рівні. Внаслідок цієї взаємодії відбувається збудження молекул.

Взаємодія  $\beta^-$ -випромінювання меншої енергії з атомом відбувається за двома схемами:



**пружне зіткнення**, при якому енергія швидких електронів повністю переходить в кінетичну енергію атома. Атом зміщується, а траєкторія руху електрона викривляється;

**непружне зіткнення**, коли зміщення атома немає, а електрон залишає середовище.

Взаємодія важких частинок ( $\alpha$ -частинок, протонів, нейтронів) з молекулами має свою специфіку через їх порівняно велику масу і невелику швидкість бомбардуючих частинок. Ця взаємодія веде до збільшення кількості енергії, що її передає частинка середовищу на одиницю довжини свого пробігу (так звана гальмівна здатність).

Зіткнення іонізуючої частинки з молекулою може бути, по аналогії із взаємодією атома і  $\beta^-$ -частинок, пружним і neprужним. При пружних зіткненнях відбувається зміщення молекули, а більша частина енергії важких частинок, за винятком нейтронів, витрачається на збудження та йонізацію молекул. Нейтрони можуть приймати участь лише в ядерних перетвореннях.

В результаті цих фізичних процесів, що відбуваються з молекулою в момент зіткнення з випромінюванням, поглинута молекулою енергія обумовлює її збудження, яке далі призводить до різноманітних хімічних перетворень в системі, тобто до радіолізу.

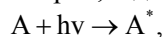
### Проміжні частинки і стадії радіолізу

В процесах радіолізу виділяють пряму і непряму дію випромінювання на речовину.

**Пряма дія** (або первинні процеси) – це перетворення молекул при безпосередній дії частинок випромінювання в місці контакту.

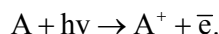
**Непряма дія** (або вторинні процеси) – це перетворення, які відбуваються при взаємодії продуктів прямої дії між собою і з речовиною.

Внаслідок прямої дії випромінювання на речовину А, за рахунок поглинання енергії, відбувається збудження молекул:

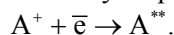


де  $A^*$  – збуджена молекула.

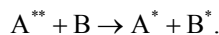
Якщо поглинута енергія перевершує енергію йонізації, то можлива йонізація молекули з утворенням молекулярного йона-катіона  $A^+$ :



Електрон, який виділяється при йонізації, може реагувати з молекулярним йоном з утворенням надзбудженої молекули  $A^{**}$ :

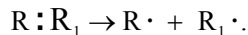


Надзбуджені молекули при зіткненні з іншими молекулами передають їм частину поглинутої енергії, викликаючи збудження цих молекул:



Кількість збуджених молекул і утворених йонів прямо пропорційна дозі випромінювання.

При дії випромінювання на молекули з ковалентними зв'язками, в тому числі на молекули води, можуть утворюватись також і вільні радикали – фрагменти молекул з одним чи двома неспареними електронами. Вільні радикали утворюються наслідок розриву ковалентних зв'язків в молекулі, наприклад:



Кількість утворених радикалів також прямо пропорційна дозі випромінювання.



Утворені в результаті прямої дії радіації йони, радикали, електрони здатні вступати в непряму дію, взаємодіючи між собою та з молекулами речовини, даючи нові хімічні сполуки.

Радіаційно-хімічні процеси відзначаються високою складністю, залежать від виду і дози випромінювання, природи розчиненої речовини, рН середовища, наявності домішок та ін.

За механізмом дії випромінювання на речовину виділяють три стадії в процесах радіолізу: фізичну; фізико-хімічну і хімічну.

На фізичній стадії, яка відбувається протягом  $10^{-16}$ - $10^{-6}$  с після опромінення, відбувається збудження і йонізація молекул.

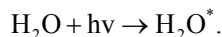
На фізико-хімічній стадії, протягом  $10^{-14}$ - $10^{-3}$  с після опромінення, відбувається перерозподіл надлишку поглинутої енергії з утворенням йонів або вільних радикалів.

На хімічній стадії йони і радикали, що утворились на другій стадії, реагують між собою або молекулами навколишнього середовища. Ця стадія відбувається протягом  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  с після контакту випромінювання з речовиною.

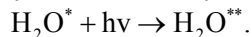
Тривалість кожної стадії дуже мала, і наведений поділ процесу радіолізу в значній мірі умовний, оскільки ці стадії можуть відбуватися і паралельно. Але поглинання енергії відбувається лише на першій стадії, на другій і третій стадіях енергія виділяється.

#### **Первинні процеси радіолізу води**

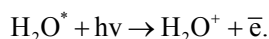
На фізичній стадії при дії радіоактивного випромінювання на воду відбувається тільки збудження і йонізація молекул води, що спостерігається уже через  $10^{-16}$  с після зіткнення з частинкою випромінювання:



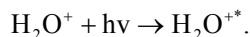
Якщо енергія частинок досить значна, порядком 11,26-11,93 еВ, то може відбуватися і надзбудження молекули:



Потенціал йонізації молекули води в рідкій фазі складає 10,06 еВ. Тому у випадку, коли поглинута енергія більша цієї величини, відбувається йонізація молекули води з виділенням електрона і утворенням молекулярного катіона  $\text{H}_2\text{O}^+$ :

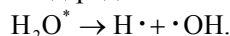


Оскільки поглинута енергія перевершує енергію йонізації води, то йони  $\text{H}_2\text{O}^+$  також можуть переходити у збуджений стан:

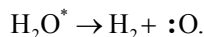


В момент збудження молекул і йонів в місці контакту виникають ділянки так званого колективного збудження з енергією 21,4 еВ і з лінійним розміром  $\approx 29$  нм. Їх ще називають ділянками плазменного збудження, вони нестійкі і дуже швидко, протягом  $10^{-16}$  с, розпадаються з утворенням йону  $\text{H}_2\text{O}^+$ . За рахунок надлишкової енергії утворені йони, збуджені молекули, електрони дифундують з місця утворення в об'єм розчину.

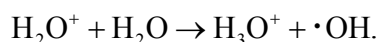
Фізико-хімічна стадія починається через  $10^{-14}$  с після опромінення води. Збуджені молекули з енергією 8,4 еВ розпадаються на гідроген- і гідроксид-радикали:



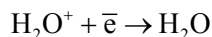
Якщо енергія збудження більша і складає 10,1 еВ, то відбувається розклад збудженої молекули води на водень і атомарний Оксиген:



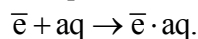
На даному етапі відбувається і йонно-молекулярна реакція за участю йона  $\text{H}_2\text{O}^+$  і молекули води:



Йон  $\text{H}_3\text{O}^+$  – це йон гідроксонію, який існує в водних розчинах кислот або утворюється при електролітичній дисоціації води. Електрони, які з'являються при утворенні йона  $\text{H}_2\text{O}^+$ , з енергією 7,4 еВ через деякий час ( $1,5 \cdot 10^{-13}$  с) втрачають частину енергії і набувають енергії теплового руху; їх називають термолізованими електронами. Ці електрони дифундують від місця утворення, а тому зворотній процес:

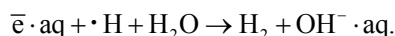
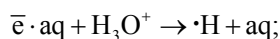
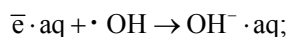
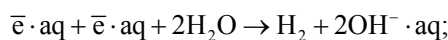


не відбувається. Термолізований електрон реагує з молекулою води, утворюючи гідратований електрон  $\bar{e} \cdot \text{aq}$ :

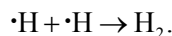


Фізико-хімічна стадія радіолізу води завершується протягом  $\approx 10^{-12}$ - $10^{-11}$  с, а в воді на цей час існують такі частинки:  $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}\cdot$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2$ .

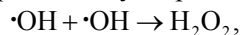
На хімічній стадії в місцях контакту випромінювання з речовиною виникають ділянки, де концентруються продукти радіолізу, їх називають **шпорами**. Так, концентрація радикала  $\cdot\text{OH}$  кількістю 5 одиниць в шпорі радіусом 2 нм становить 0,25 моль/л. В таких умовах частинки, які утворились на фізико-хімічній стадії, реагують між собою. Так, гідратований електрон взаємодіє з молекулами води, йоном  $\text{H}_3\text{O}^+$ , радикалами  $\text{H}\cdot$  і  $\cdot\text{OH}$  за реакціями:



Взаємодія гідроген-радикалів веде до утворення молекули водню:



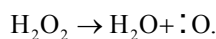
Гідроксид-радикали утворюють гідроген-пероксид:



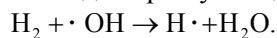
а йони  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^- \cdot\text{aq}$  утворюють воду:



утворений  $\text{H}_2\text{O}_2$  частково розкладається:

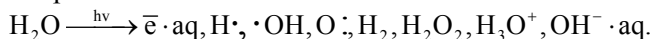


Молекулярний водень реагує з гідроксид-радикалом:



Вищевказані реакції в шпорах перетворюють продукти радіолізу на вихідну речовину –  $\text{H}_2\text{O}$ , але шпори – нестійкий стан, і по мірі дифузії концентрація частинок повинна вирівнюватись по всьому об'єму води. Проте не всі частинки, утворені на фізико-хімічній стадії, встигають прореагувати між собою. Тому в момент завершення реакції в шпорах, коли концентрації частинок вирів-

нюються, сумарний радіаційно-хімічний процес в воді можна виразити рівнянням:



Частинки  $\bar{e} \cdot \text{aq}, \text{H} \cdot, \cdot \text{OH}$  називають радикальними продуктами, а молекули  $\text{H}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  – молекулярними продуктами радіолізу. Кількість утворених продуктів радіолізу виражають через величину радіаційно-хімічного виходу.

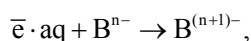
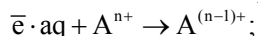
**Радіаційно-хімічний вихід** – це кількість атомів, йонів, радикалів, які утворюються з розрахунку на 100 еВ поглинутої енергії. Радіаційно-хімічний вихід продуктів радіолізу для більшості речовин складає 4-10 частинок. Але для багатьох реакціях розпаду він значно менший і складає 0,01-0,1 частинку, а для ланцюгових реакцій досягає  $10^3$ - $10^6/100\text{eV}$ .

Розглянемо деякі властивості утворених радикальних продуктів радіолізу, які характеризуються значною хімічною активністю.

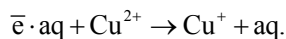
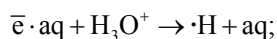
Гідратований електрон  $\bar{e} \cdot \text{aq}$  являє собою порівняно великий йон радіусом 0,28 нм і з періодом напіврозпаду в воді при  $\text{pH} = 7$   $T_{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-4}$  с. Для нього характерні такі реакції:

приєднання до йонів (відновлення);  
приєднання до нейтральних молекул;  
дисоціативне приєднання.

**Приєднання до йонів** можна виразити загальними рівняннями:

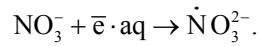


наприклад:



В результаті реакції гідратованого електрона з катіонами металів можуть утворюватися йони в незвичних ступенях окиснення, наприклад,  $\text{Co}^+, \text{Zn}^+, \text{Cd}^+$ . Такі йони можуть приймати участь в різноманітних окисно-відновних реакціях.

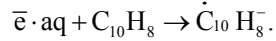
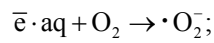
Гідратований йон може взаємодіяти із аніонами, утворюючи аніон-радикали, наприклад:



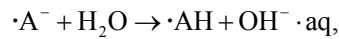
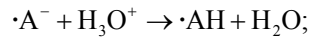
Взаємодія гідратованого електрона з нейтральними молекулами також приводить до утворення аніон-радикалів за схемою:



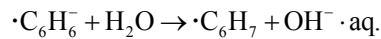
наприклад:



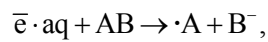
Для аніон-радикалів характерні реакції приєднання протона з утворенням вільних радикалів за схемами:



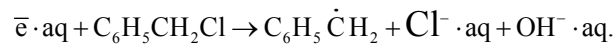
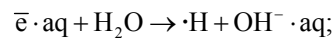
наприклад:



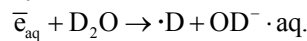
**Дисоціативне приєднання** – це взаємодія гідратованого йона з нейтральними молекулами з утворенням йонів і вільних радикалів з схемою:



наприклад:

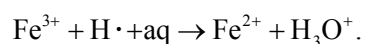
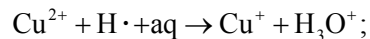


Швидкість взаємодії гідратованого електрона найбільша з йонами чи молекулами неорганічних і органічних окисників, наприклад,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  та ін.; найменша швидкість його взаємодії з молекулами важкої води:

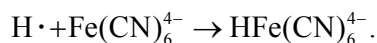
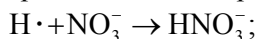


Атомарний Гідроген (радикал)  $\text{H}\cdot$  являється енергійним відновником, його вихід при радіолізі води складає 20% від виходу  $\bar{e}_{\text{aq}}$ .

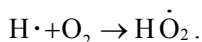
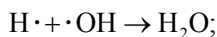
При взаємодії з катіонами металів атомарний Гідроген їх відновлює, наприклад:



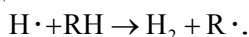
Відомі випадки приєднання атома Гідрогену до аніонів з утворенням молекулярних аніонів, наприклад:



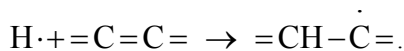
Атом Гідрогену легко приєднується до вільних радикалів ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}\cdot$ ) або до молекул з неспареними електронами ( $\text{O}_2$ ) з утворенням нейтральних молекул або нових вільних радикалів, наприклад:



З молекулами насичених вуглеводнів  $\text{RH}$  атомарний Гідроген взаємодіє з утворенням молекулярного водню і органічного радикала, наприклад:

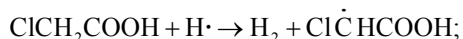


До ненасичених вуглеводнів атомарний гідроген приєднується за місцем подвійного зв'язку з утворенням насичених радикалів, наприклад,

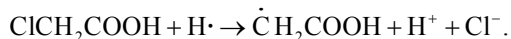


З галогенпохідними насичених органічних сполук Гідроген дає два типи реакцій:

відщеплення Гідрогену з утворенням молекули водню і галогенпохідного радикалу, наприклад:



виділення галогенід-аніону:

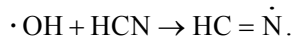


Радикал  $\cdot\text{OH}$  з йонами і молекулами дає такі типи реакцій:

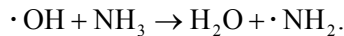
Передача електрона від іонів з утворенням гідратованого гідроксид-іона за схемами:



Приєднання до нейтральних молекул з утворенням радикалів:

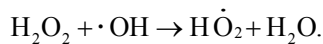
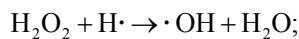
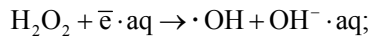
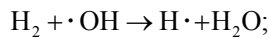


Відщеплення атома Гідрогену від нейтральних молекул з утворенням радикалу і виділенням води:

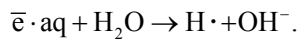
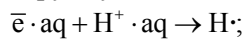


### Вторинні процеси радіолізу води

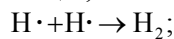
В чистій воді, позбавленій розчинених газів, при дії рентгєнівського,  $\beta$  -,  $\gamma$  -випромінювання первинні продукти радіолізу ( $\bar{e} \cdot \text{aq}$ ,  $\text{H} \cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O} \cdot$ ,  $\text{H}^+ \cdot \text{aq}$ ,  $\text{OH}^- \cdot \text{aq}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) реагують між собою:



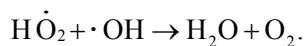
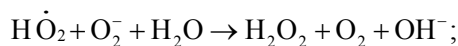
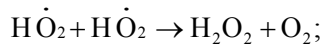
Оскільки гідратованих електронів у воді більше, ніж інших частинок, то вони беруть участь і в інших реакціях:



В свою чергу, радикали  $\text{H} \cdot$  і  $\cdot\text{OH}$ , які утворились в результаті вищевказаних реакцій, взаємодіють між собою:



Радикал  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  вступає в такі реакції:

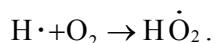
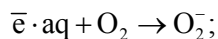


Радіаційно-хімічний вихід  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  в чистій воді незначний, утворений  $\text{H}_2\text{O}_2$  розкладається, в результаті чого склад чистої води

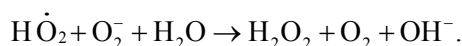
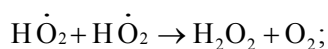
при опроміненні рентгенівськими,  $\beta$  -,  $\gamma$  -променями практично не змінюється. При великих дозах опромінення, наприклад, при дії  $\alpha$  -променів посилюються первинні процеси, а внаслідок зростання швидкості дифузії із шпор, оборотні реакції між ними практично не ідуть. Молекулярний вихід продуктів зростає із збільшенням величини поглинутої дози.

В присутності в воді розчиненого кисню, при дії рентгенівського,  $\beta$  - і  $\gamma$  -випромінювання хід вторинних процесів змінюється.

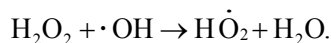
Гідратований електрон і атомарний гідроген взаємодіють з киснем:



Молекулярний йон  $O_2^-$  і радикал  $H\dot{O}_2$  рекомбінують, взаємодіючи між собою:

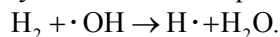


Гідроген пероксид частково розкладається за реакцією:



Сумарні процеси утворення  $H_2O_2$  переважають, тому в воді накопичується ця сполука. При дії  $\alpha$ -променів радіаційно-хімічний вихід молекулярних продуктів буде таким же, як в чистій воді, що пояснюється посиленням реакцій на первинній стадії і значним розкладом пероксиду на вторинній стадії.

При наявності в воді розчиненого водню молекулярний вихід продуктів зменшується внаслідок реакції:



В цьому випадку розчинений водень відіграє роль інгібітора процесу радіолізу.



#### 4. Радіоліз водних розчинів

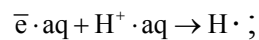
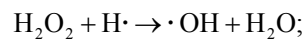
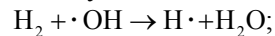
Вихід продуктів радіолізу водних розчинів залежить від природи розчиненої речовини, її концентрації в розчині і від дози опромінення.

При низьких концентраціях речовини спостерігається дуже мала вірогідність контакту частинок розчиненої речовини з випромінюванням, тому радіолізу піддається в основному вода, і вже продукти радіолізу води взаємодіють з розчиненою речовиною. В цьому випадку має місце непряма дія радіації на розчин.

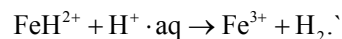
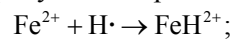
При високих концентраціях речовини відбуваються два процеси: 1) радіоліз води і розчиненої речовини; 2) взаємодія утворених продуктів між собою. Наприклад, в опроміненому  $\gamma$ -променями розведеному розчині  $\text{FeSO}_4$  утворюються йони  $\text{Fe}^{3+}$  і загальна їх кількість при даній дозі опромінення не залежить від концентрації  $\text{Fe}^{2+}$ . Це свідчить, що випромінювання діє на розчинену речовину не безпосередньо, а в основному на воду; а продукти радіолізу води ( $\text{H}\cdot, \cdot\text{OH}, \text{H}\dot{\text{O}}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2$ ) взаємодіють з катіоном  $\text{Fe}^{2+}$ . Радіаційно-хімічний вихід  $\text{Fe}^{3+}$  при опроміненні  $\gamma$ -променями розчину, який містить  $10^{-3}$  моль/л  $\text{Fe}^{2+}$  в  $0,4$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , становить  $15,5$  йонів/100 еВ.

Схему процесів радіолізу у відсутності кисню можна представити такими реакціями:

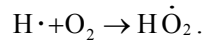
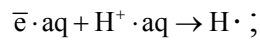
продукти радіолізу води взаємодіють між собою:



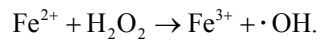
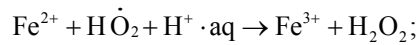
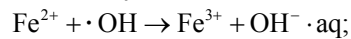
утворені продукти цієї реакції реагують з  $\text{Fe}^{2+}$ :



Якщо в розчині присутній кисень, то при радіолізі відбуваються деякі інші реакції з утворенням радикалу  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ :

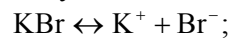


Окиснення  $Fe^{2+}$  відбувається за такими реакціями:

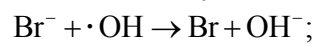


Присутність в воді розчинених речовин збільшує концентрацію  $H_2O_2$  і  $H_2$ . Так, при розчиненні у воді малих кількостей KI або KBr внаслідок радіолізу збільшується концентрація  $H_2$  і  $H_2O_2$ . При цьому відбуваються такі реакції:

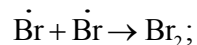
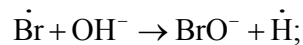
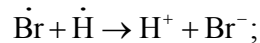
дисоціація сполуки:



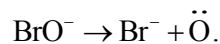
аніон  $Br^-$  взаємодіє з продуктами радіолізу води:



радикал  $\dot{Br}$  реагує з  $\dot{H}$  і  $OH^-$  і між собою:



утворений йон  $BrO^-$  розкладається:



В результаті вказаних реакцій йони  $Br^-$  регенеруються, а концентрація  $H_2$  і  $H_2O_2$  зростає внаслідок проходження реакцій:



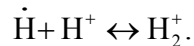
Такі сполуки, як калій дихромат, калій йодат під дією  $\gamma$ - і рентгенівського випромінювання відновлюються. Дія  $\alpha$ -частинок ана-

логічна, але оскільки їх енергія значно більша, то радіаційно-хімічний вихід  $\text{H}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  вищий.

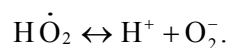
На радіоліз водних розчинів впливає величина рН, тому що при різних значеннях рН змінюється хімічна активність первинних радикалів. Так, в кислих розчинах ( $\text{pH} < 7$ ) спостерігається конверсія (перетворення) гідратованого електрона в атомарний Гідроген:



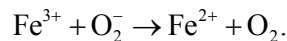
і відносно повільна взаємодія атомарного Гідрогену з йонами Гідрогену і утворенням молекулярного йона  $\text{H}_2^+$ :



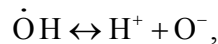
В нейтральному або слаболужному середовищі посилюється дисоціація пероксидних радикалів:



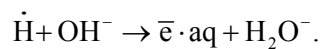
Аніон  $\text{O}_2^-$ , який утворюється при цій реакції, є сильним відновником, наприклад:



В лужному середовищі ( $\text{pH} > 7$ ) проходить дисоціація гідроксид-радикалів:

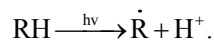


а також конверсія атомарного Гідрогену в гідратований електрон:

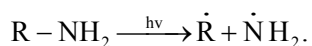


Радіоліз водних розчинів органічних сполук характеризується великою різноманітністю отриманих продуктів. При цьому можливі кілька типів реакцій.

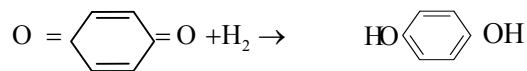
Відщеплення протона від молекули органічної сполуки з утворенням органічного радикала:



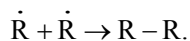
Дисоціація молекули з утворенням радикалів:



Приєднання молекулярного водню до молекули органічної сполуки з утворенням нових сполук:

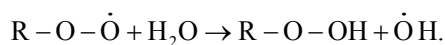
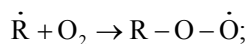
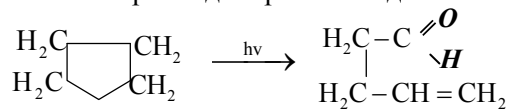


Рекомбінація радикалів:



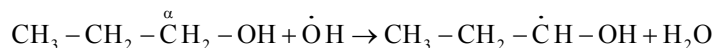
Ізомеризація:

Утворення органічних пероксидів при взаємодії з киснем:

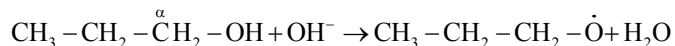


Для прикладу розглянемо радіаційно-хімічні процеси в розчинах аліфатичних спиртів – алканолів  $R-OH$ . Алканоли відзначаються високою реакційною здатністю до дії радикала  $\dot{O}H$ , тоді як гідратований електрон  $\bar{e} \cdot aq$  реагує з алканолами із значно меншою швидкістю.

При взаємодії радикала  $\dot{O}H$  з алканолами відбувається відрив атома  $H$  від атома Карбону молекули спирту в  $\alpha$ -положенні з утворенням  $\alpha$ -гідроксилалкільних радикалів, наприклад:

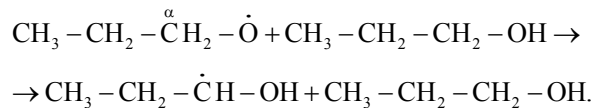


В невеликій кількості утворюються і радикали типу  $R\dot{O}$  при взаємодії з гідроксид-іонами:



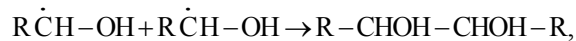
Але такі радикали вступають в реакцію з молекулами спирту з утворенням  $\alpha$ -гідроксилалкільних радикалів:

$R\dot{O} + R_1CH_2OH \rightarrow ROH + R_1\dot{C}HOH$ , наприклад:

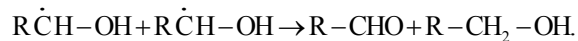


Наступні перетворення  $\alpha$ -гідроксилалкільних радикалів залежать від наявності в розчині розчиненого кисню.

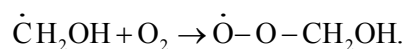
У відсутності кисню відбуваються реакції димеризації з утворенням двохатомних спиртів-гліколів:



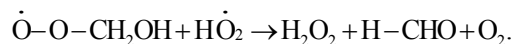
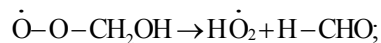
а також диспропорціювання з утворенням альдегіду і алканолу:



В присутності кисню відбувається взаємодія  $\alpha$ -гідроксилалкільних радикалів з киснем з утворенням пероксидного радикалу, наприклад:

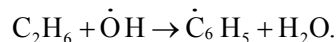


Утворений пероксидний радикал дає такі реакції:

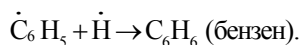
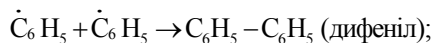
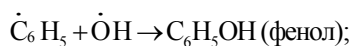


В результаті подібних радіаційно-хімічних процесів в розчині етанолу виявлено такі молекулярні сполуки:  $CH_3CHO$ ,  $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ .

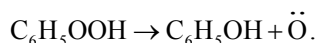
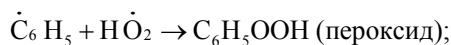
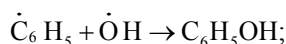
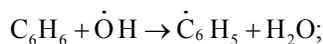
Дослідження радіаційно-хімічних процесів в системі вода-бензен у відсутності кисню свідчать, що найбільш активно реагує з бензеном продукт радіолізу води  $\dot{O}H$ , утворюючи феніл-радикал:



Радикали  $\dot{C}_6H_5$  вступають в реакцію з іншими радикалами і між собою:

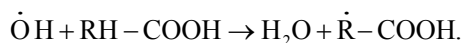
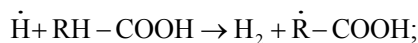


В присутності кисню і завдяки наявності в воді радикалу  $\dot{H}O_2$  відбуваються такі реакції:

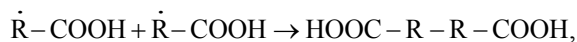


В присутності кисню вихід фенолу значно зростає.

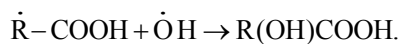
Радіоліз в розчинах карбонових кислот в основному відбувається з розривом зв'язку C–H і утворенням  $\alpha$ -алкілкарбоксільних радикалів:



$\alpha$ -алкілкарбоксільні радикали далі димеризуються з утворенням двохосновних кислот:



або взаємодіють з радикалами  $\dot{O}H$  з утворенням оксикислот:



Таким чином, радіаційно-хімічні процеси в водних розчинах досить складні і різноманітні, але при їх проходженні можна виділити два закономірні етапи:

утворення продуктів радіолізу води ( $\dot{H}$ ,  $\dot{O}H$ ,  $\dot{H}O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$ );

взаємодія радикалів між собою і з розчиненою речовиною з утворенням різноманітних сполук в залежності від природи розчиненої речовини і типу випромінювання. За рахунок цих процесів опромінена вода має високу біологічну активність, наслідком якої

можуть бути значні генетичні зміни в живому організмі, зниження його імунітету, а при високих дозах опромінення – і його загибель.

## **Тема 14. Органічні сполуки. Основи органічної хімії**

### **1. Історія розвитку, предмет та завдання органічної хімії, її зв'язок з іншими науками**

Ще в стародавні часи люди володіли доволі великим життєвим досвідом із отримання й використання ряду органічних речовин. Вони вміли виготовляти спиртні напої шляхом бродіння цукристих речовин (вино, пиво, мед). Був добре відомий оцет, який утворювався при скисанні вина. В Індії з цукрової тростини вміли виділяти цукор. У стародавньому Римі застосовувались рослинні барвники – індиго й алізарин – “античний пурпур”. Були відомі численні душисті ефірні олії, які використовувались не тільки в якості благовоній, але й як дезинфікуючі і консервуючі засоби, наприклад, при зберіганні трупів у вигляді мумій (в стародавньому Єгипті). А також стародавнім галлам було відоме мило. В ті часи люди мали справу, як правило, з сумішами органічних сполук. У середні віки алхіміки розробили деякі методи очищення речовин, що в певному відношенні підготувало основу для зародження хімії. У XVIII ст. був виділений у чистому вигляді вже ряд органічних речовин. Так, в 70-х роках XVIII ст. були виділені кристалічна сечовина (1773р.), винна, лимонна, яблучна й галлова кислоти та деякі інші речовини (Шеєле, 1769-1785 рр.) У початковий період розвитку хімії вчені не бачили різниці між органічними й неорганічними речовинами. Проте в подальшому стали звертати увагу на те, що численні речовини, які отримуються з “мертвої” природи – різноманітні метали, солі і т.д. – володіють порівняно малою мінливістю, у той час, як більшість речовин, які отримують з організмів рослин і тварин, при порівняно малих взаємодіях потерпають глибокі зміни. Від слова “організм” і виникла назва – **органічна хімія**.



*Рис.43. Майстерня з виготовлення свічок у середні віки*

У подальшому, з розвитком науки ця історично виникла назва збереглася і до наших днів, хоча зміст її докорінно змінився. У 1824 р. німецький лікар і хімік Велер синтезував оксалатну кислоту, а в 1828 р. – сечовину. Сам Велер добре розумів, що отримання сечовини із неорганічної речовини – амоній ізоціанату – наносить жорсткий удар уяві про життєву силу. У наступні роки були синтезовані більш складні органічні речовини.

Органічна хімія вивчає сполуки Карбону, які мають назву органічні речовини. У зв'язку з цим **органічну хімію ще називають хімією сполук Карбону.**

Місце органічної хімії серед інших наук визначається не тільки її сусідством з неорганічної хімією. При вивченні найскладніших органічних речовин, які відіграють одну з найважливіших ролей в життєдіяльності тварин та рослин, органічна хімія тісно пов'язана з біологією, біохімією, фармакологією, екологією, біогеохімією тощо.





*Рис.44. Аналітична лабораторія Ю. Лібіха в Гісенському університеті (1842)*

## 2. Теорія будови органічних речовин О.М.Бутлерова

Теорію, яка носить назву будови органічних сполук, створив О.М.Бутлеров (1861р.). Створення цієї теорії фактично було початком розвитку сучасної органічної хімії.

Основні положення теорії Бутлерова:

1. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою в певному порядку. Послідовність сполучення атомів у молекулі О.М.Бутлеров назвав хімічною **будовою або структурою** молекули.

2. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою відповідно до їх валентності. Карбон у молекулах органічних сполук **чотирьохвалентний**.

3. Властивості молекул органічних речовин залежать від природи атомів, що входять до складу молекул, від кількості цих атомів і від порядку їх сполучення в молекулі, тобто від хімічної будови молекули.

Органічні речовини подібні за будовою й властивостями – **гомологи** – утворюють гомологічні ряди й відрізняються між собою на групу  $-CH_2-$ , яку називають **гомологічною різницею**.

4. Органічні речовини з однаковим якісним і кількісним складом, але з різною хімічною будовою – **ізомери**.

5. Знаючи властивості органічних речовин, можна встановити їх хімічну будову.

6. Реакційна здатність (хімічна активність) атомів, що входять до складу молекули органічної речовини, може змінюватись залежно від того, з якими іншими атомами вони сполучені в даній молекулі. Ця зміна хімічної активності атомів зумовлена взаємним впливом безпосередньо сполучених (сусідніх) атомів, а також взаємним впливом атомів через інші атоми (посередній вплив). Великим успіхом теорії хімічної будови було обґрунтування явища ізомерії.

Теорію хімічної будови речовин О.М.Бутлеров та його учні, а потім й інші хіміки підтвердили, синтезувавши всі передбачені ізомери найпростіших органічних речовин. Так, були синтезовані ізобутан, ізобутилен, третинні спирти тощо.



*Рис.45. Бутлеров О.М.  
(1828 – 1886 рр.)*

### 3. Класифікація органічних речовин

Для встановлення будови органічної речовини її насамперед слід очистити, а потім визначити якісний і кількісний склад, загальну формулу та молекулярну масу. Після цього різними хімічними й фізичними методами визначають, які фрагменти, функціональні групи й зв'язки є в даній речовині, і на основі одержаних результатів роблять висновок про її будову.

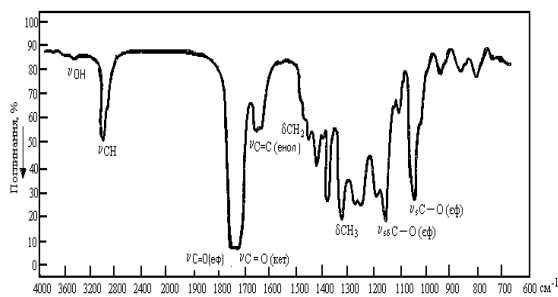


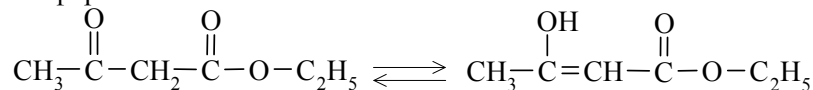
Рис.46. ІЧ – спектр ацетоацетатного естеру

Одними з найефективніших методів дослідження будови органічних речовин є методи спектроскопії: оптична, ядерно-магнітна (ЯМР), рентгено – структурна тощо. Наприклад, ІЧ-спектр ацетоацетатного естеру має вигляд (рис. 46).

Таблиця 30. Характеристичні частоти поглинання окремих класів органічних сполук та хімічні зсуви протонів різних типів

ІЧ-спектроскопія		ЯМР-спектроскопія	
Сполука	Частота, см <sup>-1</sup>	Тип протону	Зсув, м.ч.
алкани	2975 – 2950	алкіл	0,8–1,4
алкени			
R — CH= CH <sub>2</sub>	3095 – 3010	— HC = CH —	1,5–2,1
R — CH=CH—R (цис)	3040 – 5010	— C ≡ CH	2,3–2,9
дієни	1650 – 1600	— HC = CH <sub>2</sub>	4,6
алкіни			
R—C≡ CH	3310 – 3300	— HC = CH — R	5,1
R—C≡ C—R	2260 – 2190		
ароматичні сполуки монозаміщені	3080 – 3030 770 – 730	Ar — HC = CHAr	5,3–5,4
спирти і феноли	3670 – 3580	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R	6,8–8,5
альдегіди	1740 – 1720	ROH	3–6
кетони	1725 – 1700	ArOH	6–8
кислоти	1725 – 1700	—C(O)H	9,4–10,4
аміни	3500 – 3300	—COOH	10–12

За цим спектром можна визначити, що естер існує одночасно у двох формах – кетонній і енольній:

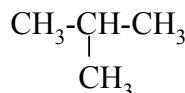
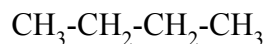


Залежно від складу та будови карбонового ланцюга органічні сполуки поділяють на **ациклічні** та **циклічні**.

Ациклічними є сполуки, молекули яких складаються з відкритих (незамкнених) карбонових ланцюгів – прямих або розгалужених. Ациклічні сполуки називають **аліфатичними** або сполуками жирного ряду. Їх поділяють на **насичені** та **ненасичені**.

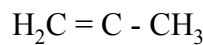
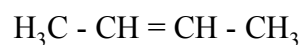
нормальні

розгалужені



бутан

ізобутан



бутен-2

ізобутилен

Сполуки з простими С–С зв'язками є насиченими, а з кратними зв'язками (C=C або C≡C) – ненасиченими.

Циклічними називають сполуки, молекули яких складаються з замкнених карбонових ланцюгів. Вони бувають карбо- та гетероциклічними.

**Карбоциклічними** (ізоциклічними) називають сполуки, замкнені ланцюги яких містять лише атоми Карбону. Розрізняють карбоциклічні сполуки: **аліциклічні** (насичені та ненасичені) та **ароматичні**. Так, гексан – насичена аліциклічна сполука, циклогексен – ненасичена аліциклічна, бензен – ароматична сполука.

**Гетероциклічними** є сполуки, замкнені ланцюги яких містять, крім атомів Карбону, атоми інших елементів – (O, N, S, P тощо). До них належать піридин, пірол, фуран.

## карбоциклічні



циклогексан



циклогексен

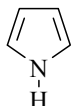


бензен

## гетероциклічні



піридин



пірол



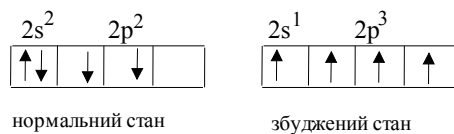
фуран

Хімічні властивості органічних сполук залежать, перш за все, від характеру зв'язків і наявності в їх молекулах різних функціональних груп.

**Функціональними** називають групи атомів, що надають речовинам певних хімічних властивостей. За наявністю в молекулі функціональної групи всі органічні речовини поділяють на **класи**. До основних класів належать вуглеводні, спирти, феноли, карбонові кислоти, вуглеводи, аміни, амінокислоти, білки, гетероциклічні сполуки.

#### 4. Стани гібридизації атома Карбону, $\sigma$ - і $\pi$ - зв'язки, первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми Карбону

На зовнішньому шарі атома Карбону є чотири електрони. Він здатний віддавати або приєднувати електрони. Займає в цьому відношенні проміжне положення між металами й неметалами та характеризується різко вираженою здатністю утворювати ковалентні зв'язки. Структура зовнішнього електронного шару атома Карбону може бути представлена такими схемами:



Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони різних орбіталей, у багатьох сполуках вони виявляються рівноцінними. Для пояснення цього явища Л.Полінг запропонував у 1931 р. поняття “гібридизація” – процес змішування та вирівнювання електронних орбіталей за формою та енергією. Залежно від виду (s, p) і кількості орбіталей, які беруть участь у гібридизації розрізняють  $sp^3$ -,  $sp^2$ - і  $sp$ -гібридизації атома Карбону. Гібридні електронні орбіталі завжди утворюють прості (одинарні) ковалентні зв'язки. Простий ковалентний зв'язок С – С гібридних електронних орбіталей, які розташовані на лінії, яка з'єднує центри атомів, представляє собою  $\sigma$ -зв'язок. Зв'язки С – Н також є  $\sigma$ -зв'язками – вони утворюються перекриванням по осі зв'язку  $sp^3$ -гібридної орбіталі атома Карбону і кульової орбіталі s-електрона атома Гідрогену.

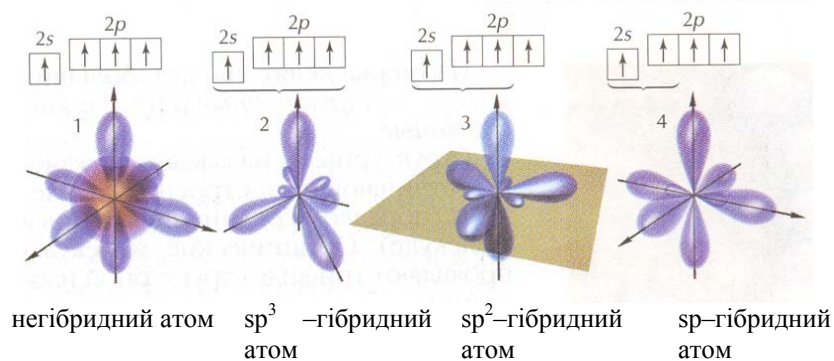
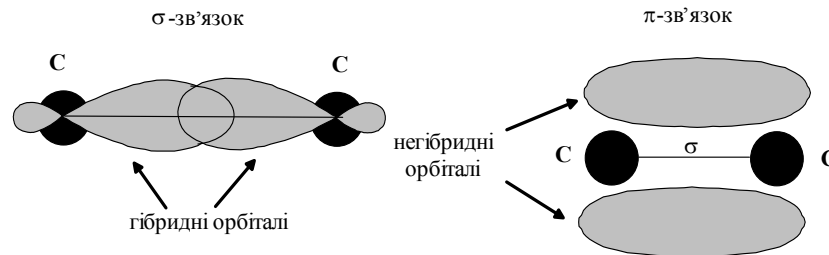


Рис 47. Стани гібридизації атома Карбону

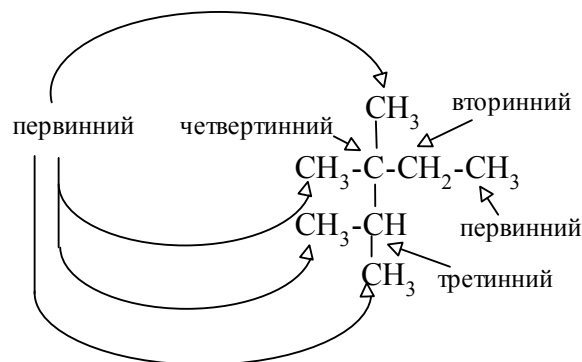


**Рис.48. Типи ковалентного зв'язку атома Карбону**

Електрони, які не беруть участь у гібридизації, утворюють  $\pi$ -зв'язки. Ковалентні  $\pi$ -зв'язки розташовані перпендикулярно до осі  $\sigma$ -зв'язку й виглядають як дві області перекривання р-електронів по обидві сторони до лінії  $\sigma$ -зв'язку. Области перекривання орбіталей  $\pi$ -зв'язку менші, ніж  $\sigma$ -зв'язку, тому  $\pi$ -зв'язок, як правило, слабкіший за  $\sigma$ -зв'язок.

Подвійний зв'язок складається з одного  $\sigma$ - і одного  $\pi$ -зв'язку, потрійний – одного  $\sigma$ - і двох  $\pi$ -зв'язків.

Атоми Карбону в органічній речовині залежно від числа безпосередньо зв'язаних із ними інших атомів Карбону називають **первинними, вторинними, третинними й четвертинними**:



## 5. Розрив зв'язку та типи хімічних перетворень органічних речовин

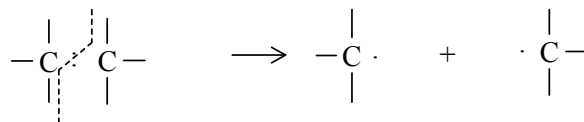
Реакції органічних сполук протікають при великій енергії активації і з меншою швидкістю у порівнянні з реакціями неорганічних речовин.

Таблиця 31. Енергія дисоціації (E) ковалентних зв'язків (кДж/моль)

Зв'язок	E	Зв'язок	E
H—H	434,7	C—Cl	338,6
Cl—Cl	242,4	C—H (первинний)	409,6
HO—OH	217,3	C—H (вторинний)	392,9
C—C	351,1	C—H (третинний)	376,2

Існує два способи розриву ковалентних зв'язків – **гомолітичний** (або радикальний) і **гетеролітичний** (або йонний), а звідси два типи органічних реакцій: **радикальні** і **йонні**.

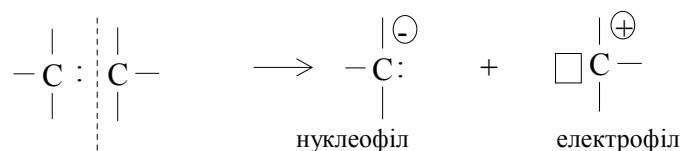
Гомолітичне або радикальне розщеплення протікає як симетричний розрив спільної електронної пари ковалентного зв'язку, внаслідок чого і виникають дві частинки з неспареними електронами – **вільні радикали** (або атоми):



Багато органічних реакцій протікають за радикальним механізмом: реакції горіння, крекінгу, полімеризації, заміщення в насичених вуглеводнях тощо. Ознаками радикальних реакцій є: високі температури, опромінення (світло), проведення реакцій в газовому середовищі або неполярних розчинниках, використання ініціаторів.

Несиметричний розрив спільної електронної пари ковалентного зв'язку називають гетеролізмом. При цьому утворюються заряджені частинки – йони. Електронна пара передається групі з більшою електронегативністю. Гетеролітично розщеплюються полярні зв'язки, або ті що легко поляризуються:

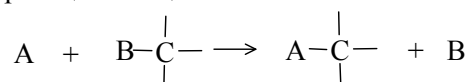




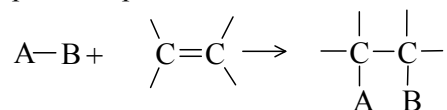
Реакції, які протікають з утворенням йонів, називають йонними. Йонні реакції поділяють на **електрофільні** й **нуклеофільні**, залежно від природи атакуючої частинки (реагента). **Електрофільними** називають частинки, які мають велику спорідненість до електрона. До електрофілів відносять: катіони, молекули з вакантними орбіталями на атомах, полярні молекули з частковим позитивним зарядом на атомі. **Нуклеофільними** називають частинки, які мають спорідненість до ядра. До нуклеофілів відносять: аніони, молекули з неподіленими парами електронів на атомах, молекули, які мають  $\pi$ - зв'язок ізольовано або у спряжених системах.

На відміну від радикальних реакцій, йонні реакції проходять у полярних розчинниках, використовують каталізатори електрофільної або нуклеофільної природи. У свою чергу, залежно від типу перетворень субстрату, реакції органічних сполук поділяють на реакції заміщення, приєднання, елімінування (відщеплення або розкладу), окиснення, відновлення, полімерізації й поліконденсації (утворення високомолекулярних сполук):

реакції заміщення

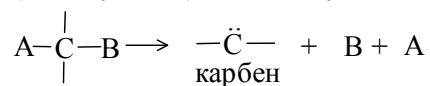


реакції приєднання

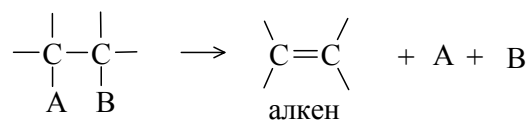


реакції відщеплення

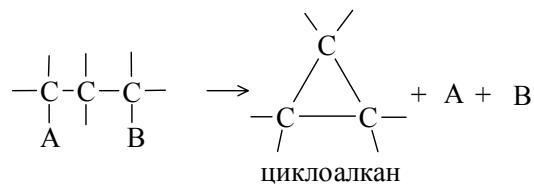
(елімінування):  $\alpha$ - елімінування



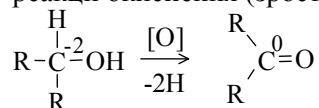
реакції відщеплення (елімінування):  $\beta$ - елімінування



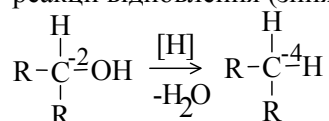
реакції відщеплення (елімінування):  $\gamma$ -елімінування



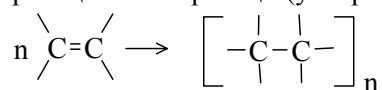
реакції окиснення (зростання ступеня окиснення Карбону)



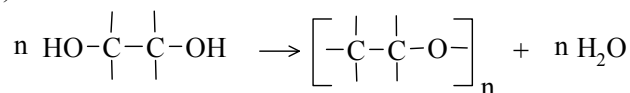
реакції відновлення (зниження ступеня окиснення Карбону)



реакції полімеризації (утворення високомолекулярних сполук)



реакції поліконденсації (утворення високомолекулярних сполук)



## 6. Правила найменування органічних речовин

**Номенклатура** – сукупність правил найменування сполук, а також самі назви (номени).

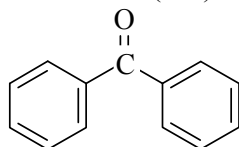
Для органічних сполук найбільш широко використовують три системи назв:

1) тривіальну номенклатуру (історичну);

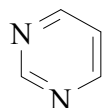
2) раціональну номенклатуру;

3) міжнародну або систематичну номенклатуру (ІЮПАК).

Кожній речовині, виділеній з природного джерела або одержаній синтетично, дослідники давали свою **тривіальну** (історичну) назву. Часто одній речовині різними дослідниками давались різні назви, які використовувалися як рівнозначні. Тривіальні назви найбільш широко використовують для складних, багатофункціональних сполук: вітамінів, гормонів, ферментів, алкалоїдів, вуглеводів, амінокислот, оксикислот тощо. Тривіальні назви органічних сполук у деяких випадках є єдиними й їх необхідно запам'ятовувати, наприклад:



бензофенон

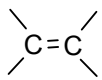
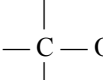
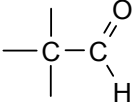




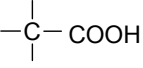
піримідин

**За раціональною номенклатурою** органічні сполуки розглядають як похідні першого (рідше другого) представника відповідного гомологічного ряду, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені **вуглеводневими радикалами**.

Коли дають назву, називають спочатку радикали, починаючи з найменшого, а потім сам представник. Щоб правильно назвати сполуку за раціональною номенклатурою, потрібно добре знати назви вуглеводневих радикалів і назви перших представників гомологічних рядів. Назви радикалів приводяться з історичних назв насичених вуглеводнів із заміною суфікса *-ан* на *-ил* (*-іл*):

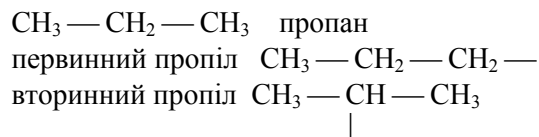
**Таблиця 32. Раціональні назви деяких груп атомів**

етилен		 карбінол
ацетилен	$—\text{C}\equiv\text{C}—$	 ацетатний альдегід, ацетальдегід

бензен			кетон
етер —O—			ацетатна кислота
амін —NH <sub>2</sub>			

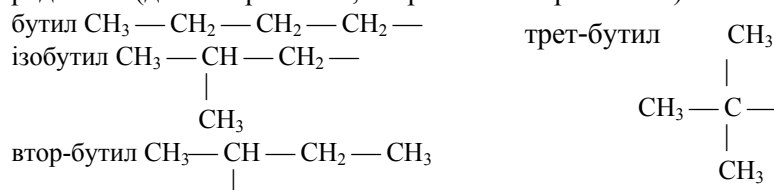
Інші функціональні групи: галогени, нітрогрупа, сульфогрупа – прирівнюють до радикалів і називають до або після них.

Радикали отримують шляхом відщеплення атомів Гідрогену від молекули вуглеводню, при цьому можуть виникнути первинні, вторинні й третинні радикали. У молекулі пропану є первинні й вторинні атоми Карбону й тому залежно від місця відщеплення Гідрогену є два радикали.

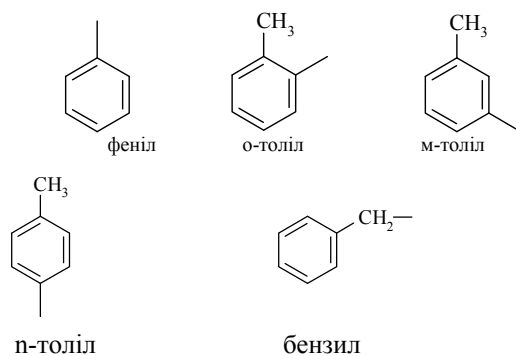


Слово первинний у назвах радикалів опускається й не пишеться. Вторинний пропіл має також історичну назву – **ізопропіл**.

Радикали, як і молекули, можуть бути нормальними і розгалуженими (ізорадикали). У зв'язку з цим із бутану отримують чотири радикали (два – первинних, вторинний та третинний):



Третинні радикали завжди мають розгалужену будову, а через це префікс **ізо-** у назвах опускається. Приведемо назви деяких ароматичних радикалів:



У молекулі бензену положення, розміщені поряд, називають **орто**–положення; положення через один атом Карбону називають **мета**–положення; положення через два атоми Карбону називають **пара**–положення. У назвах вони позначаються першими буквами: **о–, м–, п–**.

**Номенклатура ІЮПАК**– це номенклатура, яка розроблена Міжнародним союзом теоретичної і прикладної хімії (IUPAC).

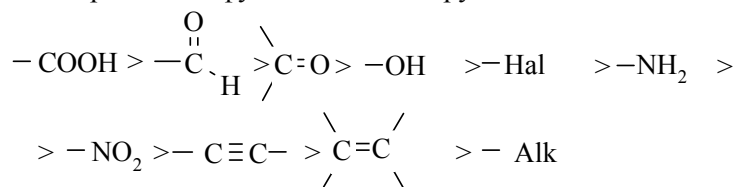
За цією номенклатурою всі сполуки розглядають як похідні насичених нормальних вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені відповідними функціональними групами. Кожну функціональну групу позначають у назвах вуглеводню суфіксом, який додають до назви алканів. Місце положення функціональної групи позначають цифрою. У випадку подвійних і потрійних зв'язків із двох цифр беруть меншу.

Назва групи	Формула	Закінчення
карбоксильна група	— COOH	-ова кислота
альдегідна група	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	-аль
кетонна група (карбонільна)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	-он
спиртова група	— OH	-ол
подвійний зв'язок	$\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	-ен(єн)
потрійний зв'язок	— C ≡ C —	-ин(ін)

### Правила надання назв сполукам за номенклатурою ІЮПАК:

1. Виділяють головний ланцюг (карбонівий скелет). За головний приймається якнайдовший карбонівий ланцюг, що містить найбільше число функціональних груп.

2. Нумерують атоми Карбону головного ланцюга. Початок нумерації визначає найбільш старша функціональна група. Порядок старшинства функціональних груп такий:



3. Цифрами позначають місце розміщення й називають бокові розгалуження у вигляді радикалів, а також деякі функціональні групи: галогени, аміногрупи, нітрогрупи.

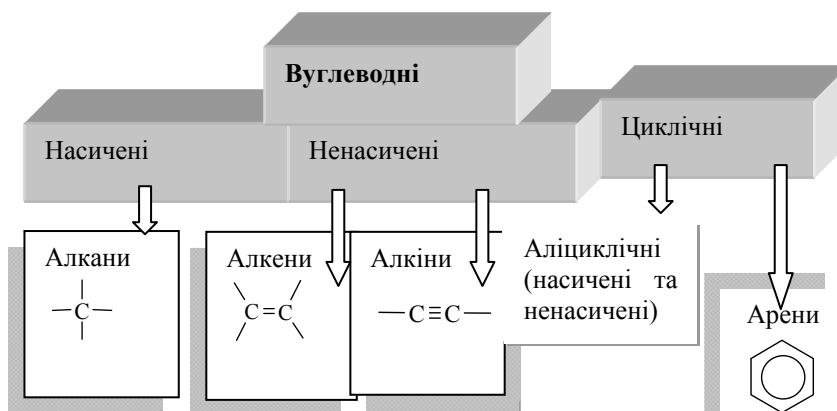
4. Називають головний карбонівий ланцюг із використанням історичних назв насичених вуглеводнів: метан, етан, пропан, бутан, пентан.

5. До назви головного ланцюга додають суфікси функціональних груп, або префікси радикалів за алфавітом, вказуючи при цьому на їх місце знаходження цифрами. Однакові функціональні групи додають.

## Тема 14. Вуглеводні

### 1. Поняття про вуглеводні, їх класифікація

**Вуглеводні** ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) – найпростіші за елементним складом органічні сполуки, які містять лише Карбон і Гідроген. За будовою карбонівий ланцюга та характером С – С зв'язків вуглеводні поділяють на **насичені**, **ненасичені** та **циклічні**:

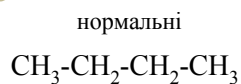


Аліциклічні (насичені та ненасичені)

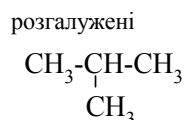
До насичених вуглеводнів (алканів) належить велика група сполук у молекулах яких всі атоми Карбону перебувають у стані  $sp^3$  – гібридизації й тому зв'язані між собою лише одинарними (простими)  $\sigma$  - зв'язками, утворюючи незамкнені ланцюги. Усі інші валентності атомів Карбону не використані на утворення C-C зв'язків, насичені атомами Гідрогену. Звідси й інша назва цих сполук – насичені вуглеводні. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n = 1, 2, 3 \dots$

№ п/п	Назва	Формула
1	Метан	$CH_4$
2	Етан	$C_2H_6$
3	Пропан	$C_3H_8$
4	Бутан	$C_4H_{10}$
5	Пентан	$C_5H_{12}$
6	Гексан	$C_6H_{14}$
7	Гептан	$C_7H_{16}$
8	Октан	$C_8H_{18}$
9	Нонан	$C_9H_{20}$
10	Декан	$C_{10}H_{22}$

За своєю будовою алкани поділяють на дві групи – **нормальні й розгалужені**:



бутан



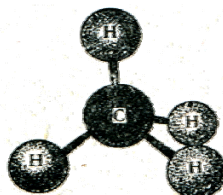
ізобутан

У процесі утворення хімічних зв'язків хмари всіх валентних електронів атома Карбону (одного s-електрона й трьох p-електронів) вирівнюються, стають однаковими. При цьому всі вони набувають форми несиметричних, витягнутих у напрямі вершин тетраедра об'ємних вісімок. Кут між осями гібридних електронних хмар дорівнює  $109^{\circ}28'$ , що дає їм можливість, як однойменно зарядженим, максимально віддалитись одна від одної. Оскільки такі хмари витягнуті в напрямі від ядра атома до вершин тетраедра, вони можуть значно перекриватися з електронними хмарами атомів Гідрогену, що спричиняє виділення більшої кількості енергії та утворення міцних однакових за властивостями хімічних зв'язків. Такий вид гібридизації називають  $sp^3$ -гібридизацією.

Щоб краще уявити розміщення в просторі атомів у молекулі алканів, у органічній хімії користуються різноманітними моделями молекул, наприклад:



а



б



в

тетраедрична

кулестержнева

модель Стюарта

У ряду алканів існує один тип ізомерії – **структурна**. Структурна ізомерія насичених вуглеводнів виникає завдяки зміні порядку зв'язку атомів Карбону в ланцюгу починаючи з четвертого члена гомологічного ряду алканів (бутан і ізобутан).

За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв для вуглеводнів із розгалуженим ланцюгом проводять у такому порядку.

1. Вибирають найдовший (головний) карбоновий ланцюг. Він повинен мати найбільшу кількість замісників (радикалів).



2. Нумерують атоми Карбону в ньому, починаючи з того кінця, до якого ближче стоїть замісник (радикал).

Якщо різні радикали рівновіддалені від кінців ланцюга, то нумерацію починають з того кінця, ближче до якого стоїть радикал, який в назві ставлять на перше місце.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься замісник (радикал), потім назву радикала й тільки після цього назву головного ланцюга.

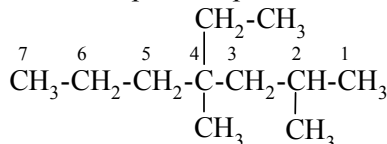
Радикали в різній літературі називають в алфавітному порядку або за розмірами. Якщо радикали повторюються, то в назві перелічують цифри, що вказують їх положення, а кількість однакових радикалів позначають префіксами ди -, три -, тетра – і т.д.

Наприклад:

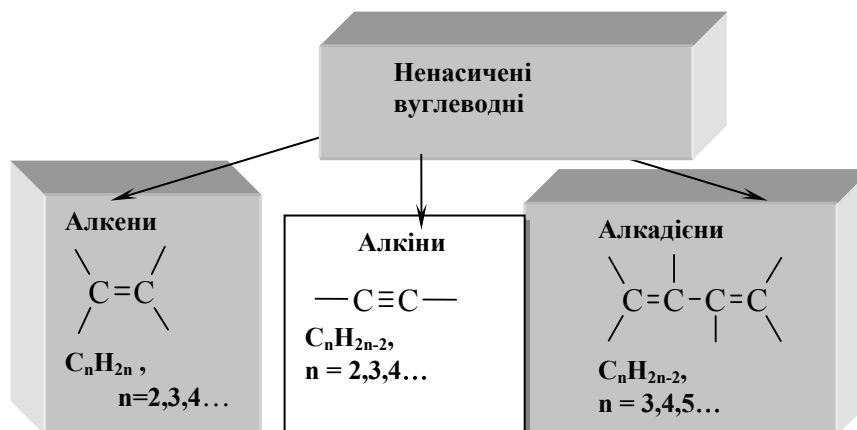
4-етил-2,4-диметилгептан,

або

2,4-диметил-4-етилгептан



**Ненасиченими** вуглеводнями називають сполуки, в молекулах яких є кратні зв'язки (алкени – подвійний, алкіни – потрійний, алкадієни – два подвійних зв'язки).



Таблиця 33. Гомологічний ряд алкенів ( $C_nH_{2n}$ ) та алкінів ( $C_nH_{2n-2}$ )

№ п/п	Алкени		Алкіни	
	назва	формула	назва	формула
1	Етен (етилен)	$C_2H_4$	Етин (ацетилен)	$C_2H_2$
2	Пропен	$C_3H_6$	Пропін	$C_3H_4$
3	Бутен	$C_4H_8$	Бутин	$C_4H_6$
4	Пентен	$C_5H_{10}$	Пентин	$C_5H_8$
5	Гексен	$C_6H_{12}$	Гексин	$C_6H_{10}$
6	Гептен	$C_7H_{14}$	Гептин	$C_7H_{12}$
7	Октен	$C_8H_{16}$	Октин	$C_8H_{14}$
8	Нонен	$C_9H_{18}$	Нонін	$C_9H_{16}$
9	Децен	$C_{10}H_{20}$	Децин	$C_{10}H_{18}$

**Алкінами** або ненасиченими вуглеводнями ацетиленового ряду називають органічні сполуки, що містять у складі своєї молекули один потрійний зв'язок (один  $\sigma$  і два  $\pi$ ) і мають загальну формулу  $C_nH_{2n-2}$ .

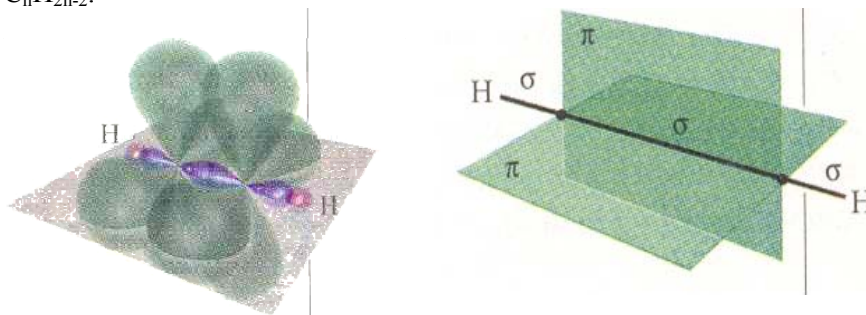


Рис.49. Схема електронної будови молекули ацетилену

Атоми Карбону, що сполучені потрійним зв'язком знаходяться в стані  $sp$ -гібридизації (валентний кут-  $180^\circ$ , довжина зв'язку –  $0,120$  нм, енергія  $C\equiv C$  зв'язку –  $812$  кДж/моль). Для алкенів та алкінів характерна **структурна ізомерія**, яка пов'язана з розгалуженням карбонового ланцюга й положенням кратного зв'язку.

Крім цього, в ряду етиленових вуглеводнів існує й **просторова** (геометрична) або цис- транс-ізомерія, тому кількість ізомерів у ряду алкенів набагато більша, ніж у ряду алкінів.

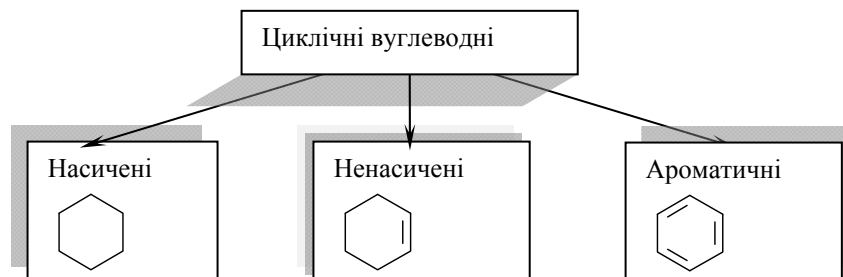


**Рис. 50. Моделі просторової будови молекули ацетилену**

**Таблиця 34. Кількість можливих ізомерів алкенів і алкінів**

Формула	Кількість ізомерів з даним вмістом атомів Карбону, n										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_nH_{2n}$	1	1	3	5	13	27	66	153	377	914	2281
$C_nH_{2n-2}$	1	1	2	3	7	14	32	72	171	405	989

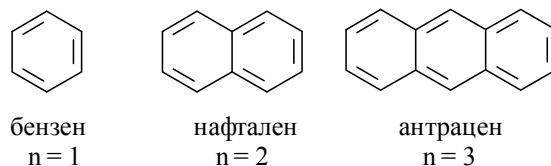
**Вуглеводні**, що містять у молекулах кільцеві структури, називають карбоциклічними сполуками. За числом атомів Карбону в циклі розрізняють три-, чотири-, п'яти-, шестичленні і т.д. циклічні сполуки. За кількістю циклів вони бувають моно-, ди-, три- та поліциклічними сполуками. За характером С – С зв'язків циклічні вуглеводні поділяють на **насичені**, **ненасичені** та **ароматичні (арени)**:



Насичені та ненасичені циклічні вуглеводні за своїми властивостями подібні до відповідних їм алканів і алкенів.

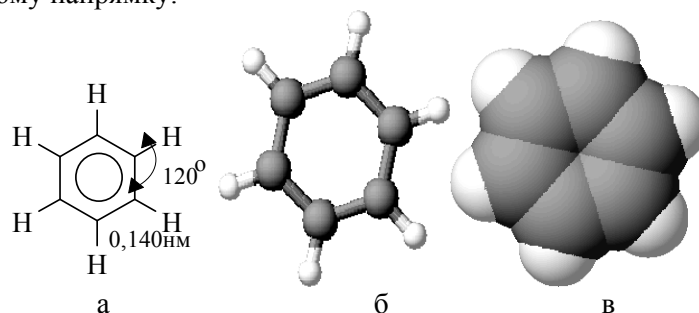
Ароматичні вуглеводні, незважаючи на те, що якби мають кратні зв'язки, вступають у реакції заміщення, а не приєднання. У 1931 р. Хюкель сформулював правило, яке говорить, що сполука повинна проявляти ароматичні властивості, якщо в її молекулі існує плоске кільце з  $(4n+2)\pi$ -елекtrонами, де  $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Наприклад:



Важливим представником ароматичних вуглеводнів є бензен ( $C_6H_6$ ), що містить  $6\pi$ -електронів у спряженій системі (енергія спряження – 150 кДж/моль). Всі атоми Карбону бензену перебувають у стані  $sp^2$ -гібридизації, валентний кут –  $120^\circ$ , довжина та енергія С-С зв'язку – 0,140 нм і 412 кДж/моль відповідно.

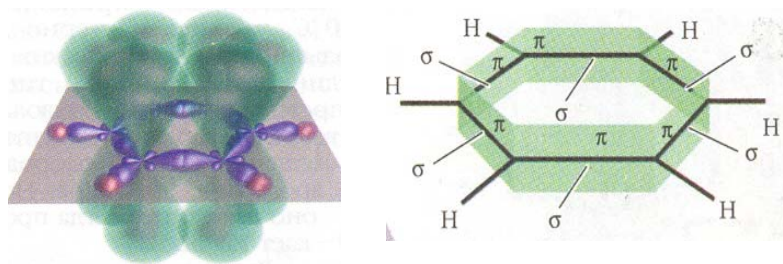
У результаті перекривання р-електронів р-орбіталей шести атомів Карбону утворюється єдина  $\pi$ -електронна хмара, розміщена над і під кільцем, причому р-електрони не зв'язані з будь-яким одним атомом Карбону і можуть переміщуватись відносно них у тому чи іншому напрямку.



**Рис. 51. Будова молекули бензену.**

а – розміщення зв'язків у молекулі; б – кулестержнева модель;

в – модель молекули за Стюартом.



**Рис. 52. Схема електронної будови молекули бензену**

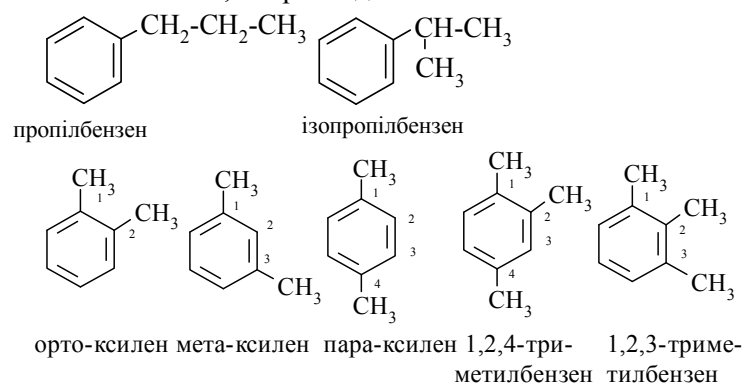
Склад молекул гомологів бензену виражають формулою  $C_nH_{2n-6}$  ( $n = 6, 7, 8$ ). У ряду гомологів бензену існує два типи ізомерії – структурна ізомерія замісників та ізомерія положення радикалів у бензольному ядрі.

Структурна ізомерія виникає завдяки зміні порядку зв'язку атомів Карбону в ланцюгу замісників (характерна для монозаміщених гомологів бензену).

**Таблиця 35. Кількість можливих ізомерів аренів ряду бензену**

Формула	Кількість ізомерів з даним вмістом атомів Карбону, n						
	6	7	8	9	10	11	12
$C_nH_{2n-6}$	1	1	4	8	22	51	136

Для двох і більше заміщених бензену ізомерія пов'язана з положенням замісників, наприклад:

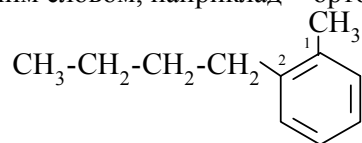


Для найменування аренів використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин: тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC).

Назви перших представників гомологічного ряду бензену склалися **історично**, наприклад: бензол ( $C_6H_6$ ), толуол ( $C_7H_8$ ), ксилол ( $C_8H_{10}$ ).

За **раціональною номенклатурою** ариени розглядають як похідні бензену, у молекулі якого один або два атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами. До назв радикалів додають слово бензен. Положення замісників у випадку двозаміщених бензенів вказують за допомогою слів **орто** (1,2-), **мета** (1,3-) та **пара** (1,4-положення).

Повну раціональну назву ароматичного вуглеводню пишуть одним словом, наприклад – орто-метилбутилбензен:

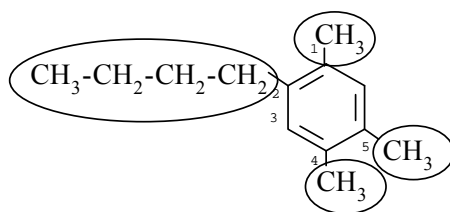


За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв для заміщених ароматичних вуглеводнів проводять у такому порядку.

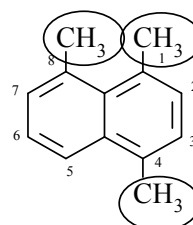
1. За головний карбоновий ланцюг вибирають атоми циклу.
2. Нумерують атоми Карбону в ньому так, щоб місцезнаходження радикалів (замісників) позначались найменшими цифрами.
3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься радикал (замісник), потім назву радикала й тільки після цього назву циклу.

Радикали називають в алфавітному порядку або за розмірами. Якщо радикали повторюються, то в назві перелічують цифри, що вказують їх положення, а кількість однакових радикалів позначають префіксами ди -, три -, тетра – і т.д.

Наприклад:



1,4,5-триметил-2-бутилбензен



1,4,8-триметилнафтален

## 2. Властивості вуглеводнів

Перші чотири насичені вуглеводні – гази, сполуки від  $C_5$  до  $C_{15}$  – рідини з характерним запахом бензину чи гасу, а починаючи з  $C_{16}$  – тверді речовини, які з підвищенням їх температури кипіння втрачають запах.

Температура кипіння гомологів нормальної будови зростає із збільшенням числа атомів у молекулі. Відповідно підвищується температура плавлення й густина.

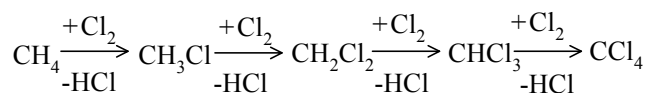
**Таблиця 36. Фізичні властивості алканів нормальної будови**

Назва	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Густина $d_4^{20}$
Метан	$CH_4$	-182,5	-161,5	0,415 (за $-164^\circ C$ )
Етан	$H_3C - CH_3$	-173,3	-88,6	0,561 (за $-100^\circ C$ )
Пропан	$H_3C - CH_2 - CH_3$	-187,7	-42,7	0,585 (за $-44^\circ C$ )
Бутан	$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	-135,3	-0,5	0,60 (за $0^\circ C$ )
Пентан	$H_3C - (CH_2)_3 - CH_3$	-129,7	36,7	0,626
Гексан	$H_3C - (CH_2)_4 - CH_3$	-95,3	68,7	0,660
Гептан	$H_3C - (CH_2)_5 - CH_3$	-90,6	98,4	0,683
Октан	$H_3C - (CH_2)_6 - CH_3$	-56,8	125,7	0,702
Нонан	$H_3C - (CH_2)_7 - CH_3$	-53,5	150,8	0,717
Декан	$H_3C - (CH_2)_8 - CH_3$	-29,6	174,1	0,730
Пентадекан	$H_3C - (CH_2)_{13} - CH_3$	10	270,5	0,768
Ейкозан	$H_3C - (CH_2)_{18} - CH_3$	36,8	342,7	0,778 (за $37^\circ C$ )
Пентакозан	$H_3C - (CH_2)_{23} - CH_3$	53,7	400	0,8012
Триконтан	$H_3C - (CH_2)_{28} - CH_3$	65,8	446,4	0,8097
Гектан	$H_3C - (CH_2)_{98} - CH_3$	115,2	–	–

Насичені вуглеводні з розгалуженим ланцюгом киплять за нижчої температури, ніж ізомери з нормальним ланцюгом. Усі алкани легші за воду й як неполярні сполуки не розчиняються в ній. Нерозчинні вони й в інших полярних розчинниках. У неполярних органічних розчинниках насичені вуглеводні розчиняються дуже добре.

Насичені вуглеводні вступають у реакції, які супроводжуються розривом зв'язків С–Н (реакції заміщення Гідрогену) та С–С (реакції розщеплення молекули). Висока міцність цих зв'язків, практично відсутня полярність і низька поляризованість зумовлюють хімічну інертність насичених вуглеводнів. Реакції відбуваються лише в жорстких умовах (нагрівання, опромінення) і супроводжуються в основному гомолітичним розщепленням зв'язків, яке потребує менших затрат енергії, ніж гетеролітичне. Гомолітичні реакції заміщення у насичених вуглеводнів часто мають ланцюговий характер.

**Галогенування.** Радикальне галогенування насичених вуглеводнів здійснюється під впливом ультрафіолетових променів або за температури близько  $300^{\circ}\text{C}$  і супроводжується утворенням суміші різних продуктів.



Механізм реакції заміщення Гідрогену на Хлор.

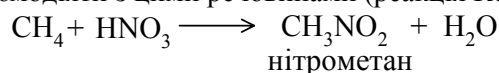
Стадія	Реакція	Назва стадії
1	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$	ініціювання ланцюга
2	$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \cdot\text{CH}_3$	} ріст ланцюга
3	$\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	
4	$\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$	

У ролі галогенуючого агента використовують також бром. Фтор взаємодіє з насиченими вуглеводнями дуже енергійно (із вибухом), а йод у реакцію прямого заміщення Гідрогену не вступає.

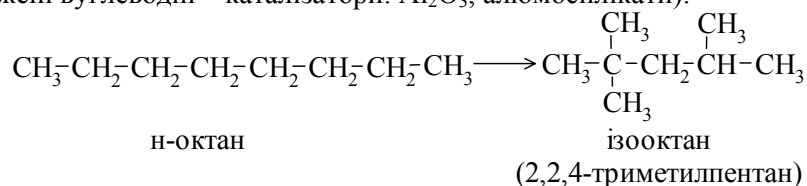


Напрямок заміщення Гідрогену на галоген у інших представників цього ряду (починаючи з пропану) визначається закономірностями, вперше встановленими В.В. Марковниковим: **найкраще заміщення відбувається біля третинного, важче біля вторинного й найважче біля первинного атома Карбону**. Це пояснюється різною енергією зв'язку С–Н, яка у випадку первинного атома Карбону становить 415,8 кДж/моль, вторинного – 394,8 і третинного – 378 кДж/моль.

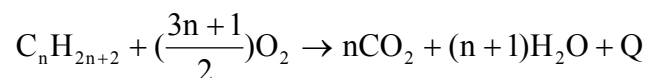
**Нітрування.** За нормальної температури концентрована нітратна кислота не діє на насичені вуглеводні, а при нагріванні окиснює їх. Розбавлена нітратна кислота при нагріванні до 140<sup>0</sup>С і підвищеного тиску, як встановив М.І. Коновалов (1889р.), здатна взаємодіяти з цими речовинами (реакція Коновалова



**Ізомеризація** перетворення алканів нормальної будови в розгалужені вуглеводні – каталізатори: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосилікати):



**Окиснення (горіння).** За температури вище 300<sup>0</sup>С насичені вуглеводні займаються й згорають із утворенням CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O та виділенням енергії:



**Таблиця 37. Теплоти згорання алканів**

Формула	Назва	Теплота згорання, ккал/моль
CH <sub>4</sub> (г)	метан	212,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	етан	372,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	пропан	530,6

Перші три представники гомологічного ряду етиленових вуглеводнів – гази, починаючи з C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> – рідини, а C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> і вищі ал-

кени – тверді речовини. Із збільшенням молекулярної маси алкену підвищуються їх температури плавлення і кипіння. Алкени з карбоновим ланцюгом нормальної будови киплять за вищої температури, ніж ізомери, які мають розгалужену структуру. Переміщення подвійного зв'язку в центр молекули викликає підвищення температури кипіння і температури плавлення алкену.

**Таблиця.38. Фізичні властивості алкенів з нормальним ланцюгом і подвійним зв'язком на початку ланцюга**

Назва вуглеводню	Формула	Агрегатний стан за нормальних умов	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d_4^{20}$
Етилен (етен)	$C_2H_4$	Гази	-169,2	-103,8	0,0570
Пропілен (пропен)	$C_3H_6$		-185,2	-47,7	0,610*
Бутилен (1-бутен)	$C_4H_8$		-185,3	-6,3	0,630*
Амілен (1-пентен)	$C_5H_{10}$	Рідини	-165,2	+30,1	0,641
1-Гексен	$C_6H_{12}$		-139,8	+63,5	0,673
Октадецен	$C_{18}H_{36}$	Тверда речовина	+18	+179	0,790***

\* за температури кипіння. \*\* за  $-10^\circ C$ . \*\*\* за  $18^\circ C$ .

Ацетиленові вуглеводні від  $C_2H_2$  до  $C_4H_6$  за звичайних умов газоподібні речовини. Починаючи з  $C_5H_8$  – рідини, а  $C_{16}H_{30}$  і вищі алкіни – тверді речовини. Алкіни мають вищі температури кипіння, ніж подібні до них алкени з такою самою кількістю атомів Карбону у молекулі. Густина ацетиленових вуглеводнів також вища, ніж алкенів.

**Таблиця 39. Фізичні властивості алкінів із нормальним ланцюгом і потрійним зв'язком на початку ланцюга**

Назва вуглеводню	Формула	Агрегатний стан за нормальних умов	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d_4^{20}$
Етин (ацетилен)	$C_2H_2$	Гази	-81,8	-83,6	0,565
Пропін	$C_3H_4$		-102,7	-23,3	0,670*

1-Бутин	$C_4H_6$		-122,5	+8,5	0,678**
1-Пентин	$C_5H_8$	Рідини	-98,7	+39,7	0,691
1-Гексин	$C_6H_{10}$		-132,0	+71,4	0,716

\* за температури кипіння. \*\* за  $^{\circ}C$ .

Перші три представники гомологічного ряду етиленових вуглеводнів – гази, починаючи з  $C_5H_{10}$  – рідини, а  $C_{18}H_{36}$  і вищі алкени – тверді речовини. Із збільшенням молекулярної маси алкену підвищуються їх температури плавлення і кипіння. Алкени з карбоновим ланцюгом нормальної будови киплять за вищої температури, ніж ізомери, які мають розгалужену структуру. Переміщення подвійного зв'язку в центр молекули викликає підвищення температури кипіння і температури плавлення алкену.

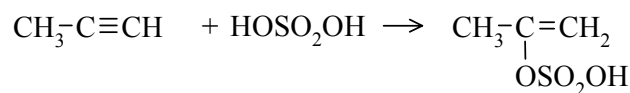
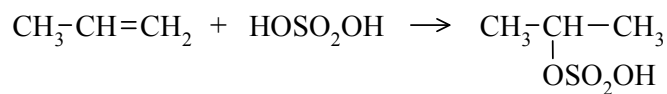
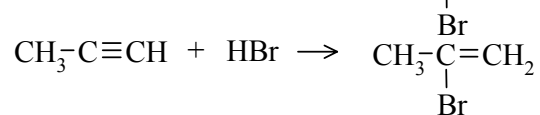
**Таблиця.40. Фізичні властивості алкенів з нормальним ланцюгом і подвійним зв'язком на початку ланцюга**

Назва вуглеводню	Формула	Агрегатний стан за нормальних умов	$T_{пл}, ^{\circ}C$	$T_{кип}, ^{\circ}C$	$d_4^{20}$
Етилен (етен)	$C_2H_4$	Гази	-169,2	-103,8	0,0570
Пропілен (пропен)	$C_3H_6$		-185,2	-47,7	0,610*
Бутилен (1-бутен)	$C_4H_8$		-185,3	-6,3	0,630*
Амілен (1-пентен)	$C_5H_{10}$	Рідини	-165,2	+30,1	0,641
1-Гексен	$C_6H_{12}$		-139,8	+63,5	0,673
Октадецен	$C_{18}H_{36}$	Тверда речовина	+18	+179	0,790***

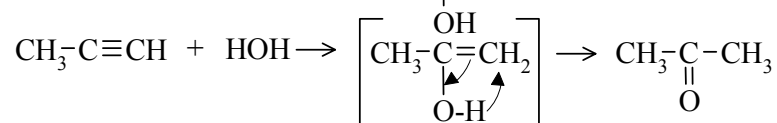
\* за температури кипіння. \*\* за  $-10^{\circ}C$ . \*\*\* за  $18^{\circ}C$ .

Ацетиленові вуглеводні від  $C_2H_2$  до  $C_4H_6$  за звичайних умов газоподібні речовини. Починаючи з  $C_5H_8$  – рідини, а  $C_{16}H_{30}$  і вищі алкіни – тверді речовини. Алкіни мають вищі температури кипіння, ніж подібні до них алкени з такою самою кількістю атомів Карбону у молекулі. Густина ацетиленових вуглеводнів також вища, ніж алкенів.

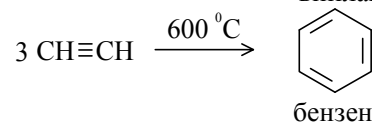
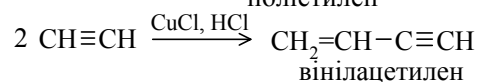
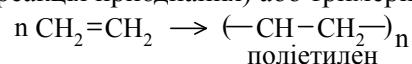




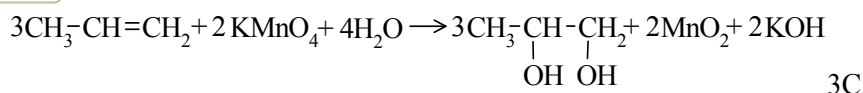
**Реакція гідратації** (приєднання води). У випадку алкенів утворюються спирти, а алкінів – альдегіди або кетони (реакція Кучерова):



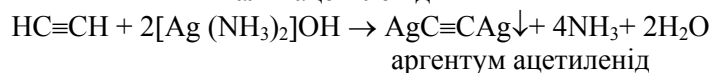
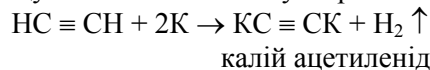
**Реакції полімеризації.** Для алкенів характерне утворення високомолекулярних сполук (полімерів), а для алкінів – димерів (лінійна реакція приєднання) або тримерів (циклічна тримеризація):



**Реакції окиснення.** Ненасичені вуглеводні, на відміну від насичених, окиснюються вже за кімнатної температури: етиленові окиснюються калій перманганатом до двохатомних спиртів (гліколі), ацетилен – до оксалату в лужному середовищі:



**Реакції заміщення.** Через велику полярність С—Н зв'язку, ацетиленові вуглеводні, на відміну від етиленових, володіють слабкими кислотними властивостями, тобто атоми Гідрогену можуть заміщуватися металами з утворенням солей – ацетиленідів:



Бензен і його найближчі гомологи – безбарвні рідини з характерним запахом. Вищі гомологи бензену та поліциклічні ацени – тверді речовини.

Гомологи бензену з розгалуженим бічним ланцюгом киплять при нижчій температурі, ніж ізомери з нормальним ланцюгом. Усі ацени легші за воду й як неполярні сполуки не розчиняються в ній. У неполярних органічних розчинниках ароматичні вуглеводні розчиняються дуже добре.

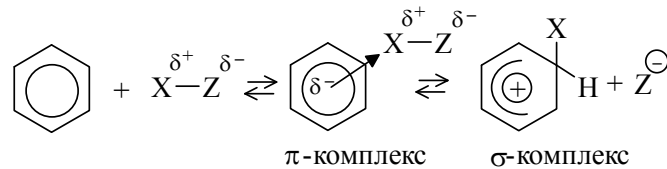
**Таблиця 42. Фізичні властивості ароматичних вуглеводнів**

Арен	Формула	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	d <sub>20</sub> <sup>4</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Бензен	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+5,5	80,1	0,8790	1,501
Толуен	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-95,0	110,6	0,8869	1,496
Етилбензен	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-94,9	136,2	0,8670	1,499
о-Ксилен	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-25,2	144,4	0,8802	1,505
м- Ксилен	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-47,8	139,1	0,8642	1,492
п-Ксилен	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	+13,2	138,3	0,8611	1,498
Пропілбензен	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-99,2	159,5	0,8617	1,490
Ізопропілбензен	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-96,9	152,5	0,8640	1,495
Нафтаден	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80	218	–	–
Антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	217	354	–	–
Фенантрен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	101	340	–	–

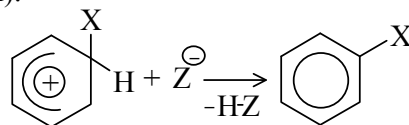
Для ароматичних вуглеводнів характерні **реакції електрофільного заміщення ( $S_N2$ ) Гідрогену** в ароматичному ядрі, а не **приєднання**, що пов'язано з особливою енергетичною стійкістю їх спряжених систем.

Реакція електрофільного заміщення протікає у дві стадії:

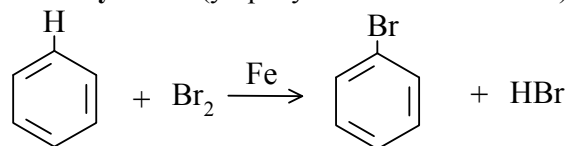
а) **стадія електрофільного приєднання** (приєднання електрофільної частинки до ароматичного ядра – лімітуюча):



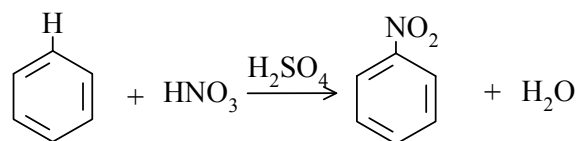
б) **стадія відщеплення Гідрогену** (відновлення ароматичної системи):



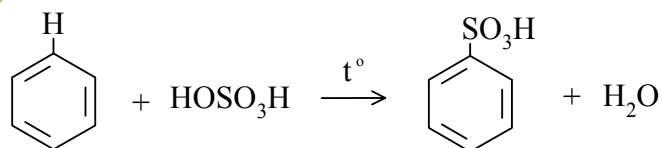
**Галогенування** (у присутності кислот Люїса):



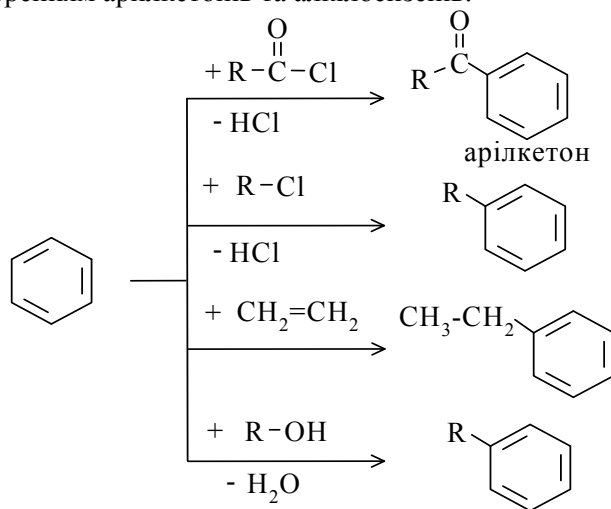
**Нітрування** бензену відбувається під дією нітруючої суміші повільно й приводить до утворення нітропохідних бензену:



**Сульфування.** При слабкому нагріванні димляча сульфатна кислота повільно сульфує ароматичні вуглеводні. При цьому одержують ароматичні сульфо кислоти:



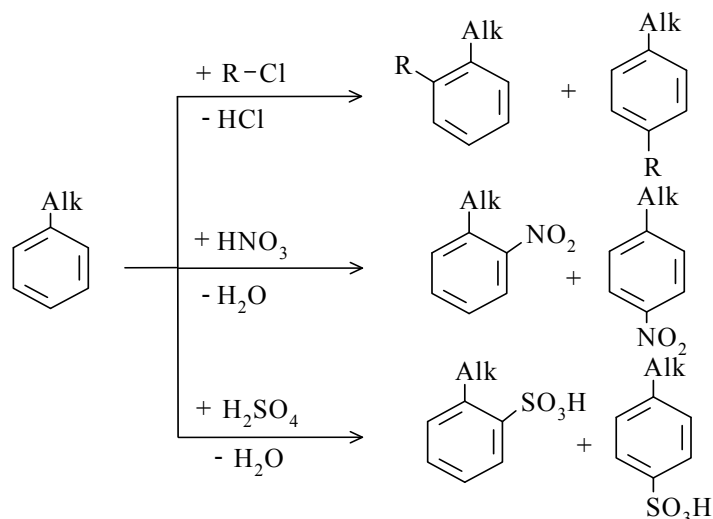
**Ацилювання та алкілювання.** В умовах реакції Фріделя-Крафтса ароматичні вуглеводні реагують з галогеноангідрідами карбонових кислот, галогеноалканами, алкенами та спиртами з утворенням арилкетонів та алкілбензенів:



Реакції заміщення Гідрогену в бензольному ядрі монозаміщених гомологів бензену залежать від природи замісника і відбуваються за певними правилами.

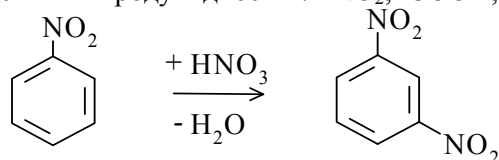
**Замісники I роду** (електронодонорні) направляють наступні замісники в орто- і пара-положення, при цьому реакції заміщення відбуваються в більш м'яких умовах.



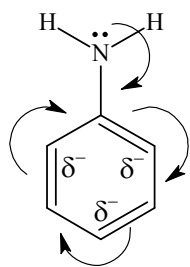


До замісників I роду відносять:  $-\text{Alk}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  та ін.

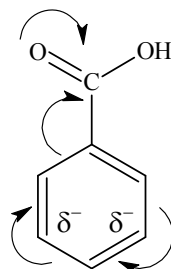
**Замісники II роду** (електроноакцепторні) направляють наступні замісники в мета-положення, реакції відбуваються в більш жорстких умовах у порівнянні з незаміщеним бенzenом. До замісників II роду відносять:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ .



Орієнтуючі властивості замісників пояснюються їх впливом на електронну хмару бензольного кільця. Донорні замісники проявляють позитивні індукційний або мезомерний ефекти, акцепторні замісники – негативні:

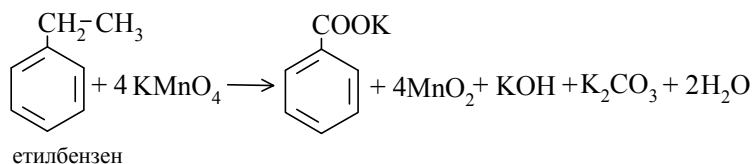
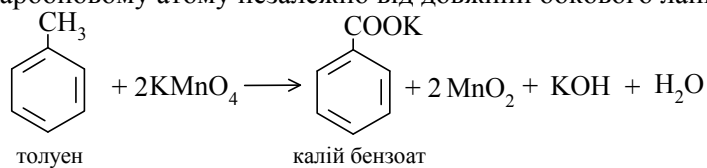


+ М-ефект

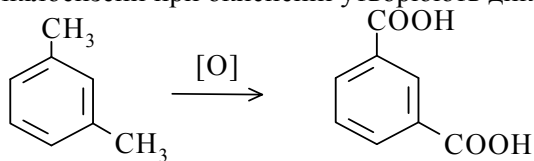


- М-ефект

Ароматичні системи стійкі щодо окисників. Бензен не окиснюється  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Гомологи бензену окиснюються по  $\alpha$  - Карбонівому атому незалежно від довжини бокового ланцюга.



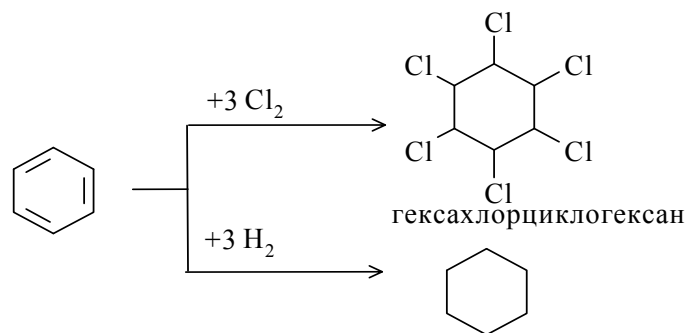
Діалкілбензени при окисненні утворюють дикарбоніві кислоти:



м-диметилбензен

ізофталева кислота

Реакції **присднання** ароматичних вуглеводнів відбуваються в жорстких умовах у присутності каталізаторів. Так, бензен при опроміненні яскравим світлом може присднувати хлор, а в присутності платини – водень з утворенням циклогексану:



### 3. Найважливіші представники вуглеводнів, їх значення та застосування<sup>1</sup>

**Метан** – складова частина природного газу, енергоносіє, сировина, з допомогою якої отримують цілий ряд органічних продуктів.

**Ізооктан** (2,2,4-триметилпентан) – є однією з речовин, за якою визначають цінність бензину, якість якого характеризують октановим числом. Чим вище октанове число, тим якість бензину краща. Для підвищення октанового числа до бензину додають ізооктан та інші дешеві сполуки з розгалуженим карбоновим ланцюгом, а також плюмбум тетраетил.

**Вазелінове масло** (рідкий парафін) – цінний лікарський препарат, який містить насичені вуглеводні з числом атомів Карбону до 15. Застосовується як послаблюючий засіб, є складовою частиною парафінової мазі. При внутрішньом'язовому введенні дуже повільно розсмоктується, тому застосовується як розчинник речовин, що вводяться з метою створення депо їх в організмі.

**Вазелін** – лікарський препарат, що є сумішшю твердих вуглеводнів з числом атомів Карбону від 12 до 25. Застосовується як основа для приготування мазей і паст, що використовуються як пом'якшувальний засіб при запальних процесах.

**Парафін** – лікарський препарат, що є сумішшю твердих вуглеводнів з числом атомів Карбону від 19 до 36. При ін'єкціях в

<sup>1</sup> Практичне значення органічних сполук дається за: Органічна хімія. Лабораторно-практичні заняття / Д.О. мельничук та ін.. – К.: Видавництво УААН, 1997. → 111 с.

тканини майже не розсмоктується, проростає сполучною тканиною, тому часто використовується для пластичних операцій. Застосовується також для лікування опіків, виразок, уражень шкіри («парафіноterapia»)

**Етилен** – цінна сировина для отримання винного (етилового) спирту, а також поліетилену. Застосовується як речовина, яка прискорює дозрівання фруктів та овочів.

**Пропілен** – застосовується для виготовлення поліпропіленової плівки, яка за своїми властивостями цінніша за поліетиленову. Вона має більш високу температуру плавлення (164–170 °C), стійка до дії кислот та масел, що дає можливість стерилізувати запаковані в ній харчові продукти.

**Ізобутилен (2-метилпропен)** – використовується для синтезу цінного полімеру – поліізобутилену. Низькомолекулярний поліізобутилен – в'язка масляниста рідина, яка застосовується як добавка до морозостійких мастил та як гідроізолятор в будівельній індустрії. Високомолекулярний поліізобутилен використовують як замітник каучука, як клеючий матеріал, та для захисту хімічної апаратури від дії хімічних середовищ.

**Ацетилен** – це цінна сировина для багатьох промислових синтезів. Його використовують для синтезу ароматичних вуглеводнів; для синтезу ацетальдегіду за реакцією Кучерова і далі – ацетатної кислоти й етилового спирту; для отримання вінілацетилену й далі – хлоропрену і синтетичного каучука; для отримання цінних розчинників; для автогенного зварювання й різання металів.

**Вінілацетилен (3-бутен-1-ин)** – важливий представник ряду ацетиленових вуглеводнів, який, приєднуючи молекулу HCl перетворюється в хлоропрен – вихідну речовину для синтезу так званого поліхлоропренового каучука.

Дивініл (1, 3-бутадієн) та ізопрен (2-метил-1,3-бутадієн) широко використовуються для синтезу каучука.

**$\alpha$ -Пінен** – основна складова частина скипидару сосни. Пінен є біциклічною ненасиченою сполукою. Використовується як розчинник лаків, фарб та ін.

**Бензен** – вихідна речовина в промисловості для одержання барвників та лікарських засобів, у виробництві синтетичного во-

локна, багатьох пластмас. Із бензену одержують фенол, нітробензен, анілін. Бензен – один із кращих розчинників органічних речовин.

**Толуен (метилбензен)** – застосовується для виробництва барвників, бензойного альдегіду, сахарину, бензойної кислоти.

**Стирен** –  $C_6H_5 - CH = CH_2$  легко полімеризується в скловидний полімер – полістирен, який застосовується як електроізоляційний матеріал, органічне скло. Добре забарвлюється, тому йде на виготовлення промислових товарів (гудзиків, гребінців і т.д.). Дуже цінні пінопласти з полістирену – легкі пористі полімерні матеріали. Полістирен використовується також у виробництві бутадієн-стиренового синтетичного каучука.

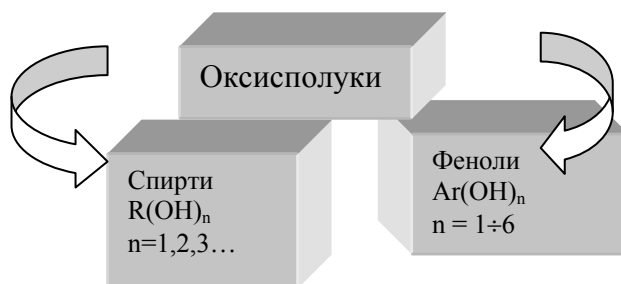
**Нафтаден (нафталін)** – ароматичний вуглеводень, який володіє антимікробною й протипаразитарною дією, проявляє репелентну дію на комах. У формі мазі та присипки застосовується як антисептичний засіб і засіб, що відлякує комах при ранах шкіри, в т.ч. при кастрації тварин. У вигляді препарату дезинсекталіну (40 % нафталіну і 60 % вугілля з домішками нейтральних вуглеводнів) використовують проти вошей і кліщів – переносників паразитарних захворювань крові тварин.

## Тема 15. Окси– та оксоорганічні сполуки

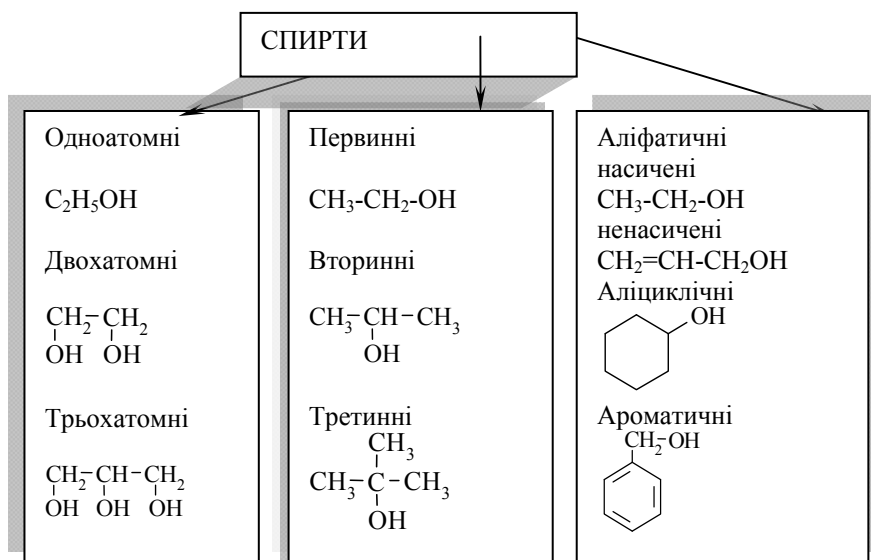
### 1. Поняття про оксисполуки, їх класифікація

**Оксисполуками** називають похідні вуглеводнів в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу ОН. У залежності від характеру вуглеводневого радикалу оксисполуки поділяють на **спирти й феноли**. У спиртах група ОН зв'язана з атомом Карбону, що знаходиться в стані  $sp^3$ -гібридизації, а в фенолах – безпосередньо з ароматичним атомом Карбону ( $sp^2$ -гібридизація).

Загальна формула спиртів –  $R(OH)_n$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Експериментально доведено, що кількість гідроксильних груп  $OH$  в молекулі спирту не може перевищувати кількості атомів Карбону.



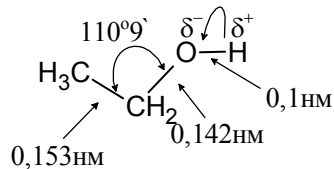
Спирти залежно від кількості гідроксильних груп поділяють на **одноатомні, двоатомні, трьохатомні** і т.д. Залежно від характеру атома Карбону, з яким сполучена гідроксильна група одноатомні спирти бувають **первинні, вторинні й третинні**. Залежно від природи вуглеводневого радикалу спирти можуть бути **аліфатичними (насичені й ненасичені), аліциклічними й ароматичними**.



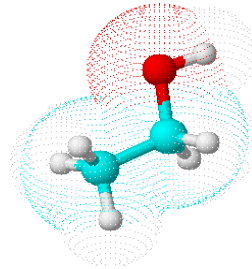
## 2. Спирти, будова, ізомерія та номенклатура

Важливими представниками спиртів є аліфатичні насичені спирти з загальною формулою  $C_nH_{2n+1}OH$ , де  $n = 1, 2, 3 \dots$

Всі атоми Карбону в них перебувають у стані  $sp^3$ -гібридизації й зв'язані між собою міцними  $\sigma$ -зв'язками, валентний кут  $C-O-H$  відхиляється від тетраедричного і дорівнює  $110^\circ 25'$ , енергія  $O-H$  зв'язку – 456 кДж/моль.



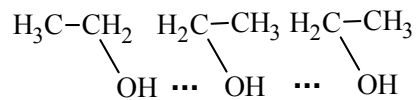
розміщення зв'язків у молекулі



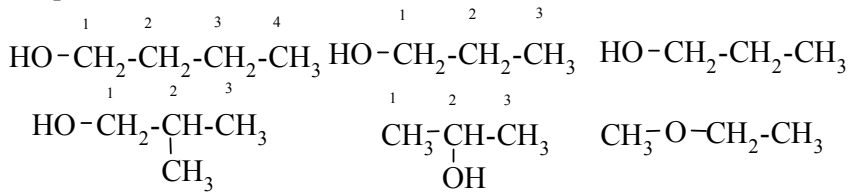
кулестержнева модель

**Рис. 54. Будова молекули етанолу**

У результаті міжмолекулярної взаємодії в спиртах виникає додатково водневий тип хімічного зв'язку, енергія – 20 кДж/моль.



Для спиртів характерна ізомерія карбонового ланцюга (**структурна**) і **положення групи OH**. Існує також **міжкласова ізомерія**, наприклад:



структурні ізомери      ізомери положення      міжкласові ізомери

Кількість можливих ізомерів насичених спиртів зростає пропорційно їх атомності.

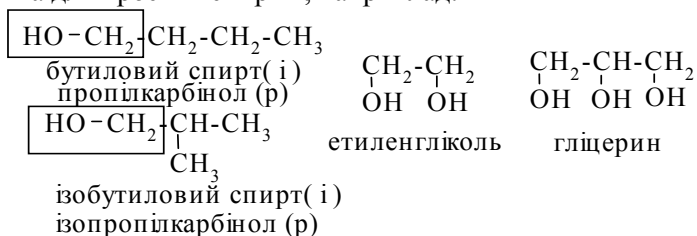
Для найменування спиртів використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин: **тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC).**

За основу **історичної номенклатури** одноатомних спиртів беруть найменування вуглеводневого радикалу у вигляді прикметника, вказують характер атому Карбону, біля якого розміщена група ОН (первинний, вторинний, третинний або ізо-структура) і додають слово “спирт”.

**Таблиця 44. Кількість можливих ізомерів одно-, дво- і трьохатомних насичених спиртів**

Формула	Кількість ізомерів з даним вмістом атомів Карбону, n						
	1	2	3	4	5	6	7
$C_nH_{2n+1}OH$	1	1	2	4	8	17	39
$C_nH_{2n}(OH)_2$	–	1	2	6	14	38	97
$C_nH_{2n-1}(OH)_3$	–	–	1	4	14	45	146

Двохатомні спирти за історичною номенклатурою називають **гліколями**, трьохатомні – **гліцеринами**. Історична номенклатура зручна для простих спиртів, наприклад:



За основу **раціонального** найменування одноатомного спирту беруть **карбінол  $CH_3OH$**  (стара назва метилового спирту), у молекулі якого один або декілька атомів Гідрогену заміщені на радикали. Спочатку називають радикали (за “старшинством”), потім карбінол. Згідно з раціональною номенклатурою бутиловий спирт називають пропілкарбінол, ізобутиловий – ізопропілкарбінол.

За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв спиртів проводять у такому порядку.

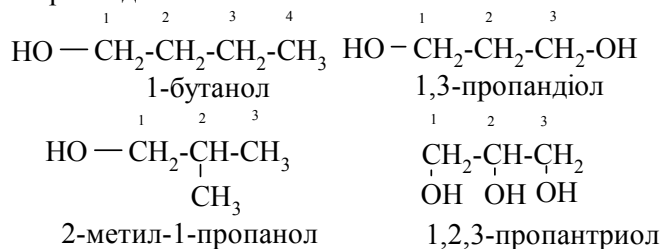
1. За головний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що містить групи ОН.



2. Нумерують атоми Карбону в ньому так, щоб місце знаходження груп ОН в першу чергу, а радикалів (замісників) – в другу, позначались найменшими цифрами.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься радикал (замісник), потім назву радикала, після цього назву карбонового ланцюга до якого додають суфікс **-ол**. Положення груп ОН вказують цифрами, а кількість – чисельниками ди -, три -, тетра – і т.д.

Наприклад:



### 3. Фізичні та хімічні властивості спиртів

Перші 11 представників гомологічного ряду одноатомних насичених спиртів – рідини, що мають запах алкоголю (середні – си-вушних олій), вищі спирти – тверді речовини без запаху. У спиртів висока температура кипіння, що пов'язано з асоціацією їх молекул за допомогою водневих зв'язків. Спирти з коротким карбоновим ланцюгом не розчиняються в неполярних розчинниках, але змішуються з водою в любых співвідношеннях; при чому розчинність у воді зростає з ростом кількості ОН-груп у молекулі спирту.

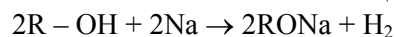
Таблиця 45. Фізичні властивості спиртів

Спирт	Формула	$T_{\text{пл}},$ °C	$T_{\text{кип}},$ °C	$d_4^{20}$
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}$	-98	65	0,7924
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-117	78	0,7891
1-пропанол	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-127	97	0,8044
2-пропанол	$i\text{зо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-88	82	0,7849

Пропенол	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	-129	97	0,8540
Пропінол	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	-48	113,6	0,9450
1-бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-89	118	0,8096
2-бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	-89	100	0,8078
Етиленгліколь	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-17	197	1,1155
Гліцерин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	17	290	-
Треїт	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$	88	-	-
Пентаеритрит	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	269	-	-
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	25,2	161	0,9624
Бензиловий спирт	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-15,3	205,4	1,0419

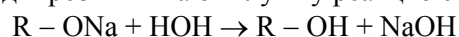
Спирти – амфотерні сполуки: проявляють властивості слабких кислот та основ. Амфотерність – властивість оксигрупи: кислотні властивості проявляє Гідроген оксигрупи, оскільки О–Н зв’язок полярний і оксисполука може дисоціювати як кислота; основні властивості оксигрупи зумовлені неподіленою парою електронів атома Оксигену.

**Кислотні властивості** – заміщення Гідрогену на метал:

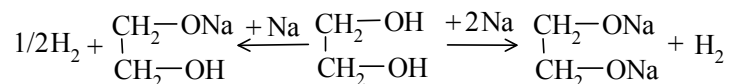


натрій алкоголят

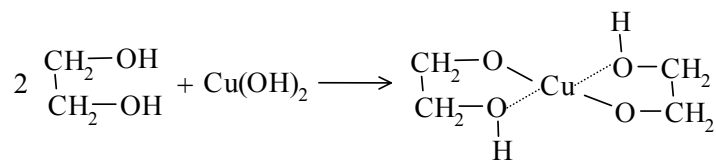
Алканолі – слабкі кислоти. Їх солі легко піддаються гідролізу, а водні розчини мають лужну реакцію середовища:



Багатоатомні спирти, на відміну від одноатомних, легко вступають у реакцію не тільки з лужними металами, але й з лугами й навіть із гідроксидами важких металів. З лужними металами гліколі утворюють повні й неповні алкоголяти (гліколяти):



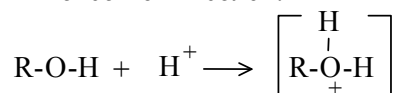
З гідроксидами деяких важких металів, наприклад з купрум (II) гідроксидом, гліколі утворюють комплексні сполуки. При цьому нерозчинний у воді  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  легко розчиняється в гліколі:



купрум гліколят

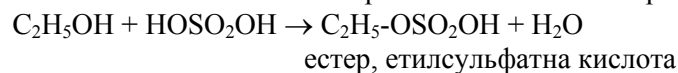
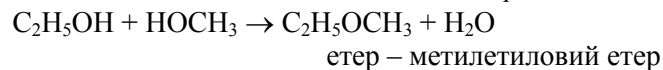
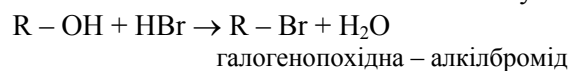
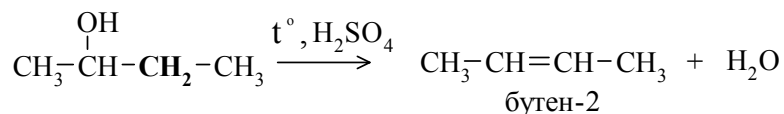
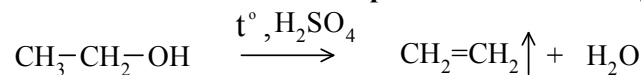
Дана реакція є якісною на багатоатомні спирти.

**Основні властивості:** взаємодія спиртів з кислотами. Алканоли як слабкі основи, взаємодіють тільки з сильними кислотами з утворенням оксонієвих солей:

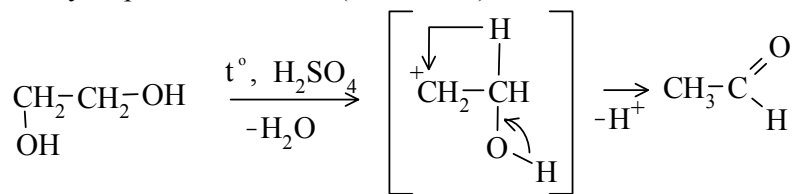


оксонієвий катіон

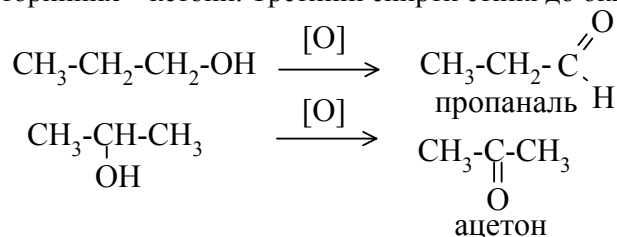
Оксонієві солі, як правило, нестійкі, виділяють воду. Залежно від умов реакції відщеплення води може відбуватися внутрішньо- і міжмолекулярно. У першому випадку утворюються ненасичені сполуки, а в другому – галогенопохідні, етери, естери. Дегідратація відбувається за **правилом Зайцева: атом Гідрогену відщеплюється від найменш гідрогенізованого атому Карбону**



Дегідратація гліколів (кислотами чи цинк хлоридом) призводить до утворення альдегідів (чи кетонів):



Окисполуки окиснюються звичайними окиснювачами з утворенням окосполук. Із первинних спиртів утворюються альдегіди, із вторинних – кетони. Третинні спирти стійкі до окиснення.



### Найважливіші представники спиртів, їх значення та застосування

**Метиловий спирт** (метанол) – відмінний органічний розчинник, використовується як вихідна речовина в органічному синтезі (метилуючий агент).

**Етиловий спирт** (Spiritus aethylicus) – прозора безбарвна рідина, пекуча на смак, із характерним запахом. Етанол застосовують у виробництві ацетальдегіду, хлороформу, йодоформу, діетилового етеру, ацетатної кислоти, бутадієну і бутадієнового СК, як дезинфекційний засіб. У фармацевтичній практиці використовується для виготовлення настоек, екстрактів, розчинів для зовнішнього застосування.

**Амілові спирти** (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH)– використовуються для приготування алілового естеру ацетатної кислоти, який має приємний запах і застосовується під назвою “грушева есенція” для приготування фруктових вод і цукерок.

**Цетиловий спирт** (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH) – це вищий твердий спирт. Цетиловий спирт у вигляді естеру входить до складу бджолиного та рослинного восків.

**Етиленгліколь і пропіленгліколь** використовуються як антифризи. У суміші з водою ними охолоджують автомобільні двигуни, так як такі суміші не замерзають зимою. Етиленгліколь використовують також для виробництва розчинників діоксану, карбітолу. Його естер з нітратною кислотою (динітрат гліколю) – вибухова речовина.

Широкого застосування набули поліестери етиленгліколю з двохосновними кислотами, які використовують для виробництва синтетичних волокон, наприклад, лавсану.

**Гліцерин** широко застосовується як пом'якшувальний засіб у парфюмерії. Його застосовують для надання густої консистенції та солодкого смаку лікерам.

Велика кількість його йде на одержання нітрогліцерину, який застосовується у динамітах та бездимних порохах, для одержання епоксидних і гліфталевих смол, застосовують як основу для лаків.

Тринітрат гліцерину – вибухова речовина і використовується для виготовлення динаміту, але в малих кількостях він розширює кровоносні судини серця й тому його використовують в медицині для лікування стенокардії.

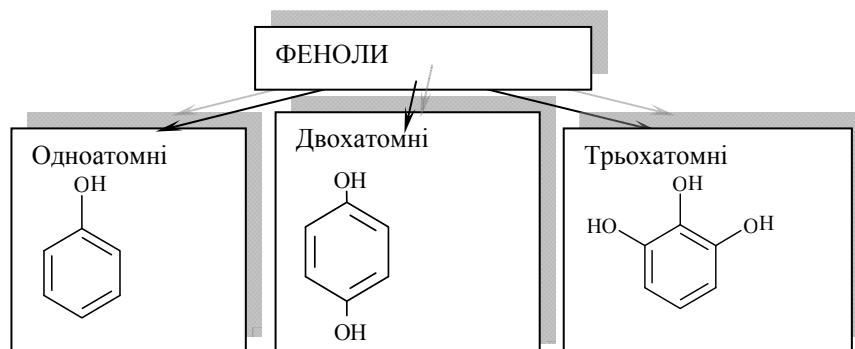
З гекситів промислове значення має лише **сорбіт**, який в чистому вигляді застосовують як замітник цукру для діабетиків, а також є вихідною речовиною для синтезу аскорбінової кислоти (вітамін С).

#### 4. Поняття про феноли, їх класифікація та властивості

**Фенолами** називають похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену безпосередньо сполучених з ароматичним атомом Карбону, заміщені на гідроксильні групи OH.

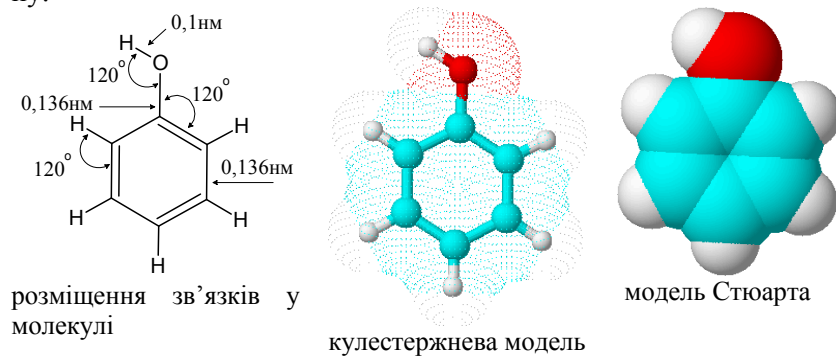
Загальна формула фенолів ряду бензену –  $Ar(OH)_n$ , де  $n = 1-6$ .

Феноли залежно від кількості гідроксильних груп поділяють на **одноатомні, двохатомні, трьохатомні** і т.д.:



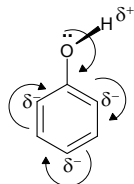
Феноли ряду нафталену називають **нафтолами**.

Важливими представниками фенолів є оксисполуки ряду бензену.

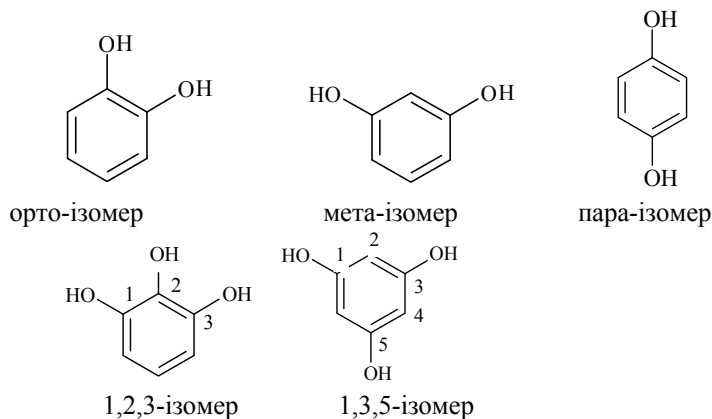


**Рис.55. Будова молекули фенолу**

Всі атоми Карбону ароматичного ядра в них перебувають у стані  $sp^2$ -гібридизації й знаходяться з атомом Оксигену гідроксильної групи в одній площині, що обумовлює їх взаємний вплив:



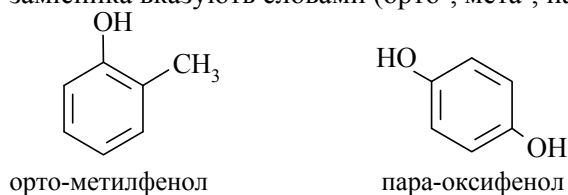
Для фенолів характерна ізомерія **положення групи ОН**, наприклад:



Для найменування фенолів використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин: **тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC).**

За **історичною номенклатурою** називають деякі одноатомні, двохатомні й трьохатомні феноли. Однозаміщений оксибензен називають просто **фенолом** або **карболовою кислотою**, оксипохідні толуолу – **орто-, мета- і пара-крезолами**, двохатомні феноли – **пірокатехіном** (орто-ізомер), **резорцином** (мета-ізомер), **гідрохіноном** (пара-ізомер); трьохатомні феноли – **пірогалолом** (1,2,3-ізомер), **флороглюцином** (1,3,5-ізомер).

За основу **раціонального** найменування одноатомних фенолів беруть **фенол  $C_6H_5OH$** , у молекулі якого заміщений атом Гідрогену. Спочатку називають замісник, потім фенол. Положення замісника вказують словами (орто-, мета-, пара-), наприклад:



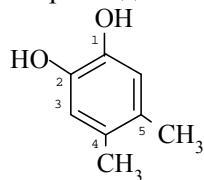
За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв фенолів проводять у такому порядку.

1. За основу вибирають молекулу бензену, що містить групи  $OH$ .

2. Нумерують атоми Карбону в ньому так, щоб місце знаходження груп ОН у першу чергу, а радикалів (замісників) – у другу, позначались найменшими цифрами.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься радикал (замісник), потім назву радикала, після цього – номер С – атома, біля якого знаходиться група ОН та її назву (гідрокси- або окси-) й додають слово **бензен**. Кількість замісників вказують числівниками – ди -, три -, тетра і т.д.

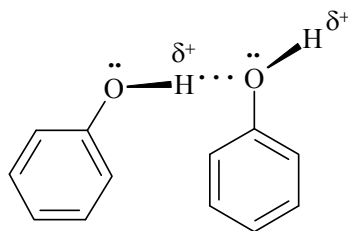
Наприклад:



4,5-диметил-1,2-діоксибензен

## 5. Фізичні та хімічні властивості фенолів

Феноли – безбарвні рідини або тверді речовини з низькими температурами плавлення й характерним запахом. Усі феноли киплять при значно вищій температурі, ніж відповідні їм ароматичні вуглеводні, що пояснюється утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків.



Нижчі феноли розчинні у воді й з збільшенням кількості гідроксильних груп розчинність фенолів у воді зростає.

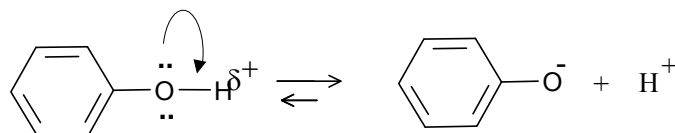


Табл.46. Фізичні властивості фенолів

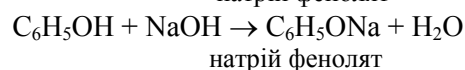
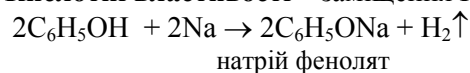
Фенол	Формула	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	41	182	1,057
о-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	30	192	1,0271
м-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	11	203	1,033
п-Крезол	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	35	202	1,018
Пірокатехін	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	105	245	–
Резорцин	1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	110	277	–
Гідрохінон	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	171	286	–
Пірогалол	1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	133	розкл.	–
Флороглуцин	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	219	розкл.	–

Окисполуки – амфотерні сполуки: проявляють властивості слабких кислот та основ, тобто можуть взаємодіяти як з основами так і з кислотами.

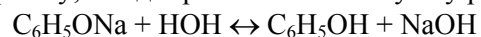
Від спиртів феноли відрізняються більш сильними кислотними властивостями й можуть дисоціювати у розчинах як кислота. Це зумовлено поляризаційним впливом бензольного кільця на гідроксигрупу (-M – негативний мезомерний ефект).



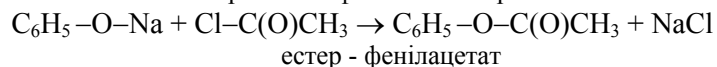
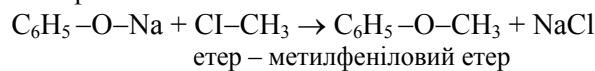
**Кислотні властивості** – заміщення Гідрогену на метал:



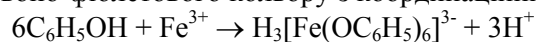
Феноли – слабкі кислоти. Тому їх солі легко піддаються гідролізу, а водні розчини мають лужну реакцію середовища:



**Основні властивості** феноли практично не проявляють. Замість фенолів для одержання етерів або естерів використовують їх солі – феноляти:

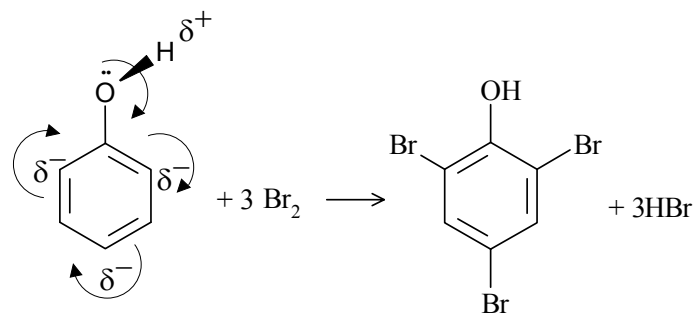


Фенол з катіонами Феруму (III) утворює комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору з координаційним числом Феруму 6:

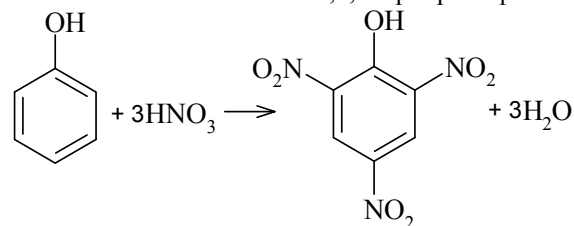


Дана реакція є якісною на феноли.

Феноли, як ароматичні сполуки, додатково вступають в реакції електрофільного заміщення. Гідроксигрупа, як замісник першого роду (+M), орієнтує наступні замісники переважно в пара- і орто-положення в бензольному ядрі:

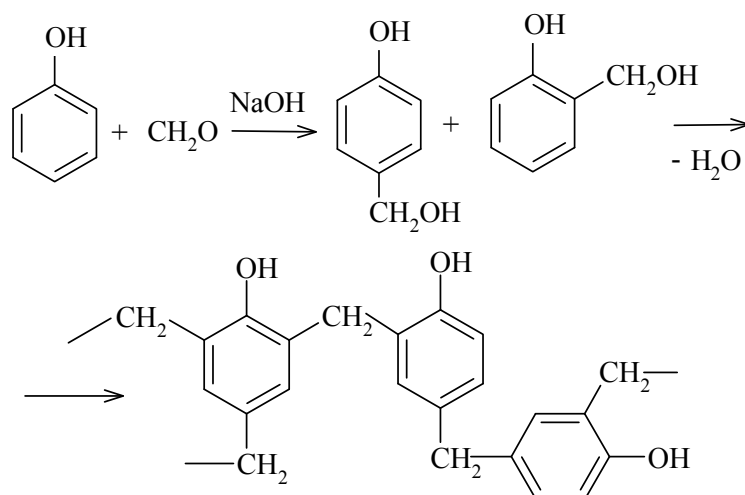


2,4,6- трибромфенол

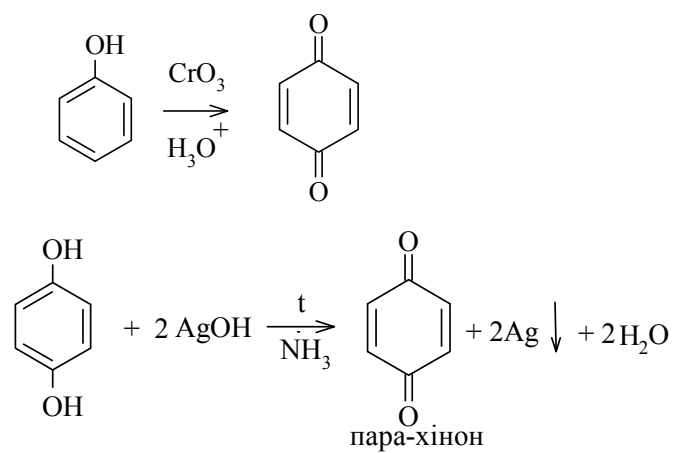


2,4,6- тринітрофенол (пікринова кислота)

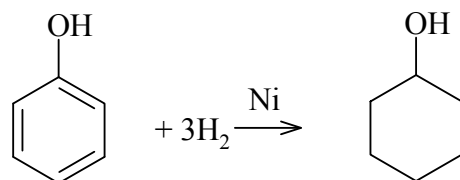
При взаємодії з формальдегідом феноли спочатку алкілюються з подальшим утворенням фенолформальдегідних смол – продуктів міжмолекулярної дегідратації фенолоспиртів:



Феноли легко окиснюються звичайними окиснювачами з утворенням оксополук – хінонів:



Каталітичне гідрування фенолів приводить до утворення циклоалканолів. Наприклад з фенолу таким чином можна одержати циклогексанол:



### Найважливіші представники фенолів, їх значення та застосування

**Фенол (карболова кислота)** застосовується для виробництва фенолформальдегідних смол, барвників, синтетичного волокна (капрон) і для синтезу лікарських речовин. Володіє сильною антисептичною дією, отруйний для вошей і кліщів. В 0,5-1,0%-их розчинах затримує процеси гниття, а в 2%-ому на протязі 5–10 хвилин зупиняє ріст майже всіх вегетативних форм мікробів (бешиха свиней, паличка сибірки, збудних ящура).

Фенол входить до складу фенілсаліцилату (салолу) – речовина, яка вводиться з лікувальною метою тваринам для зменшення бродильних процесів у тонкому кишечнику. У вигляді порошку чи спиртового розчину салол застосовується для лікування виразок та нориць (свищів).

**Крезоли** – застосовуються для виробництва фенолформальдегідних смол, барвників. Проявляють ще більш сильну, ніж фенол, антисептичну дію.

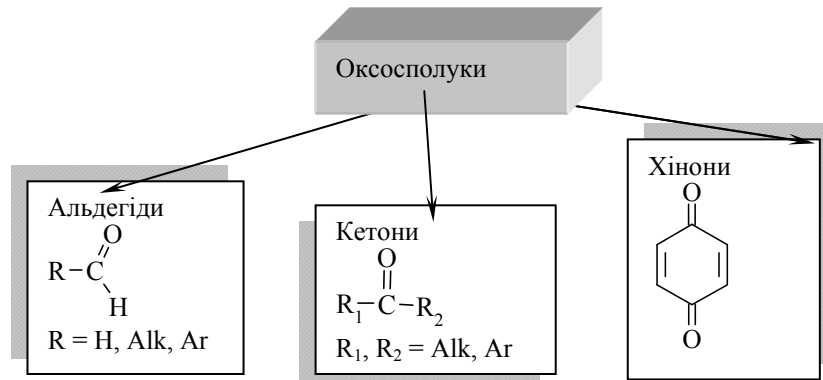
Фенол і крезоли входять до складу **креоліну** – препарату, який використовується для дезинфекції, проявляє бактерицидну та інсектицидну дію. Креолін застосовується для промивання інфікованих ран, а також при інфекційних хворобах шлунку й кишечника.

**Двохатомні феноли** (пірокатехін, резорцин, гідрохінон) використовуються для отримання синтетичних смол, барвників, лікарських засобів. Гідрохінон – сильний відновник, у великій кількості його застосовують у фотографії як проявник.

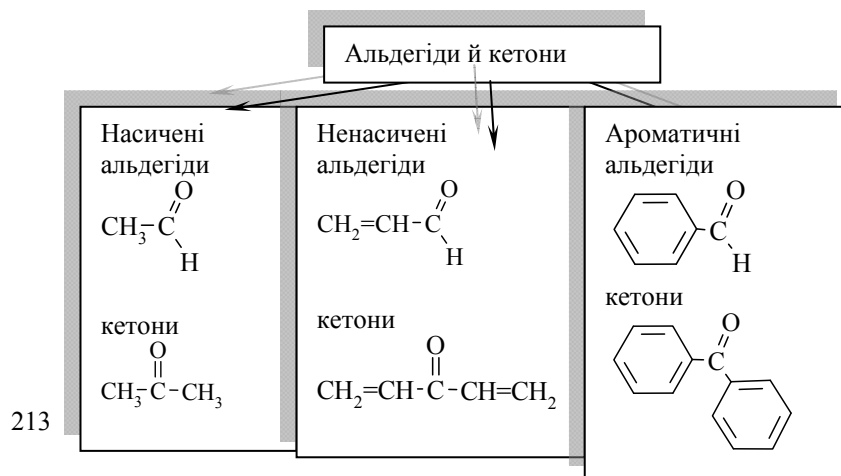
## 6. Поняття про оксосолюки, їх класифікація

Органічні речовини, що містять у своєму складі карбонільну групу  $=C=O$  називають оксосолюками. Вони утворюють гомологічні ряди **альдегідів**, **кетонів** і **хінонів**.

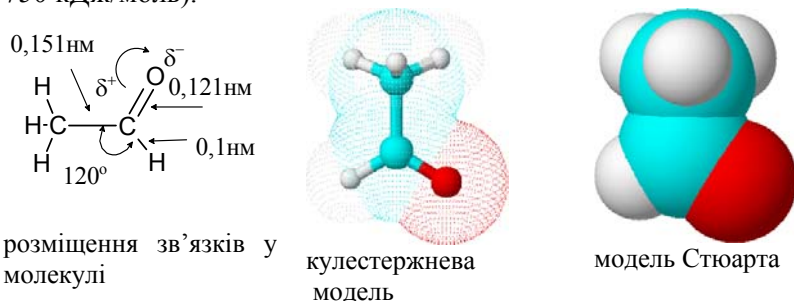
В альдегідах карбонільна група зв'язана з одним радикалом, у кетонах – із двома. Хінони – це циклічні дикетони, які мають спряжену систему подвійних зв'язків.



Залежно від природи вуглеводневих радикалів альдегіди й кетони поділяють на **насичені**, **ненасичені** та **ароматичні** (існують також змішані типи). Залежно від кількості карбонільних груп оксосолюки можуть бути моно-, ди- та полікарбонільними сполуками.



Карбонільна або оксогрупа утворена двома атомами (С і О), які сильно відрізняються між собою за властивостями. Вони сполучені подвійним зв'язком, знаходяться в стані  $sp^2$ -гібридизації (валентний кут-  $120^\circ$ , довжина зв'язку –  $0,122$  нм, енергія С=О зв'язку –  $750$  кДж/моль).

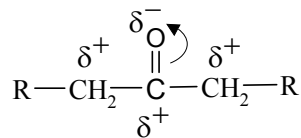


**Рис.56. Будова молекули ацетатного (оцтового) альдегіду**

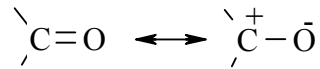


**Рис.57. Будова молекули ацетону**

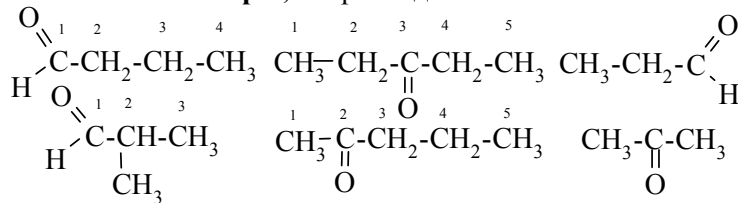
У молекулі будь-якого альдегіда чи кетона в зв'язку з великою електронегативністю атома Оксигену рухливі електрони  $\pi$ - зв'язку в групі  $>C=O$  зміщені в сторону атома Оксигену. Цей зсув викликає появу надлишкової електронної густини на атомі Оксигену ( $\delta^-$ ) і відповідне зменшення електронної густини на карбонільному атомі Карбону ( $\delta^+$ ), що викликає, у свою чергу, зміщення  $\sigma$ - електронів С – С зв'язків:



Таким чином, альдегіди й кетони – полярні речовини (дипольні моменти їх приблизно  $8 \cdot 10^{-30}$  Кл·м чи 2,5D). Величина дипольного моменту говорить про те, що вклад резонансної біполярної форми складає близько 40%:



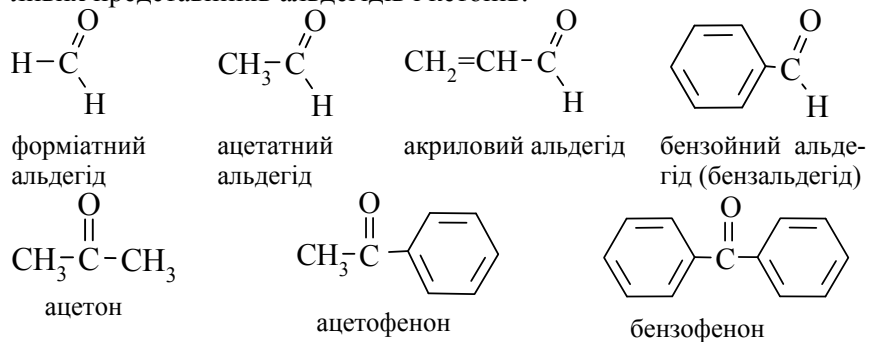
Для альдегідів і кетонів характерна ізомерія карбонового ланцюга (**структурна**) і **положення групи C=O**. Існує також **міжкласова ізомерія**, наприклад:



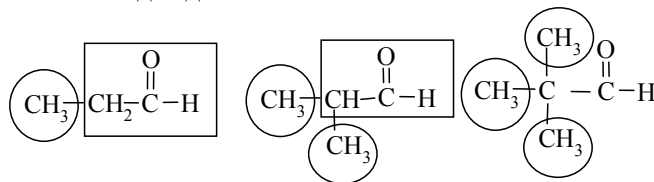
структурні ізомери ізомери положення міжкласові ізомери

Для найменування альдегідів і кетонів використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин: **тривіальну (історичну)**, **раціональну й міжнародну** або **систематичну (IUPAC)**.

Тривіальні назви широко використовують для найбільш важливих представників альдегідів і кетонів:



За основу **раціонального** найменування **альдегідів** беруть **ацетатний (оцтовий) альдегід**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$  (історична назва), в молекулі якого один або декілька атомів Гідрогену заміщені на радикали. Спочатку називають радикали (за “старшинством”), потім ацетатний альдегід.

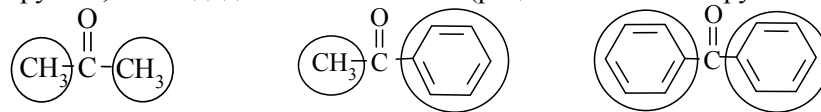


метилацетатний  
альдегід

диметилацетатний  
альдегід

триметилацетатний  
альдегід

Назви **кетонів** за **раціональною номенклатурою** складають із назв двох вуглеводневих радикалів, що зв'язані з карбонільною групою, потім додають слово **кетон** (раціональна назва групи  $\text{C}=\text{O}$ )



диметилкетон

метилфенілкетон

дифенілкетон

За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв альдегідів і кетонів проводять у такому порядку.

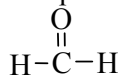
1. За головний вибирають найдовший карбоневий ланцюг, що містить карбонільні групи .

2. Нумерують атоми Карбону в ньому так, щоб місце знаходження груп  $\text{C}=\text{O}$  у першу чергу, а радикалів (замісників) – у другу, позначались найменшими цифрами. Для альдегідів нумерація завжди починається з альдегідної групи  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ .

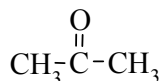
3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер  $\text{C} -$  атома, біля якого міститься радикал (замісник), потім назву радикалу, після цього назву карбоневого ланцюга до якого додають суфікс **-аль** (для альдегідів) або **-он** (для кетонів) . Положення груп  $\text{C}=\text{O}$  вказують цифрами, а кількість – числівниками ди -, три -, тетра – і т.д.



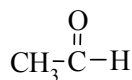
Наприклад:



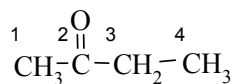
метаналь



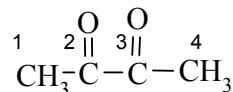
пропанон



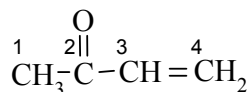
етаналь



2-бутанон



2,3-бутандіон



3-бутен-2-он

## 7. Фізичні та хімічні властивості альдегідів і кетонів

У молекулах альдегідів і кетонів, на відміну від спиртів, немає рухливих атомів Гідрогену, їх молекули не асоційовані і температура кипіння їх значно нижча від відповідних спиртів. У цілому температура кипіння кетонів трохи вища, ніж ізомерних їм альдегідів. Розгалуження ланцюга викликає закономірне зниження температури кипіння. Нижчі члени ряду: ацетон, формальдегід, ацетальдегід – розчинні у воді, вищі альдегіди й кетони добре розчинні в більшості звичайних органічних розчинниках (спирти, етери і т. д.)

Таблиця 47. Фізичні властивості оксосполук

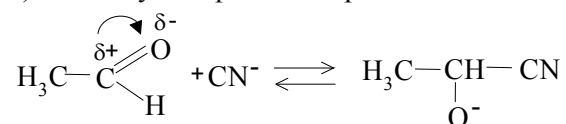
Оксосполука	Формула	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Альдегіди				
Метаналь	H-CHO	-92,0	-21,0	0,8150 <sup>20</sup>
Етаналь	CH <sub>3</sub> -CHO	-123,5	20,2	0,7800
Пропаналь	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	-81,0	48,8	0,8070
Бутаналь	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO	-99,0	74,7	0,8170
2-Метилпропаналь	ізо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO	-65,9	64,0	0,7940
Пальмітиновий	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -CHO	34,0	200 <sup>29</sup>	–
Стеариновий	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> -CHO	55,0	261,0	–
Акриловий	CH <sub>2</sub> =CH-CHO	-87	52,5	0,841

Бензойний	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO	-26	179	1,046
Кетони				
Пропанон	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	-95,3	56,2	0,7910
Бутанон	CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-86,4	79,6	0,8050
Ацетофенон	CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19	202	1,0281
Бензофенон	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48	305	1,0976 <sup>50</sup>
Хінони				
пара-Хінон	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60-70	–	–
орто-Хінон	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	115	–	1,318
Антрахінон	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	286	379	1,438 <sup>4</sup>

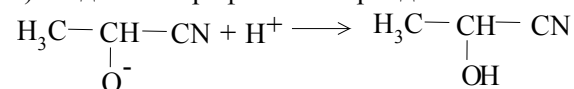
Альдегіди й кетони – ненасичені сполуки. Тому для них характерними є реакції приєднання по π-зв'язку карбонільної групи. Цей зв'язок поляризований у напрямку більш електронегативного атома Оксигену. Атом Карбону відповідно має позитивний заряд і приєднує нуклеофільні (негативні) частинки. Атом Оксигену приєднує електрофільні (позитивні) частинки.

Механізм реакції розглянемо на прикладі приєднання ціанідної кислоти до ацетатного альдегіду, який складається із двох стадій:

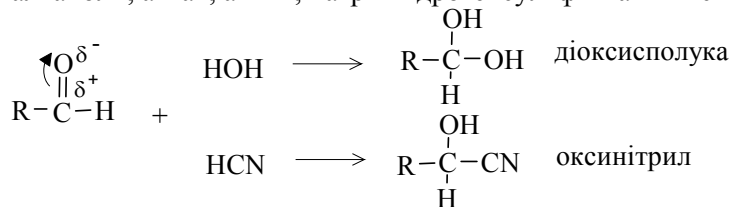
а) стадія нуклеофільного приєднання:

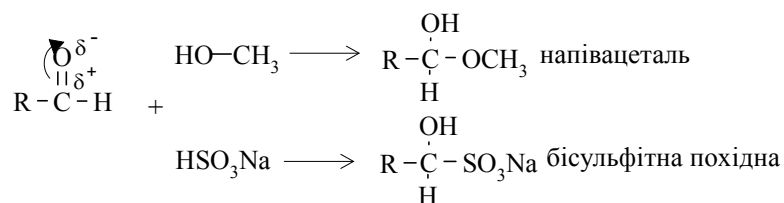


б) стадія електрофільного приєднання:

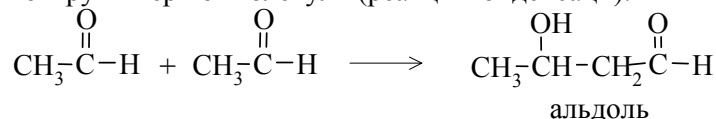


За нуклеофільним механізмом альдегіди й кетони приєднують алканоли, аміак, аміни, натрій гідрогенсульфіт та інші сполуки:

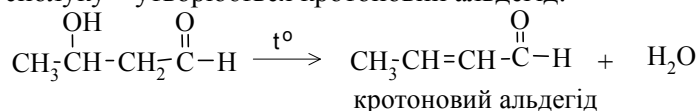




Більш складно відбувається реакція приєднання альдегідів до альдегідів. Спочатку до атома Оксигену першої молекули альдегіду приєднується протон від  $\alpha$ -Карбонового атома другої молекули, а весь залишок альдегіду –  $\alpha$ -Карбоновим атомом до Карбону карбонільної групи першої молекули (реакція конденсації):

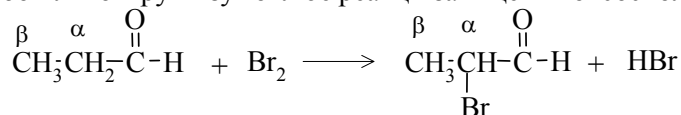


При нагріванні альдоль виділяє воду й переходить у ненасичену сполуку – утворюється кротоновий альдегід:

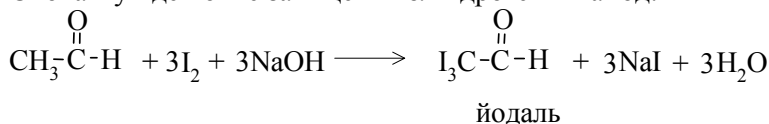


Вищезгадані реакції отримали назви відповідно альдольної та кротонової конденсації.

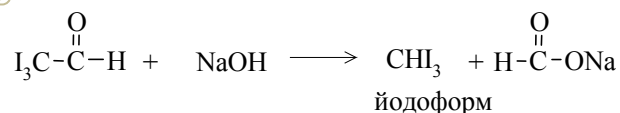
Наявність рухомого атома Гідрогену в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи зумовлює реакції заміщення оксосполук:



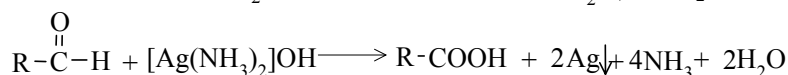
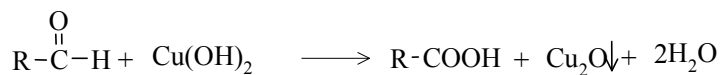
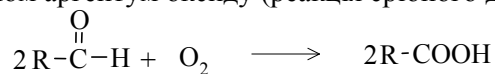
Цікаво відбувається реакція заміщення Гідрогену ацетатного альдегіду або ацетону з надлишком йоду у лужному середовищі. Спочатку йде повне заміщення  $\alpha$ -Гідрогенів на Іод:



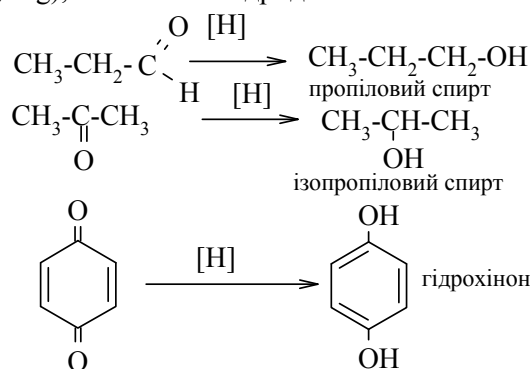
Далі йодаль під дією лугу розщеплюється з утворенням йодоформу:



На відміну від кетонів, альдегіди легко окиснюються до карбонових кислот киснем повітря, купрум(II) гідроксидом, аміачним розчином аргентум оксиду (реакція срібного дзеркала):



При відновленні альдегіди утворюють первинні спирти, кетони в аналогічних умовах – вторинні, а хінони – двохатомні феноли. Як відновники цих речовин використовують водень, активні метали (Na, Mg), комплексні гідриди металів:



**Найважливіші представники оксосполук, їх практичне значення та застосування**

**Формальдегід** (форміатний альдегід) – використовується в шкіряній промисловості для дублення шкіри; у медицині – для дезинфекції; у сільському господарстві – для протравлювання насіння перед посівом (знищує паразитичні спори). Формальдегід міститься у димі вугілля, деревини: на цьому базується консервуюча дія диму при приготуванні м'ясних і рибних копченостей.

33–40%-ий водний розчин формальдегіду називають формаліном. Він використовується для консервування анатомічного та патологоанатомічного матеріалу.

**Ацетатний альдегід** – використовується для різних промислових синтезів. Особливо важливе його окиснення в ацетатну кислоту та відновлення в етиловий спирт.

**Цитраль** (3,7-диметил-2,6-октандієналь) – вищий ненасичений альдегід із запахом лимону. Входить до складу духмяних масел, які застосовуються в кондитерському виробництві та парфюмерії. Цитраль використовується як вихідна речовина при синтетичному одержанні вітамінів А і Є, а також як лікувальний засіб.

**Ацетон** – цінний розчинник, який широко використовується у виробництві лаків, штучного шовку, вибухових речовин.

**Діацетил** (дикетон)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$  – міститься у вершковому маслі і є однією з важливих сполук, що надають маслу характерного приємного запаху. Разом із іншими ароматичними речовинами обумовлює також запах кави, меду, карамелі, ірису.

**Циклогексанон** – кетон, який є вихідною речовиною для одержання адипінової кислоти й капролактаму. Їх використовують у виробництві аніду й капрону – цінних синтетичних волокон.

**Бензальдегід** – безбарвна речовина з приємним запахом гіркого мигдалю. У воді розчиняється мало; температура плавлення  $26^\circ\text{C}$ ; температура кипіння  $179,5^\circ\text{C}$ . Бензальдегід у вільному вигляді міститься в деяких ефірних маслах. Бензальдегід використовується як смакова речовина й як вихідна сполука для багатьох синтезів, наприклад, для отримання бензилхлориду і трифенілметанових барвників.

**Ацетофенон** – безбарвна речовина з температурою плавлення –  $20^\circ\text{C}$  і з приємним запахом черемхи. Використовують в органічному синтезі й парфюмерній промисловості.

**Бензофенон** – безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення  $49^\circ\text{C}$ . Використовують в органічному синтезі й в якості фотосенсибілізатора.

**n – Бензохінон** – це жовта кристалічна речовина з своєрідним запахом, який чимось нагадує запах хлору, температура плавлення  $116^\circ\text{C}$ . Використовують n – бензохінон для отримання гідрохінону,

в якості проміжного продукту для подальших синтезів і окиснення органічних речовин.

**1,4-Нафтохінон** – жовта кристалічна речовина з температурою плавлення 128°C. Отримують окисненням нафталену. Використовують у синтезах барвників. Важливе значення мають деякі похідні 2-метил-4-нафтохінону. Ці сполуки сприяють звертанню крові й їх називають вітамінами групи К.

**9,10-Антрахінон** – являє собою світло-жовту кристалічну речовину з температурою плавлення 286°C. Використовують для синтезу антрахінонових барвників.

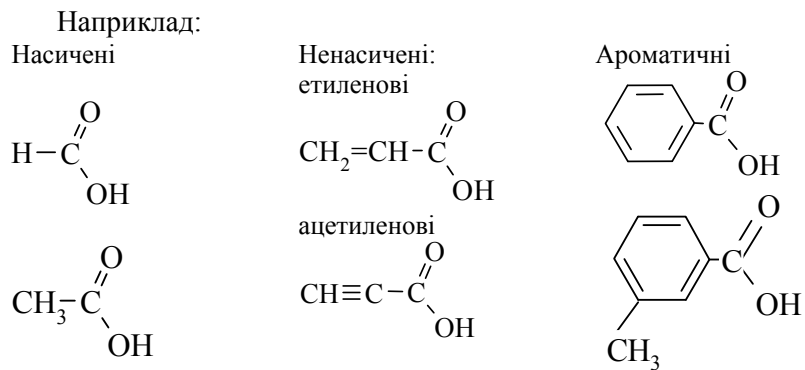
## Тема 16. Карбонові кислоти та їх похідні

### 1. Поняття про карбонові кислоти, їх класифікація

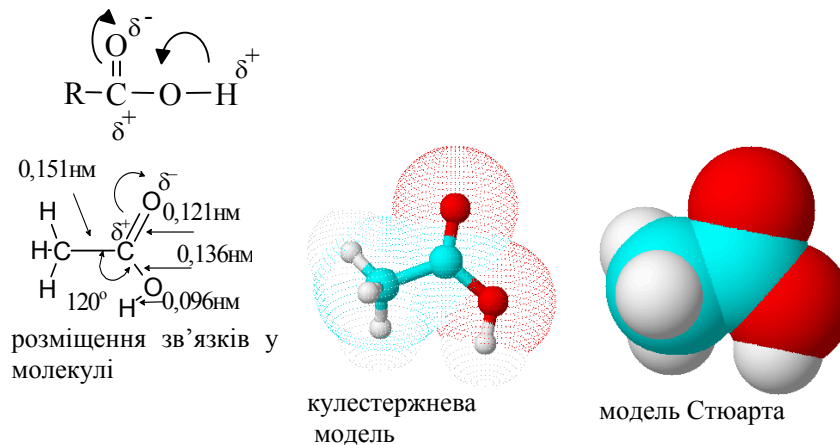
**Карбоновими кислотами** називають органічні сполуки, в молекулах яких містяться одна або кілька карбоксильних груп –COOH, сполучених із вуглеводневим радикалом. Загальна формула карбонових кислот –  $R(\text{COOH})_n$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$

За числом карбоксильних груп у молекулі кислот розрізняють **одноосновні** – монокарбонові кислоти, **двохосновні** – дикарбонові і т.д. Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують гомологічні ряди одноосновних кислот: аліфатичні **насичені** (алканові) із загальною формулою  $C_nH_{2n+1}COOH$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), **ненасичені** – алкенові  $C_nH_{2n-1}COOH$  та алкінові  $C_nH_{2n-3}COOH$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) й **ароматичні** – аренові  $Ar-COOH$ .

Залежно від кількості атомів Карбону в радикалі кислоти поділяють на **нижчі** (низькомолекулярні) та **вищі** (високомолекулярні).

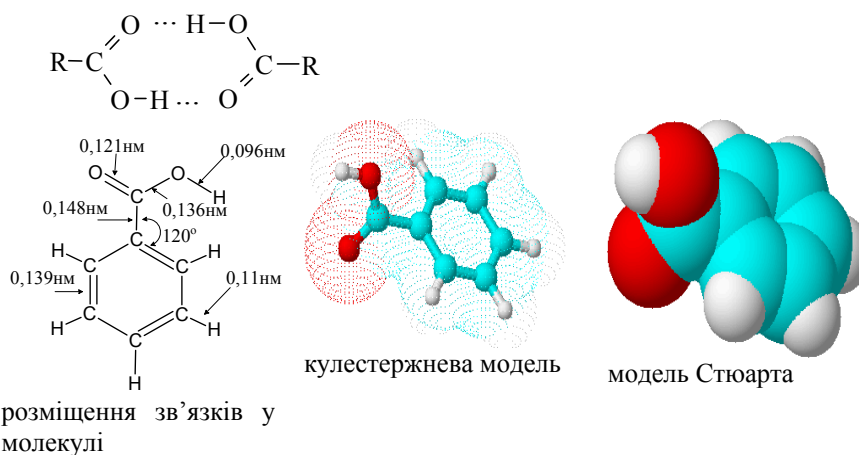


Карбоксильна група  $-\text{COOH}$  – складна функціональна група, що складається з карбонільної  $>\text{C}=\text{O}$  й гідроксильної  $-\text{OH}$ , які впливають одна на одну. Електронографічне вивчення карбонових кислот показало, зв'язок  $\text{C}=\text{O}$  довший, ніж у кетонах (0,121 нм), а зв'язок  $\text{C}-\text{O}$  коротший, ніж у спиртах (0,136 нм). Це свідчить про взаємодію електронних систем атома Оксигену у гідроксилі з карбонільною групою:



**Рис.58. Будова молекули ацетатної (оцтової) кислоти**

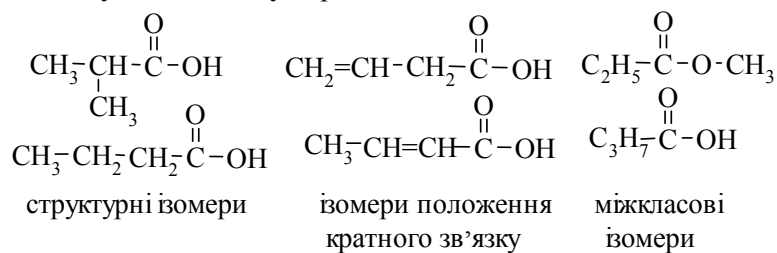
Завдяки міжмолекулярній взаємодії між молекулами кислот виникають водневі зв'язки й кислоти існують у вигляді димерів:



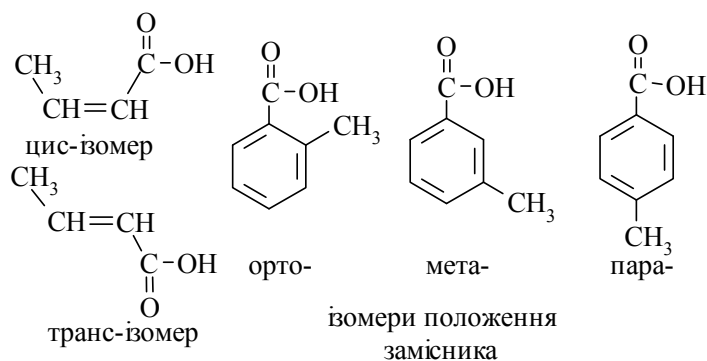
**Рис.59.** Будова молекули бензоатної кислоти

Мурашина (форміатна) кислота навіть у газоподібному стані існує як димер.

У гомологічному ряду насичених монокарбонових кислот існують **структурна ізомерія** карбонового ланцюга й **міжкласова ізомерія**. У ненасичених монокарбонових кислотах є **структурна ізомерія** карбонового ланцюга, **ізомерія положення** подвійного чи потрійного зв'язку, **цис-**, **транс-ізомерія** для алкенових кислот. Для ароматичних кислот характерна **ізомерія положення замісників** у бензольному ядрі:

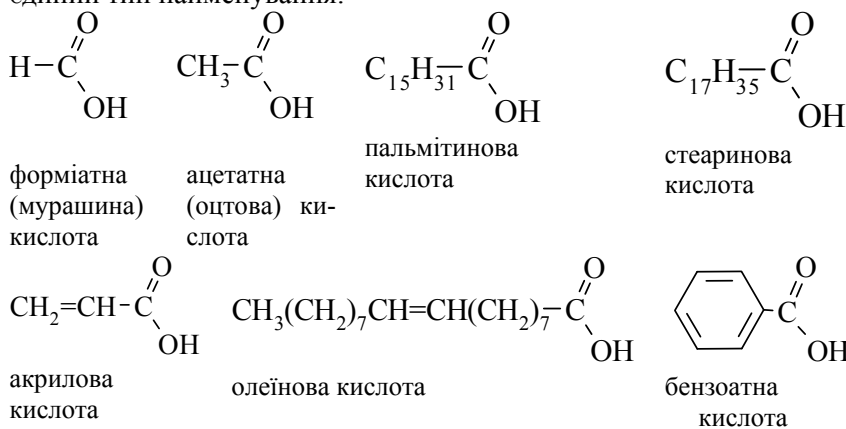




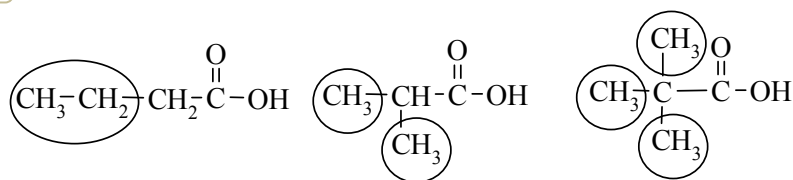


Для найменування кислот використовують тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC) номенклатури.

За **історичною номенклатурою** називають найбільш важливі кислоти всіх гомологічних рядів. Для вищих кислот – це практично єдиний тип найменування:



За **раціональною номенклатурою** називають насичені й ароматичні кислоти. За основу **раціонального** найменування насичених кислот беруть **ацетатну (оцтову) кислоту  $\text{CH}_3\text{COOH}$**  (тривіальна назва), у молекулі якої один або декілька атомів Гідрогену заміщені на радикали. Спочатку називають радикали (за “старшинством”), потім ацетатну кислоту:



етилацетатна кислота    диметилацетатна кислота    триметилацетатна кислота

Згідно з раціональною номенклатурою ароматичних кислот їх називають як заміщені **бензоатні кислоти** з використанням слів орто-, мета- й пара-, що вказують на положення замісника:



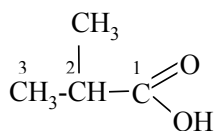
За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв аліфатичних кислот проводять у такому порядку.

1. За головний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що містить групу  $\text{COOH}$ .

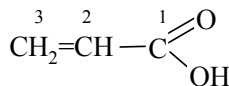
2. Нумерують атоми Карбону в ньому, починаючи з Карбону карбоксильної групи.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься радикал (замісник), потім назву радикалу, після цього назву карбонового ланцюга до якого додають суфікс **-ова** й слово **кислота**.

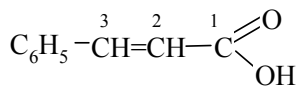
Ароматичні кислоти називають як заміщені бензоатні кислоти, положення замісника в яких вказують цифрою. Нумерацію починають від карбоксильної групи таким чином, щоб замісник отримав найменший номер, наприклад:



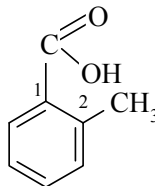
ізомасляна кислота (і);  
диметилацетатна кислота (р);  
2-метилпропанова кислота (м).



акрилова кислота (і);  
2-пропенова кислота (м).



корична кислота (і);  
3-феніл-2-пропенова кислота (м).



орто-толуїдинова кислота (і);  
орто-метилбензойна кислота (р);  
2-метилбензойна кислота (м).

## 2. Фізичні та хімічні властивості одноосновних карбонових кислот

На відміну від альдегідів серед кислот немає газоподібних речовин. Нижчі кислоти – рідини з гострим запахом, добре розчинні у воді. Збільшення молекулярної маси обумовлює зниження розчинності у воді. Вищі кислоти – тверді речовини без запаху, нерозчинні у воді.

Таблиця 48. Фізичні властивості деяких карбонових кислот

Кислота	Формула	$T_{\text{пл.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$d_4^{20}$	$K_{\text{д.}}$ ( $n \cdot 10^{-5}$ )
Форміатна	$\text{H}-\text{COOH}$	+8,4	100,7	1,22	17,7
Ацетатна	$\text{CH}_3-\text{COOH}$	+16,6	118,1	1,049	1,75
Пропіонова	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$	-22	141,1	0,99	1,3
Масляна	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$	-5	163,5	0,96	1,5
Валеріанова	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$	-34,5	187,0	0,94	1,6
Капронова	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$	-1,5	205,8	0,92	1,32
Енантова	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{COOH}$	-7,5	223,5	0,918	1,28
Пальмітинова	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$	64	390	0,84 (за	–

				80°C)	
Стеаринова	$C_{17}H_{35} - COOH$	71	232 <sup>15</sup>	0,84 (за 80°C)	–
Бензойна	$C_6H_5 - COOH$	122	249,0	–	6,5
Фенілацетатна	$C_6H_5 - CH_2COOH$	76,7	265	–	5,6
Акрилова	$CH_2=CH - COOH$	13	142	1,0511	4,26
Олеїнова	$C_{17}H_{33} - COOH$	16	228 <sup>15</sup>	0,8935	–

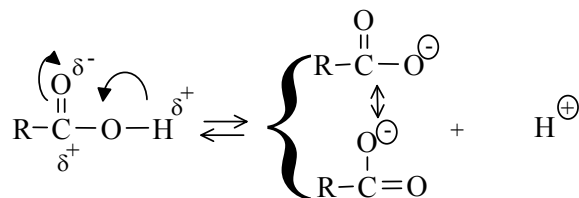
Температури кипіння карбонових кислот вищі, ніж відповідних спиртів. Відсутність газоподібних речовин серед кислот, їх добра розчинність і високі температури кипіння пояснюються утворенням більшого числа водневих зв'язків між молекулами кислот порівняно зі спиртами.

Хімічні властивості карбонових кислот зумовлені наявністю карбоксильної групи й природою вуглеводневого радикалу.

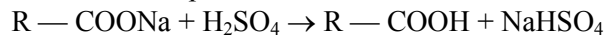
Електронна взаємодія карбонільної й гідроксильної груп приводить до зміни їх хімічних властивостей у порівнянні з спиртами й оксосполуками. Зв'язок між атомами Гідрогену та Оксигену дуже послаблюється й кислоти проявляють більш сильні кислотні властивості, ніж спирти. У свою чергу, гідроксильна група частково нейтралізує позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи. У результаті зменшується її здатність вступати в реакції приєднання.

На зв'язок між атомами Гідрогену та Оксигену в гідроксигрупі впливає також вуглеводневий радикал: акцепторні замісники посилюють силу кислот, а донорні – послаблюють. Так, хлороацетатна кислота є сильнішою за ацетатну, ароматична – сильнішою за аліфатичну з таким же числом атомів Карбону.

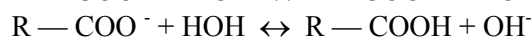
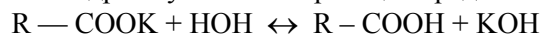
Карбоксиловмісні сполуки володіють сильнішими **кислотними властивостями** в порівнянні зі спиртами. У водних розчинах органічні кислоти дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену й забарвлюють індикатори у відповідні кольори:



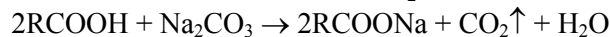
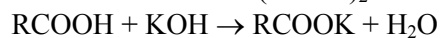
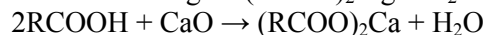
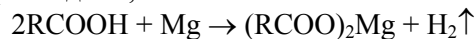
Більшість карбонових кислот є слабкими кислотами і витісняються сильними з розчинів їх солей:



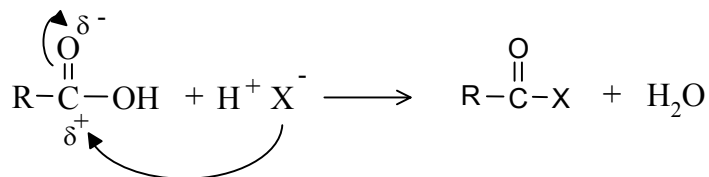
Солі органічних кислот мають аніон слабких кислот і тому піддаються гідролізу із зміною реакції середовища:



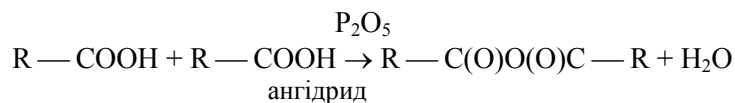
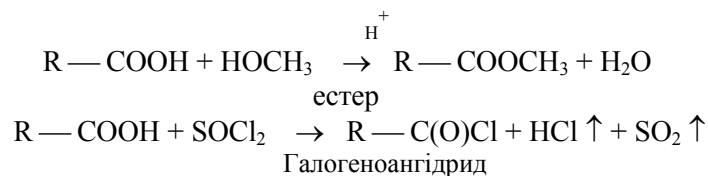
Карбонові кислоти, взаємодіють з металами, оксидами, гідроксидами, солями:



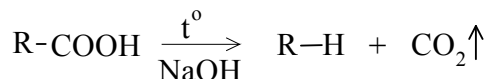
**Реакції заміщення гідроксилу** карбоксильної групи на атоми й атомні групи приводять до утворення функціональних похідних карбонових кислот. Атом Карбону карбоксилу знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизації. Він пов'язаний з електроноакцепторним атомом Оксигену, несе частковий позитивний заряд і є нуклеофільним центром. У ході реакції нуклеофільного заміщення гідроксил карбоксильної групи атакує нуклеофільна частинка і C-O - зв'язок розривається:



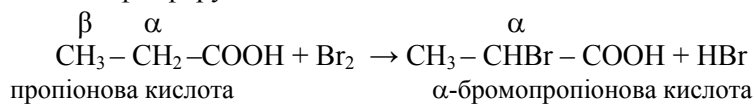
Залежно від хімічної природи реагенту карбонові кислоти можуть утворювати ряд функціональних похідних – естери (складні ефіри), галогеноангідриди, ангідриди кислот, аміди кислот тощо. Реакція відбувається в умовах кислотного або лужного каталізу:



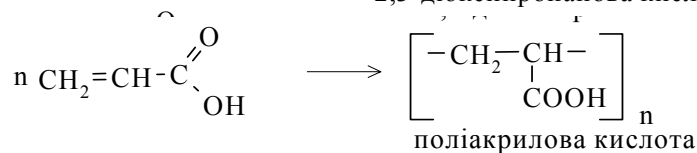
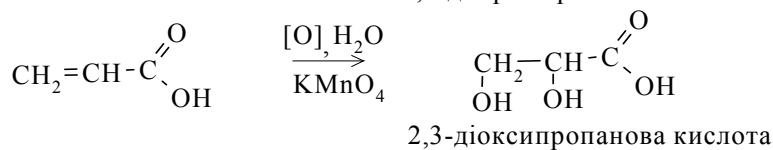
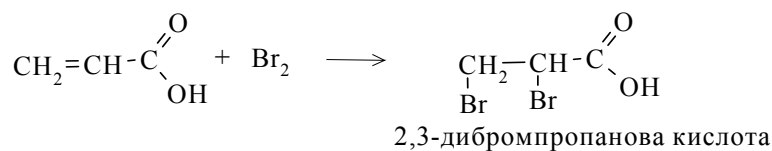
Органічні кислоти й їх солі при нагріванні з лугами **декарбоксілюються** – втрачають  $\text{CO}_2$ . Ароматичні й ненасичені кислоти термічно менш стійкі, ніж насичені:



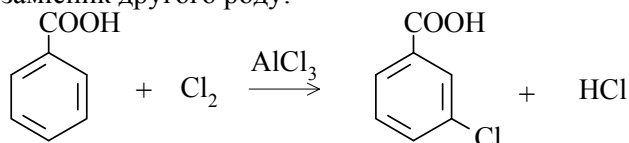
**Реакції за участю радикалів.** Алкільний радикал насичених кислот може вступати в реакції вільнорадикального галогенування, які є типові для алканів (реакція Гелля-Фольгерда-Зелінського). Реакції заміщення відбуваються спрямовано біля  $\alpha$ -атома Карбону. Таке заміщення зумовлено від'ємним індукційним ефектом карбоксильної групи. Він послаблюється з віддаленням від карбоксильної групи. Галогенування відбувається у присутності каталітичної кількості фосфору:



Ненасичені кислоти володіють властивостями кислот і ненасичених сполук. Зокрема, акрилова кислота як ненасичена сполука приєднує бром, окиснюється калій перманганатом, полімеризується:

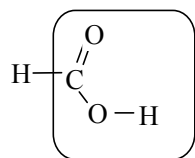


Ароматичні карбонові кислоти беруть участь у багатьох перетвореннях, характерних для аренів, карбоксильна група виступає як замісник другого роду:

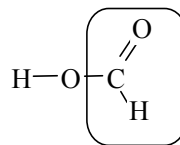


мета-хлорбензойна кислота

Форміатна кислота, маючи особливу будову молекули, володіє додатковими специфічними властивостями. Карбоксильна група в форміатній кислоті з'єднана з атомом Гідрогену. Тому в її молекулі є карбоксильна та альдегідна групи:

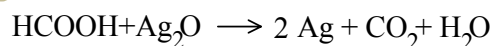


карбоксильна  
група

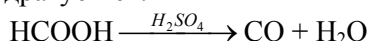


альдегідна  
група

Крім кислотних властивостей, вона виявляє відновні, характерні для альдегідів, наприклад, вступає в реакцію “срібного дзеркала”:



Під дією концентрованої сульфатної кислоти вона дегідратується:



**Найважливіші представники одноосновних кислот, їх значення та застосування**

**Форміатна (мурашина) кислота** широко застосовується в хімічній (як відновник), харчовій (як дезинфікуючий та консервуючий засіб) і текстильній промисловості (для протрави та фарбування тканин), а також у виробництві природного каучуку (як коагулюючий засіб) і медицині.

**Ацетатна (оцтова) кислота** має найбільше практичне значення, її застосовують у синтезі барвників, для одержання пластмас, ліків (наприклад, аспірину, фенацетину), штучних волокон, негорючої кіноплівки тощо. Солі та інші похідні цієї кислоти використовують для фарбування тканин, у медицині, сільському господарстві (боротьба з бур'янами). Естери ацетатної кислоти, як і естери форміатної, застосовують як розчинники й запашні речовини. Розчин цієї кислоти з масовою часткою 3-5% відомий під назвою столового оцту, 70-80% -оцтової есенції.

**Сорбінова кислота** – цінний консервуючий засіб багатьох харчових продуктів, який відвертає скисання плодово-ягідних соків, сиропів і вин, консервує м'ясні, рибні продукти, сир та готові кулінарні вироби.

**Вищі жирні кислоти** – складова частина твердих і рідких жирів, масел. Залишок пальмітинової кислоти входить до складу бджолиного воску, а в суміші із стеариновою кислотою використовується для виготовлення свічок.

Поліненасичені вищі жирні кислоти – ліолева, ліноленова, арахідонова (вітамін F) – є незамінними для організму. З них синтезуються біологічно активні речовини – простагландини, які регулюють багато процесів в організмі: скорочення гладеньких м'язів, кровообіг (кров'яний тиск), водний та електролітичний баланс, скипання крові.

**Акрилова кислота** використовується для одержання поліакрилової кислоти, йонообмінних смол, каучуків, естерів.



Полімери естерів акрилової кислоти застосовують у виробництві плівок, зубних протезів, лаків, клеїв, просочувальних речовин для паперу, шкіри, деревини та тканин.

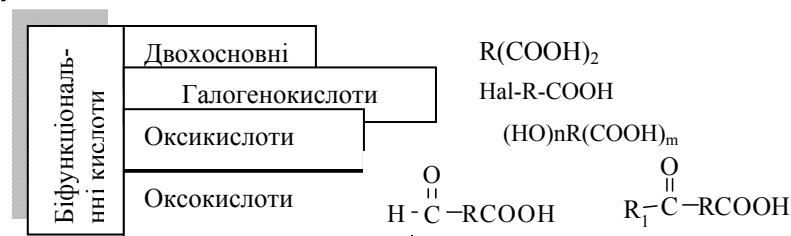
**Бензойна кислота** – основа для приготування ряду активних лікувальних засобів. Легко всмоктується; виділяється залозами організму (бронхіальними, потовими, молочними), діє при цьому подразнююче й протимікробно.

### 3. Поняття про біфункціональні карбонові кислоти, їх класифікація

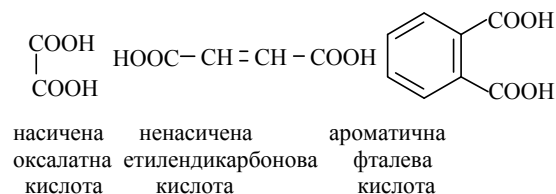
**Біфункціональними карбоновими кислотами** називають органічні кислоти, в молекулах яких крім карбоксильних груп  $-\text{COOH}$  містяться й інші функціональні групи.

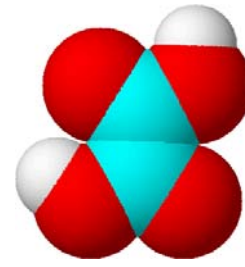
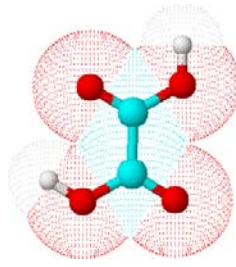
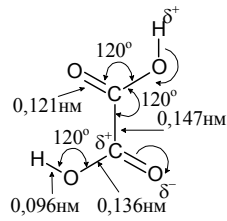
Загальна формула біфункціональних карбонових кислот –  $\text{X-R-COOH}$ , де  $\text{X} = -\text{COOH}, -\text{OH}, >\text{C}=\text{O}, \text{Hal} \dots$

Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують **насичені, ненасичені й ароматичні** гомологічні ряди біфункціональних кислот.



**Двохосновними** називають карбонові кислоти, які містять у своїх молекулах дві карбоксильні групи, наприклад:

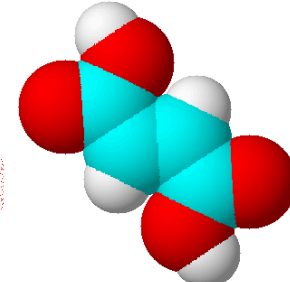
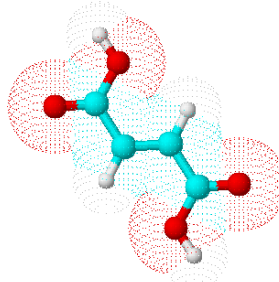
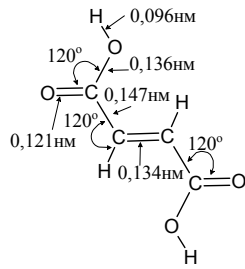




розміщення зв'язків у молекулі кулестержнева модель

модель Стюарта

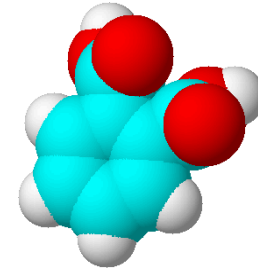
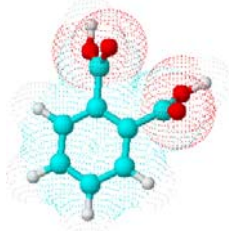
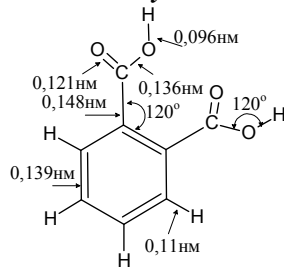
**Рис.60. Будова молекули оксалатної (щавлевої) кислоти**



розміщення зв'язків

кулестержнева модель модель Стюарта

**Рис.61. Будова молекули фумарової кислоти**



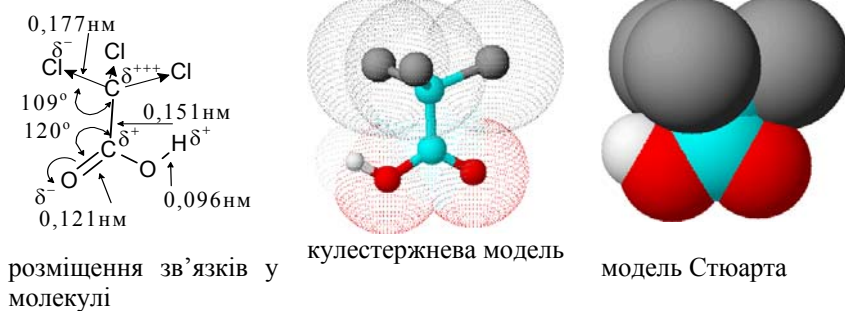
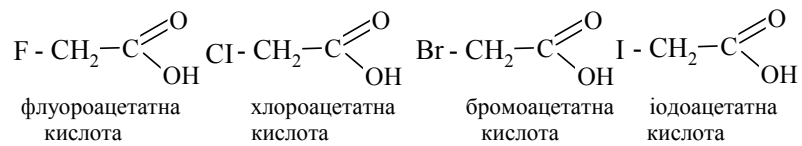
кулестержнева модель

модель Стюарта

розміщення зв'язків

**Рис.62. Будова молекули фталевої кислоти**

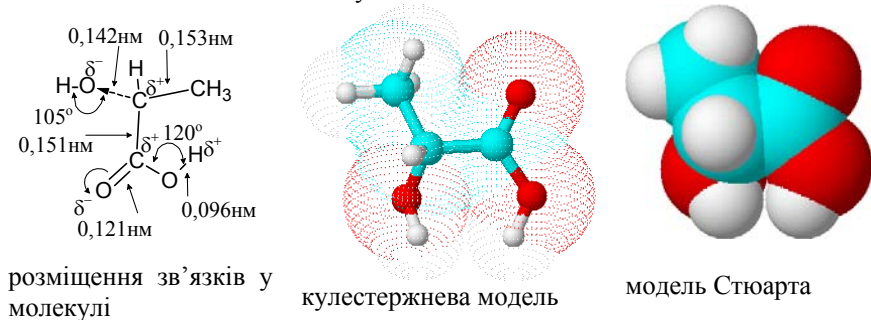
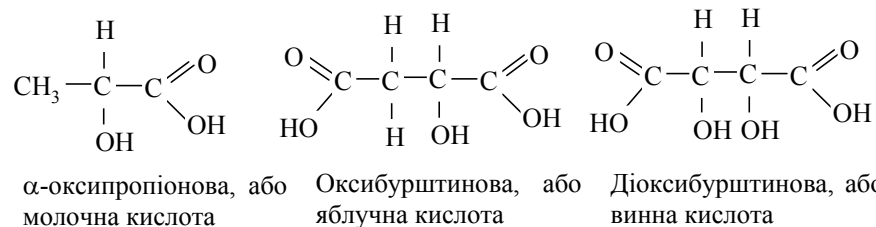
**Галогенокислотами** називають карбонові кислоти, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на галогени (F, Cl, Br, I), наприклад:



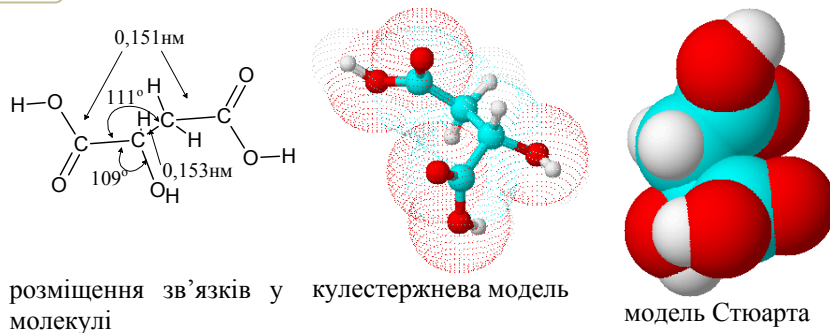
**Рис.63. Будова молекули трихлороацетатної кислоти**

Найбільш доступними є хлорокислоти.

**Оксикислотами** називаються карбонові кислоти, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на оксигрупи –ОН, наприклад:



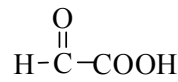
**Рис.64. Будова молекули молочної кислоти**



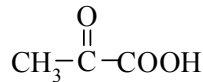
**Рис. 65. Будова молекули яблучної кислоти**

Під **основністю оксикислот** розуміють кількість карбоксильних груп, що входять до складу молекули, а під **атомністю** — кількість гідроксильних груп, які входять до складу тієї самої молекули. При цьому й спиртові групи OH і група OH, що входить до складу карбоксилу, враховуються разом. Наприклад, молочна кислота – двохатомна одноосновна, яблучна кислота є двохосновною і одночасно трьохатомною кислотою; винна – двохосновною чотирьохатомною.

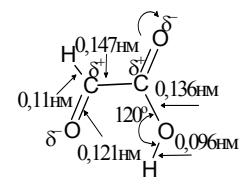
**Оксокислоти** – це похідні карбонових кислот, радикали яких мають альдегідну або кетонну групи. Їх часто називають **альдегідо-** і **кетокислотами**. Найпростішими представниками цих кислот є :



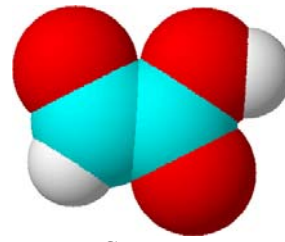
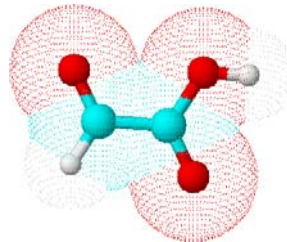
глюксалева  
кислота



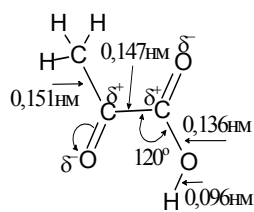
пірвіноградна  
кислота



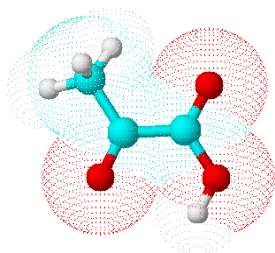
розміщення зв'язків  
у молекулі



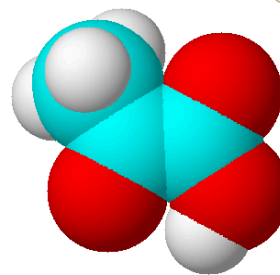
**Рис. 66. Будова молекули глюксалевої кислоти**



розміщення зв'язків у молекулі



кулестержнева модель

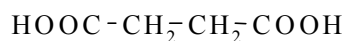
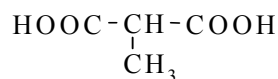


модель Стюарта

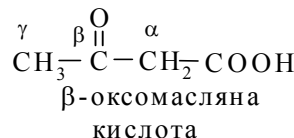
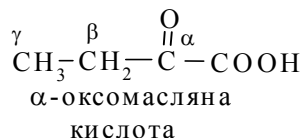
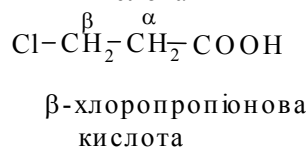
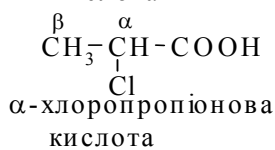
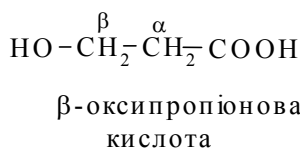
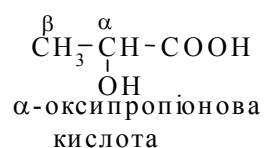
**Рис.67. Будова молекули пірвиноградної кислоти**

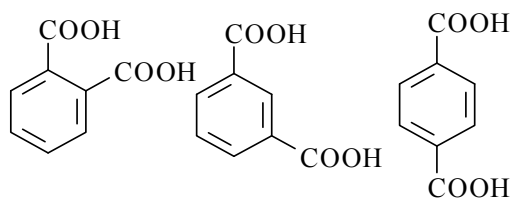
Для цієї групи кислот характерна **структурна ізомерія** (ізомерія вуглеводневого радикалу), **ізомерія положення замісників**, а для кетокислот, крім цього, **кето-енольна таутомерія** – особливий вид динамічної ізомерії. У гомологічному ряду етилендикарбонових кислот існує також **цис-, транс-ізомерія**, що є характерна для алкенів.

Структурні ізомери бурштинової кислоти:



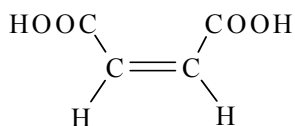
Ізомери положення замісників





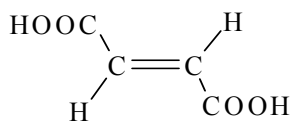
орто-                      мета-                      пара-фталева кислота  
Просторові ізомери бутендієвої кислоти

цис-ізомер



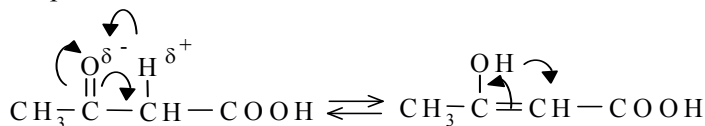
малейнова кислота

транс-ізомер



фумарова кислота

Таутомерія ацетоацетатної кислоти



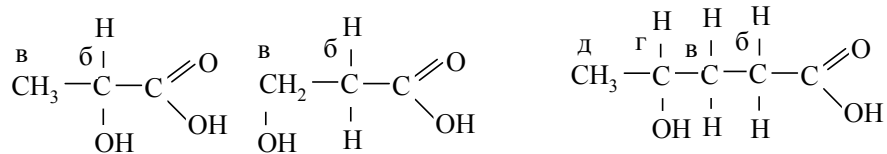
кетонна форма

енольна форма

Для найменування біфункціональних кислот використовують тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC) номенклатури.

За **історичною номенклатурою** називають найбільш важливі біфункціональні кислоти всіх гомологічних рядів.

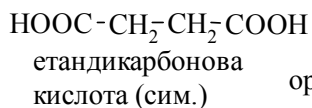
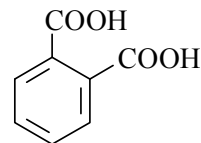
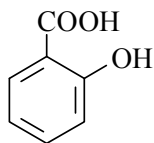
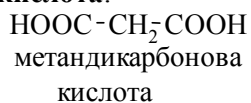
За **раціональною номенклатурою** аліфатичні біфункціональні кислоти називають як відповідні незаміщені карбонові кислоти, до тривіальних назв яких додають назву замісника, положення якого в карбоновому ланцюгу вказують буквами грецького алфавіту, починаючи від атома Карбону, безпосередньо зв'язаного з Карбоном карбоксильної групи:



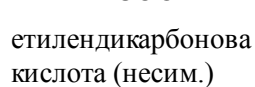
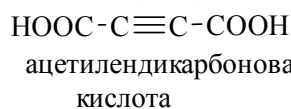
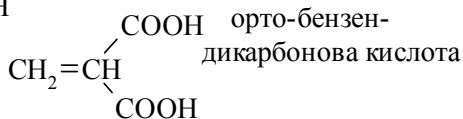
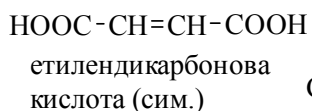
α- оксипропіонова кислота      β-оксипропіонова кислота      γ-оксивалеріанова кислота

Згідно з **раціональною номенклатурою** ароматичних біфункціональних кислот їх називають як заміщенні **бензоатні кислоти** з використанням слів орто-, мета- й пара-, що вказують на положення замісника в бензольному ядрі за відношенням до карбоксильної групи.

**Двохосновні кислоти** можна також називати як заміщенні вуглеводні, до тривіальних назв яких додають слова **дикарбонова кислота**:



орто-оксибензойна кислота      орто-карбоксібензойна кислота або



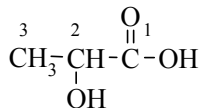
За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв аліфатичних біфункціональних кислот проводять у такому порядку.

1. За головний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що містить групу COOH.

2. Нумерують атоми Карбону в ньому, починаючи з Карбону карбоксильної групи.

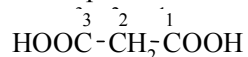
3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься замісник, потім назву замісника, після цього назву карбонового ланцюга до якого додають суфікс **-ова** (**діова** для двохосновних кислот) й слово **кислота**.

Ароматичні кислоти називають як заміщенні бензоатні кислоти, положення замісника в яких вказують цифрою. Нумерацію починають від карбоксильної групи таким чином, щоб замісник отримав найменший номер, наприклад:



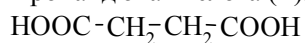
молочна кислота (і);

2-оксипропанова кислота (м).



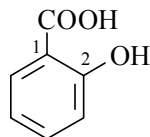
малонова кислота (і);

пропандіова кислота (м).



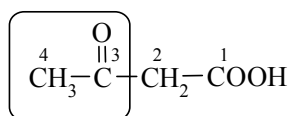
бурштинова кислота (і);

бутандіова кислота (м).



саліцилова кислота (і);

2-оксибензойна кислота (м).



ацетоацетатна кислота (і);

3-оксобутанова кислота (м).

#### 4. Фізичні та хімічні властивості біфункціональних кислот

Всі біфункціональні кислоти є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами, добре розчинними у воді.

Константи дисоціації та температури плавлення вищі, ніж у відповідних монокислот, що пов'язано з акцепторним впливом замісників. Багато біфункціональних кислот є стереоізомерами, які виявляють оптичну активність.

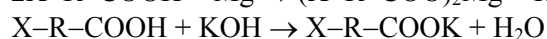
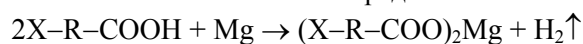
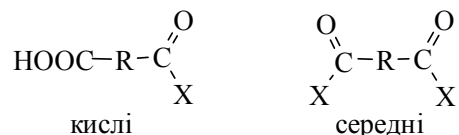
Хімічні властивості біфункціональних кислот обумовлені наявністю в їх молекулах двох функціональних груп.



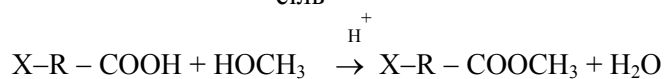
Таблиця 49. Фізичні властивості біфункціональних карбонових кислот

Кислота	Формула	Т <sub>пл.</sub> , °C	Розчин. у воді (г/100г) за 25°C	K <sub>d</sub> (n·10 <sup>-5</sup> )	
				K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Оксалатна	HOOC-COOH	189	9	5900	6,4
Малонова	HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	136	74	177	0,47
Бурштинова	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	185	6,8	6,89	0,24
Глутарова	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	98	64	4,6	0,53
Адипінова	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	153	2	3,7	0,39
Малеїнова (цис)	HOOCCH=CHCOOH	130	0,7	1700	0,05
Фумарова (транс)	HOOCCH=CHCOOH	287	78,7	93	4,1
Молочна	CH <sub>3</sub> -CH(OH)-COOH	18	∞	13,8	-
Саліцилова	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	159	0,2	298000	-
Піровиноград- на	CH <sub>3</sub> -C(O)-COOH	13,6	∞	3200	-

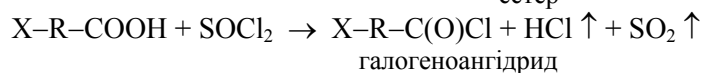
**Двохосновні кислоти** подібні до одноосновних (утворюють солі, естери, аміди тощо), але вони можуть давати два ряди похідних:



сіль

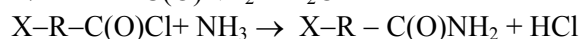
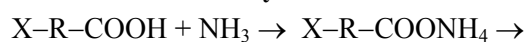


естер

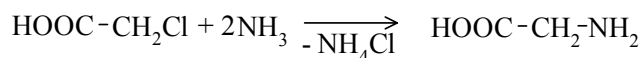
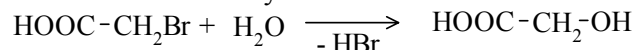


галогеноангідрид

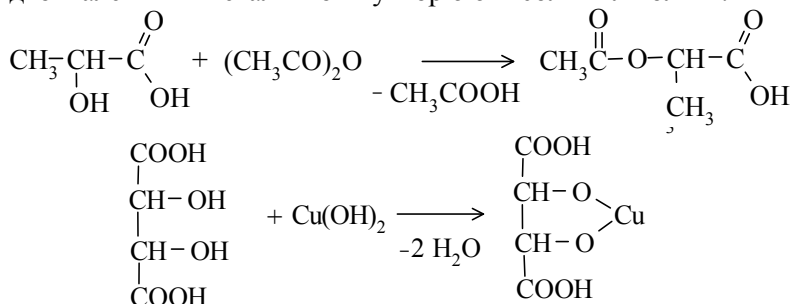
t°



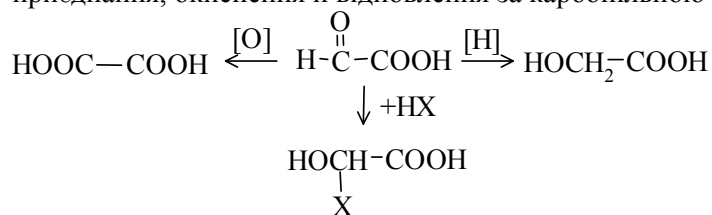
**Галогенокислоти** поєднують властивості кислот і галогенопохідних вуглеводнів. Вони, як правило, дуже реакційноздатні й використовуються як проміжні продукти в синтезі інших типів сполук:



**Оксикислоти** можуть реагувати як кислоти й як спирти, тобто здатні утворювати солі з лугами та металами, ангідриди кислот, аміди, галогеноангідриди та ін. Подібно до гліколів, з гідроксидами двохвалентних металів вони утворюють солі – гліколяти:



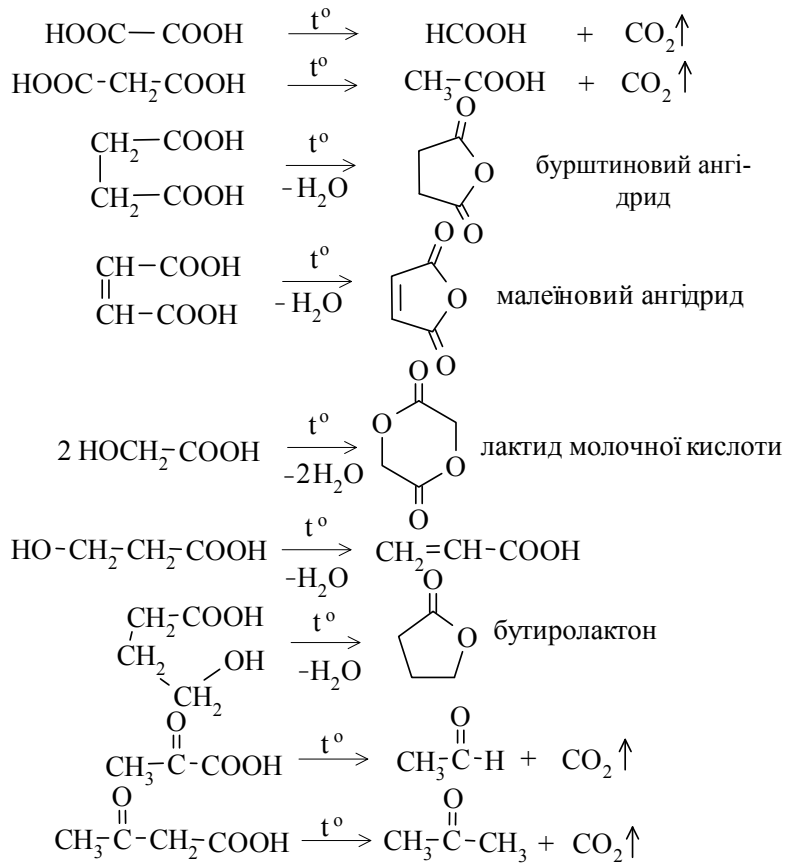
**Оксикислоти** проявляють властивості кислот і оксисполук (альдегідів і кетонів). Як кислоти вони утворюють всі типи похідних кислот, а як оксисполуки можуть вступати в реакції приєднання, окиснення й відновлення за карбонільною групою:



Специфічні властивості двохосновних, окси- й оксокислот виявляються при їх нагріванні. Залежно від своєї будови ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -кислоти) вони легко **декарбоксілюються** (втрачають  $\text{CO}_2$ ) або **дегідратуються** (відщеплюють  $\text{H}_2\text{O}$ ). При цьому двохосновні кислоти перетворюються на одноосновні або дають циклічні

ангідриди; оксикислоти – лактиди, лактони й ненасичені кислоти; оксокислоти – альдегіди або кетони.

Ароматичні й ненасичені кислоти термічно менш стійкі ніж насичені:



#### Найважливіші представники біфункціональних кислот, їх значення та застосування

**Оксалатна кислота** – кальцієва сіль (кальцій оксалат) появляється в сечі людини при сечокам'яній хворобі.

**Адипінова кислота** – застосовується для отримання цінного синтетичного волокна – нейлону.

**Ненасичені двохосновні кислоти** – малеїнова та фумарова мають значення у розвитку захворювання – псоріаз (лусковий лишай). Це захворювання є результатом зміни в обміні речовин, коли порушена ізомеризація малеїнової кислоти в фумарову. Естери фумарової кислоти дуже корисні при цьому захворюванні.

**Молочна кислота** – застосовується в текстильному виробництві, шкіряній промисловості. Використовується як антисептичний, протибродильний засіб Молочна кислота міститься в усіх тканинах тварин, крові і сечі. Вона міститься в кислому молоці. Утворюється в організмі при розпаді глікогену й глюкози.

**Винна кислота** – застосовується в медицині як послаблюючий і смаковий засіб (лимонади), як антидот при отруєнні лугами, сіль винної кислоти (сегнетова) використовується для виготовлення реактиву Фелінга, що застосовується як реактив для відновлення й кількісного визначення відновлюючих речовин – альдегідів, цукрів і т.д. Кристали сегнетової солі застосовуються в радіотехніці.

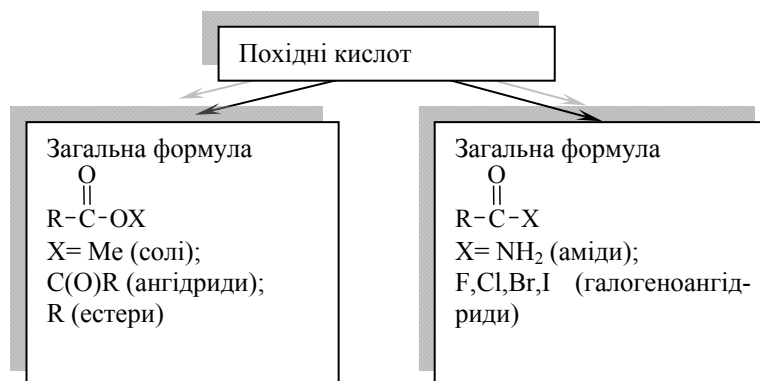
**Саліцилова кислота** – застосовується у вигляді мазей і паст при екзематозних процесах шкіри й мокнучих виразок. У вигляді порошку застосовується як засіб, що поліпшує грануляцію й зупиняє розвиток мікробів у рані. При дії на саліцилову кислоту концентрованою ацетатною кислотою отримують ацетилсаліцилову кислоту (аспірин) – жарознижувальний, протиревматичний і анальгетичний засіб.

**Цитратна кислота** – застосовується в кондитерському виробництві й при фарбуванні тканин. У медицині для приготування кров'яної плазми при переливанні крові ("цитратна плазма"), як антидот при отруєнні лугами й у вигляді солі Феруму як препарат при неокрів'ї.

**Піровиноградна кислота** – має важливе біологічне значення – це проміжний продукт при перетвореннях вуглеводів і білків у тваринних організмах, утворюється при бродінні.

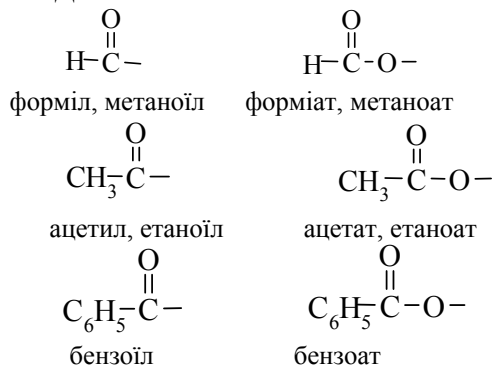
## 5. Поняття про похідні кислот, їх класифікація

Похідними карбонових кислот називають такі органічні речовини, які можна добути з органічних кислот у результаті заміщення атомів Гідрогену або гідроксилу в карбоксильній групі. Найважливішими похідними кислот є **солі, галогеноангідриди, ангідриди, естери (складні ефіри), аміди**. Залежно від будови їх поділяють на дві групи:



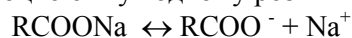
Залежно від типу похідні кислот містять два види кислотних залишків: ацильний RC(O)– і ацилатний або ацилокси RC(O)O–.

Деякі найбільш важливі залишки кислот:



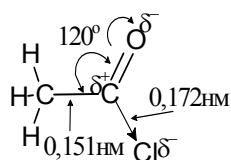
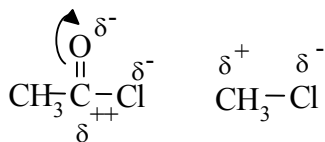
**Солі** – це похідні кислот, у молекулах яких атом Гідрогену карбоксильної групи заміщений на атом металу. Найбільш важливими солями є солі вищих карбонових кислот – **мила**.

Мила – добрі емульгатори. Емульгатори – речовини, що сприяють утворенню емульсії і підвищують їх стійкість. Молекули мила дисоціюють у водному розчині за схемою:

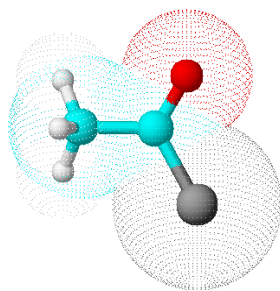


**Галогеноангідриди** – це похідні кислот, у молекулах яких гідроксильна група заміщена на атоми галогенів (F, Cl, Br, I).

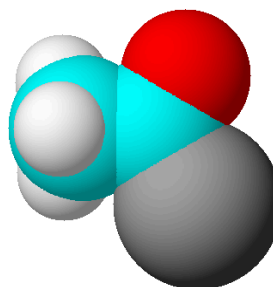
Властивості хлороангідридів карбонових кислот зумовлені наявністю в їх молекулі атома Хлору й карбонільної групи. У молекулах хлороангідридів біля атома Карбону, сполученого з атомом галогену, знаходиться карбонільний атом Оксигену, який проявляє –M-ефект, у результаті на карбонільному атомі Карбону позитивний заряд більший, ніж на атомі сполученому з атомом Хлору в молекулах хлороалканів  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Відповідно полярність зв'язку  $\text{C}-\text{Cl}$  у молекулах хлороангідридів значно вища, ніж полярність аналогічного зв'язку хлороалканів:



розміщення зв'язків у молекулі



кулестержнева модель



модель Стюарта

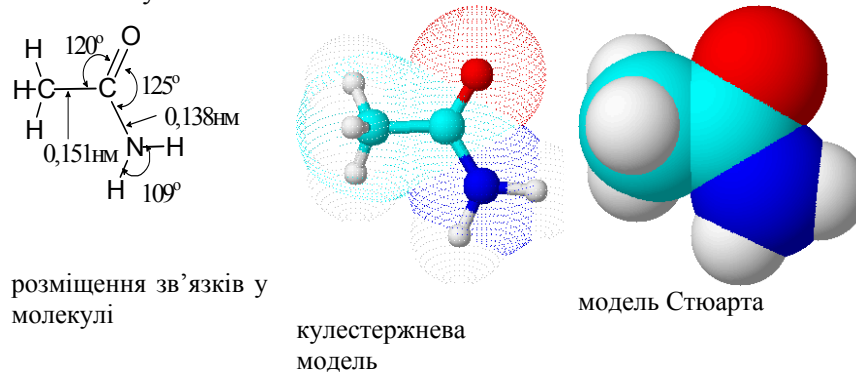
**Рис. 67. Будова молекули хлороангідриду ацетатної кислоти**

**Аміди** – похідні кислот, у молекулах яких гідроксильна група заміщена на аміногрупу –  $\text{NH}_2$  ( $\text{NHR}$ ,  $\text{R}^1\text{NR}^{11}$ ).

Завдяки взаємному впливу карбонільної й аміногруп властивості амідів відрізняються від властивостей амінів і карбонільних сполук. Так, в амідах має місце спряження між вільними  $p$ -електронами атома Нітрогену аміногрупи (+М-ефект) і  $\pi$ -електронами групи  $C=O$  (-М-ефект):



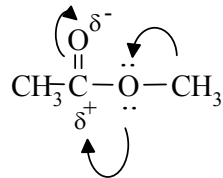
Внаслідок цього основні властивості  $-\text{NH}_2$ -групи амідів послаблюються й вони стають практично нейтральними малоактивними сполуками.

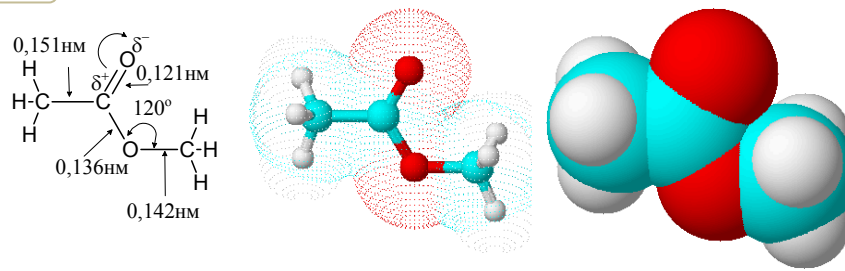


**Рис.68. Будова молекули аміду ацетатної кислоти**

**Естери** – похідні кислот, у молекулах яких гідроксильна група заміщена на алкоксильний радикал OR.

Естери (складні ефіри), на відміну від спиртів і кислот, виявляють слабкі основні властивості завдяки взаємному впливу карбонільної й алкоксильної груп:





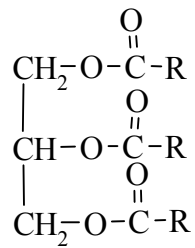
розміщення  
зв'язків у молекулі

кулестержнева  
модель

модель Стюарта

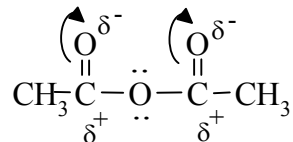
*Рис. 69. Будова молекули метилового естеру ацетатної кислоти*

Важливими представниками естерів є жири, які є природними речовинами рослинного або тваринного походження й складаються з залишків гліцерину й вищих карбонових кислот (пальмітинової, стеаринової, лінолевої тощо):

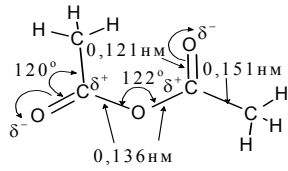


**Ангідриди** – похідні кислот, у молекулах яких гідроксильна група заміщена на ацилатний залишок  $\text{RC(O)O-}$ .

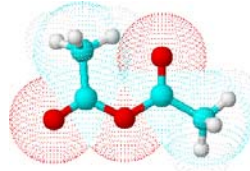
Ангідриди кислот, завдяки наявності двох карбонільних груп сполучених з атомом Оксигену, як і хлороангідриди, виявляють високу хімічну активність і є добрими ацилюючими агентами:



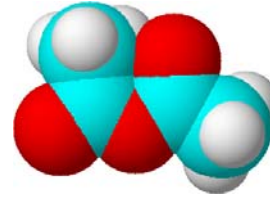




розміщення зв'язків у молекулі



кулестержнева модель

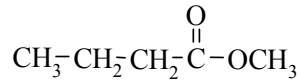


модель Стюарта

**Рис. 70. Будова молекули ангідриду ацетатної кислоти**

Для похідних кислот характерна ізомерія карбонового ланцюга (структурна) і міжкласова ізомерія, наприклад:

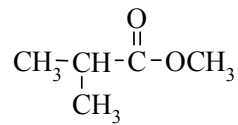
#### Структурні ізомери



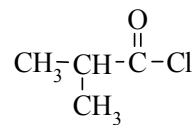
метилловий естер  
масляної кислоти



хлороангідрид  
масляної кислоти

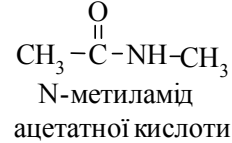
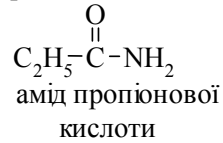
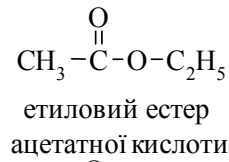
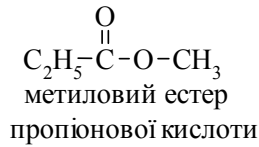


метилловий естер  
ізомасляної кислоти

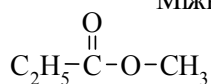


хлороангідрид  
ізомасляної кислоти

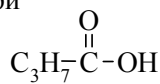
#### Метамери



## Міжкласові ізомери



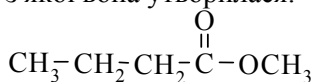
метиловий естер  
пропіонової кислоти



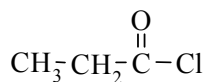
масляна кислота

Для найменування похідних кислот використовують тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC) номенклатури.

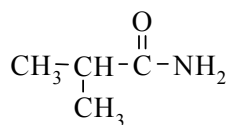
За **історичною номенклатурою** для похідних кислот використовують назву типу похідної (естер, амід, ангідрид тощо) і кислоти, з якої вона утворилася:



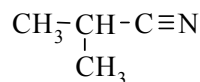
метиловий естер  
масляної кислоти



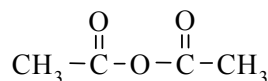
хлороангідрид  
пропіонової кислоти



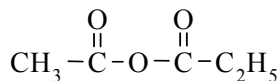
амід  
ізомасляної кислоти



нітрил  
ізомасляної кислоти

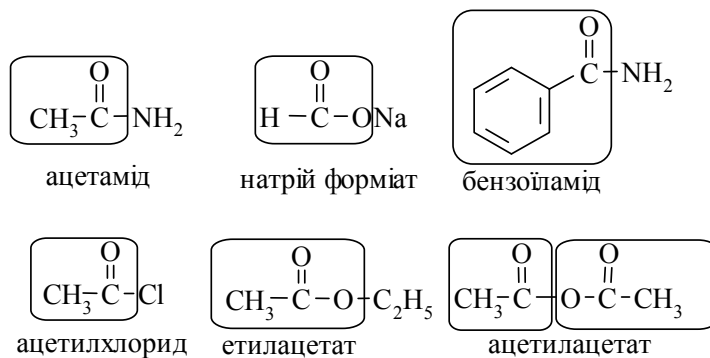


ангідрид  
ацетатної кислоти

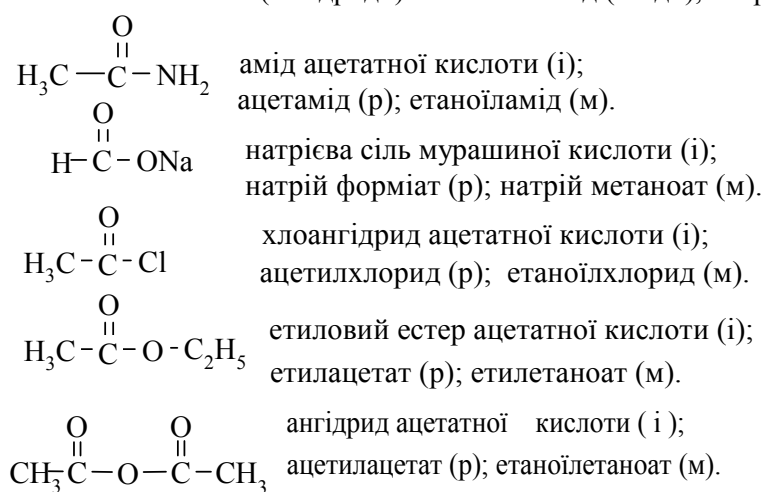


ангідрид ацетатної й  
пропіонової кислот

За основу **раціонального** найменування беруть тривіальні назви залишків кислот до яких додають назву металів (солі), алкільних радикалів (естери), галогенів із закінченням -ід(-ид) (галогеноангідриди), алкоксильних залишків (ангідриди) або слово амід (аміди):



За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв похідних кислот проводять подібно раціональній номенклатурі, але використовують не тривіальні назви залишків кислот, а міжнародні, до яких додають назву **металів** (солі), **алкільних радикалів** (естери), **галогенів** із закінченням **-ід(-ид)** (галогеноангідриди), **алкоксильних залишків** (ангідриди) або слово **амід** (аміди), наприклад:



## 6. Фізичні та хімічні властивості основних типів похідних кислот

Хлороангідриди, молекули яких містять від двох до шести С - атомів, рідини з різким подразнюючим запахом і сльозоточивою

дією. Наприклад, ацетилхлорид – легкокипляча рідина з  $T_{\text{кип}} = 52^\circ\text{C}$ . Ангідриди кислот – висококиплячі рідини або тверді речовини з різким неприємним запахом, не розчиняються у воді. Естери нижчих карбонових кислот являють собою рідини з приємним фруктовим запахом, легші за воду.

Аміди – безбарвні рідини або кристалічні речовини, практично без запаху. Аміди нижчих карбонових кислот добре розчинні у воді, мають високі температури кипіння, що свідчить про високий ступінь лінійної асоціації їх молекул за рахунок утворення між ними водневих зв'язків.

Солі – безбарвні кристалічні речовини, мають високі температури плавлення. Натрієві й калієві солі нижчих карбонових кислот добре розчинні у воді.

**Таблиця 50. Фізичні властивості деяких похідних карбонових кислот**

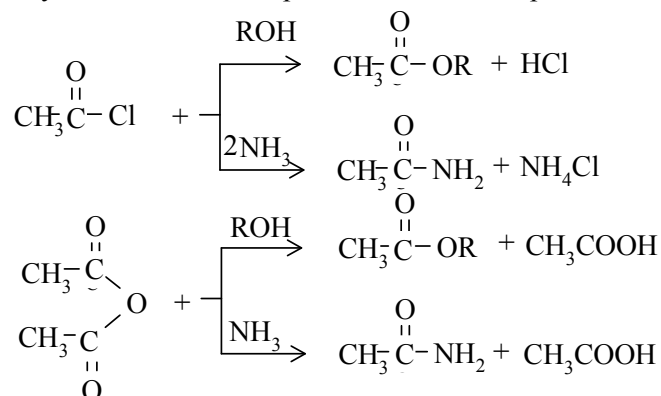
Похідна	Формула	$T_{\text{пл.}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}},$ $^\circ\text{C}$	$d_4^{20}$	Розчин. у воді г/100г за $20^\circ\text{C}$
Етилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-84	77	0,901	9,0
Ацетамід	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	82	221	0,998 <sup>85</sup>	$\infty$
Диметилфосфорамід	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{H}$	-61	153	0,948	$\infty$
Ацетангідрид	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	-73	139	1,082	–
Ацетонітрил	$\text{CH}_3\text{CN}$	-46	82	0,783	$\infty$
Ацетилхлорид	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	-112	51	1,105	–

Найбільш характерною властивістю усіх типів похідних кислот є взаємодія з водою (**гідроліз**) з утворенням карбонових кислот:



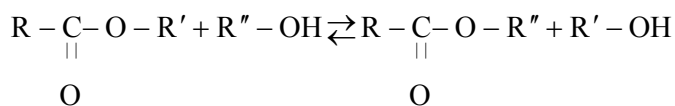
Серед похідних кислот найбільш реакційноздатними є галогеноангідриди, ангідриди кислот і солі, менш – естери й аміди.

Галогеноангідриди й ангідриди кислот виявляють високу хімічну активність і є добрими ацилюючими реагентами:

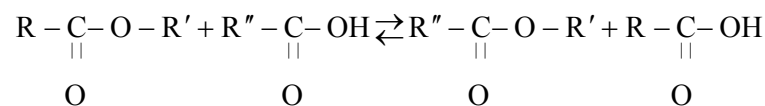


Естери при нагріванні з спиртами (алкоголіз), кислотами (ацидоліз) або іншими естерами вступають у реакції обміну, які називають реакціями **переестерифікації**:

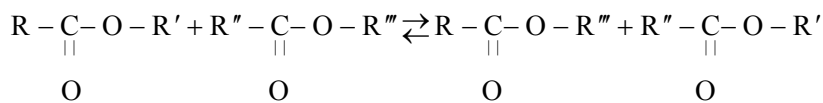
Алкохоліз:



Ацидоліз:



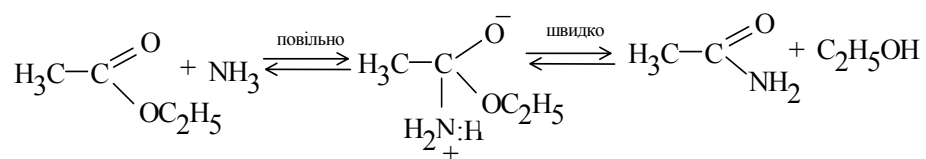
Подвійний обмін:



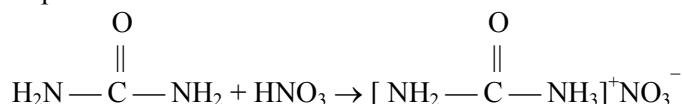
Реакції переестерифікації притаманні фізіологічним процесам, що відбуваються в тваринних і рослинних організмах. Переестерифікація каталітично прискорюється кислотами й основами.

Під час взаємодії естерів з аміаком, а також з первинними або вторинними амінами, утворюються відповідні аміді. Реакції відбу-

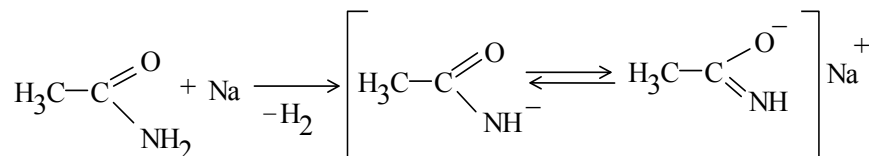
ваються у м'яких умовах, оскільки речовини з аміною групою виявляють вищу нуклеофільність, ніж спирти:



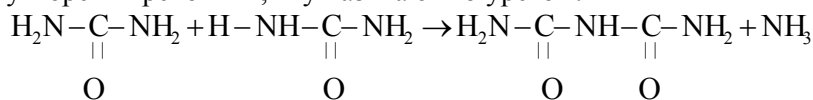
Аміди кислот мають аміногрупу й проявляють слабкі основні властивості. Наприклад, сечовина взаємодіє з сильними кислотами з утворенням солей:



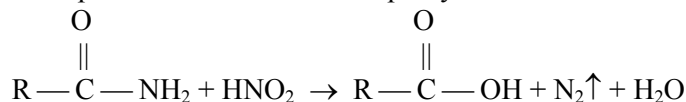
Разом з тим аміди виявляють слабкі кислотні властивості, оскільки зменшення електронної густини на атомі Нітрогену приводить до зміщення до нього електронів зв'язку N-H і, отже, підвищення активності атомів Гідрогену у цій групі. Так, аміди в середовищі діетилового естеру реагують з металічним натрієм і утворюють солі, які містять амбідентний аніон:



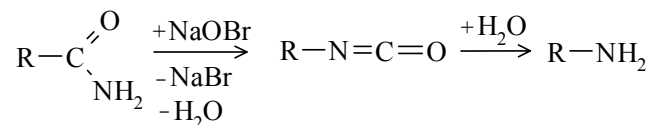
Нагрівання сечовини за температури 150-170 °C приводить до утворення речовини, яку називають біуретом:



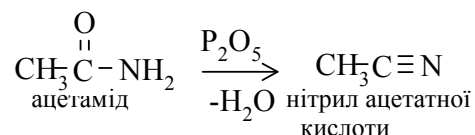
З нітритною кислотою аміди реагують із виділенням азоту:



А. Гофман встановив (1881р.), що аміди, які не мають замісників біля Нітрогену в групі  $-\text{NH}_2$ , вступають у реакцію з натрій гіпобромітом (або бромом у розчині  $\text{NaOH}$ ) і через стадію утворення ізоціанатів перетворюються на первинні аміни, які містять на один атом Карбону менше, ніж вихідний амід:



Аміди при нагріванні з сильними водовіднімаючими реагентами дегідратуються і перетворюються при цьому на нітрили карбонових кислот:



**Найважливіші представники похідних кислот, їх значення та застосування**

**Естери (складні ефіри)** – речовини, які досить поширені в природі. Запах квітів і фруктів зумовлений наявністю в них суміші різних естерів. Так, етиловий естер формиатної кислоти  $\text{H}-\text{COOC}_2\text{H}_5$  має запах рому, етиловий естер н-масляної кислоти  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$  – запах ананасу, ізоамілацетат  $\text{H}_3\text{C}-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$  – запах грушевої есенції. Ці естери використовують для надання запаху різним напоям. Етилацетат та ізоамілацетат застосовують як розчинники синтетичних смол, для виготовлення лаків, фарб тощо.

**Жири** – естери гліцерину й вищих насичених і ненасичених кислот: стеаринової, пальмітинової, олеїнової, лінолевої та ін. Мають важливе біологічне значення – живі організми запасують енергію у вигляді жирів. При гідролізі жирів за наявності лугів утворюються солі вищих карбонових кислот (мила).

**Мила** – натрієві й калієві (рідке мило) солі пальмітинової й стеаринової кислот. Мила – добрі емульгатори, сприяють утворенню емульсій і підвищують їх стійкість.

**Сечовина** – в організмі людини й тварин (ссавців) є кінцевим продуктом азотистого обміну. За 1 добу організм людини виділяє з сечею 28–30 г сечовини. Має широке застосування в народному господарстві. Вона є вихідною речовиною при добуванні карбамідних смол, ціанатів калію й натрію, гідразину та ряду інших речовин. Серед похідних сечовини є високоактивні гербіциди. Сечовину використовують також як висококонцентроване добриво, яке легко засвоюється. Додаток сечовини до корму жуйних тварин замінює в їх кормових раціонах 25-30% білків.

Сечовина є вихідною речовиною для виробництва ряду фармацевтичних препаратів, таких як веронал, люмінал, бромурал тощо.

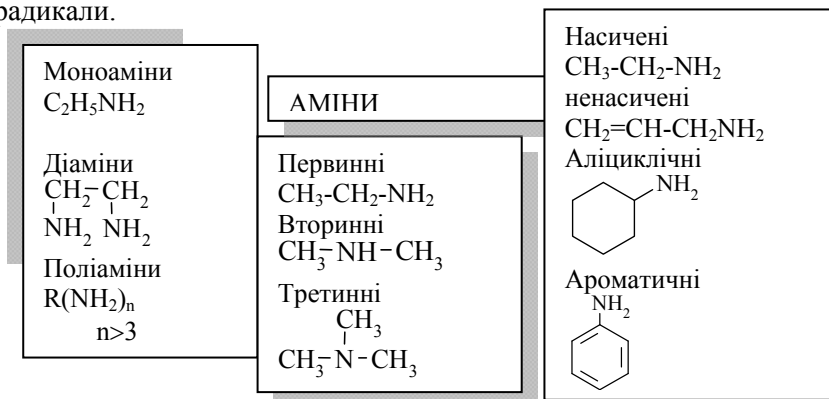
**Формамід**  $\text{HC(O)NH}_2$  – рідина з  $T_{\text{кип}} = 195^\circ\text{C}$ . Його добувають взаємодією аміаку з метиловим естером формиатної кислоти. Формамід використовують як розчинник, а також для добування синильної кислоти.

**N,N-Диметилформамід (ДМФА)**  $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$  - рідина з  $T_{\text{кип}}=152^\circ\text{C}$ . Застосовується як прекрасний біполярний апротонний розчинник у лабораторній практиці, а також у виробництві синтетичних волокон.

## Тема 17. Нітрогеномісні органічні сполуки

### 1. Поняття про аміни, їх класифікація

**Аміни** (Amine, amines)- це похідні аміаку ( $\text{NH}_3$ ), у молекулі якого один або кілька атомів Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали.



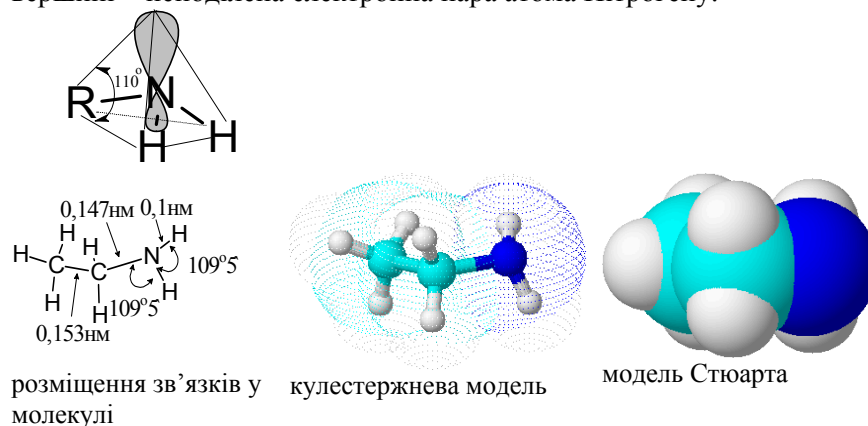


Залежно від того, скільки атомів Гідрогену заміщено на вуглеводневі радикали розрізняють **первинні** –  $\text{RNH}_2$ , **вторинні** –  $\text{R}_2\text{NH}$  і **третинні аміни** –  $\text{R}_3\text{N}$ .

За природою вуглеводневого радикалу їх поділяють на **насичені** (жирні), **ненасичені**, **аліциклічні** й **ароматичні** (існують також змішані типи амінів, наприклад, жирно-ароматичні).

За кількістю аміногруп у молекулі вони бувають **моно-**, **ди-** й **поліамінами**.

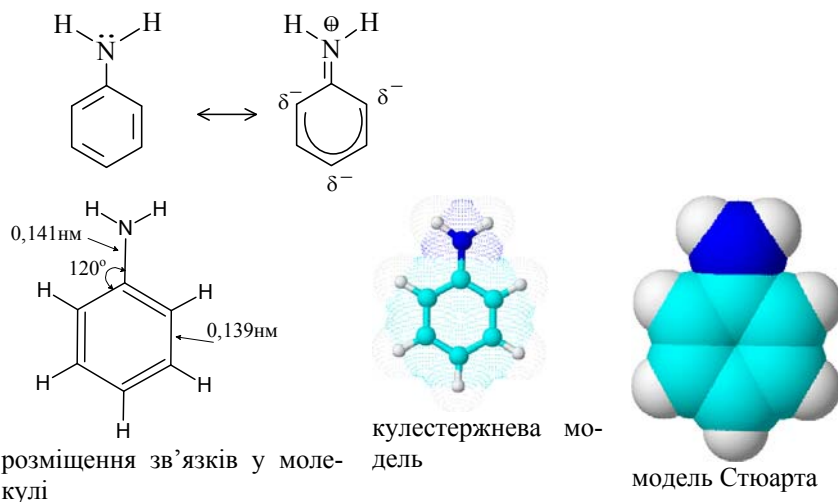
Атом Нітрогену аміногрупи амінів витрачає три електрони на утворення ковалентних зв'язків і, крім того, має вільну пару електронів. Методом дифракції електронів було встановлено, що в молекулах аліфатичних амінів атом Нітрогену є  $\text{sp}^3$ -гібридизованим, тобто молекули мають конфігурацію сплющеної піраміди (значення валентного кута атома Нітрогену становить  $\sim 110^\circ$ ), у кутах основи якої розміщені вуглеводневі радикали, а у вершині – неподілена електронна пара атома Нітрогену.



**Рис. 71. Будова молекули етиламіну**

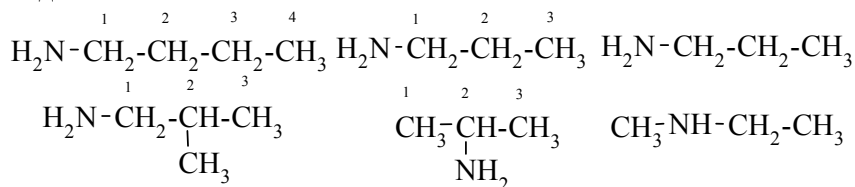
На відміну від аліфатичних, у молекулах ароматичних амінів атом Нітрогену перебуває в  $\text{sp}^2$ -гібридизованому стані (валентні кути становлять  $\sim 120^\circ$ ). При цьому завдяки плоскій конфігурації аміногрупи стає можливою  $p$ - $\pi$ -кон'югація вільного електрона Нітрогену з  $\pi$ -електронною системою ароматичного кільця. Перерозподіл електронної густини на атомі Нітрогену найбільше

впливає на основні властивості амінів: ароматичні аміни менші за силою основи, ніж аліфатичні аміни:



**Рис. 72. Будова молекули аніліну**

Для амінів характерна ізомерія карбонового ланцюга (**структурна**) і **положення групи NH<sub>2</sub>**. Існує також **метамерія**, наприклад:



структурні ізомери      ізомери положення      метамери

Для найменування амінів використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин: **тривіальну (історичну)**, **раціональну й міжнародну** або **систематичну (IUPAC)**.

Для деяких амінів, особливо похідних ароматичного ряду й діамінів, широко вживають тривіальні назви (анілін, путресцин, кадаверин).

За раціональною номенклатурою для утворення назви моноаміну перераховують вуглеводневі радикали, сполучені з атомами Нітрогену, додаючи в кінці слово „**амін**”.

Діаміни за раціональною номенклатурою називають як відповідні двохвалентні вуглеводневі радикали, додаючи закінчення – **діамін**. Діаміни з нерозгалуженим карбоновим ланцюгом, здебільшого називають **поліметилендіамінами**.

Монозаміщенні аміни ароматичного ряду за раціональною номенклатурою називають як похідні **аніліну**, положення замісника в молекулі якого вказують за допомогою слів орто-, мета- й пара-.

За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** аміни розглядають як аміно- (алкіламіно- чи діалкіламіно-) похідні відповідних вуглеводнів. Побудову назв проводять у такому порядку.

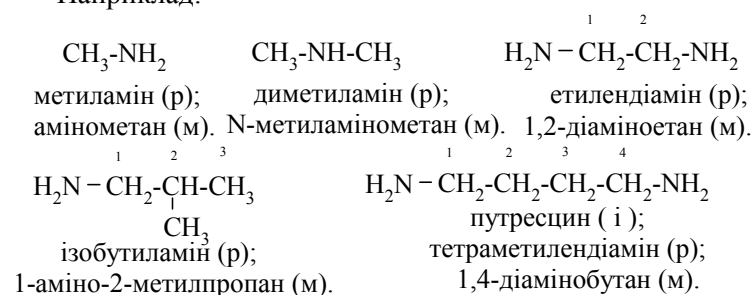
1. Вибирають найдовший карбоновий ланцюг (для ациклічних вуглеводнів) або цикл (для циклічних), що містить групи  $\text{NH}_2$ .

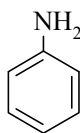
2. Нумерують атоми Карбону в ньому так, щоб місце знаходження груп  $\text{NH}_2$  у першу чергу, а радикалів (замісників) – у другу, позначались найменшими цифрами.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься аміногрупа й слово “**аміно**” (у випадку заміщеної аміногрупи додають спочатку ще назву замісника, положення якого біля атома Нітрогену вказують літерою **N**), потім номер положення й назву радикала, після цього назву карбонового ланцюга або циклу.

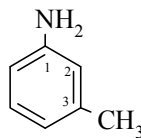
Кількість груп  $\text{NH}_2$  та радикалів вказують за допомогою числівників ди -, три -, тетра – і т.д.

Наприклад:





анілін (і);  
феніламін (р);  
амінобензен (м).

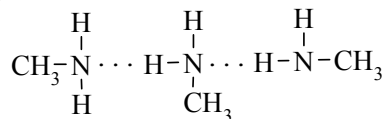


мета-толуїдин (і);  
мета-метиланілін (р);  
1-аміно-3-метилбензен (м).

## 2. Фізичні та хімічні властивості амінів

Перші члени гомологічного ряду аліфатичних амінів – гази, що добре розчиняються у воді, починаючи з діетиламіну – рідини. Вони мають специфічний запах оселедців. Вищі аліфатичні та ароматичні аміни – рідини або тверді речовини, практично не розчинні у воді.

У результаті міжмолекулярної взаємодії в амінах виникає водневий зв'язок. Водневі зв'язки у третинних амінів відсутні, тому їх температури кипіння нижчі, ніж у відповідних первинних і вторинних амінів. Водневі зв'язки в амінах значно слабкіші, ніж у спиртах:



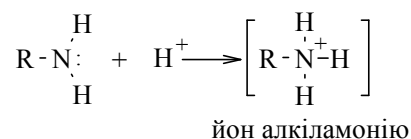
Ароматичні аміни – безбарвні рідини або тверді речовини з характерним запахом. Нижчі аміни частково розчинні у воді, вищі – не розчиняються в ній. Аміни розчиняються в етанолі, діетиловому етері. Фізичні властивості амінів змінюються прямо пропорційно з їх молекулярною масою.

Таблиця 51. Фізичні властивості деяких амінів

Амін	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d_4^{20}$
Метиламін	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	- 92,5	- 6,5	0,769
Диметиламін	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	- 96,0	7,4	0,680
Триметиламін	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	- 124,0	3,5	0,662
Етиламін	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$	180,6	16,6	0,704
Діетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	- 50,0	55,6	0,7056

Триетиламін	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	- 115,0	89,5	0,723
1 – Пропіламін	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	- 83,0	48,7	0,713
Етилендіамін	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	8,5	118,5	0,900
Путресцин	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	27	159	0,877 <sup>25</sup>
Кадаверин	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	9	178	0,867 <sup>25</sup>
Анілін	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	- 6,2	184,4	1,022
N-Метиланілін	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>3</sub>	- 57,0	196,3	0,986
o-Толуїдин	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	- 27,7	199,7	1,004
m-Толуїдин	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	- 43,6	203,2	0,989
p-Толуїдин	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	- 43	200	1,046

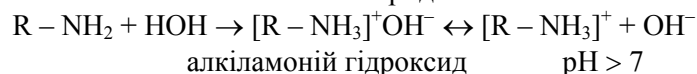
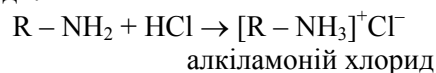
**Аміни – органічні основи.** Основні властивості амінів обумовлені нуклеофільним характером атома Нітрогену, що має неподілену пару електронів, за рахунок якої він здатний приєднувати протон:



**Таблиця 52. Основність амінів у порівнянні з аміаком**

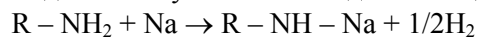
Сполука	K <sub>осн.</sub>
NH <sub>3</sub>	1,79·10 <sup>-5</sup>
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,38·10 <sup>-4</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5,70·10 <sup>-4</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	5,38·10 <sup>-4</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3,8·10 <sup>-10</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCH <sub>3</sub>	7,1·10 <sup>-10</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-9</sup>

Аміни виявляють основні властивості в реакціях з мінеральними кислотами й водою, утворюючи алкіламонієві солі або гідроксиди:

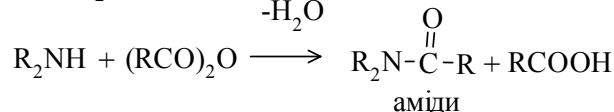
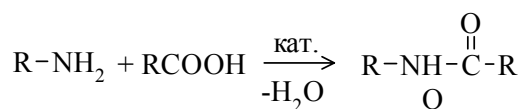
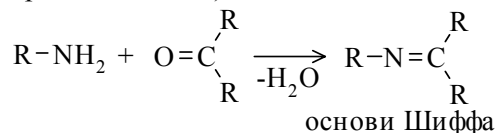


У молекулах первинних і вторинних аліфатичних амінів унаслідок зміщення електронної густини зв'язку N<sup>σ-</sup> – H<sup>σ+</sup> до атома Нітрогену, атом Гідрогену частково протонізується й може виявляти

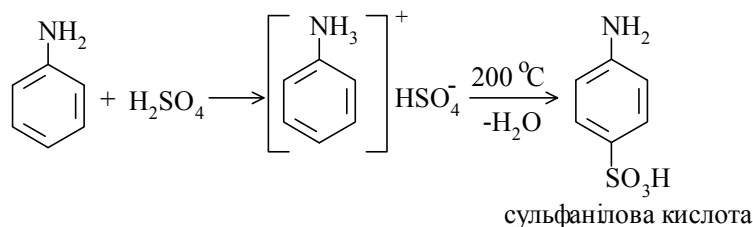
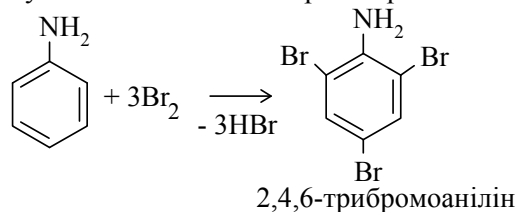
**слабкі кислотні** властивості. Вони полягають у тому, що первинні й вторинні аміни взаємодіють зі сполуками лужного характеру (лужними металами, металоорганічними сполуками), утворюючи солеподібні сполуки – алкіл- і діалкіламіди:

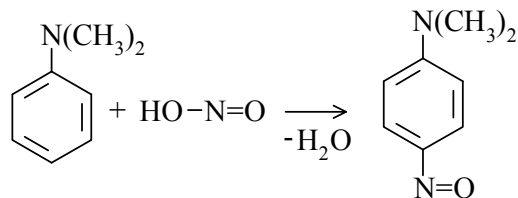


Вони також вступають у реакції заміщення Гідрогену аміногрупи на алкільні й ацильні радикали з оксосполуками (утворюються основи Шиффа, карбоновими кислотами, ангідридами кислот (утворюються аміди) тощо:



Ароматичні аміни додатково володіють властивостями ароматичних вуглеводнів. Аміногрупа, як типовий замісник І-го роду, орієнтує інші замісники в пара- й орто-положення:

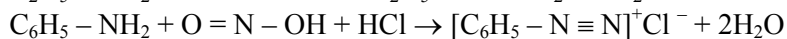
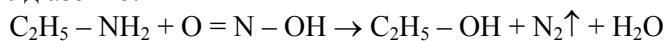




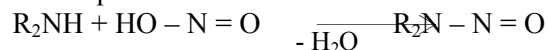
пара-нітрозо-N,N-диметиланілін

Взаємодія з нітритною кислотою є характерною реакцією на аміни, що дає змогу розрізнити первинні, вторинні й третинні аміни.

Первинні аміни аліфатичного ряду на холоді реагують з  $\text{HNO}_2$  з виділенням азоту й утворенням спиртів, первинні аміни ароматичного ряду за цих самих умов утворюють високореакційні солі арилідіазонію:



Вторинні аміни, як аліфатичні, так і ароматичні, перетворюються на N-нітрозаміни:

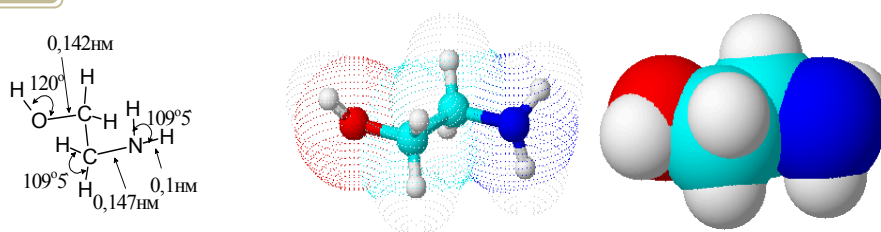


Третинні аліфатичні аміни з нітритною кислотою утворюють лише нестійкі солі, які повністю гідролізують у водних розчинах.

### 3. Поняття про аміноспирти, будова, номенклатура, властивості

**Аміноспирти** (аміноалкоголі) – це похідні аліфатичних вуглеводнів, у молекулах яких атоми Гідрогену заміщені аміногрупами –  $\text{NH}_2$  і гідроксильними групами –  $\text{OH}$ . Загальна формула:  $(\text{NH}_2)_n\text{R}(\text{OH})_m$ , де  $n, m \geq 1$ .

Їх можна розглядати як спирти, у радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщено на аміногрупу, або як аміни, у молекулах яких Гідроген заміщений на гідроксил. Аміногрупа може бути первинною і вторинною.



розміщення зв'язків у молекулі

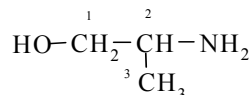
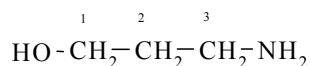
кулестержнева модель

модель Стюарта

**Рис. 73. Будова молекули коламіну (аміноетанолу)**

Для аміноспиртів характерна ізомерія положення замісників (НО– і NH<sub>2</sub>–груп):

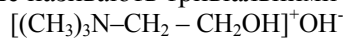
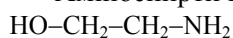
Ізомери положення



3-аміно-1-пропанол

2-аміно-1-пропанол

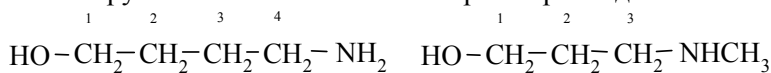
Аміноспирти найчастіше називають тривіальними назвами:



коламін

холін

За міжнародною номенклатурою аміноспирти називають як заміщені спирти, до назв яких додають префікс **аміно-**, положення аміногрупи вказують цифрою, нумерацію карбонового ланцюга проводять таким чином, щоб атом Карбону, що зв'язаний з гідроксильною групою мав найменший номер. Наприклад:



4-аміно-1-бутанол

3-(N-метиламіно)-1-пропанол

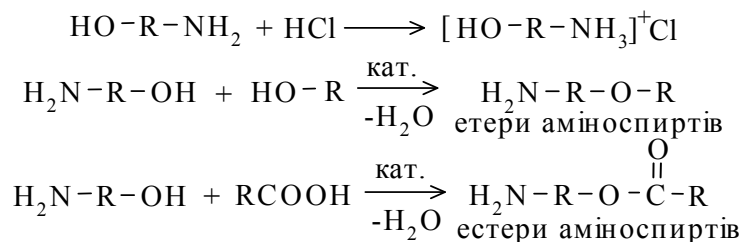
Аміноспирти – це густі рідини або кристалічні речовини, більшість із них добре розчинна у воді й органічних розчинниках, мають високі температури кипіння й плавлення.

**Таблиця 53. Фізичні властивості аміноспиртів**

Аміноспирт	Формула	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
2-Аміноетанол	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OH	10,6	171	1,016
Триетаноламін	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	21,2	208 <sup>10</sup>	1,124
Холін	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	180	–	–



Аміноспирти проявляють властивості спиртів і амінів. При взаємодії з мінеральними кислотами вони утворюють солі як аміни, а з спиртами й карбоновими кислотами – етери й естери як спирти:



**Найважливіші представники амінів і аміноспиртів, їх значення та застосування**

**Метиламін**  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  – газ із запахом аміаку, який розчиняється у воді та органічних розчинниках, кипить за  $-6,5^\circ\text{C}$ . Метиламін – продукт гниття білків. Одержують синтетично з метанолу. Використовують для синтезу реактивів, фунгіцидів, інсектицидів, прискорювачів вулканізації каучуків, ПАР, лікарських препаратів тощо.

**Диметиламін**  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  – газ, який розчиняється у воді та органічних розчинниках, кипить за  $6,9^\circ\text{C}$ . Утворюється при гнитті білків, особливо багато аміну є в складі оселедцевого розсолу. Синтетичне одержання й застосування аналогічне метиламіну.

**Триметиламін**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  – газ з неприємним запахом, розчинний у воді і багатьох органічних розчинниках, кипить при  $2,9^\circ\text{C}$ . Утворюється при гнитті білків. Використовують при синтезі четвертинних сполук (бактерицидів), кормових добавок тощо. З четвертинних основ і їх солей найбільше значення має триметилдодециламоній хлорид. Ця сполука використовується як детергент, що має бактерицидні властивості („катіонне мило”), сировина для органічного синтезу.

**Путресцин**  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$  – кристалічна речовина. Легко розчиняється у воді, етанолі, важче – в діетиловому етері, плавиться за  $28^\circ\text{C}$ . Відносять до трупних отрут. Путресцин утворюється при декарбоксілюванні амінокислоти орнітину. Синтетично одержують шляхом гідрування динітрилу бурштинової кислоти. Використовують в синтезі деяких видів ВМС.

**Кадаверин**  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{NH}_2$  – безбарвна рідина, легко розчиняється у воді й етанолі, кипить за  $179^\circ\text{C}$ . Відносяться до трупних отрут (лат. cadaver – труп). Міститься в продуктах гниття білків, у мухоморах, ріжках. Утворюється при ферментному декарбоксилюванні лізину. Синтетично одержують гідруванням динітрилу глютарової кислоти.

**Гексаметилендіамін**  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$  – безбарвна кристалічна речовина, гігроскопічна, добре розчиняється у воді та етанолі, плавиться за  $43^\circ\text{C}$ . Одержують каталітичним гідруванням адипінодинітрилу. Застосовують для синтезу найлону.

**Анілін** (амінобензен, феніламін)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$  – в'язка безбарвна рідина, темніє на повітрі, слабо розчиняється у воді, краще – в етанолі та інших органічних розчинниках, кипить за  $184^\circ\text{C}$ . Одержують за допомогою реакції Зініна. Застосовують у синтезі барвників, медикаментів. Анілін – сильна кров'яна отрута. У великих концентраціях небезпечний. Допустима концентрація аніліну в повітрі –  $5 \text{ мг/м}^3$ .

**Толуїдини** (амінотолуени, толіламіни)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  існують у вигляді *o*-, *m*- і *p*-ізомерів. *o*- і *p*-Толуїдини – безбарвні речовини, *p*-толуїдин – тверда речовина. Погано розчиняються у воді, добре в органічних розчинниках. Плавляться відповідно за  $220,2$ ,  $204,4$  і  $200,6^\circ\text{C}$ . Одержують реакцією Зініна шляхом відновлення нітротолуену. Застосовують у синтезі трифенілметанових, тіазинових, сірчистих барвників і азобарвників. Всі толуїдини токсичні.

**Коламін** (етаноламін)  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  – густа рідина, розчинна у воді, кипить за  $171^\circ\text{C}$ . Одержують взаємодією етилен оксиду з аміаком. Використовують для одержання етилендіаміну, ПАР. Ді – і триетаноламіни застосовують як поверхнево-активні речовини у виробництві миючих засобів і косметичних препаратів; як поглиначі газів; у текстильній промисловості для пом'якшення волокна. Триетаноламін є інгібітором корозії.

**Холін**  $[(\text{CH}_3)_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}]^+\text{OH}^-$  – кристалічна речовина, добре розчинна у воді й органічних розчинниках, плавиться за  $180^\circ\text{C}$  (з розкладанням), синтезується в живих організмах із коламіну і донорів метильних груп. Холін є структурним компонентом холінфосфатидів, що формують клітинні мембрани, може бути до-

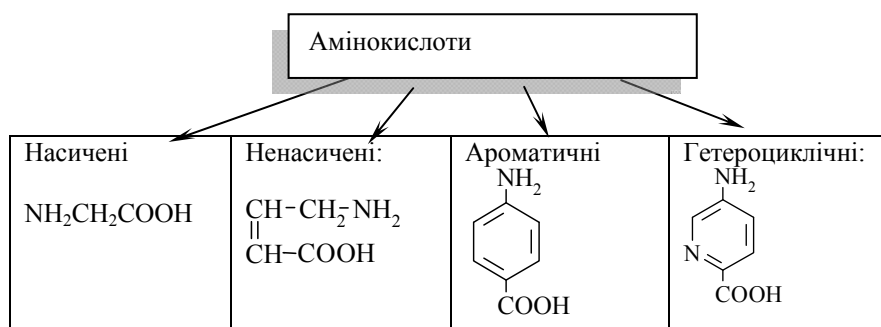
нором метильних груп при обміні речовин у організмі людини й тварини. Використовують у тваринництві, у птахівництві як домішку до основного раціону. Холін – складова частина медіатора нервового збудження ацетилхоліну.

#### 4. Поняття про амінокислоти, їх класифікація

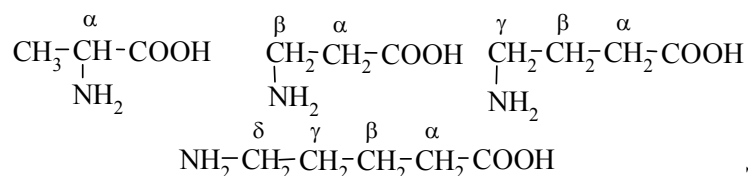
**Амінокислотами** називають органічні кислоти, в молекулах яких крім карбоксильних груп  $-\text{COOH}$  містяться й аміногрупи  $-\text{NH}_2$ .

Загальна формула амінокислот –  $(\text{NH}_2)_n\text{R}(\text{COOH})_m$ , де  $n, m = 1, 2, 3, \dots$

Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують **насічені, ненасічені, ароматичні й гетероциклічні** гомологічні ряди амінокислот.

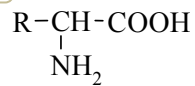


Аліфатичні амінокислоти, в свою чергу, поділяють на  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - ...  $\omega$ -амінокислоти:



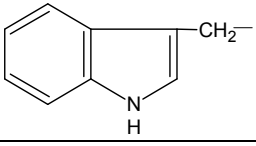
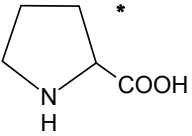
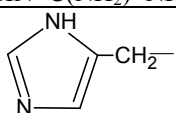
За кількістю аміногруп в молекулі вони бувають **моно-, ди- й поліамінами**.

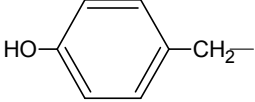
Найбільш важливими є природні  **$\alpha$ -амінокислоти**, їх загальна формула:



Залежно від властивостей вуглеводневого радикалу  $\alpha$ -амінокислоти розділяють на **гідрофільні** й **гідрофобні**.

*Таблиця 54. Класифікація природних  $\alpha$ -амінокислот*

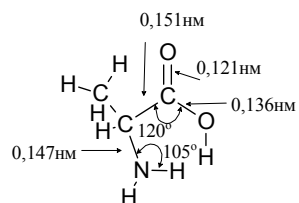
Назва	Умовне позначення	R-група
Гліцин	Gly, G	H-
Г і д р о ф о б н і		
Аланін	Ala, A	CH <sub>3</sub> -
Валін	Val, V	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-
Лейцин	Leu, L	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -
Ізолейцин	Ile, I	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-
Фенілаланін	Phe, F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -
Метіонін	Met, M	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Триптофан	Trp, W	
Пролін	Pro, P	
Г і д р о ф і л ь н і		
Серин	Ser, S	HO-CH <sub>2</sub> -
Треонін	Thr, T	HO-CH(CH <sub>3</sub> )-
Аспарагін	Asn, N	H <sub>2</sub> N-C(O)-CH <sub>2</sub> -
Глутамін	Gln, Q	H <sub>2</sub> N-C(O)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Лізин	Lys, K	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Аргінін	Arg, R	HN=C(NH <sub>2</sub> )-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
Гістидин	His, H	

Цистеїн	Cys, C	HS-CH <sub>2</sub> -
Тирозин	Tyr, Y	
Аспарагінова кислота	Asp, D	HOOC-CH <sub>2</sub> -
Глутамінова кислота	Glu, E	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -

\* Приведена повна формула амінокислоти

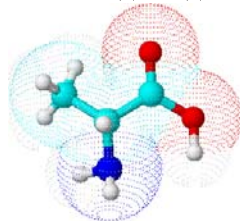
Серед природних  $\alpha$ -амінокислот виділяють так звані замінні й незамінні амінокислоти. Незамінними називають амінокислоти, які не можуть синтезуватись в організмі людини. До них відносять: ізолейцин, лейцин, метіонін, фенілаланін, треонін, триптофан і валін.

Будова  $\alpha$ -амінокислот обумовлена наявністю в молекулі карбоксильної й аміногруп, а також природою вуглеводневого радикалу, наприклад:

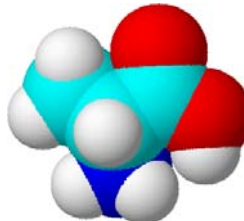


розміщення зв'язків у молекулі аланіну

Просторову будову молекули аланіну можна показати за допомогою відповідних моделей:



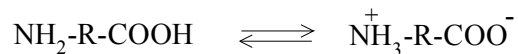
кулестержнева модель



модель Стюарта

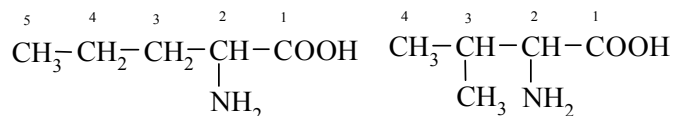
У твердому стані амінокислоти являють собою внутрішні солі (**цвігер-іони**), які утворюються в результаті внутрішньо-

молекулярного переносу протона від карбоксильної групи до аміногрупи:



Для цієї групи кислот характерна **структурна ізомерія** (ізомерія вуглеводневого радикалу), **ізомерія положення** аміногрупи, а для природних  $\alpha$ -амінокислот (за винятком гліцину) – **оптична ізомерія**, наприклад:

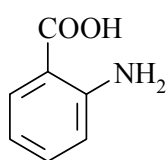
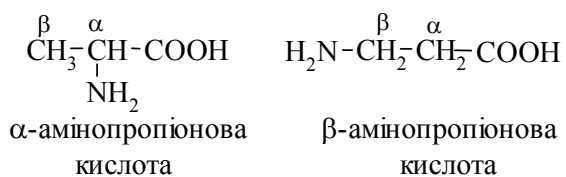
#### Структурні ізомери



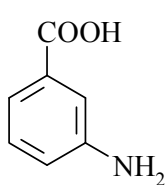
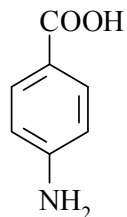
2-амінопентанова кислота

2-аміно-3-метилбутанова кислота

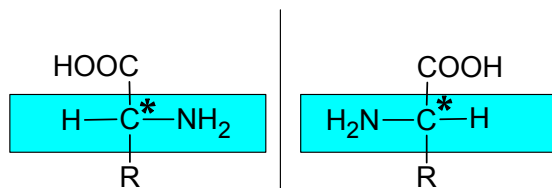
#### Ізомери положення аміногрупи



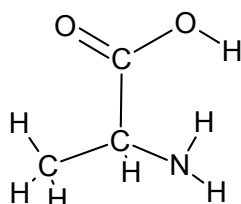
орто-

мета-  
бензойні кислоти

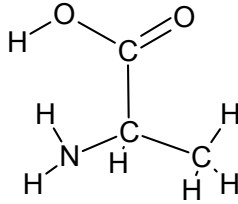
пара-аміно-

Оптичні ізомери  $\alpha$ -амінокислотD-амінокислоти  
(отримані штучно)L-амінокислоти  
(природні)

D-аланін



L-аланін

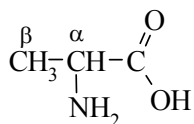
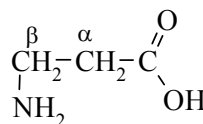
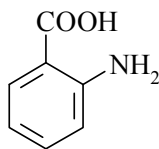
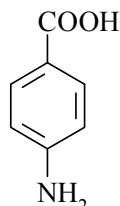


Для найменування амінокислот використовують тривіальну (історичну), раціональну й міжнародну або систематичну (IUPAC) номенклатури.

За **історичною номенклатурою** називають найбільш важливі амінокислоти – природні. Тривіальні назви  $\alpha$ -амінокислот зумовлені їхніми характерними ознаками, властивостями або назвами продуктів, з яких вони вперше були виділені. Часто їх позначають за допомогою скорочених назв – однієї або трьох літер (табл.25)

За **раціональною номенклатурою** амінокислоти називають як відповідні карбонові кислоти, до тривіальних назв яких додають назву групи  $\text{NH}_2$  – **аміно**.

Положення аміногрупи вказують буквами **грецького алфавіту** (насичені й ненасичені амінокислоти) або словами **орто-, мета-, пара-** (ароматичні амінокислоти), наприклад:

 $\alpha$ -амінопропіонова кислота $\beta$ -амінопропіонова кислотаорто-амінобензойна  
кислотапара-амінобензойна  
кислота

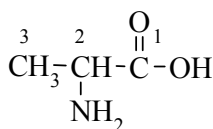
За **міжнародною номенклатурою (IUPAC)** побудову назв аліфатичних амінокислот проводять у такому порядку.

1. За головний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, що містить групи  $-\text{COOH}$  і  $-\text{NH}_2$ .

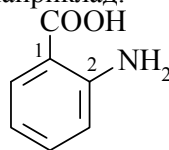
2. Нумерують атоми Карбону в ньому починаючи з **Карбону карбоксильної групи**.

3. Складають назву сполуки, вказуючи в ній цифрою номер С – атома, біля якого міститься аміногрупа, потім назву – **аміно**, після цього назву карбонового ланцюга до якого додають суфікс **-ова** й слово **кислота**

**Ароматичні амінокислоти** називають як заміщені **бензойні кислоти**, положення групи  $\text{NH}_2$  в яких вказують цифрою. Нумерацію починають від карбоксильної групи таким чином, щоб замісник отримав найменший номер, наприклад:

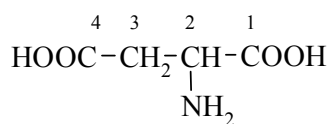


2-амінопропанова кислота

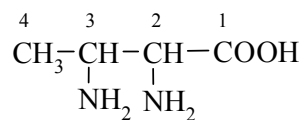


2-амінобензойна кислота





2-амінобутандіова кислота

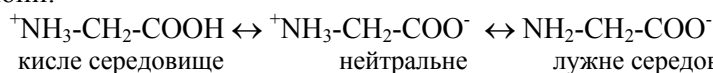


2,3-діамінобутанова кислота

## 5. Фізичні та хімічні властивості амінокислот

**Фізичні властивості** амінокислот дещо нетипові для органічних сполук, зумовлені існуванням у формі цвітер-іона. Завдяки йонній будові амінокислоти добре розчинні у воді і погано — в органічних розчинниках.

Водні розчини одноосновних амінокислот мають нейтральну реакцію. В кислому середовищі вони поведуть себе як катіони, так як пригнічується дисоціація карбоксильної групи; а в лужному — як аніони:



кисле середовище

нейтральне

лужне середовище

Значення рН середовища, коли амінокислота існує виключно у вигляді цвітер-іону й рух його в електричному полі не відбувається, називають **ізоелектричною точкою**.

Амінокислоти нелеткі, мають високі температури плавлення (які мало відрізняються для різних кислот), тому температура плавлення не може бути характеристикою, придатною для їх ідентифікації (з цією метою використовують ізоелектричну точку). Здебільшого амінокислоти D-ряду гіркі на смак, а L-ряду (зокрема,  $\alpha$ -амінокислоти, що входять до складу білків) — солодкі.

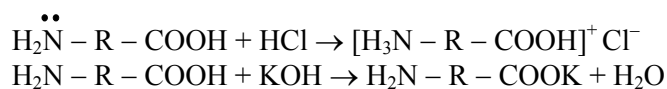
**Таблиця 55. Фізичні параметри амінокислот**

Амінокислота	Температура плавлення (°C)	Ізоелектрична точка (рН)
Гліцин	292	6,0
Аланін	297	6,0
Валін	315	6,0
Лейцин	337	6,0
Ізолейцин	284	6,0

Аспарогінова кислота	249	3,2
Лізін	224	5,7
Треонін	253	5,9
Цистеїн	178	5,1
Метіонін	283	5,7
Фенілаланін	275	5,5
Тирозин	344	5,7
Триптофан	382	5,9
Пролін	299	6,3
Гістидин	277	7,5
Аргінін	238	11,2

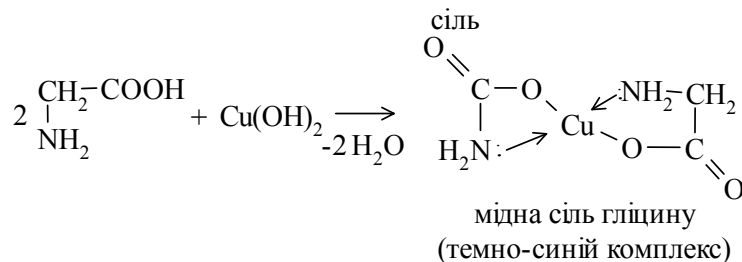
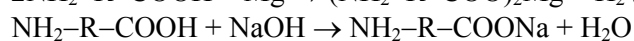
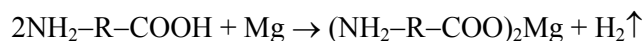
Залежно від кількості карбоксильних і аміногруп амінокислоти в розчинах можуть мати нейтральне (гліцин), кисле (глутамінова кислота) і лужне середовище (лізін).

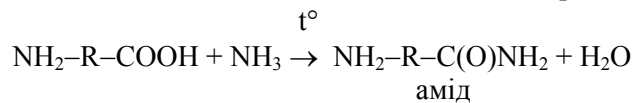
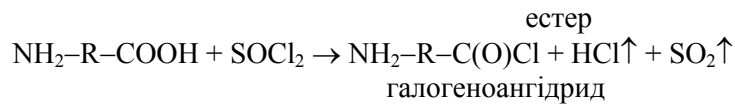
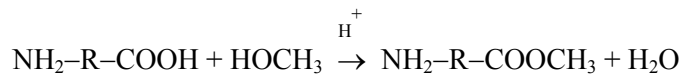
**Хімічні властивості.** Амінокислоти – амфотерні сполуки. Основні властивості зумовлені аміногрупою, кислотні – карбоксильною групою:



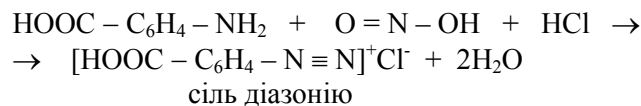
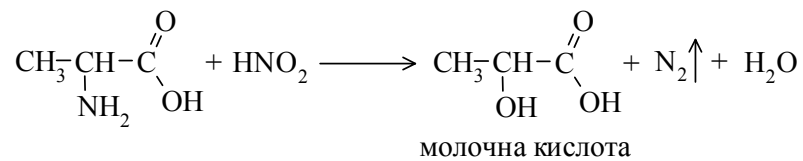
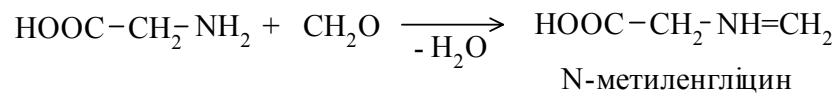
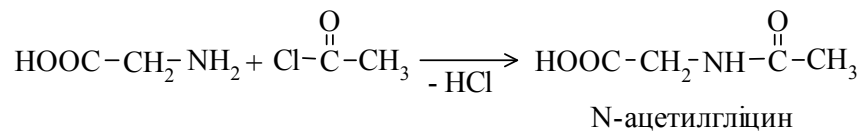
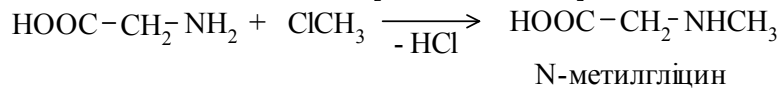
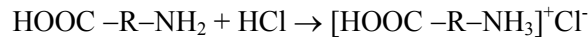
Амінокислоти, як біфункціональні сполуки, мають властивості карбонових кислот і амінів.

**Реакції карбоксильної групи** практично не відрізняються від аналогічних властивостей звичайних карбонових кислот. До них належать утворення солей, галогеноангідридів, естерів, амідів та ін.



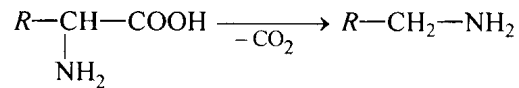


**Реакції аміної групи** подібні відповідним реакціям амінів – утворення амонійних солей з кислотами, ацилювання й алкілювання, взаємодія з оксополуками (одержання основ Шиффа) та нітритною кислотою:

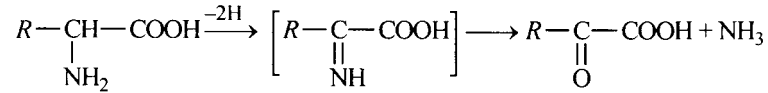


Карбоксильна й аміногрупи істотно впливають одна на другу й спричиняють ряд специфічних реакцій амінокислот.

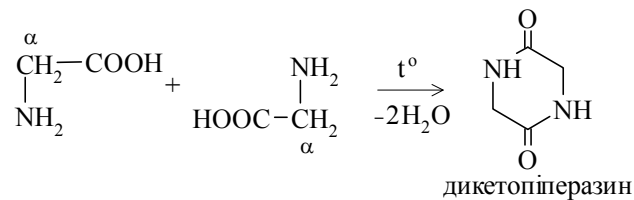
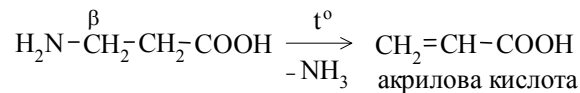
**Декарбоксілювання** амінокислот відбувається під дією ферментів – декарбоксілаз і зумовлює утворення **біогенних амінів**:

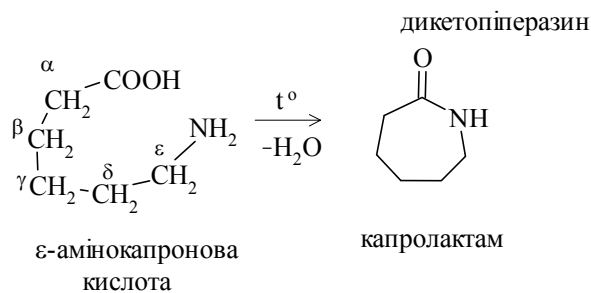


**Окиснювальне дезамінування** також відбувається в живих організмах під впливом специфічних ферментів. *In vitro* (в лабораторних умовах) воно здійснюється під впливом багатьох окиснювачів, таких як гіпохлорит, хлорамін Т, персульфати:

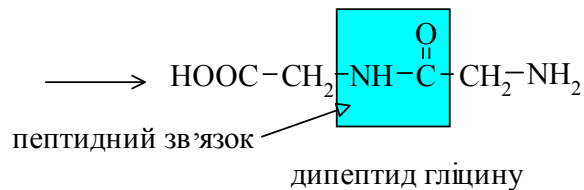


Під час нагрівання, залежно від своєї будови, амінокислоти легко **дезамінуються** – втрачають  $\text{NH}_3$  ( $\beta$ -амінокислоти) або **дегідратуються** ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ -кислоти) з утворенням дикетопіперазинів ( $\alpha$ -амінокислоти) або лактамів ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ -амінокислоти).





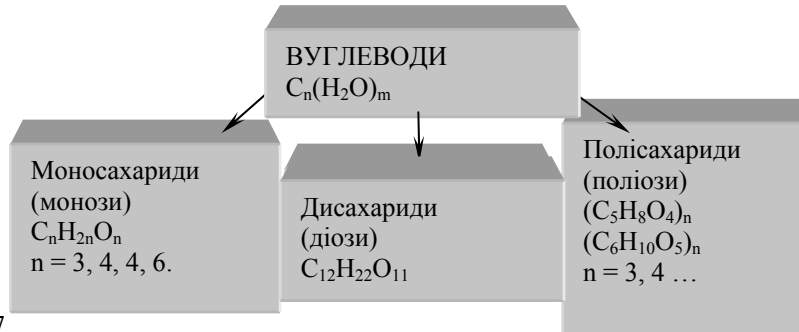
При взаємодії між собою в присутності каталізаторів α-амінокислоти утворюють **пептиди**:



## Тема 18. Органічні природні сполуки

### 1. Поняття про вуглеводи, їх класифікація

**Вуглеводи** – велика група органічних сполук, молекули яких найчастіше складаються з атомів трьох хімічних елементів – Карбону, Гідрогену й Оксигену й відповідають загальній формулі  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , де  $n$  і  $m$  більше трьох.



Розрізняють прості та складні вуглеводи. Прості вуглеводи називають **моносахаридами** або монозами. Моносахариди (грец. monos – один) – найпростіші вуглеводи, молекули яких не здатні розщеплюватись при гідролізі на простіші речовини, загальна формула  $C_nH_{2n}O_n$ , де  $n = 3 \div 6$ .

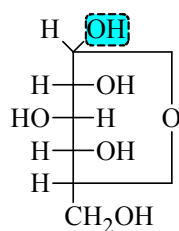
Складні вуглеводи поділяють на **оліго-** і **полісахариди**. Олігосахариди (грец. Oligos – небагато) – складні вуглеводи, молекули яких складаються з 2 – 11 моносахаридних залишків. За кількістю таких залишків моносахаридів розрізняють ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона- і декасахариди.

Полісахариди (грец. Polux – багаточисленний) – складні вуглеводи, молекули яких містять від 11 до декількох тисяч залишків моносахаридів.

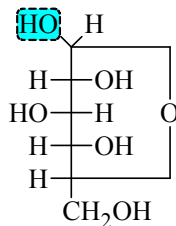
Залежно від кількості атомів Карбону в молекулі, моносахариди поділяють на **триози** ( $C_3H_6O_3$ ), **тетрози** ( $C_4H_8O_4$ ), **пентози** ( $C_5H_{10}O_5$ ), **гексози** ( $C_6H_{12}O_6$ ). Вони, як правило, мають нерозгалужений карбоновий ланцюг, декілька спиртових груп, одну альдегідну (**альдози**) або кетонну (**кетози**) групи. Наприклад, група гексоз включає альдозу – глюкозу і кетозу – фруктозу.

Для зображення моносахаридів користуються **формулами Фішера** або **Хеурса** які відображають різне розміщення атомів Гідрогену і гідроксильних груп у просторі відносно карбонового ланцюга:

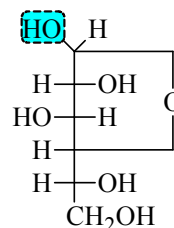
#### Формули Фішера



$\alpha$ -D-глюкопіраноза

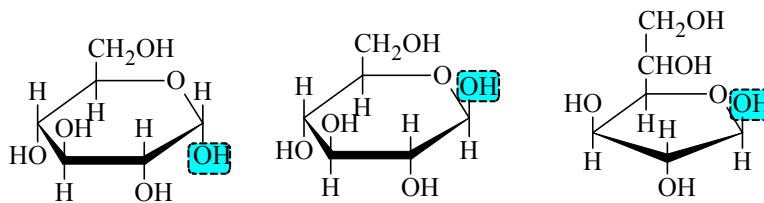


$\beta$ -D-глюкопіраноза

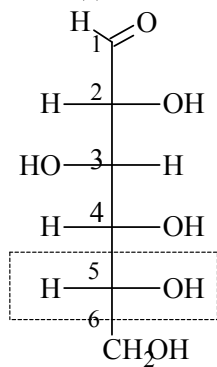


$\beta$ -D-глюкофураноза

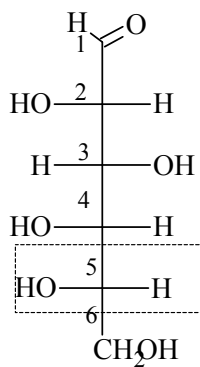
## Формули Хеуорса

 $\alpha$ -D-глюкопіраноза $\beta$ -D-глюкопіраноза $\beta$ -D-глюкофураноза

Залежно від просторової асиметрії передостаннього атома Карбону монози поділяють на **D- і L-ряди**:



D-глюкоза



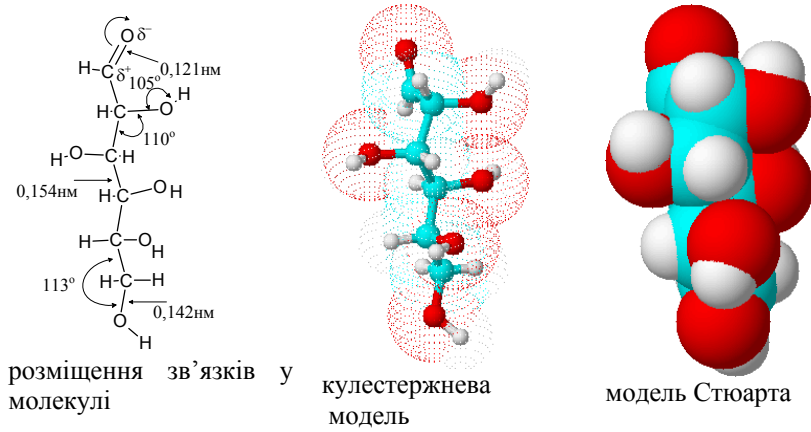
L-глюкоза

## 2. Моносахариди, будова, ізомерія та номенклатура

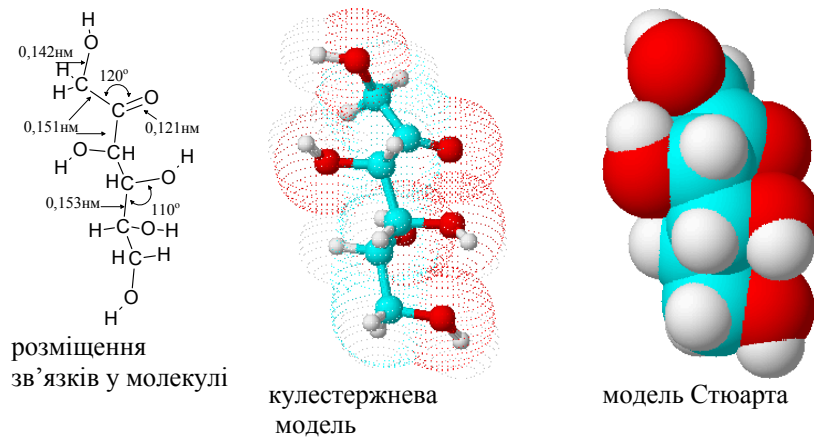
При дослідженні моносахаридів було встановлено, що за будовою молекул та властивостями вони є багатоатомними кето- або альдегідоспиртами.

Моносахариди існують у відкритій (ациклічній) і напівацетальній (циклічній) формах (тільки пентози й гексози):

Залежно від розміщення напівацетального гідроксилу біля першого атома Карбону розрізняють  **$\alpha$ - і  $\beta$ -форми** циклічних моносахаридів. За розмірами циклів гексози можуть бути **фуранозами** (п'ятичленний цикл) або **піранозами** (шестичленний цикл).



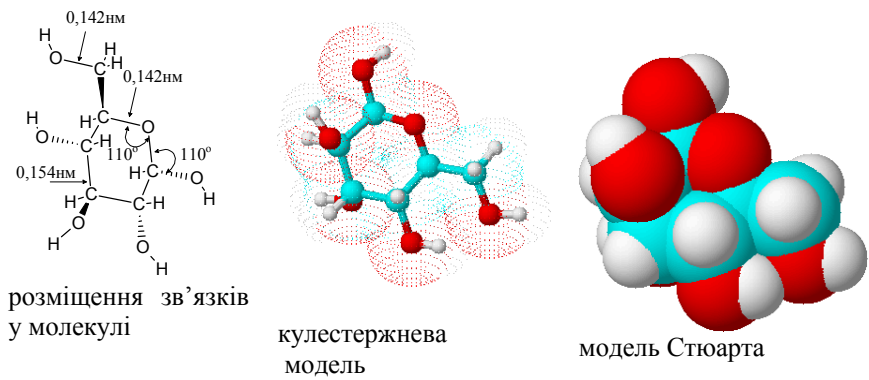
**Рис. 74. Будова молекули глюкози (ланцюгова форма)**



**Рис. 75. Будова молекули фруктози (ланцюгова форма)**

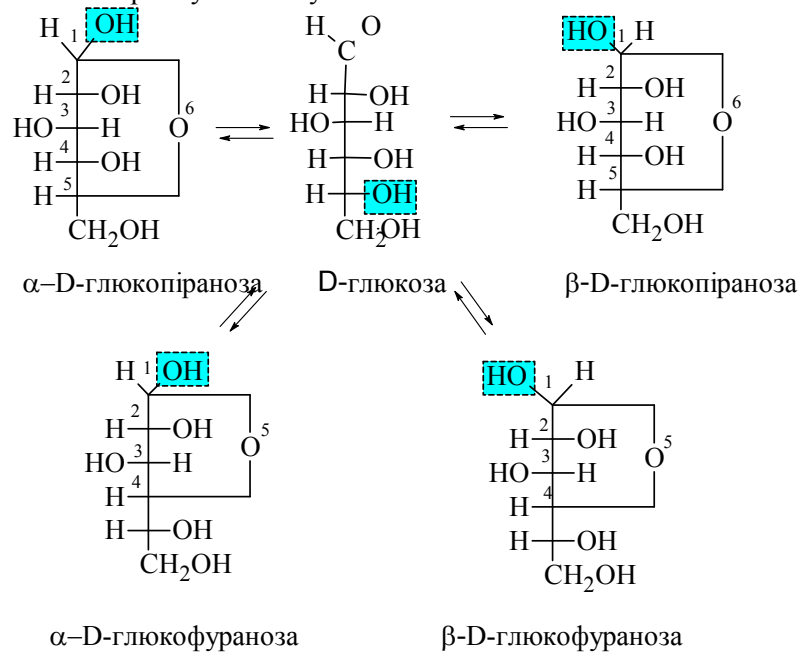
Для моносахаридів характерна **міжкласова** (альдози є ізомерами кетоз), **стерео-** обумовлена просторовою асиметрією вторинних атомів Карбону) та **оптична** ізомерія (обумовлена здатністю моносахаридів обертати площину поляризованого світла). Знак обертання площини поляризованого світла визначають експериментально за допомогою поляриметра.



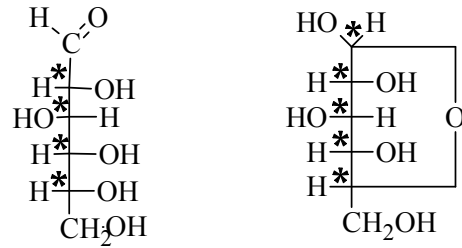


**Рис. 76. Будова молекули глюкози (циклічна форма)**

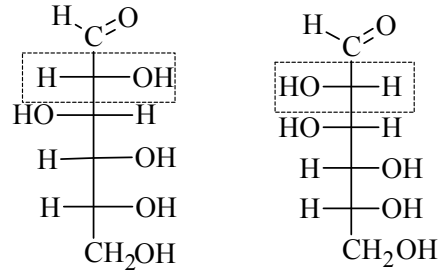
Кількість можливих стереоізомерів моноз можна визначити за формулою Фішера:  $N = 2^n$ , де  $n$  - це загальна кількість асиметричних атомів Карбону в молекулі.



Так, для ациклічної форми глюкози існує 16 ізомерів ( $n = 4$ ), для циклічної – 32 ізомери ( $n = 5$ ):



Моносахариди, які відрізняються конфігурацією тільки біля одного, переважно біля другого атома Карбону, називають **епімерами**. Так, епімерами є глюкоза й маноза:

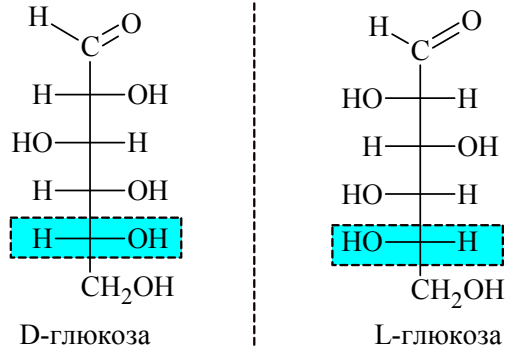


D-глюкоза

D-маноза

Монози, які є дзеркальними ізомерами називають **антиподами**.

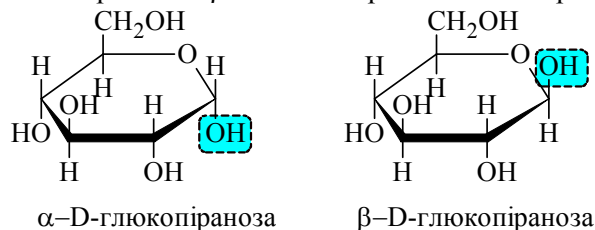
Наприклад, D- і L-глюкози:



D-глюкоза

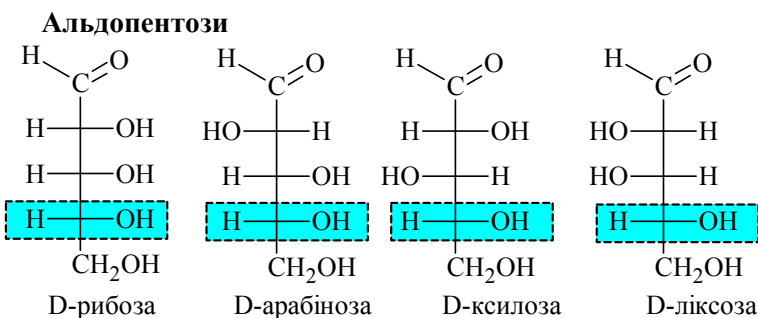
L-глюкоза

Стереоізомери, що відрізняються конфігурацією тільки напівацетального гідроксиду називають **аномерами**. Наприклад,  $\alpha$ -D-глюкопіраноза й  $\beta$ -D-глюкопіраноза – аномери:

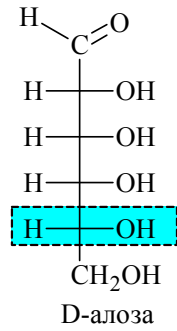
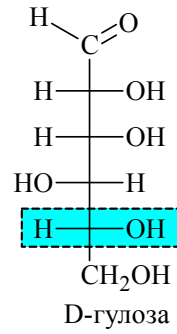
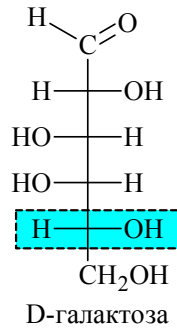
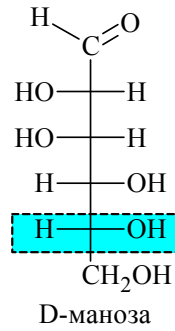


Для найменування моносахаридів використовують переважно **тривіальну номенклатуру**.

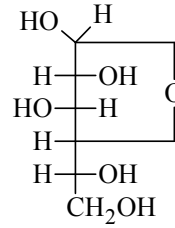
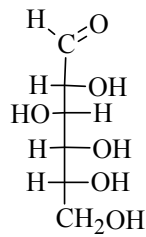
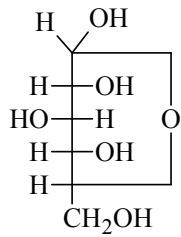
Перед назвою моносахариду в дужках стоїть знак (+) або (-). Цей знак вказує, в який бік обертає площину поляризованого світла розчин даного моносахариду. Якщо за годинниковою стрілкою, тобто вправо, то перед назвою такого моносахариду ставиться знак „плюс” (+), у протилежному напрямку – знак „мінус” (-). Після цього літерами **D** і **L** позначають до якого ряду належить даний ізомер монози; у випадку циклічної форми додають ще на початку назви літери  $\alpha$  і  $\beta$ , а в кінці, у залежності від розмірів циклу, слова – **фураноза** або **піраноза**, наприклад:



## Альдогексози

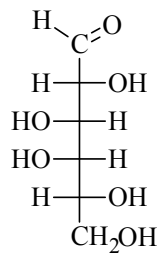


## Циклічні форми глюкози

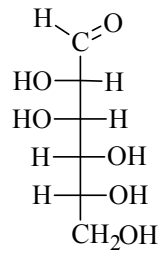


(+)- $\alpha$ -D-глюкопіраноза (+)-D-глюкоза

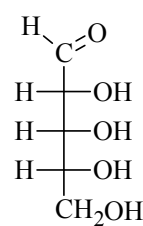
(+)- $\beta$ -D-глюкофураноза



(+)-D-галактоза

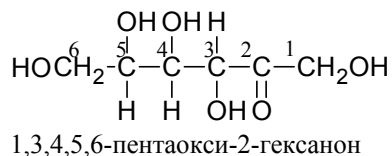
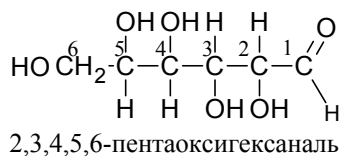


(+)-D-маноза



(+)-D-рибоза

За міжнародною номенклатурою (IUPAC) моносахариди називають як заміщенні альдегідо- або кетоспирти, наприклад:



Оптичні ізомери вуглеводнів за цією номенклатурою називати важко.

### 3. Фізичні та хімічні властивості моносахаридів

Моносахариди - тверді кристалічні речовини, солодкі на смак, добре розчиняються у воді, мають відносно високу температуру плавлення. Розчини моносахаридів (крім рацематів) оптично активні і характеризуються таким показником як **питомий кут обертання площини поляризованого світла**  $[\alpha]$ , вимірюється в градусах за або проти годинникової стрілки.

Таблиця 56. Фізичні властивості деяких моносахаридів

Моносахарид	Формула	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$
L-(+)-Арабіноза	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	160	+105,5°
D-(+)-Рибоза	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	87	+23,7°
D-(+)-Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	146 (α) 150 (β)	+112,2° (α) +18,9° (β) +52,7°(рівн.)
D-(+)-Галактоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	167	+150,7° (α) +54,4° (β)
D-(+)-Маноза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	133 (α) 132 (β)	+29,3° (α) +17° (β)
D(-)-Фруктоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	102-104	-132° (β) -93° (рівн.)

Оптична активність моносахаридів змінюється з часом. Таке явище називають **мутаротацією** (лат. mutatio – зміна і rotatio – обертання) і пов'язано воно з **цикло-лаццоговою таутомерією** ізомерних форм моносахаридів.

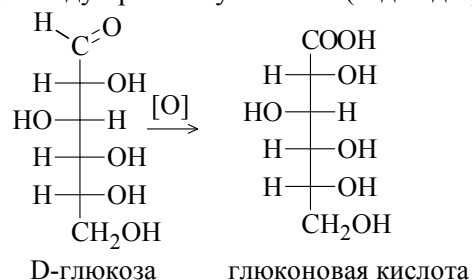
Моносахариди вступають у ряд хімічних реакцій, що зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної і гідроксильних груп. Фор-

ма моносахаридів визначає багато з їх хімічних властивостей. Наприклад, глюкоза у відкритій формі вступає у всі хімічні реакції, що характерні для альдегідів. Для циклічної форми вираженіші властивості багатоатомних спиртів, оскільки, внаслідок циклізації виникає напівацетальний або глікозидний гідроксил. Для останнього властива висока реакційна здатність.

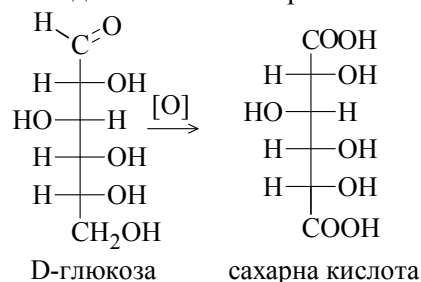
### Реакції карбонільної групи

#### Окиснення моносахаридів. Реакція срібного дзеркала

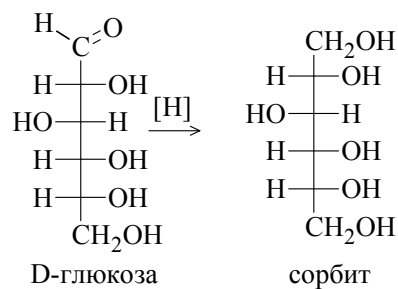
При окисненні моносахаридів – альдоз у лужному середовищі аміачним розчином аргентум оксиду, відбувається виділення металічного срібла. Дана реакція є якісною на альдози. Крім цієї реакції, моносахариди можуть вступати і в інші аналогічні реакції. Вони в лужному середовищі відновлюють Купрум з купрум (II) гідроксиду і реактиву Фелінга (мідне дзеркало):



При енергійному окисненні в кислому середовищі ( $\text{HNO}_3$ ) виникають двохосновні сахарні кислоти:

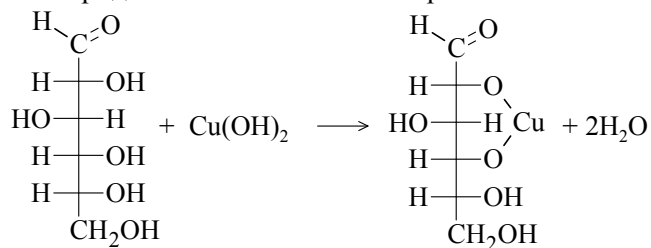


**Відновлення моносахаридів.** Дана реакція відбувається при наявності водню і в присутності каталізаторів ( $\text{Ni}$ , амальгама натрію тощо) і приводить до утворення багатоатомних спиртів:

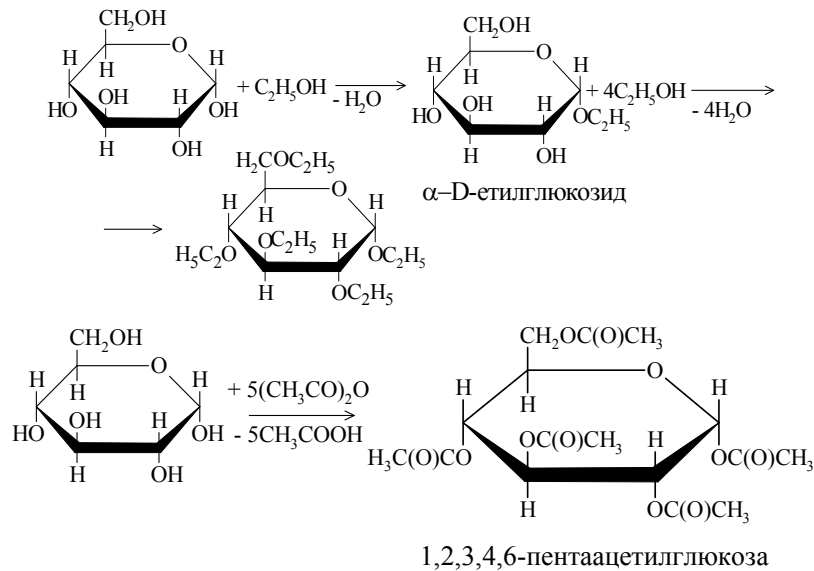


### Реакції гідроксильних груп

Наявність гідроксильних груп у молекулах моносахаридів підтверджується відповідними характерними реакціями спиртів. Так, при дії лугів і гідроксидів важких металів легко утворюються похідні моносахаридів типу алкоголятів, які називають сахаратами. Моносахариди розчиняють купрум гідроксид і утворюють при цьому забарвлений у синій колір розчин. Ця реакція аналогічна взаємодії купрум (II) гідроксиду з гліцирином і свідчить про те, що моносахариди є багатоатомними спиртами:



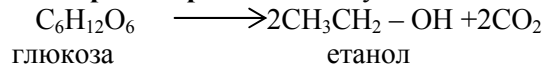
При взаємодії моносахаридів із спиртами (каталізатор  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) або з галогеноалкілами (каталізатор  $\text{HCl}$ ) утворюються етери, а з ангідридами або галогеноангідридами кислот – естери, при чому в першу чергу реагує глікозидний гідроксил:



### Бродіння моносахаридів.

Бродінням називають складний процес розщеплення моносахаридів під впливом різних мікроорганізмів. У більшості випадків цей процес супроводиться виділенням газоподібних продуктів ( $CO_2$ ,  $H_2$  тощо). Продуктами бродіння можуть бути різні речовини. Залежно від кінцевого продукту розрізняють кілька видів бродіння: спиртове, молочнокисле, маслянокисле, лимоннокисле й ряд інших.

**Спиртове бродіння.** Відбувається під дією дріжджів:

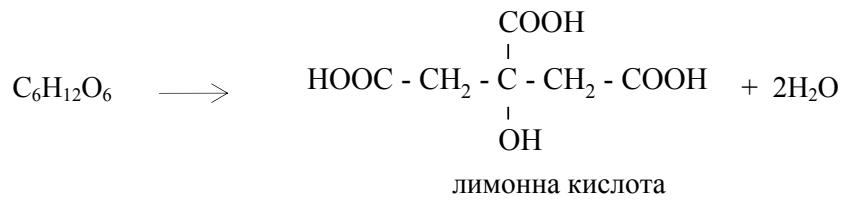


**Молочнокисле бродіння.** Відбувається під дією бактерій *Bacillus Delbrückii*.

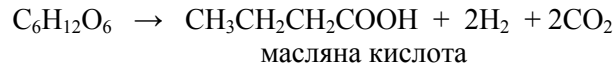




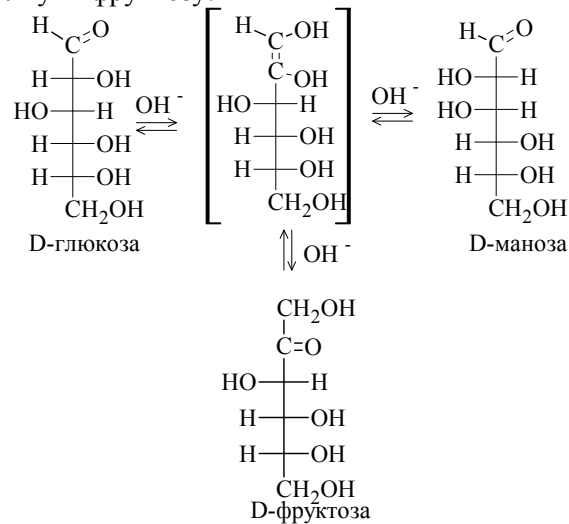
**Лимоннокисле бродіння.** Викликають плісневі грибки *Citromyces graber*, *Aspergillus niger*.



**Маслянокисле бродіння.** Викликають маслянокислі бактерії *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium butyricum*.



**Епімеризація моносахаридів.** Луги й слабкі основи за кімнатної температури дуже легко викликають ізомерні перетворення біля першого і другого С-атомів у молекулах моносахаридів. Це приводить до утворення рівноважної суміші альдоз і кетоз. Так, D-глюкоза за таких умов перетворюється на 2,5% у D-манозу і на 31% - у D-фруктозу:



### **Найважливіші представники моносахаридів, їх значення та застосування**

**Глюкоза** – обов'язковий складовий компонент крові людини й тварин. У медицині й ветеринарії глюкоза використовується як цінний лікувальний засіб. Вона входить до складу протишокових і кровозамінних рідин, застосовується при токсикоінфекціях, отруєннях важкими металами, карбон(II)оксидом, ціанідною кислотою, при хворобах печінки. Як енергетичний і дієтичний засіб, глюкозу вводять слабким і виснаженим тваринам. Крім цього, глюкоза широко використовується в текстильній промисловості та інших видах виробництв як відновник.

**Фруктоза** (або фруктовий цукор) – кетогексоза входить до складу соку багатьох фруктів, а також меду. Разом з глюкозою фруктоза є складовою частиною бурякового і тростинного цукру (сахарози), з якого її добувають шляхом гідролізу. Фруктоза солодша за глюкозу. Смак меду зумовлює головним чином фруктоза. Фруктофуранози практично не мають солодкого смаку, а його носієм є  $\beta$ -D-фруктопіраноза.

**D-рибоза і дезоксирибоза** – моносахариди, залишки яких входять до складу ядерних білків-нуклепротейдів та нуклеїнових кислот.

Важливе практичне значення мають і деякі похідні моносахаридів. Так, продукт перетворень моносахариду – L-аскорби – аскорбінова кислота (вітамін С) є регулятором окисно-відновних процесів в організмі та вуглеводного й білкового обміну. Як лікувальний засіб застосовується для підвищення загальної резистентності організму при гіпо- і авітамінозі С, при інфекційних захворюваннях та інтоксикаціях.

Важливе біологічне значення мають похідні моносахаридів.

**Глюконова кислота** – є проміжним продуктом пентозного шляху обміну вуглеводів в організмі.

**Глюкуронова кислота** – зустрічається у вільному вигляді в крові та сечі людини й тварин. Бере участь у нейтралізації отруйних продуктів обміну речовин в організмі – фенолу, індолу, скатолу. Входить до складу мукополісахаридів, які затримують розвиток мікробів в організмі.

**Глюкозамін** – складова частина глікопротеїдів та мукополісахаридів.

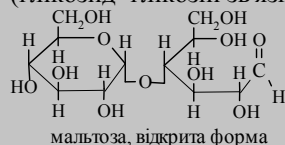
## 4. Класифікація ди- й полісахаридів

Вуглеводи, молекули яких складається з 2 – 11 моносахаридних залишків називають **олігосахаридами**. За кількістю таких залишків розрізняють ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона – і декасахариди. Найбільше значення серед них мають **дисахариди**, загальна формула –  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

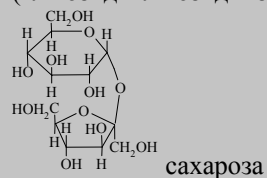
Залежно від будови дисахариди поділяють на дві групи: **відновлюючі** (мальтоза, целобіоза) й **невідновлюючі дисахариди** (сахароза).

ДИСАХАРИДИ  
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

Відновлюючі  
дисахариди  
(глікозид–глікозні зв'язки)

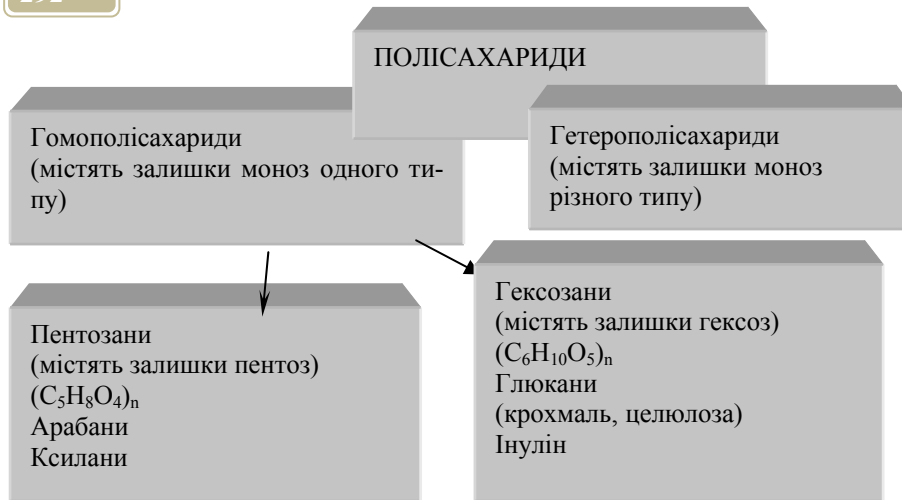


Невідновлюючі дисахариди  
(глікозид–глікозидні зв'язки)

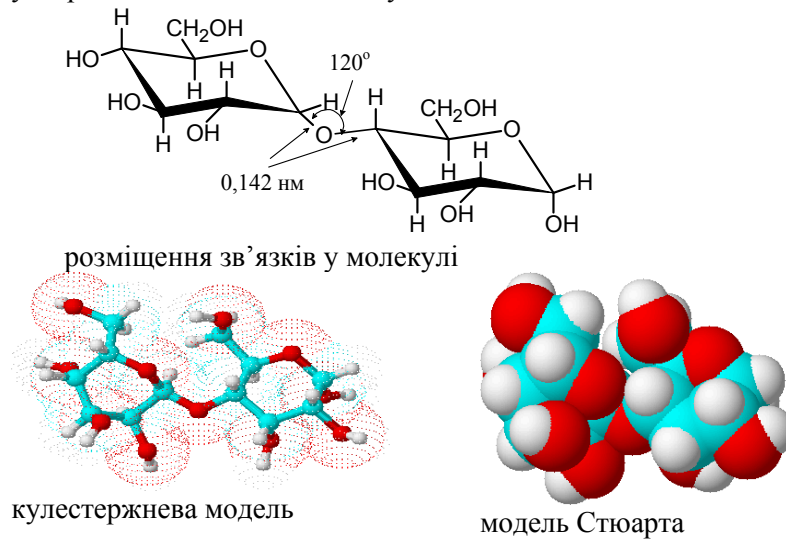


**Полісахариди** – вуглеводи молекули яких містять від 11 до декількох тисяч залишків моносахаридів. Полісахариди, які побудовані з залишків одного типу моноз, належать до гомополісахаридів (целюлоза (клітковина), крохмаль); а такі, що побудовані із залишків різних моносахаридів – до **гетерополісахаридів** (хітин).

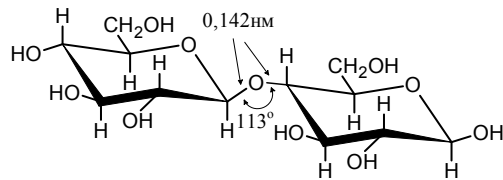
За хімічним складом полісахариди поділяють на **гексозани** (загальна формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$  – глюкани, інουλін) та **пентозани** (загальна формула  $(C_5H_8O_4)_n$  – арабани, ксилани).



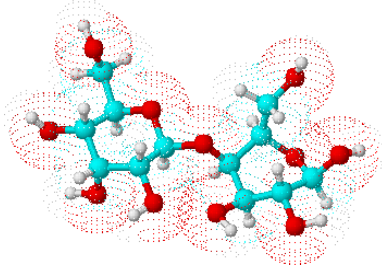
Будову й властивості ди- й полісахаридів визначає склад моносахаридів, що утворюються під час гідролізу, в якій циклічній формі (піранозній чи фуранозній) і яким аномером ( $\alpha$ - чи  $\beta$ -) є залишки моносахаридів у вуглеводі, які гідроксильні групи беруть участь в утворенні глікозидного зв'язку.



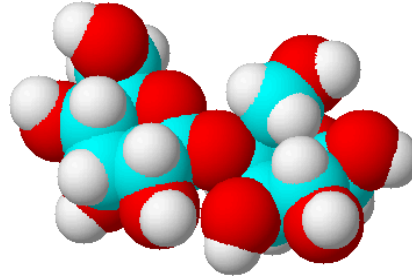
**Рис. 77.** Будова молекули мальтози



розміщення зв'язків у молекулі



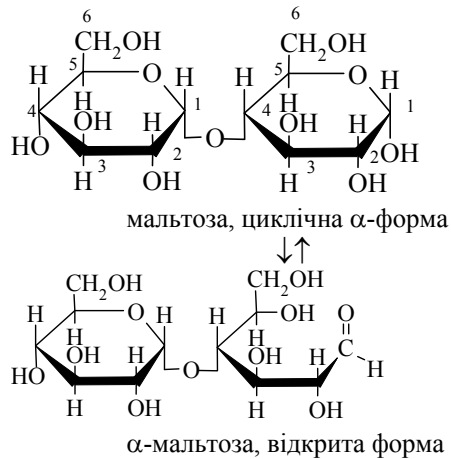
кулестержнева модель



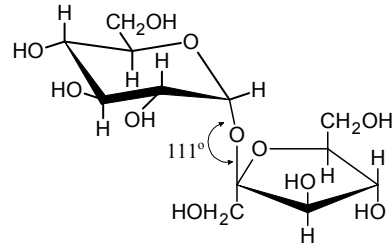
модель Стюарта

**Рис. 78. Будова молекули целобіози**

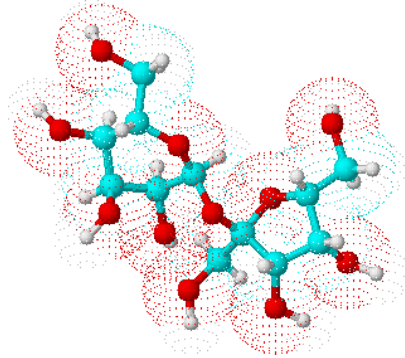
Якщо в утворенні глікозиду бере участь глікозидний гідроксил тільки однієї молекули моносахариду, а глікозидний гідроксил іншої молекули моносахариду залишається вільним, то утворений зв'язок називають **глікозид-глікозним** і у водних розчинах такі дисахариди існують у вигляді відкритої та циклічної форм (таутомерія) і володіють відновлювальними властивостями – відновлюючі дисахариди (мальтоза, целобіоза, лактоза):



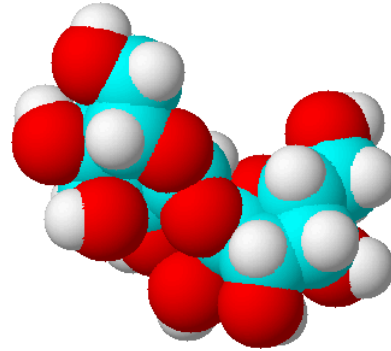
Якщо в утворенні глікозиду беруть участь глікозидні гідроксиди двох молекул моносахаридів, то утворені зв'язки називають **глікозид–глікозидними** (глюкозид–фруктозидними для сахарози) і в розчинах такі дисахариди існують тільки у вигляді циклічних форм і не володіють відновлювальними властивостями, наприклад, цукор (або сахароза):



розміщення зв'язків у молекулі



кулестержнева модель

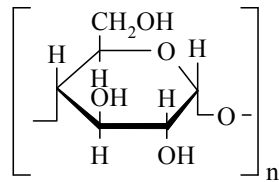


модель Стюарта

*Рис. 79. Будова молекули сахарози*

Молекули полісахаридів (крохмаль, целюлоза) побудовані за першим типом, тобто мають глікозид–глікозидні зв'язки. Але через дуже малий вміст глікозидних гідроксидів (один на всю полімерну молекулу), у реакціях вони не проявляють відновлювальні властивості.

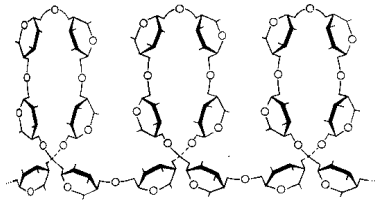
Крохмаль побудований із залишків  $\alpha$ -D-глюкопіраноз.



крохмаль,  $\alpha$ -форма

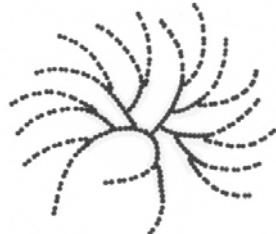
На початку 40-х років він був розділений на 2 компоненти – **амілозу** і **амілопектин**. Для амілози притаманні легка здатність до гідролізу, відносно невелика молекулярна маса (до тисячі глюкозидних залишків), утворення з йодом комплексу темно-синього забарвлення.

Особливості поведінки амілози пояснюється здатністю її молекул набувати в розчині різних конформацій. У водних нейтральних розчинах амілоза існує у вигляді статичного клубка, який за наявності полярного розчинника та йоду утворює конформацію спіралі, кожний виток якої утворений шістьма залишками D-глюкози:



*Рис.80. Спіральна конформація амілози*

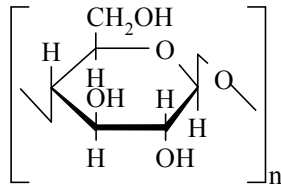
Амілопектин має розгалужену будову, значно важче гідролізується, відзначається високою молекулярною масою (до шести тисяч глюкозидних залишків), з йодом утворює червоно-пурпурове забарвлення:



*Рис.81. Будова молекули амілопектину*

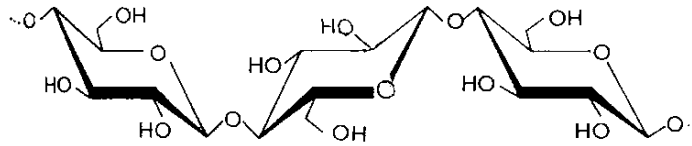
Молекула **глікогену** (тваринний крохмаль) за будовою нагадує амілопектин, але його молекули ще більш розгалужені.

**Целюлоза** побудована із залишків  **$\beta$ -D-глюкопіраноз**:



целюлоза,  $\beta$ -форма

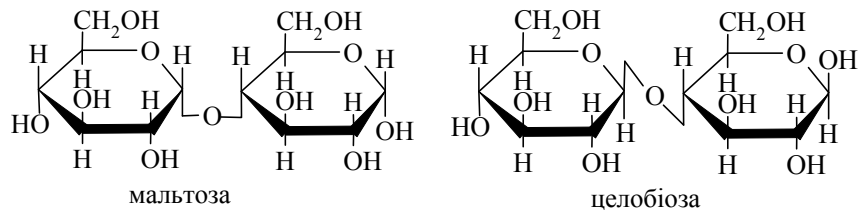
Макромолекули целюлози мають лінійну волокнисту будову. Довжина їх становить 1570 нм і більше, поперечні розміри 0,4 – 0,8 нм. Індивідуальні ланцюги целюлози утримуються разом міжмолекулярним водневими зв'язками, утворюючи мікрофібри. Макромолекули целюлози нагадують плоску розтягнуту стрічку:



Для ди- й полісахаридів характерна **структурна, оптична (стерео) ізомерія** й **цикло-ланцюгова таутомерія** (відновлюючі дисахариди):

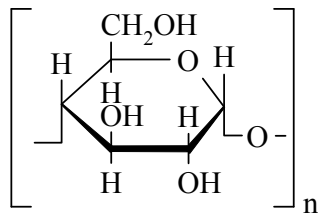
### Структурні ізомери

Дисахариди

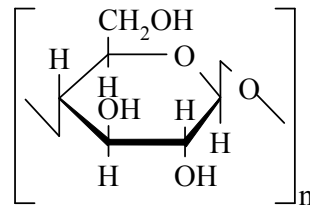




### Полісахариди

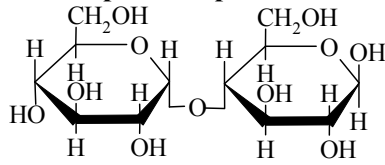


крохмаль

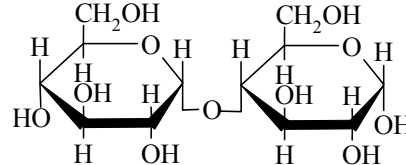


целюлоза

### Стереоізомери



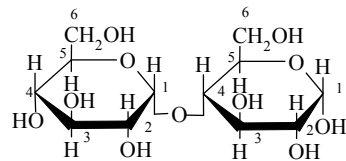
мальтоза, β-форма



мальтоза, α-форма

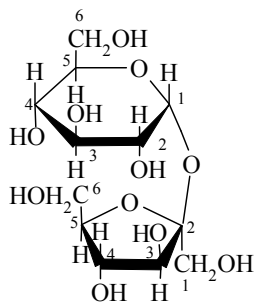
Більшість природних ди- й полісахаридів мають **тривіальні назви**. На основі номенклатури IUPAC невідновлюючі дисахариди називають як глікозил – глікозиди, відновлюючі – як глікозил – глікози, згідно з компонентами, що їх утворюють. При цьому вказують ізомерну форму моносахариду й атоми Карбону (цифрами), що приймають участь в утворенні етерного зв'язку.

Відновлюючий дисахарид:



α-мальтоза (і) або O-α-D-глюкопіранозил-(1,4)-α-D-глюкопіраноза (м).

Невідновлюючий дисахарид:



сахароза або  
О- $\alpha$ -D-глюкопіранозил-(1,2)- $\beta$ -D-  
фруктофуранозид

## 5. Фізичні та хімічні властивості ди- й полісахаридів

Дисахариди – типові цукроподібні полісахариди. Це здебільшого кристалічні речовини, добре розчинні у воді, оптично активні. Для відновлюючих дисахаридів характерна мутаротація. Як аморфні, так і кристалічні дисахариди зазвичай плавляться у деякому інтервалі температур, як правило, з розкладом.

Крохмаль – білий порошок у вигляді мікроскопічних овальних зерен кристалічної структури розміром від 2 до 150 мкм. Питома густина абсолютно сухого картопляного крохмалю 1,65, кукурудзяного 1,51; повітряно сухого крохмалю (за 100% відносної вологості повітря і температури 20 °С) – 1,50. Розчиняється при кип'ятінні в воді. Розчин крохмалю обертає площину поляризованого світла вправо. Кут питомого обертання клейстеризованого картопляного крохмалю  $[\alpha]_D^{20}$  дорівнює +204,3°, кукурудзяного – +201,5°.

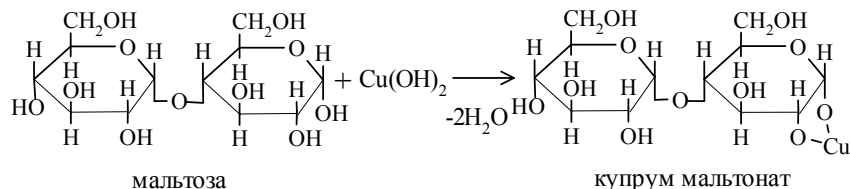
Таблиця 57. Фізичні властивості деяких дисахаридів

Дисахарид	Формула	T <sub>пл.</sub> , °С	$[\alpha]_D^{20}$
Сахароза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	186	+66,5°
Мальтоза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	102-103	+136°(рівн.)
Лактоза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	202	+52,6°(рівн.)
Целобіоза	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	225 (β)	+34,6° (рівн.)

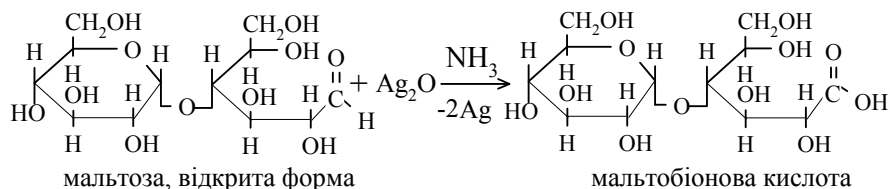
Глікоген – білий аморфний порошок, добре розчинний навіть у холодній воді й обертає площину поляризованого світла вправо,  $[\alpha]_D^{20} = +196^\circ$ .

Целюлоза нерозчинна у воді, спирті, ацетоні та інших органічних розчинниках. Проте вона добре розчинна в розчинах купрум гідроксиду, у концентрованому аміаку (реактив Швейцера) та солянокислому розчині цинк хлориду. Крім того, целюлоза розчинна з частковою деструкцією у концентрованих розчинах: 72% сульфатної, 38% хлоридної, 85% ортофосфатної кислот.

**Дисахариди** володіють властивостями багатоатомних спиртів (розчиняють купрум(II) гідроксид з утворенням речовин синього кольору):

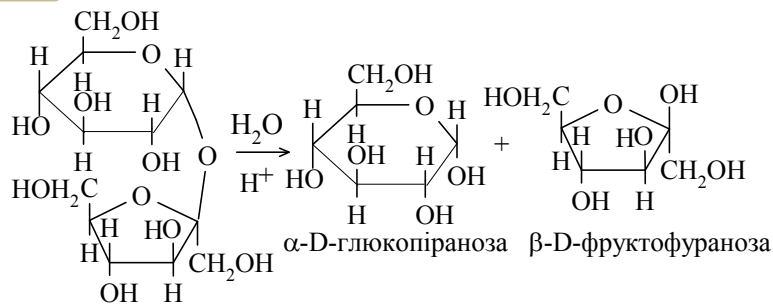


**Відновлюючі дисахариди**, крім цього, подібно до альдегідів, дають реакцію срібного дзеркала, реагують із реактивом Фелінга тощо:

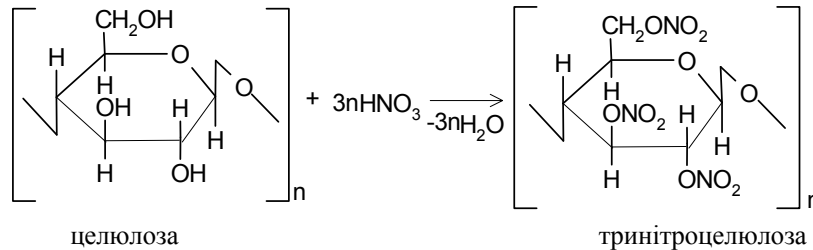


Як етери, дисахариди піддаються гідролізу з утворенням моносахаридів, зокрема, сахарози, як етер, дає глюкозу й фруктозу.

Розчини сахарози не мутаротують. Кут питомого обертання  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +66,5^\circ$ . У результаті гідролізу молекула сахарози розщеплюється на еквімолекулярну суміш глюкози й фруктози. Оскільки фруктоза має більший кут лівого обертання ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -92,5^\circ$ ), ніж глюкоза правого – ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52,5^\circ$ ), то розчин гідролізованої сахарози має ліве обертання. У зв'язку зі зміною в процесі гідролізу правого обертання на ліве гідроліз сахарози дістав назву **інверсії** (від латинського *invertio* – обертання).

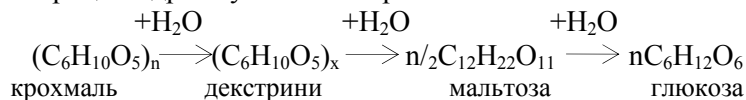


Полісахариди володіють: властивостями багатоатомних спиртів і етерів. Як спирти, полісахариди вступають в реакції алкілування, ацилювання, нітрування тощо:



Крохмаль і целюлоза як етери піддаються гідролізу з утворенням глюкози, як кінцевого продукту. Гідроліз полісахаридів – процес багатоступеневий. Для крохмалю проміжними продуктами гідролізу є декстрини з різною молярною масою та мальтоза.

Процес гідролізу можна зобразити схематично:



#### Найважливіші представники, їх значення та застосування

**Сахароза** (буряковий цукор) – дисахарид, який при гідролізі утворює глюкозу і фруктозу. Широко використовується в фармації, медицині та ветеринарії: для приготування порошків, сиропів, мікстур, як поживний енергетичний засіб для важкохворих та виснажених тварин. Сахароза нерозчинна у бензині, гасі, хлороформі, тетрахлометані, карбон дисульфіді, етанолі.

Сахароза кристалізується без води, температура її плавлення 184–186<sup>0</sup>С.

**Мальтоза** (солодовий цукор) – дисахарид. Назва зумовлена способами добування мальтози з крохмалю під дією солоду (від латинського *maltum* - солод). У результаті гідролізу мальтоза розщеплюється на дві молекули глюкози. Залишки глюкози в молекулі мальтози з'єднані між собою  $\alpha$  – 1,4-глюкозидними зв'язком, про що свідчить її здатність до мутаротації, тобто вона існує в  $\alpha$ -і  $\beta$ - формах, у розчині перебуває в таутомерних формах – циклічній і альдегідній, які зв'язані між собою динамічною рівновагою.

Мальтоза кристалізується з водних та водно-спиртових розчинів, з однією молекулою води  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$  у вигляді голчастих кристалів, які плавляться за температури 102 – 103°C. Кут питомого обертання площини поляризованого світла у стані динамічної рівноваги становить  $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$ . Мальтоза менш солодка, ніж сахароза.

**Лактоза** (молочний цукор) – дисахарид. Назва виникла у зв'язку з добуванням її з молока (від латинського *lactum* – молоко). У молоці лактоза міститься у значній кількості: у коров'ячому – 4-5,5 % лактози, у жіночому – 5,5-8,4 %.

Під час гідролізу лактоза розщеплюється на молекули глюкози і галактози. Лактоза – відновлюючий цукор, оскільки в її молекулі є один вільний глікозидний гідроксид. Тому вона здатна до мутаротації. У стані динамічної рівноваги таутомерів кут питомого обертання її становить  $[\alpha]_D^{20} = +52,6^\circ$ .

Лактоза в 4 – 5 раз менш солодка, ніж сахароза. На відміну від інших цукрів вона не гігроскопічна, тому не відволожується і відносно слабо розчинна у воді. Молочний цукор використовується як фармацевтичний препарат, особливо у сумішах із речовинами, що розщеплюються вологою. Однак основним призначенням лактози є те, що це цінний продукт харчування для немовлят.

**Крохмаль** – полісахарид, який використовується в текстильній промисловості, для приготування присипок, мазей, паст, а також як лікувальний засіб при деяких шлунково-кишкових хворобах.

**Целюлоза** (клітковина) – полісахарид, який використовується в текстильній промисловості для виробництва бавовняних і льняних виробів. Її використовують для одержання паперу, штучного шов-

ку, целофану, пластмас, фотоплівок, колодію, для виробництва лаків і вибухових речовин.

**Інулін** – полісахарид. Інулін міститься у корінні й бульбах деяких рослин родини складноцвітих (жоржинах, артишоках, топінамбурі, цикорію, дев'ясилі тощо). Молекулярна маса інуліну не перевищує 5000 – 6000 атомних одиниць маси при довжині ланцюга 38 – 45 – гексозних ланок. Він кристалізується у формі сферокристалів, розчини його обертають площину поляризованого світла вліво: кут питомого обертання  $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$ . Інулін гігроскопічний, легко розчинний у гарячій воді й важко – у холодній.

Інулін виявляє помітну гіпохолестеричну здатність, а тому він сам і деякі його похідні мають велику перспективу використання в медицині. На його основі синтезовано препарат протитуберкульозної дії. Естери інуліну й нікотинової кислоти – ефективні засоби регулювання кров'яного тиску.

Цілий ряд полісахаридів виконують дуже важливі фізіологічні функції. Так, **гепарин** синтезується в печінці й запобігає звертанню крові, попереджує розвиток тромбозів, приймає участь у регуляції обміну ліпідів; **гіалуронова кислота** складова частина сполучної тканини, міститься в скловидному тілі, суглобовій рідині; **хондрітинсульфати** – складова частина хряща, містяться в шкірі, рогівці, склері, кістках.

## Тема 19. Органічні природні сполуки (пептиди та білки)

### 1. Поняття про пептиди й білки, їх класифікація, будова й властивості

**Білки** – природні високомолекулярні сполуки (біополімери) утворені із залишків  $\alpha$ -L-амінокислот. Прості білки є поліпептидами. До складу молекул білків входять залишки 22 різних амінокислот.

Пептиди залежно від кількості амінокислотних залишків поділяють на **ди-, три- й поліпептиди**. Розрізняють також гомо- і гетерополіпептиди. **Гомополіпептиди** – пептиди, що складаються з залишків однієї амінокислоти, **гетеро поліпептиди** – із залишків різних амінокислот. Всі природні пептиди належать до гетерополіпептидів.

Основними ознаками, на яких ґрунтується класифікація білків, є їх фізико-хімічні властивості й форма молекул. За розчинністю білки поділяються на **нерозчинні** (склеропротеїни) і **розчинні** у воді. До перших належать кератини, які містяться у волоссі, колагени шкіри, фіброїн шовку, до других – альбуміни (розчинні у воді і в розчинах електролітів) і глобуліни (розчинні тільки в розчинах електролітів), білки кров'яної сироватки, ферменти, білкові гормони, антитіла, токсини.

За фізико-хімічними властивостями білки поділяють на **прості (протеїни і складні (протеїди))**. Простими називають білки, які при гідролізі утворюють лише амінокислоти. Складні білки при гідролізі утворюють разом з амінокислотами речовини небілкової природи – **простетичні групи** (вуглеводи, ліпіди, нуклеїнові кислоти, фосфатну кислоту тощо).

Протеїни і протеїди поділяють на кілька підгруп.

До протеїнів належать гістони, протаміни, глобуліни, альбуміни, проламіни, склеропротеїни (протеїноїди).

**Гістони й протаміни** — найпростіші сильноосновні білки, що містяться в ядрах клітин вищих тварин. Вони відіграють велику роль у формуванні ядерного нуклеопротеїдного комплексу.

**Альбуміни й глобуліни** містяться в клітинах рослинних і тваринних організмів. Альбуміни добре розчинні у воді і сольових розчинах. Глобуліни погано розчинні в сольових розчинах і зовсім нерозчинні у воді. Глобуліни в організмі виконують захисні функції, є специфічними антитілами (головним чином  $\gamma$ -глобуліни), а також беруть участь у процесах зсідання крові.

**Проламіни** – прості білки рослинного походження (містяться у зернах пшениці, кукурудзи тощо). Вони нерозчинні у воді, але розчинні в розбавлених розчинах кислот і лугів.

**Склеропротеїни** – білки опорної тканини (кісток, хрящів та ін.). Вони повністю нерозчинні у воді, розчинах солей, основ, кислот.

До протеїдів належать хромопротеїди, фосфопротеїди, ліпопротеїди, глікопротеїди та нуклеопропротеїди.

**Хромопротеїди** складаються з простого білка і забарвленої простетичної групи, яка іноді містить метал. Одним із найважливіших хромопротеїдів є **гемоглобін** крові, а також **хлорофіл** зеленого листа рослин.

**Ліпопротеїди** у своєму складі мають за простетичну групу ліпиди (холестерол, фосфатиди, жири тощо). Вони розчинні у воді і нерозчинні в органічних розчинниках, є головним компонентом біологічних мембран, а в рідкому стані містяться в плазмі крові, лімфі, молоці, яєчному жовтку тощо.

**Фосфопротеїди** містять залишки фосфатної кислоти, беруть активну участь у процесах обміну, особливо в ембріональних і швидко зростаючих тканинах.

**Глікопротеїди** – велика група вуглеводо-білкових молекул, яку поділяють на істинні (нейтральні) й мукопротеїди (кислі). Глікопротеїди відіграють важливу функціональну роль: серед них є антикоагулянти, антибіотики, ферменти, гормони.

**Нуклеопропротеїди** містять у своєму складі залишки нуклеїнових кислот, знаходяться в ядрах клітин і відіграють важливу роль у біосинтезі білків.

Залежно від форми (конформації) білки поділяються на **фібрилярні** й **глобулярні**. Перші мають волокнисту структуру, є будівельним матеріалом тканин. Вони складаються з паралельних поліпептидних ланцюгів і утворюють ниткоподібну молекулу.

Глобулярні білки мають кулеподібну, еліпсоїдну чи овальну форму молекул. До них належить більшість розчинних білків крові, молока, деякі гормони, антитіла тощо.

Для будови пептидів і білків характерні:

**первинна структура** (послідовність сполучення залишків  $\alpha$ -амінокислот в молекулі);

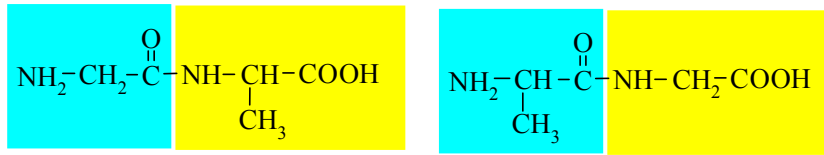
**вторинна структура** (спіральна форма поліпептидних ланцюгів – утворюється за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків);





Для пептидів і білків характерна **метамерія** (зміна послідовностей зв'язку  $\alpha$ -амінокислот у поліпептидному ланцюгу) й **оптична ізомерія**.

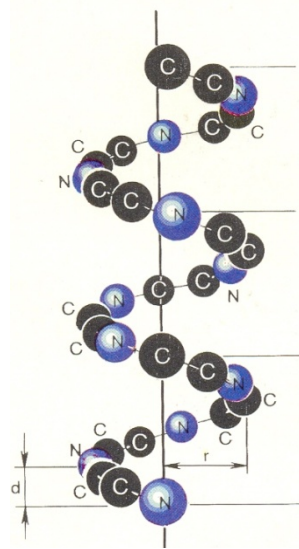
Наприклад, вже дипептиди можуть існувати у вигляді двох метамерів:



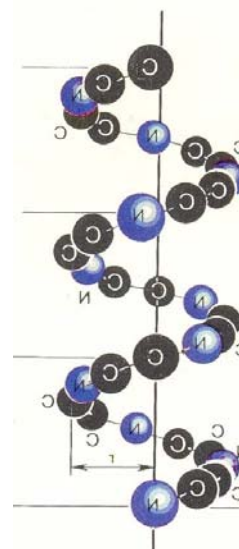
гліцилаланін

аланілгліцин

Природні білки оптично активні. Вони є лівообертаючими, незважаючи на те, що більшість білків існують у вигляді **правої  $\alpha$ -спіралі**:



ліва  $\alpha$ -спіраль



права  $\alpha$ -спіраль

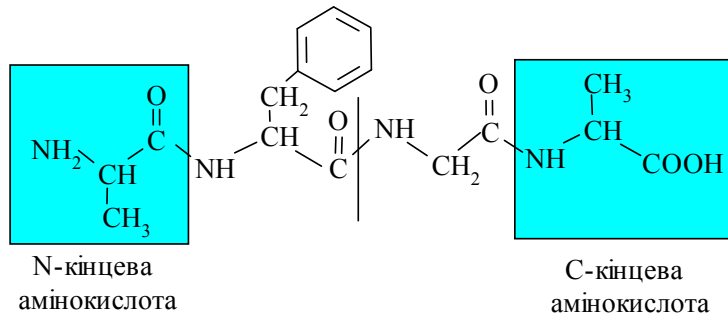
Для найменування пептидів і білків використовують **тривіальну (історичну) й раціональну номенклатури** (для пептидів).

Усі відомі білки і деякі природні пептиди мають історичні назви, наприклад:

Білок (C <sub>738</sub> H <sub>1166</sub> O <sub>208</sub> S <sub>2</sub> Fe) <sub>4</sub> гемоглобін	Тетрапептид Thr–Lys–Pro–Arg тафцин
---	--

Назви **поліпептидів** утворюють з назв **α-амінокислот**, що входять до їх складу. В амінокислотах, за винятком останньої (**С-кінцевої**), що має вільну групу **–COOH**, змінюють у закінчені назви букву „н” на „л”. Наприклад, даний тетрапептид за раціональною номенклатурою називають **аланілфенілаланілгліцилаланін**

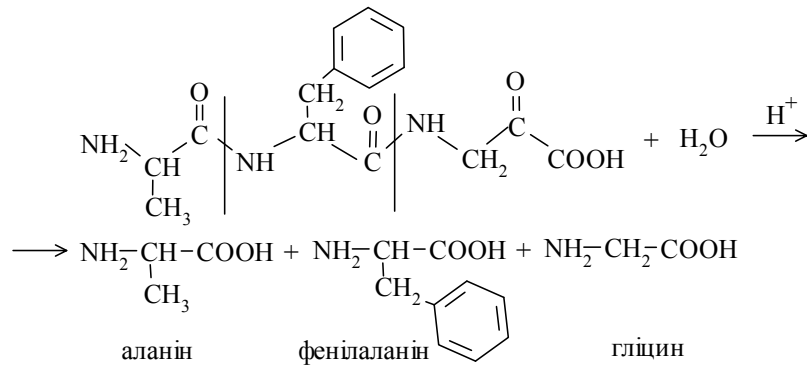
аланін      фенілаланін      гліцин      аланін



## 2. Фізичні та хімічні властивості

Для пептидів і білків, як і для амінокислот, існує **ізоелектрична точка** – рН середовища електроліту, при якому молекули розчиненої речовини не мігрують ні до аноду, ні до катоду. Під дією нагрівання, радіації, сильних кислот, лугів, сильного струшування білки **денатурують** – втрачають **третинну й вторинну структури**. Денатурація може бути оборотною й необоротною. Зворотний процес називають **натурацією**.

Гідроліз білків і пептидів буває хімічним (відбувається під дією розчинів кислот або лугів) і біологічним (відбувається під дією ферментів):

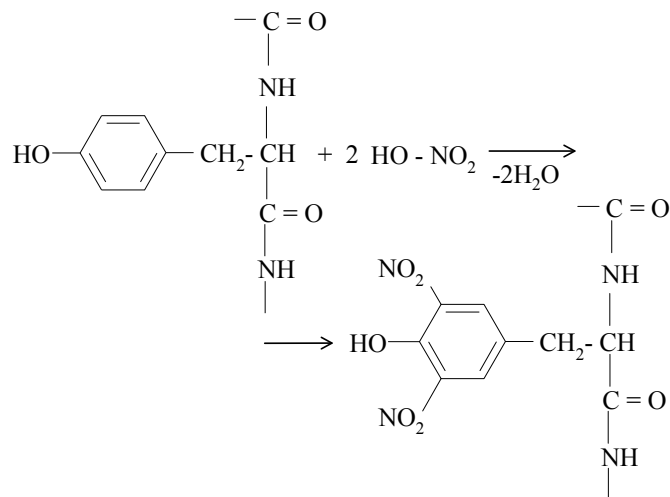


Для виявлення малих кількостей білків використовують кольорові реакції: біуретову – на присутність пептидних груп, ксантопротеїнову – на присутність залишків ароматичних амінокислот, реакцію Мілона – на присутність амінокислоти тирозину, реакцію Адамкевича – на амінокислоту триптофан і т.д.

### 3. Якісні реакції білків

**Біуретова реакція** — поява фіолетового чи синьо-фіолетового забарвлення в разі обробки сильнолужного розчину білка кількома краплями насиченого розчину купрум сульфату  $\text{CuSO}_4$ . Це єдина реакція, яку дають усі сполуки, що містять зв'язки  $-\text{CO}-\text{NH}-$ .

**Ксантопротеїнова реакція** полягає в обробці білка концентрованою нітратною кислотою. Виникає жовтий колір внаслідок утворення нітросполук (нітрування залишків ароматичних кислот: тирозину, фенілаланіну і триптофану):



**Реакція Мілона** – утворення осаду вишнево-червоного кольору, а за малих концентрацій – червоного забарвлення, під час нагрівання з розчином меркурій нітрату в нітритній кислоті.

**Реакція Адамкевича** – поява фіалкового забарвлення в разі обробки концентрованою сульфатною кислотою, що містить сліди гліоксилової кислоти.

#### 4. Найважливіші представники амінокислот, пептидів і білків, їх значення та застосування

Амінокислоти, пептиди та білки мають виключно важливу роль у всіх явищах життя. Це головні складові компоненти організму.

Продукти розщеплення білків – поліпептиди здатні утворювати поліамідні смоли, які за своїми властивостями наближаються до природного шовку. Вони володіють міцністю й використовуються для виготовлення штучного волокна типу капрону.

У різних природних об'єктах містяться пептиди, які, як правило, мають чітко виражену біологічну активність. Багато пептидів є гормонами. Так, у гіпофізі містяться гормони **окситоцин** і **вазопресин**, котрі за будовою належать до нонапептидів. Окситоцин стимулює дію на мускулатуру матки (перебіг пологів) і лактацію.

Будова вазопресину залежить від джерела його добування. Він контролює водний обмін в організмі, підвищує вміст цукру в крові.

**Глюкагон** виробляється у підшлунковій залозі і є антагоністом інсуліну. Ці і деякі інші пептиди після вивчення структури вдалося добути синтетично.

Серед пептидів, є і антибіотики, до яких належать **пеніциліни і поліміксини**.

Останнім часом об'єктом підвищеної уваги стають олігопептиди **енкефаліни і ендорфіни**, які виробляються організмом і є знеболюючими засобами, подібно до морфіну.

Із білків складається волосся, шерсть, пір'я; вони містяться в яйцях птиці, входять до складу крові й молока, є біологічними каталізаторами та ін.

Білкові речовини використовуються в текстильній промисловості (шерсть, шовк), у шкіряному виробництві (шкіра тварин). Із відходів м'ясної та шкіряної промисловості (кістки, хрящі, обрізки шкіри) готують різні види тваринного та столярного клею. Очищений сорт клею – желатин – використовують у кондитерському виробництві, у кулінарії, а також для приготування світлочутливих емульсій в фотопромисловості.

Білок молока – **казеїн** – застосовується у виробництві пластмас (галаліт) і штучної шерсті.

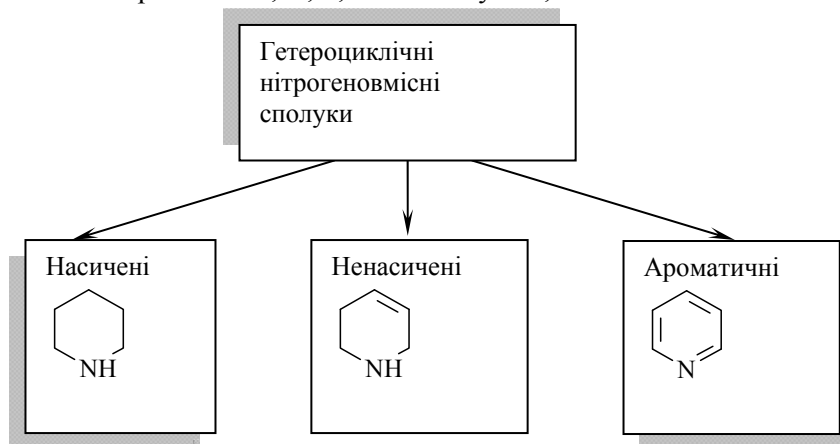
**Інсулін** виробляється підшлунковою залозою, складається з двох ланцюгів (один містить 21, а другий — 30 амінокислотних залишків), сполучених дисульфідними містками —S—S—. Інсулін контролює метаболізм цукрів в організмі. Його недостача або відхилення у просторовій будові призводить до діабету.

## Тема 20. Органічні природні сполуки. (гетероцикли, нуклеїнові кислоти)

### 1. Поняття про гетероциклічні сполуки, їх класифікація, номенклатура, ізомерія

**Гетероциклічні сполуки** – речовини, які мають у своїх молекулах кільця (цикли), в утворенні яких, крім атомів Карбону беруть участь атоми інших елементів.

Атоми інших елементів, що входять до складу гетероциклів називають **гетероатомами**. Найчастіше в складі гетероциклів зустрічаються гетероатоми N, O, S, їх може бути 1, 2 і більше.



За числом атомів в циклі розрізняють три-, чотири-, п'яти-, шестичленні і т.д. гетероциклічні сполуки. За кількістю циклів вони бувають моно-, ди-, три- та поліциклічними сполуками. За природою гетероатома виділяють нітрогено-, оксигено- й сульфуровмісні гетероцикли. За характером зв'язків у циклі гетероциклічні сполуки поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні.

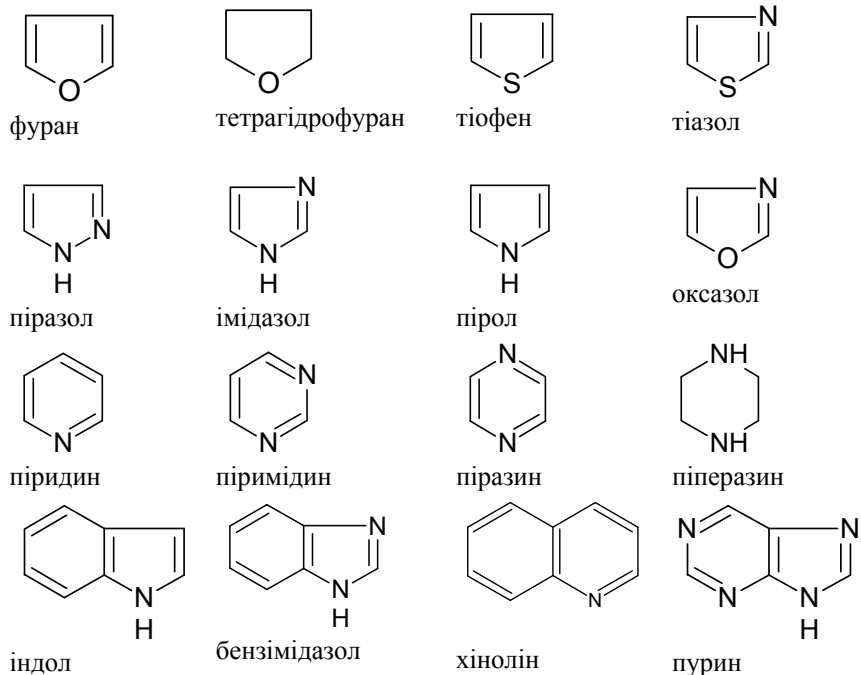
Найбільше практичне й біологічне значення мають 5 і 6 – членні ароматичні нітрогеновмісні гетероцикли. Насичені та ненасичені

гетероциклічні сполуки за своїми властивостями подібні до відповідних їм лінійним (аліциклічним) аналогам.

Для найменування гетероциклічних сполук використовують три види хімічних номенклатур органічних речовин:

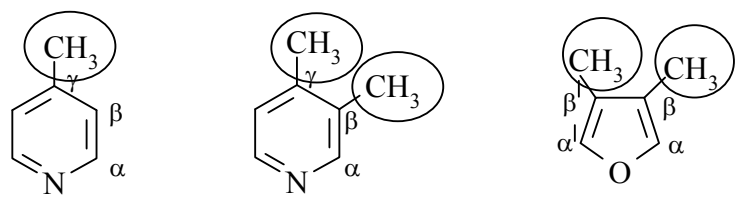
тривіальну (історичну); раціональну; міжнародну або систематичну (IUPAC).

Назви **перших** представників гомологічних рядів гетероциклічних сполук склалися історично і широко використовуються в органічній хімії, наприклад:



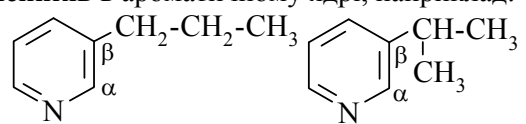
За **раціональною номенклатурою** похідні гетероциклічних сполук називають як відповідні **гетероцикли**, у молекулі яких атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами. Положення замісників вказують за допомогою **букв грецького алфавіту**, починаючи від атома Карбону, що безпосередньо зв'язаний з гетероатомом:





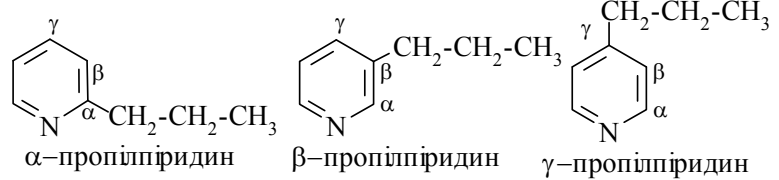
$\gamma$ -метилпіридин       $\beta,\gamma$ -диметилпіридин       $\beta,\beta'$ -диметилфуран

За міжнародною номенклатурою (IUPAC) гетероциклічні сполуки називають як відповідні карбоциклічні вуглеводні, до назв яких додають назви гетероатомів: **S** – тїа, **O** – окса, **N** – аза. Для гомологів ароматичних гетероциклічних сполук існує два типи ізомерії – структурна ізомерія замісників і ізомерія положення замісників в ароматичному ядрі, наприклад: Структурні ізомери

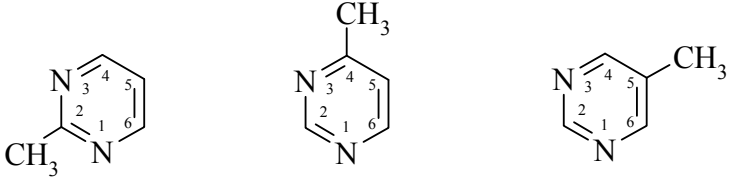


$\beta$ -пропілпіридин       $\beta$ -ізопропілпіридин

Ізомери положення замісників



$\alpha$ -пропілпіридин       $\beta$ -пропілпіридин       $\gamma$ -пропілпіридин



2-метилпіримідин      4-метилпіримідин      5-метилпіримідин

## 2. Ароматичність гетероциклів. П'ятичленні гетероцикли з одним та двома атомами Нітрогену, будова, властивості

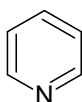
Як показали теоретичні та експериментальні дослідження в області гетероциклів, активна роль гетероатомів в циклах визначається наявністю в них неподілених електронних пар. Тому особливості поведінки ароматичних гетероциклічних сполук залежать від природи взаємодії неподілених електронних пар гетероатомів і електронів циклічної системи.

Гетероциклічні ароматичні сполуки, як і їх карбоциклічні аналоги, вступають в реакції заміщення, а не приєднання. Хюкель сформулював правило, яке говорить, що **гетероциклічна сполука повинна проявляти ароматичні властивості, якщо в її молекулі існує плоске кільце з  $(4n+2)(\pi+p)$ -електронами, де  $n = 0,1,2, 3...$**

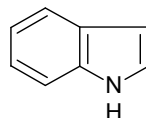
Наприклад:



Фуран  $n = 1$   
 $(4\pi+2p)$ - електронів



Піридин  $n = 1$ ,  
 $6\pi$ - електронів

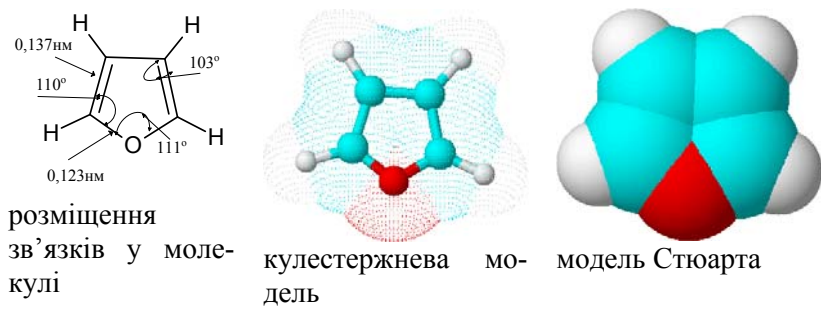


Індол  $n = 2$ ,  
 $(8\pi+2p)$ - електронів

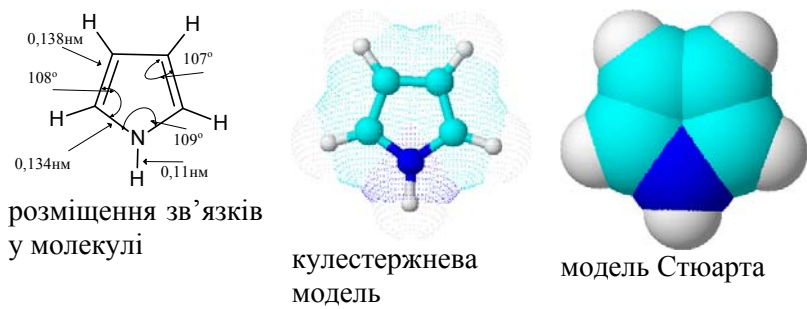
Найбільш важливими представниками п'ятичленних ароматичних гетероциклів є тіофен, фуран, пірол, імідазол. Будова цих сполук обумовлена спряженням  $4\pi$ -електронів циклу й двох вільних  $p$ -електронів гетероатомів, у результаті чого утворюється єдина  $6\pi$ -електронна хмара. Просторові моделі їх молекул дозволяють краще зрозуміти будову цих речовин.



**Рис.82. Будова молекули тіофену**



**Рис.83. Будова молекули фурану**



**Рис.84. Будова молекули піролу**

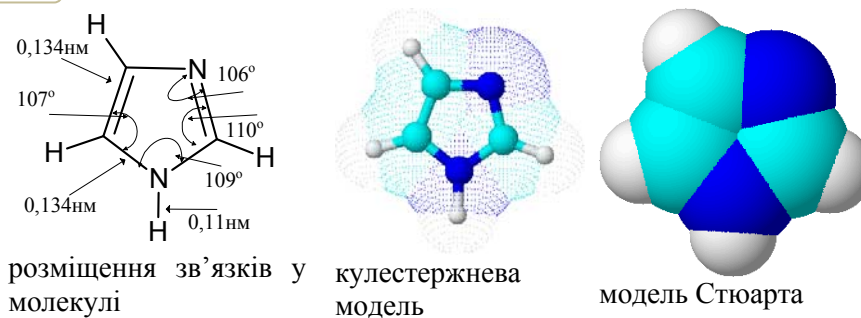


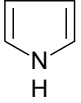
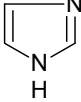



Рис.85. Будова молекули імідазолу

Таблиця 59. Фізичні властивості п'ятичленних гетероциклічних сполук

Сполука	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d_{20}^4$	$n_D^{20}$
Тіофен		-38,2	84,2	1,0678	1,529
Фуран		-85,6	31,4	0,9378	1,421
Пірол		-23,4	130	0,9698	1,508
Імідазол		90	256	–	–
Індол		52,5	254	1,0718 <sup>56</sup>	1,612 <sup>56</sup>

Фуран – безбарвна нейтральна речовина із запахом хлороформу, залишок якого входить до складу фурфуролу – продукту гідролізу відходів сільськогосподарської продукції.

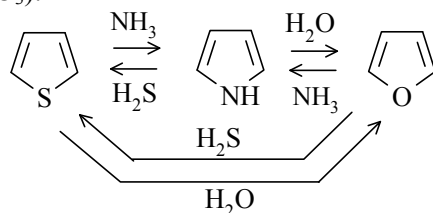
Тіофен міститься в кам'яновугільній смолі, має запах керосину, у воді не розчинний, не окиснюється на повітрі.

Пірол – безбарвна рідина, що легко окиснюється на повітрі, має запах хлороформу, у воді не розчинна. Міститься у кам'яновугільній смолі, кістковому жиру, залишок піролу входить до складу хлорофілу, гемоглобіну, рослинних алкалоїдів.

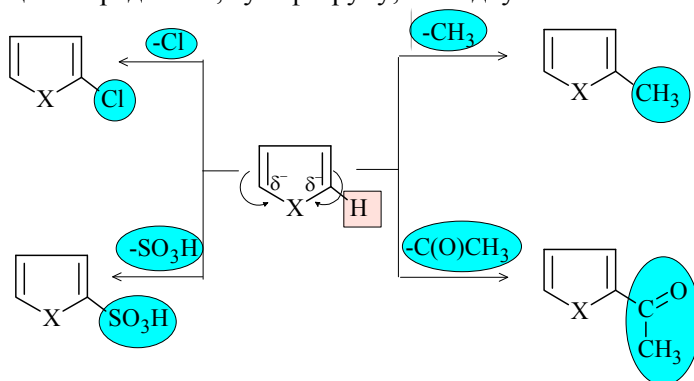
Похідна піролу - це індол – ароматичний гетероцикл з двома конденсованими ядрами – бензеновим і пірольним.

Імідазол – тверда речовина з сильно вираженими основними властивостями, розчинна у воді. Його кільце міститься в деяких алкалоїдах.

Ю.К. Юр'єв (1936р.) довів, що фуран, тіофен і пірол переходять один в одного при нагріванні (300 °С) і наявності каталізатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

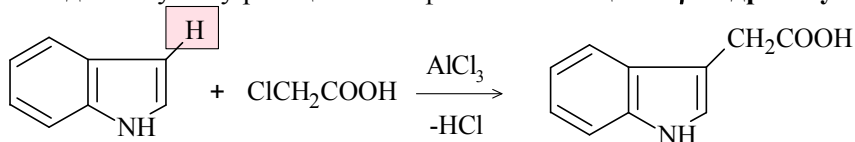


Фуран, тіофен і пірол завдяки електронегативному впливу гетероатома на ароматичну систему, вступають, у першу чергу, у реакції електрофільного заміщення  **$\alpha$ -Гідрогену** на галогени, алкільні й ацильні радикали, сульфогрупу, які відбуваються за схемою:



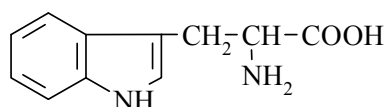
де: X = O, S, NH

Індол вступає у реакції електрофільного заміщення  **$\beta$ -Гідрогену**:

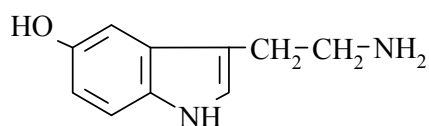


індолілацетатна кислота

Важливими похідними індолу є триптофан (незамінна амінокислота) й серотонін – нейромедіатор (біогенний амін):

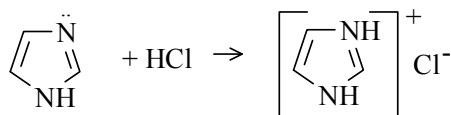


триптофан

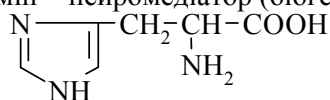


серотонін

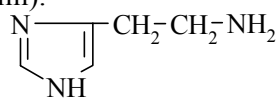
На відміну від піролу й індолу імідазол, завдяки вільній парі електронів атому Нітрогену в положенні 3, проявляє типові властивості основ:



Важливими похідними імідазолу є гістидин (амінокислота) й гістамін – нейромедіатор (біогенний амін):

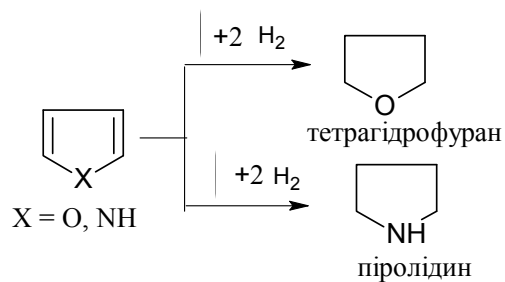


гістидин



гістамін

П'ятичленні ароматичні гетероцикли в присутності каталізаторів (Ni) приєднують **водень** з утворенням відповідних насичених гетероциклічних сполук:



### 3. Шестичленні ароматичні гетероцикли з одним та двома атомами Нітрогену, будова, властивості

Найбільш важливими представниками шестичленних нітрогеновмісних ароматичних гетероциклів є **піридин, піримідин і пурин**. Просторові моделі молекул піридину і піримідину висвітлюють будову цих речовин.

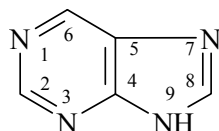


*Рис.86. Будова молекули піридину*



*Рис.87. Будова молекули піримідину*

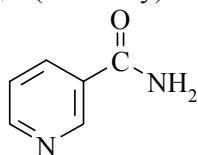
Пурин представляє собою конденсований гетероцикл, що утворений ядрами піримідину й імідазолу:



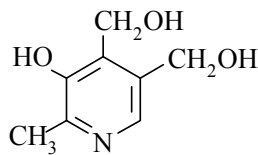
Таблиця 60. Фізичні властивості шестичленних гетероциклічних сполук

Сполука	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d_{20}^4$	$n_D^{20}$
Піридин		-41,7	115,2	0,9835	1,510
Піримідин		+22,5	124	1,0517	1,499
Пурин		216-217	-	-	-

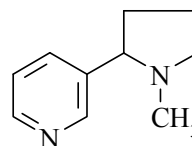
Піридин – характерний представник 6-членних нітрогеновмісних гетероциклів – безбарвна рідина, має неприємний запах, розчинна у воді, кільце якої входить до складу вітамінів (PP, B<sub>6</sub>), алкалоїдів (нікотину):



вітамін PP

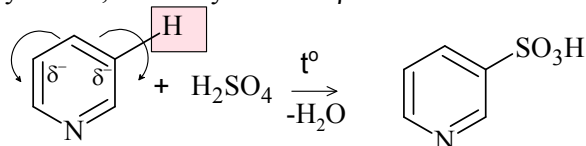


вітамін B<sub>6</sub>



нікотин

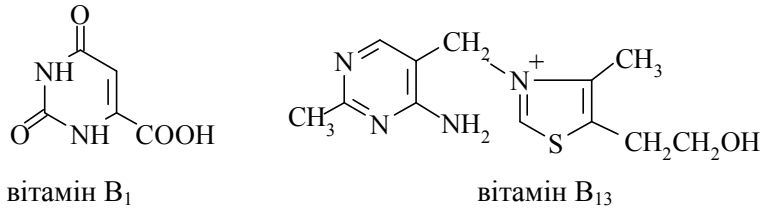
Піридин стійкий до окислення  $KMnO_4$ , здатний сульфуватися, нітруватися, галогенуватися в  $\beta$ -положення:



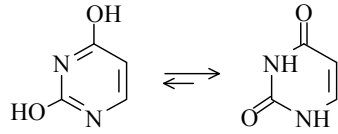
$\beta$ -піридинсульфокислота



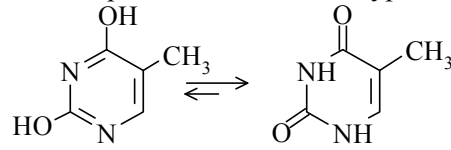
Піримідин – кристалічна низькоплавка речовина, легко розчинна у воді, залишок якого входить до складу вітамінів (В<sub>1</sub>, В<sub>13</sub>), нуклеїнових кислот (урацил, тимін, цитозин – окси- та амінопохідні піримідину):



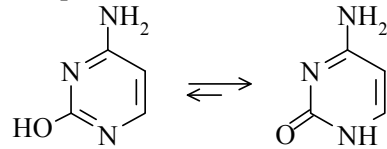
Окси- та амінопохідні піримідину



2,4-діоксипіримідин урацил



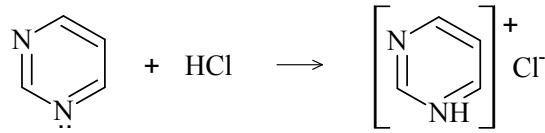
5-метил-2,4-діоксипіримідин тимін



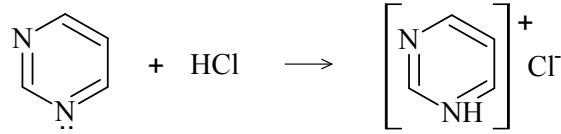
2-окси-4-амінопіримідин цитозин

Всі три піримідинові основи – високоплавкі речовини, добре розчинні у воді.

Піридин і піримідин утворюють з сильними кислотами солі за рахунок неподіленої пари електронів на атомі Нітрогену:

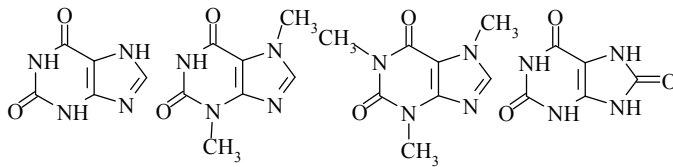


піридиній хлорид



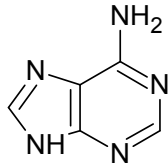
піримідиній хлорид

Пурин – кристалічна високоплавка речовина, легко розчинна у воді, залишок якого входить до складу алкалоїдів (ксантин, теобромін, кофеїн), сечової кислоти:

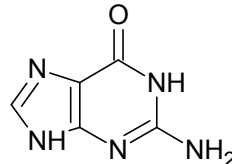


ксантин (2,6-діокси- пурин)	теобромін (3,7-диметил- ксантин)	кофеїн (1,3,7-триметил- ксантин)	сечова кислота (2,4,6-триоксипурин)
-----------------------------------	--	--	--

Дуже важливими є окси- та амінопурини – аденін і гуанін, які приймають участь в побудові нуклеїнових кислот і обумовлюють синтез білків:



аденін  
(6-амінопурин)



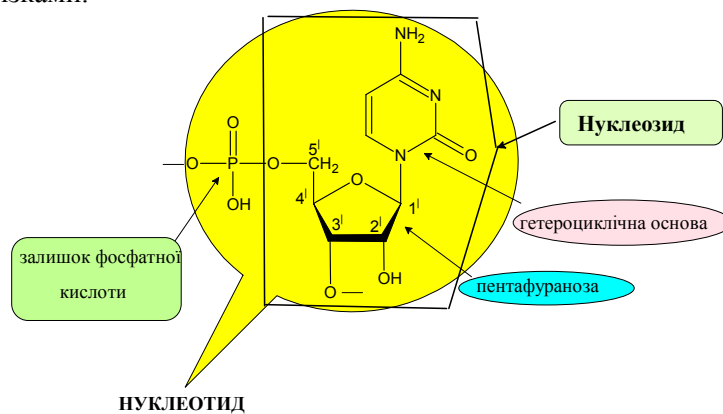
гуанін  
(6-окси-2-амінопурин)

Пуринові основи мають високі температури плавлення (більше 300 °С), погано розчинні у воді, добре – в лужних розчинах.

#### 4. Поняття про нуклеїнові кислоти, їх будова, біологічне значення

**Нуклеїнові кислоти** відкриті швейцарським вченим Ф. Мішером у 1869 р. в ядрах лейкоцитів. У зв'язку з тим, що вони вперше були виявлені в ядрах клітин, то спочатку їх називали нуклеїни (nucleus – ядро, лат.). Пізніше в їх складі був відкритий залишок фосфатної кислоти. Нуклеїни стали називати нуклеїновими кислотами.

Вони містяться в усіх клітинах живих організмів і відіграють важливу біологічну роль, зокрема, є основними носіями передачі спадковості та беруть безпосередню участь у синтезі білків в організмі. Нуклеїнові кислоти, як і білки, є високомолекулярними сполуками. Нуклеїнові кислоти (НК) – біополімери, що побудовані з залишків нуклеотидів, які з'єднані між собою фосфодіестерними зв'язками.



**Нуклеотиди** – трьохкомпонентні сполуки. Вони складаються з пуринових або піримідинових основ, циклопентофураноз (рибози або дезоксирибози) і залишку фосфатної кислоти.

**Нуклеозиди** – сполучення нітрогеновмісної гетероциклічної основи з рибозою чи дезоксирибозою.

На основі таких даних Е. Чаргафф в 50-х роках вивів ряд правил щодо нуклеотидного складу ДНК. Суть їх така:

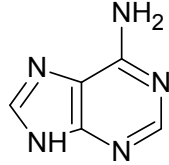
1. Сума пуринових нуклеотидів дорівнює сумі піримідинових нуклеотидів (Пур=Пір, або Пур/Пір=1).

2. Молярний вміст аденіну (А) дорівнює молярному вмісту тиміну (Т): А=Т, або А/Т=1.

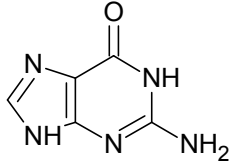
3. Молярний вміст гуаніну (G) дорівнює молярному вмісту цитозину (С): Г=Ц, або G/C=1.

Склад ДНК

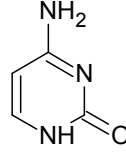
Гетероциклічні основи



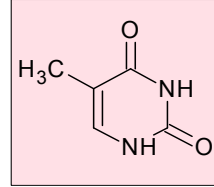
аденін  
(Ade, A)



гуанін  
(Gua, G)

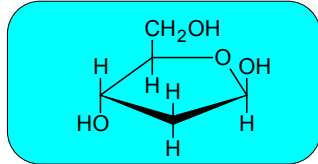


цитозин  
(Cyt, C)



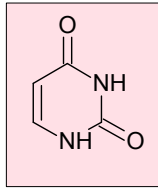
тимін  
(Thy, T)

Вуглевод (пентоза)

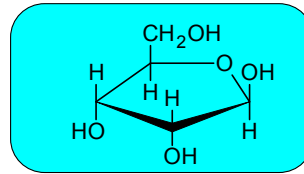


$\beta$ -D-дезоксирибофураноза

В молекулах РНК замість тиміну представлений урацил, а замість дезоксирибози – рибоза:



урацил  
(Ura, U)



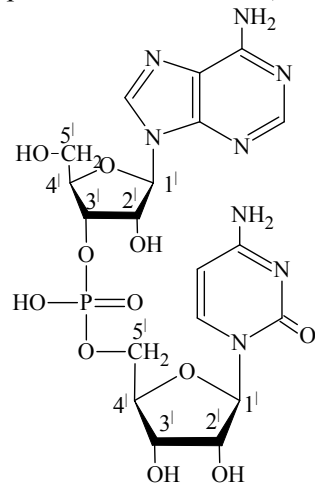
$\beta$ -D-рибофураноза

Назви **полінуклеотидів (НК)** утворюють з назв відповідних **нуклеотидів і нуклеозидів**, що входять до їх складу.

Основа	Нуклеозид		Нуклеотид	
	рибозид	дезоксирибозид	кислота	фосфат
Аденін	Аденозин	Дезоксиаденозин	Аденілова	Аденозинфосфат
Гуанін	Гуанозин	Дезоксигуанозин	Гуанілова	Гуанозинфосфат
Урацил	Уридин	–	Уридилова	Уридинфосфат
Цитозин	Цитидин	Дезоксицитидин	Цитидилова	Цитидинфосфат
Тимін	–	Тимідин	Тимідилова	Тимідинфосфат

Всі нуклеотиди, за винятком останнього (**3-кінцевого**), який має вільну групу –ОН біля 3 атому Карбону пентафуранози, називають як **(3' → 5')-нуклеотидили**, останній нуклеотид (**3-кінцевий**) – як **нуклеозид**. Місце знаходження естерного зв'язку позначають цифрами – номерами атомів Карбону цукру, стрілка вказує **направлення назви** полінуклеотидного ланцюга (від 5-кінцевого до 3-кінцевого нуклеотиду).

Для скорочення назв полінуклеотидів використовують їх однолітерний код – А, Г, У, Ц, Т.



Повна назва  
Аденілил-(3' → 5')-  
цитидин

Скорочена назва

А – Ц



Одна молекула **ДНК** людини складається з 5 млрд. нуклеотидів, довжина – **1,7м**, діаметр – **2 нм**.

ДНК відповідає за передачу спадкової інформації в ході **реплікації** (подвоєння) молекули.

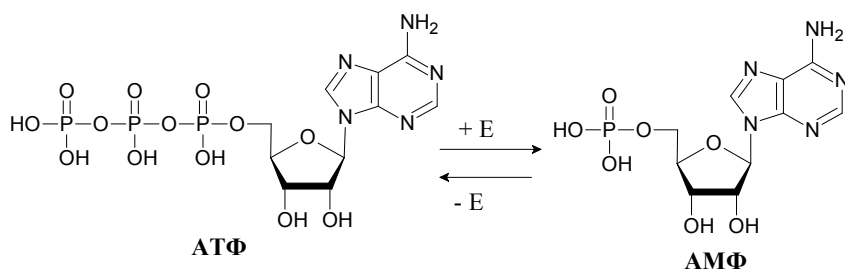
**РНК** – інформаційна (і-РНК), рибосомна (р-РНК) та транспортна (т-РНК) – **приймають участь у біосинтезі білків клітини**.

#### Основні стадії біосинтезу білків

**Транскрипція** – біосинтез РНК, комплементарних окремим ділянкам ДНК (т-РНК) або молекулі в цілому (і-РНК й р-РНК).

**Трансляція** – складний багатоступеневий процес синтезу поліпептидного ланцюга згідно інформації, що закодована в триплетній послідовності нуклеотидів інформаційної РНК. **Генетичний код** складається з **64 кодона** – теоретично можливих комбінацій із 4 по три нуклеотида ( $4^3 = 64$ ).

Нуклеотиди, крім участі в побудові НК, виконують ряд інших важливих біологічних функцій. Так, аденозинтрифосфатна кислота є універсальною енергетичною молекулою в біосинтезі біогенних речовин:



## Частина II.

# ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА БІОГЕОХІМІЇ

### Тема 21. Якісний аналіз речовини

#### 1. Мета якісного аналізу

Науку про методи аналізу називають аналітичною хімією.

У широкому розумінні *аналітична хімія - наука про методи не тільки аналізу складу речовин, але й про методи всебічного хімічного дослідження речовин, які оточують нас.*

**Задачі аналітичної хімії:**

- наукова розробка нових методів аналізу, що відповідають вимогам науки й сучасного виробництва;
- аналіз природних речовин і оточуючого середовища (атмосфера, гідросфера, літосфера), а також технічних матеріалів;
- забезпечення хіміко-аналітичного контролю виробництва й науково – дослідних робіт у області хімії, хімічної технології, біохімії, геохімії, металургії, біології, медицини, екології, сільського господарства та інших галузях.

Аналіз тієї або іншої речовини проводять із метою визначення її якісного, або кількісного хімічного складу. Розрізняють **якісний й кількісний аналіз**.

Завдання якісного аналізу можуть бути різними, але всі вони зводяться до визначення:

- хімічних елементів, які входять до складу досліджуваної речовини, наприклад, що до складу ферум (II) сульфїду входять такі елементи: Ферум і Сульфур;
- простих йонів, які виникають при розчиненні досліджуваної речовини у воді або інших розчинниках, наприклад, встановити, які



йони ( $\text{Fe}^{3+}$  чи  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  чи  $\text{Co}^{2+}$  та інші) входять до складу даної речовини;

- групи атомів або складних йонів, які утворюють досліджувану речовину, наприклад, встановити, що до складу речовини входить  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  та інші складні йони;

- молекул, наприклад  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Іншими словами, за допомогою якісного аналізу знаходять, з яких хімічних елементів, йонів, груп атомів і молекул складається досліджувана речовина.

## 2. Фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи аналізу

Методи аналізу за допомогою яких можна визначити склад речовини без допомоги хімічних реакцій називають **фізичними** методами аналізу.

До фізичних методів аналізу відносять методи, які ґрунтуються на вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових та інших фізичних властивостей досліджуваних речовин.

До найбільш відомих фізичних методів аналізу належать:

- спектральний аналіз, оснований на дослідженні спектрів випромінювання й поглинання речовин;

- люмінесцентний (флуоресцентний), аналіз, оснований на спостереженні люмінесценції досліджуваної речовини під дією ультрафіолетових променів;

- рентгеноструктурний аналіз оснований на використанні рентгенівських променів для дослідження складу речовин;

- мас-спектрометричний аналіз, який виконується за допомогою спеціальних приладів – мас-спектрометрів;

- методи оснований на вимірюванні густини (денсиметрія) досліджуваних речовин.

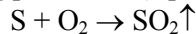
Методи визначення складу досліджуваної речовини, які ґрунтуються на використанні хімічних властивостей елементів або йонів, називають **хімічними методами аналізу**.

У хімічному якісному аналізі для визначення складу досліджуваної речовини до неї додають інші речовини, які вступають у хімічні перетворення, що супроводжуються утворенням нових сполук, які мають специфічні властивості: агрегатний стан (осад, рідина)

на, газ), відому розчинність у воді, кислотах, лугах та інших розчинниках, специфічний колір, кристалічну або аморфну структуру, запах і т.д.

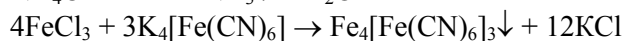
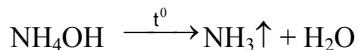
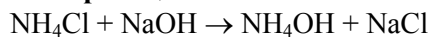
**Такі хімічні перетворення називають якісними реакціями.**

Наприклад, сірку також легко розпізнати й за її хімічними властивостями. При нагріванні вона реагує з киснем, утворюючи сульфур діоксид (сірчистий газ):

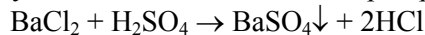


який має специфічний запах.

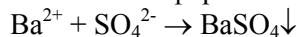
Реакції, що застосовуються в якісному хімічному аналізі, частіше всього проводять у розчинах. Їх називають **аналітичними якісними реакціями**:



Йони  $\text{SO}_4^{2-}$  визначають за допомогою отримання нерозчинного в кислотах, білого осаду  $\text{BaSO}_4$ , який осідає, коли до розчину в якому є йони  $\text{SO}_4^{2-}$  додати дві – три краплі солі Барію:



або в йонній формі:



Якісні реакції в аналітичній хімії, які спостерігаються при доданні до розчину досліджуваної речовини інших речовин, супроводжуються утворенням характерних осадів, газів є реакціями йонів. Речовини, які викликають характерне перетворення досліджуваних речовин, називають **реактивами**.

Тому  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - реактив на йони Феруму (III), барій хлорид реактив на  $\text{SO}_4^{2-}$  - йони, тощо.

Реакції, які застосовуються в якісному аналізі, повинні відповідати наступним вимогам:

- проходити швидко, майже миттєво;
- супроводжуватися утворенням характерного осаду, газу чи появою забарвлення;
- повинні проходити переважно в одному напрямі;
- бути по можливості специфічними і відзначатися високою чутливістю.

В аналітичній хімії широко використовують загальні, спеціальні й специфічні реакції.

**Загальними реакціями** називають реакції під час яких реактив реагує з декількома йонами. Наприклад, загальною реакцією на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  -іони є їх взаємодія з  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонами з якими вони утворюють білі кристалічні осади. Використання цих реакцій дає можливість судити про наявність або відсутність групи йонів.

**Спеціальними реакціями** називають реакції під час яких різні реактиви утворюють характерні сполуки з одним йоном. В якісному аналізі розрізняють реакції розпізнавання йонів та реакції розділення йонів.

Реакція  $\text{Fe}^{2+}$ - іонів з  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  є прикладом реакції розпізнавання. Реакції, за допомогою яких можна відділяти одні йони від інших називають реакціями розділення. Часто реакції розпізнавання є також реакціями розділення.

**Специфічними реакціями** називають такі реакції, які дають можливість у певних умовах знайти одні йони в присутності інших за специфічною зміною кольору, появою характерного осаду, за виділенням газу.

У наш час разом із фізичними й хімічними методами все більше значення мають **фізико-хімічні методи аналізу**, основані на вивчені фізичних явищ, якими супроводжуються хімічні реакції (зміна забарвлення розчину, електропровідності та ін.).

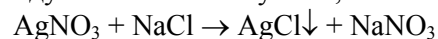
Хімічний аналіз досліджуваних речовин у розчинах називають аналізом **мокрим методом**.

Досліджувану речовину спочатку розчиняють, а потім діють на отриманий розчин відповідними реактивами.

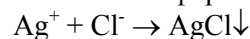
Для розчинення досліджуваної речовини застосовують дистильовану воду, ацетатну та мінеральні кислоти, царську горілку, водний розчин аміаку, органічні розчинники.

Під час розчинення молекули електролітів дисоціюють на йони.

При злитті водних розчинів реагуючих між собою речовин, реакції ідуть не між молекулами, а між йонами.



або в йонній формі:



Для деяких речовин ознаками їх якісного складу є їх леткість, здатність возгонятись або розкладатись при нагріванні.

При виконанні різних досліджень велике значення має **чутливість реакції**. Чим меншу кількість речовини можна виявити за тією чи іншою реакцією, тим вона чутливіша. Кількісно чутливість реакції характеризується мінімумом речовини, яку можна виявити, граничною концентрацією й граничним розведенням.

**Виявленням мінімумом** називають найменшу кількість речовини, яка знаходиться в досліджуваному розчині й може бути виявлена за певних умов виконання реакцій.

**Гранична концентрація** показує, при якій мінімальній концентрації речовини в розчині дана реакція дає можливість знаходити речовину в даному об'ємі досліджуваного розчину.

Чисельно гранична концентрація є відношенням, яке показує, що в гранично розведеному розчині, в якому міститься 1г йонів у даному об'ємі. Ці йони можуть бути знайдені за допомогою вибраного реактиву в одній краплі досліджуваного розчину. **Граничне розведення** визначають числом мілілітрів водного розчину в якому знаходиться один грам визначуваної речовини, яка відкривається за допомогою даної реакції. Іншими словами, граничне розведення є величина обернена граничній концентрації. Граничне розведення збільшується зі збільшенням чутливості реакції. Таким чином, аналітична реакція тим чутливіша, чим менший мінімум речовини, який можна виявити, чим менша гранична концентрація досліджуваної речовини, чим більше граничне розведення.

### 3. Дробний і систематичний методи якісного аналізу

Для виявлення окремих йонів не завжди відразу можна підібрати спеціальний реактив, який дає характерний осад або забарвлення тільки з даними йонами. Завдання ускладнюється в присутності сторонніх йонів, які можуть давати аналогічні продукти реакції або викликати інші ускладнення в процесі аналізу. Тому в якісний аналіз входять не тільки реакції відкриття йонів, а й методи їх розділення.

Після розділення йонів проводять їх ідентифікацію. Розрізняють дробний і систематичний аналіз. Реакції, що дозволяють зна-

ходити потрібні йони в окремих порціях складної суміші за умови усунення впливу сторонніх йонів, називають **дробними реакціями**. Метод аналізу, оснований на застосуванні дробних реакцій називають дробним аналізом. Таким чином, **якісним дробним аналізом** є метод знаходження йонів у окремих порціях досліджуваного розчину за допомогою дробних реакцій, які виконуються в будь-якій послідовності. При дробному аналізі в першу чергу використовують високочутливі вибіркові реактиви, які дозволяють відкрити даний йон у присутності інших. **Систематичний аналіз** складається з ряду попередніх випробувань і послідовно виконаних операцій.

При виконанні систематичного аналізу на відміну від дробного аналізу дотримуються певного порядку розділення й поступового знаходження йонів. Тому для дослідження беруть одну відносно велику пробу досліджуваного розчину. Розділення йонів на групи виконують у певній послідовності. Для цього використовують подібності або відмінності властивостей йонів за відношенням їх до дії групових реагентів, з яких головним є дигідроген сульфід. Групи йонів поділяють на підгрупи, а потім у рамках даної підгрупи розрізняють індивідуальні йони й знаходять їх за допомогою характерних реакцій.

#### 4. Аналіз суміші йонів

Застосування систематичного методу аналізу передбачає розділення йонів на аналітичні групи. **Аналітична група – це група йонів, яка з певним реактивом дає потрібні аналітичні реакції.** Згідно з класифікацією М. О. Меншуткіна всі йони металів поділяють на дві великі групи:

- йони, які осаджуються дигідроген сульфідом або амоній сульфідом;

- йони, які не осаджуються вказаними реактивами.

Йони металів, сульфідів яких розчинні у воді, поділяють у свою чергу на йони, які осаджуються й не осаджуються амоній карбонатом.

Згідно цій класифікації катіони поділяють на п'ять аналітичних груп, а аніони на три аналітичні групи.

*Таблиця 61. Аналітична класифікація катіонів*

Сульфідни, розчинні у воді		Сульфідни, нерозчинні у воді (або розкладаються водою)		
Карбонати, розчинні у воді	Карбонати, нерозчинні у воді	Сульфідни, розчинні в розведених кислотах	Сульфідни, нерозчинні в розведених кислотах	
I група	II група	III група	IV група	V група
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	I підгрупа: хлориди нерозчинні у воді: Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> II підгрупа: хлориди розчинні у воді: Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Сульфідни розчинні в Na <sub>2</sub> S: Hg <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>
Групового реактиву немає	Груповий реактив (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Груповий реактив (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Груповий реактив H <sub>2</sub> S в присутності HCl	Груповий реактив Na <sub>2</sub> S

Таблиця 62. Класифікація аніонів

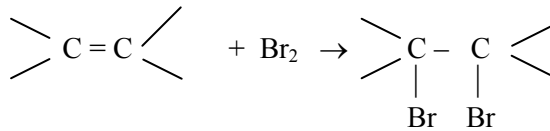
Солі Барію, малорозчинні у воді	Солі Аргентуму, малорозчинні у воді	Солі Барію та Аргентуму, розчинні у воді
I група	II група	III група
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Груповий реактив BaCl <sub>2</sub> в нейтральному або лужному середовищі	Груповий реактив AgNO <sub>3</sub> у присутності HNO <sub>3</sub>	Групового реактиву немає

## 5. Ідентифікація органічних сполук

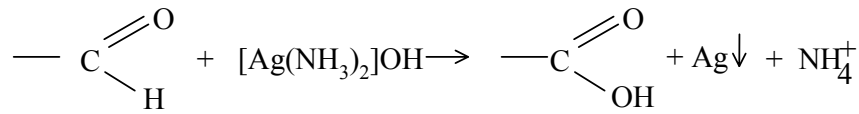
Встановлення будови молекули органічної речовини з використанням хімічних та фізико-хімічних методів називають **ідентифікацією**. Для цього використовують як класичні хімічні методи, а також фізико-хімічні дослідження. Це дозволяє ідентифікувати речовини найскладнішої будови.

### Хімічні методи досліджень

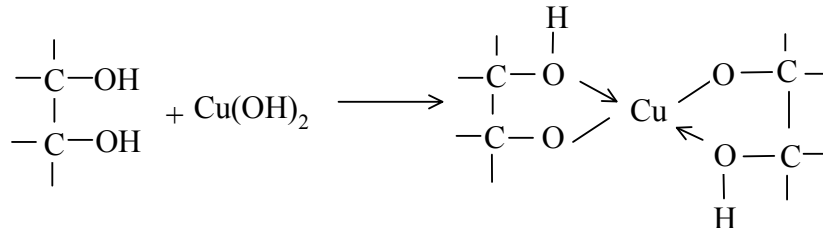
Хімічними методами можна встановити наявність у молекулі окремих функціональних груп. Наприклад, присутність у молекулі кратного (подвійного або потрійного) зв'язку можна визначити за допомогою бромної води, яка при цьому знебарвлюється:



Альдегідну групу виявляють за реакцією срібного дзеркала:



Наявність у молекулі двох або більше гідроксильних груп виявляють із використанням купрум гідроксиду. При цьому утворюється комплекс синього кольору:



Фенол можна виявити за утворенням червоно-фіолетового комплексу з ферум (III) хлоридом:

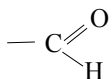
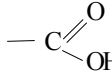



**Таблиця 63. Якісний елементний аналіз органічної речовини**

Компонент	Хід аналізу	Результат
H	Спалювання з купрум (II) оксидом. Пропускання газу через безводний купрум (II) сульфат	Посиніння порошку сульфату, через утворення $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
C	Спалювання з купрум оксидом; пропускання газу через вапняну воду	Помутніння розчину через утворення $\text{CaCO}_3$
Галогени	Прокалювання з міддю (проба Бейльштейна)	Забарвлення полум'я в зелений колір
N	Сплавлення з металічним натрієм; кристалик ферум(II)сульфату	Випадання синього осаду $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

S	Сплавлення з металічним натрієм; підкислення HCl і Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Випадання чорного осаду PbS
P	Сплавлення з металічним натрієм; кип'ятіння з HNO <sub>3</sub> ; амоній молібдат	Випадання жовтого осаду

Таблиця 64. Якісний функціональний аналіз

Функціональна група	Реактив	Результат
>C=C< ; -C≡C-	Бромна вода	Знебарвлення
—C≡CH	аміачний розчин Ag <sub>2</sub> O	Жовтий осад — -C≡CAg
	аміачний розчин CuO	Червоний осад
—OH	CS <sub>2</sub> у лужному середовищі; Cu <sup>2+</sup>	Коричневі ксантогенати
-OH (феноли)	FeCl <sub>3</sub>	Розчин синього (фіолетового, зеленого, червоного) кольору
(OH) <sub>2</sub> і більше	Cu(OH) <sub>2</sub> у лужному середовищі	Яскраво-синій розчин
>C=O	HO NH <sub>2</sub> · HCl, нагрів; метилоранж	Червоний розчин
	Реакція срібного дзеркала (Толленса) [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]OH	Срібний наліт
	NaHCO <sub>3</sub>	виділення CO <sub>2</sub>
—NH <sub>2</sub>	2,4-динітрохлоробензен	Жовте (буре) забарвлення
>NH	HO—N=O	жовтувата рідина (нітрозаміни)
=N—	цитратна кислота; ацетатний альдегід	пурпурно-червоне забарвлення
	HNO <sub>3</sub>	жовте забарвлення



$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{— C — NH —} \end{array}$	CuSO <sub>4</sub> ; NaOH	червоно-фіолетове забарвлення
--	--------------------------	-------------------------------

Однак повністю встановити будову молекули тільки за рахунок якісних реакцій не завжди можливо. Тому для цих цілей широко використовують фізико-хімічні дослідження: оптичну спектроскопію, ядерний магнітний резонанс, хроматографію, молекулярну мас-спектроскопію.

## Тема 22. Кількісний аналіз

### 1. Гравіметричний аналіз

В основі гравіметричного аналізу лежить закон сталості складу й закон еквівалентів. Сутність гравіметричного аналізу складає визначення маси елемента, йона або сполуки, що знаходиться в досліджуваній пробі. Для цього підбирають реактив, який з досліджуваним компонентом утворює осад. Даний аналіз включає такі операції: взяття наважки, розчинення, осадження, фільтрування, промивання осаду, висушування й прожарювання осаду, зважування, обчислення результату.

**Наважкою** називають масу речовини, яку необхідно взяти для виконання аналізу. Наважку досліджуваної речовини обережно переносять у чисту хімічну склянку й заливають 100 – 150 мл розчинника. Розчинник підбирають завчасно. Як розчинник використовують воду, ацетатну, хлоридну, сульфатну й нітратну кислоти, царську горілку, органічні речовини.

**Осадження** – важлива й відповідальна операція. При її виконанні необхідно правильно вибрати осаджувач, розрахувати його об'єм, необхідний для повного осадження компонента. Контроль повноти осадження проводять шляхом додавання до прозорого розчину 2 – 3 крапель розчину осаджувача. Якщо при цьому появиться легке помутніння, то повнота осадження не досягнута. Щоб відділити осад від розчину, проводять фільтрування. Для цього використовують спеціальні беззольні фільтри. Осад, що утворюється, захоплює з собою сторонні речовини з розчину. З метою одержання незабрудненого осаду, його промивають. Для цього використовують розбавлені розчини осаджувача, розчини електроліту-коагулятора, дистильовану воду.

Висушують осад разом із фільтром. Лійку з осадом накривають аркушиком вологого фільтрувального паперу, краї якого притискають до зовнішньої поверхні лійки (для захисту від пилу). Лійку з осадом поміщають у сушильну шафу на 20 – 30 хвилин за температури 90 – 105°C.

Прожарювання проводять у фарфорових тиглях, які попередньо прожарюють до сталої маси. Для прожарювання використовують муфельні печі. Прожарювання проводять із відділенням або без відділення фільтра в залежності від хімічної природи осаду, його відношення до Карбону, що міститься у фільтрі. Якщо осад може вступати в реакцію з Карбоном, тоді прожарювання ведуть із відділенням фільтра. Прожарювання проводять 25 – 30 хвилин. Охолоджують тигель в екзикаторі й зважують.

Повторюють прожарювання (15 – 20 хвилин), охолоджують і зважують. Прожарювання, охолодження й зважування повторюють до тих пір, поки не буде досягнута постійна маса тигля з осадом. За результатами зважування проводять розрахунки. У випадку масових аналізів для спрощення розрахунків використовують фактори перерахунку.

**Фактор перерахунку** – відношення молекулярної маси речовини, що аналізується, до молекулярної маси речовини, яка знаходиться в осаді.

$$j = \frac{A_r(M_r)(\text{речовини, що аналізується})}{M_r(\text{речовини в осаді})}$$

Фактор перерахунку показує кількість грамів компонента, що визначається, яку вміщує 1 г осаду.

Наприклад:

Компонент, що визначається	Вагова форма	Фактор перерахунку
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2A <sub>r</sub> (Fe) / M <sub>r</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

## 2. Титриметричний аналіз

Метод титриметричного аналізу ґрунтується на точному вимірюванні об'єму розчину реактиву з точно відомою концентрацією, витраченого на реакцію з компонентом, що визначається. У титриметрії використовують стандартні розчини (титранти), склад яких

точно відомий. Кількісний склад розчину виражають через молярну концентрацію еквівалента ( $N$ ,  $n$ ,  $c_N$ ) або титр ( $T$ ).

$$T = \frac{m}{V}, \quad N = \frac{T \cdot 1000}{E},$$

де:  $E$  – еквівалент;  $m$  – маса речовини в розчині;  $V$  – об'єм розчину.

Розчини готують методом розчинення наважки (стандартні розчини) або за стандартним розчином (стандартизовані розчини).

Процес поступового додавання розчину титранту до розчину речовини, що аналізується, називають **титруванням**. При титруванні використовують не надлишок реактиву, а кількість його, яка хімічно еквівалентна кількості речовини, що аналізується. Тому необхідно визначити **точку еквівалентності**. Її встановлюють візуально за зміною кольору індикатора чи іншими фізико-хімічними методами.

Метод титриметричного аналізу включає такі операції:

- приготування стандартного (стандартизованого) розчину;
- підбір індикатора;
- титрування;
- обчислення результатів.

#### **Приготування стандартних (стандартизованих) розчинів**

Точну наважку переносять у мірну колбу необхідного об'єму, розчиняють, доливаючи воду й доводять об'єм розчину водою до мітки.

Якщо речовини, що використовуються як титранти, змінюють склад при зберіганні чи навіть при зважуванні, а також при розчиненні, приготувати стандартний розчин методом розчинення наважки неможливо. У цьому випадку готують стандартизовані розчини.

Для цього приблизні кількості речовини розчиняють у необхідній кількості води й титрують розчином підібраної стандартної речовини. За затраченими об'ємами й концентрацією стандартного розчину обчислюють молярну концентрацію еквівалента стандартизованого розчину:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

На практиці для приготування стандартних розчинів часто використовують фіксанали.

Фіксанал – запаяна скляна ампула з кількістю речовини, необхідною для приготування 1 л 0,1 н (0,01 н) розчину.

#### **Підбір індикаторів**

Індикатор – речовина, за допомогою якої визначають точку еквівалентності – момент завершення реакції між досліджуваною речовиною й стандартним (стандартизованим) розчином.

Індикаторами можуть бути як окремі речовини: метилоранж, лакмус, фенолфталеїн, тимолфталеїн, бромтимоловий синій, що змінюють забарвлення при певних значеннях рН, так і самі титранти, які при надлишку змінюють забарвлення розчину досліджуваної речовини.

#### **Титрування**

За допомогою піпетки в конічну колбу на 50 мл набирають 10 – 20 мл досліджуваного розчину. До розчину додають одну-дві краплі розчину індикатора й перемішують.

Стандартний розчин заливають у бюретку. Бюретки необхідні для відліку об'єму розчину, витраченого на титрування. За допомогою лійки бюретку заповнюють розчином вище нульової поділки, заповнюють відтягнуту трубку, гумовий затвор. Потім лійку забирають і встановлюють рівень розчину на нульовій поділці, зливаючи розчин із бюретки. Відлік проводять за нижнім меніском.

Титрування проводять до тих пір, поки в конічній колбі з досліджуваною речовиною від однієї краплі титранту не зміниться забарвлення.

Обчислення результатів проводять на основі закону еквівалентів:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

де: 1 – титрант, 2 – досліджувана речовина.

Звідси:

$$N_2 = (N_1 \cdot V_1) / V_2,$$

де: N – молярна концентрація еквівалента, моль / л;

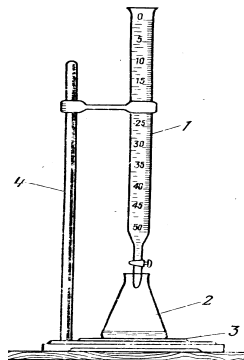
V – об'єм розчинів компонентів, мл.

Якщо однотипні досліди проводять масово, тоді для спрощування розрахунків знаходять титр стандартного розчину за досліджуваною речовиною ( $T_{\text{ст/реч}}$ ). Тоді маса речовини:

$$m = T_{\text{ст/реч}} \cdot V_{\text{см}}$$

### Методи титриметричного аналізу

За типами хімічних реакцій методи титриметричного аналізу поділяють на: приєднання йонів, окисно-відновні, комплексоутворення.



*Рис. 88. Установка для титрування*

1 – бюретка з титрантом; 2 – конічна колба з розчином речовини, що аналізується; 3 – аркуш білого паперу; 4 – штатив.

## 3. Фізико-хімічні методи аналізу

### Фотометричні методи аналізу

**Фотометрія** – метод аналізу, оснований на вимірюванні поглинання досліджуваним забарвленим розчином речовини світла нестрого монохроматичного випромінювання. Прилади, що використовуються при цьому, називають фотоелектроколориметрами.

Світло від лампи накаливання направляється конденсатором через фільтри, діафрагму, об'єктив у кювету з розчином. Частина світла поглинається, непоглинута частина спрямовується на фотоеlement, який перетворює світлову енергію в електричну. Електрична енергія реєструється мікроамперметром, що градуований в одиницях оптичної густини й коефіцієнта світлопропускання.

Залежність між концентрацією речовини в забарвленому розчині й світлопоглинанням описується законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

де:  $J$  – інтенсивність потоку світла, що пройшов через розчин;

$J_0$  – інтенсивність потоку світла, що падає на розчин;

$\epsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання;

$l$  – товщина шару забарвленого розчину;  
 $c$  – молярна концентрація розчину. Після логарифмування одержимо:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad \lg \frac{J_0}{J} = D,$$

де  $D$  – оптична густина розчину.

Величину  $\frac{J}{J_0}$  називають світлопропусканням і позначають  $T$ .

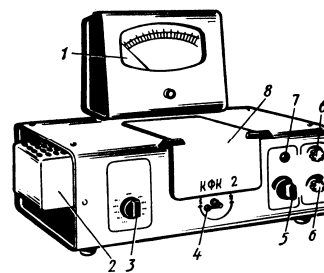
Між оптичною густиною і світлопропусканням є співвідношення:

$$D = -\lg T$$

Для визначення концентрації забарвлених розчинів вимірюють оптичну гуστину досліджуваного розчину і за калібрувальним графіком визначають вміст речовини, що аналізується.

**Рис.89. Фотоелектроколориметр КФК-2**

1 – мікроамперметр; 2 – джерело світла;  
 3 – ручка переключення довжин хвиль; 4 –  
 ручка зміни кювет; 5 – перемикач фото-  
 приймачів; 6 – 8 – перемикачі чутливості;  
 7 – вмикач; 8 – кюветна камера



**Фотоелектроколориметричний аналіз широко використовується в екологічних дослідженнях, при контролі технологічних процесів очищення продуктів виробництва від шкідливих речовин.**

### Хроматографія

Хроматографія – це метод аналізу суміші речовин, оснований на різному їх розподіленні між двома фазами, що не змішуються – рухомою й нерухомою. При контакті з нерухомою фазою, компоненти суміші розподіляються між фазами відповідно з їх властивостями. Різні речовини будуть адсорбуватися на різних ділянках поверхні адсорбента. Адсорбція – це поглинання речовини твердими речовинами (адсорбентами).

Газорідинна хроматографія основана на пропусканні газової суміші через колонку заповнену твердим пористим носієм, який про-

сочений нелеткою рідиною. У нерухомій фазі, за рахунок різної розчинності, проходить розділення компонентів газової суміші. Уводять досліджувану пробу в колонку за допомогою дозатора. Після цього, через колонку пропускають газ-носії (азот, гелій, водень), що інертний до рухомої й нерухомої фази. Так як компоненти газової суміші по різному вдержуються нерухомою фазою, газ-носії зміщує їх по довжині колонки. Утворюються зони нерухомої фази в якій розподілені окремі компоненти досліджуваної проби. Ці компоненти будуть поступово виноситись газом-носієм. Таким чином, у певні проміжки часу в газі-носії будуть окремі складові газової суміші. Даний потік газу-носія з компонентом досліджуваного повітря направляють у детектор. Детектор – це високочутливий пристрій, що реєструє певні фізико-хімічні характеристики досліджуваних компонентів (наприклад, теплопровідність). Коли з колонки газовий потік поступає в детектор, то реєструючий прилад записує сигнал. Якщо газ-носії чистий то прилад реєструє пряму горизонтальну лінію. При наявності в газі-носії компонента досліджуваної проби, прилад зареєструє появу піка, певної величини. Отримують хроматографічну криву - хроматограму.

Попередньо через хроматограф пропускають стандартні суміші газу-носія з відомою кількістю досліджуваного компонента й отримують хроматограму. Вимірюють висоту піка й будують калібрувальний графік залежності висоти піка від концентрації досліджуваного в газі компонента.

Газорідинна хроматографія має досить високу чутливість (наприклад,  $10^{-7}\%$  вуглеводнів у повітрі). Важливою частиною хроматографа є хроматографічна колонка. Типи та розміри колонок залежать від мети аналізу. У газовій хроматографії використовують прямі, U- подібні, спіральні колонки. Виготовляють їх зі скла, нержавіючої сталі, латуні, полімерів.

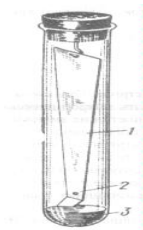
Як носії для рідких нерухомих фаз використовують діатоміти, тефлон, полістирол із розмірами частинок біля 0,1 мм.

В якості адсорбентів у газотвердофазовій хроматографії використовують силікагелі, активоване вугілля, алюміній оксид, цеоліти, полімери.

Тонкошарова хроматографія – це вид хроматографії, в якій розділення забезпечується переміщенням рухомої фази через неру-

хомий тонкий шар сорбенту. Переміщення рухомої фази здійснюється за рахунок капілярних сил. Для нанесення шару сорбенту використовують скляні пластинки розміром  $5 \times 15$  або  $20 \times 20$  см. В якості сорбента – силікагель, алюміній оксид. Розчин, що аналізується наносять на пластинку мікрошприцом або мікропіпеткою. Пластинку з нанесеними пробами поміщують у камеру для хроматографування. Камера – це ємкість, на дно якої наливають розчинник. Пластинку поміщають у камеру так, щоб її частина, де нанесені проби, була опущена вниз камери. Камеру герметично закривають. Розчинник за рахунок капілярних сил переміщується по сорбенту, розділяючи компоненти, що є в пробі. Якщо компоненти мають забарвлення, то на пластині появляються забарвлені плями. Незабарвлені сполуки виявляють оприскуванням специфічними реактивами, що дають із компонентами проби забарвленні сполуки. За розмірами плями визначають кількість компонента.

Різновидністю розподільної хроматографії є хроматографія на папері. Носієм нерухомої фази є хроматографічний папір. Для цього часто використовують щільний фільтрувальний папір, який виконує роль колонки. Для розділення суміші на папір (полоска довжиною  $15 - 30$  см, шириною  $3 - 5$  см) наносять краплю досліджуваного розчину і кінець паперу поміщають у розчинник (рухому фазу) у хроматографічну камеру. Після проходження розчинника через всю полоску паперу, його виймають і сушать. Якщо компоненти проби незабарвлені, то папір оприскують відповідними реактивами, що утворюють забарвлені продукти. За площею забарвленої плями визначають вміст компонента.



**Рис. 90. Хроматографія на папері**

1- хроматографічний папір; 2-нанесена проба; 3-розчинник.

### **Спектральний аналіз**

Це фізичний метод визначення хімічного складу й будови речовин за її спектром. Спектром називають упорядковане за довжиною хвиль електромагнітне випромінювання. При збудженні речовин певною енергією, у ній проходять зміни, які супроводжуються появою полос чи ліній в її



спектрі. Розрізняють такі види спектрального аналізу: атомно-емісійний, абсорбційний, люмінесцентний, комбінаційного розсіювання, радіо – і рентгенівську спектроскопію. В якості розсіюючого елемента використовують кварцеву призму. Призма розділяє світло в спектр. Для збудження спектру використовують електричну дугу або іскру, які отримують за допомогою спеціальних електричних генераторів. Різноманітністю атомно-емісійного аналізу є полум'яна фотометрія. Аналіз оснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів, які збуджені при нагріванні в полум'ї. Досліджуваний розчин за допомогою розпилювача переводять в аерозоль і подають у полум'я.

Система збудження складається з розпилювача, змішувача, відстійника, пальника й полум'я. В якості палива використовують горючі гази (ацетилен, етилен, водень) і окисника - кисень або стиснене повітря. Система виділення – це світлофільтри або монохроматор. До реєстратора входять фотоелементи, підсилювач і реєструючий прилад. Даним методом визначають більше семидесяти елементів.

#### **Атомно-абсорбційний аналіз**

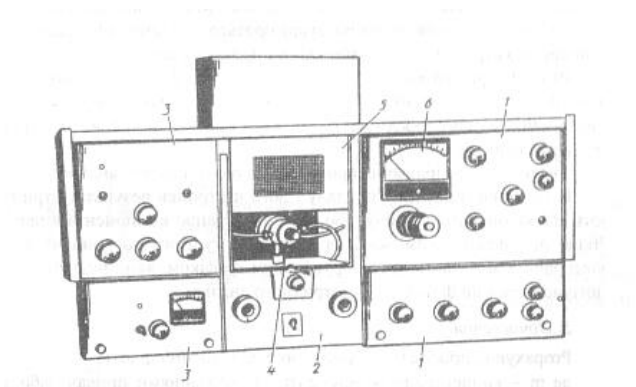
Атомно-абсорбційний аналіз – це метод визначення концентрації за поглинанням хмарою “пари” елемента монохроматичного світла, довжина хвилі якого відповідає центру лінії поглинання. Аналіз проводять за найбільш чутливими до поглинання спектральними лініями, які відповідають переходам атомів з основного стану на більш високий енергетичний стан. Якщо молекули речовини поглинають світло в широких інтервалах хвиль, то поглинання “парою” атомів проходить у вузьких межах. У атомно - абсорбційному аналізі досліджувана речовина під дією теплової енергії розкладаються на атоми. Випромінювання й поглинання світла під дією зовнішньої енергії зв'язано із процесами переходу атомів із одного стаціонарного стану у інший. В якості джерела світла використовують спеціальні лампи, що дають стабільне випромінювання.

#### **Потенціометричний аналіз**

**Потенціометрія** належить до електрохімічних методів аналізу й базується на вимірюванні різниці потенціалів між двома елек-

тродами (індикаторний, порівняння), опущених у досліджуваний розчин електроліту. Потенціал електрода порівняння при цьому залишається незмінним, а потенціал індикаторного електрода  $\varphi$  залежить від концентрації досліджуваного йона в розчині і за  $T = 298 \text{ K}$  визначається за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,0059}{n} \cdot \lg c,$$



**Рис.51. Атомно-абсорбційний спектрофотометр "Сатурн".**

1 – спектральний блок; 2 – блок підготовки газу; 3 – стабілізатор; 4 – розпилювач; 5 – камера згорання; 6 – міліамперметр.

де:  $\varphi_0$  – стандартний електродний потенціал йона;  $n$  – його заряд;  $c$  – молярна концентрація йона в розчині.

Розрізняють пряму потенціометрію й метод потенціометричного титрування. **Пряма потенціометрія** служить для безпосереднього визначення в розчині концентрації йонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  та інших. Для виміру рН розчинів використовують прилади – рН-метри марок ЛПУ-01, ЛП-58, рН-121 та ін. Скляний індикаторний електрод перед використанням витримують протягом доби у воді або в 0,1н  $\text{HCl}$  для гідратації його поверхні. Хлорсрібний електрод заливають насиченим розчином  $\text{KCl}$ . Приготовлені електроди приєднують до приладу, закріплюють у штативі для вимірювань, опускають у досліджуваний розчин і вимірюють рН за шкалою приладу. Перед роботою потрібно провести калібровку рН-метра

за стандартними буферними розчинами, набір яких входить у комплект приладу.

**Потенціометричне титрування** проводять тоді, коли індикатори використати не можна (розчин мутний) або їх не можна підібрати. У потенціометричному титруванні також використовують електрод порівняння й індикаторний, чутливий до досліджуваного йона. У ході титрування, при зміні концентрації йона внаслідок хімічної реакції, змінюється й потенціал індикаторного йона, що фіксується рН-метром або йонометром. У точці еквівалентності має місце стрибок потенціала.

## **Тема 23. Біогеохімія як навчальна дисципліна**

### **1. Передумови виникнення біогеохімії**

**Біогеохімія** – наука про геохімічні процеси за участю живих організмів.

Як відомо, з історії, на певних етапах розвитку суспільства домінували різні науки. Так, у XVI – XVIII ст. лідером була механіка, у XIX – фізика, у XX – хімія та ядерна фізика. На сучасному етапі такою наукою стала екологія. Вона перетворилася із суто біологічної дисципліни на науку про стратегію й тактику виживання людства.

Ідеї розвитку й взаємозв'язку природних явищ були присутні уже в працях І. Канта, І. Лайше, М.В. Ломоносова, Ж.Б. Ламарка, Ж. Сент-Айлера, Н.Ф. Рульє, та інших.

Проблему впливу зовнішніх умов на розвиток тварин було порушено у другій половині XVIII сторіччя в працях французького природодослідника Ж. Бюффона (1707–1788). Вважаючи можливим "переродження" видів, Ж. Бюффон підкреслив, що основними причинами перетворення одного виду на інший є вплив таких зовнішніх чинників як "температура, клімат, якість їжі та гніт одомашнювання". У XIX ст. з'явилися перші спеціальні роботи, присвячені впливу кліматичних чинників на біологію тварин. Російський учений К.Ф. Рульє (1852) підкреслював, що в зоології, поряд із

класифікацією окремих організмів, потрібно розглядати "явища способу життя". Погляди К.Ф. Рулье глибоко вплинули на напрями й характер праць його учня М.О. Северцова (1827–1885). Першою у світі екологічною монографією, яка побачила світ раніше 1866 року, була праця М.О. Северцова "Періодичні явища в житті звірів, птахів і гадів Воронезької губернії" (1854). Науковою основою екології стало вчення М. Дарвіна про боротьбу організмів за існування. Воно інтенсивно розвивалося у другій половині XIX ст.

На початку XX сторіччя накопичення фактичного матеріалу про взаємозв'язок природних явищ досягло тієї критичної величини, коли потрібна була наявність суб'єктивного фактора для приведення даних у систему. Людиною, яка це зробила, був В.І. Вернадський. Саме він виявився тією людиною, яка змогла всебічно й сміливо підійти до вирішення нових проблем. Вивчаючи історію мінералів, міграцію хімічних елементів у земній корі, В.І. Вернадський виявляє грандіозну роль живої речовини в геохімічних процесах на нашій планеті. Для вивчення ролі живої речовини в біосфері були потрібні знання біології, геології, хімії, саме на їх основі створилась нова наука – біогеохімія.

Специфіка й значення біогеохімії полягає у тому, що об'єкт її досліджень лежить на перехресті двох фундаментальних структурних рівнів матерії – атомарного й біосферного. У земних умовах атомарний рівень організації матерії представлений 92 різновидами елементів, об'єднаних періодичною системою Д.І. Менделєєва. Через ланцюг дуже складних хімічних реакцій, у процесі еволюції хімічна форма руху і хімічний рівень структури речовини закономірно переходить у біологічний, а далі – у біосферний структурний рівень організації матерії з властивими йому біологічними формами руху. Таким чином, завдяки специфічним, внутрішньо притаманним живій речовині якимсь, вона, захоплюючи все нові простори, здійснює на навколишнє середовище "тиск" (В.І. Вернадський). Кінцевим результатом безперервно зростаючого "тиску" життя є екологічні кризи. Вони різноманітні й відомі не лише у зв'язку з появою людини. Можливо, що саме до числа глобальних криз належить вимирання археоціат у середньому кембрії, трилобітів і граптолітів у пізньому силурі, згасання амфібій у пізній пермі і багато інших загадкових подій у тваринному й рослинному світах

далекого минулого. Сучасна неконтрольована стихійна діяльність людства може призвести до вимирання людини як виду.

Ідея детального вивчення біосфери, як оболонки життя на нашій планеті, виявилась дещо передчасною. Думки В.І. Вернадського про біосферу спочатку не привернуло потрібної уваги. Тільки поширення радіоактивності та отруйних речовин по ланцюгах живлення у біоценозах, наслідки урбанізації, забруднення промисловими відходами річок, океанів і атмосфери змусило повернутися до вчення В.І. Вернадського про біосферу. Це вчення поширилося у всьому світі, у першу чергу, у Франції і США. Поняття про біосферу проникло в екологію, географію, стало науковою основою природоохоронної політики.

Історія становлення біогеохімії невідривна від розвитку геохімії. Її поява на початку ХХ сторіччя було закономірним результатом теоретичних досягнень як у геохімії, так у хімічній науці в цілому.

У ХІХ ст. німецький мінеролог І. Брейтгаупт установив, що хімічні елементи та мінерали в природі розподіляються не хаотично, а у певній закономірності. У другій половині ХІХ ст. росіянин Ю.Д. Лукашевич зробив важливий висновок про те, що різноманітні процеси, які проходять у земних надрах, проявляються у зовнішній оболонці земної кори.

У 1859 р. Г.Р. Кіргоф і Р. Бунзен розробили метод спектрального аналізу. Це зробило можливим не тільки дослідити склад різних об'єктів, але й порівняти його. Виявилось, що у різних земних породах, золі рослин і тварин і, навіть, у спектрах далеких зірок, зустрічаються одні і ті ж елементи. Практично одночасно з цими відкриттями, Ю. Лібіх (1803–1873 рр.) та його колеги з'ясували роль зольних елементів у житті рослин, значення внесення у ґрунт добрив. Російський учений – ґрунтознавець В.В. Докучаєв (1899 р.) зробив важливий висновок про те, що ґрунт – це продукт взаємодії живої й неживої природи.

Говорячи про історію становлення біогеохімії, не можна обминути і два найважливіші відкриття ХІХ ст., які вплинули на весь комплекс природничих наук. Це відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва (1869 р.) і відкриття явища радіоактивності А. Бекерелем. (1896 р.).



Наступний крок зробив американський геохімік Ф.У. Кларк (1847–1931 рр.). Він використав усі відомі на той час методи аналізу гірських порід і склав таблицю розповсюдження хімічних елементів у земній корі. Це була кропітка праця, якій Ф.У. Кларк присвятив усе своє життя. Сучасники й нащадки вшанували такий науковий подвиг тим, що середню величину вмісту хімічних елементів у літосфері називають **кларком**.

Український учений В.І. Вернадський (1863–1945 рр.) узагальнив усі досягнення у вивченні хімії земної кори та вперше визначив завдання геохімії як науки.

**Геохімія** – це наука про історію атомів хімічних елементів у геологічному розвитку планети Земля та шляхи їх міграції на Землі.

Вклад В.І. Вернадського у геохімію не обмежився узагальненнями. Він виявив закономірності розсіяння елементів у земній корі, одним із перших зрозумів значення природної радіоактивності. Крім того, він виконав глибокі дослідження по геохімії Силіціюму, Мангану та Карбону.

Таким чином, початок ХХ століття ознаменувався значними досягненнями у вивченні хімічного складу як земної кори, так і живих організмів. Величезна кількість фактів свідчила про наявність спільних рис у хімічній будові між цими двома компонентами природи. Розвиток науки викликав потребу поєднати всі відомі факти у цілісну теорію. Це міг зробити лише вчений, який поєднував би енциклопедичні знання із світоглядом філософа. Саме такі риси біли властиві нашому видатному землякові Володимирі Івановичу Вернадському, першому президентові Української академії наук.

## 2. В. І. Вернадський – основоположник вчення про біосферу та її перетворення в ноосферу

У 1926 р. спочатку на російській, потім на французькій мові вийшла у світ робота В.І. Вернадського “Біосфера”. У ній він започаткував нову науку – біогеохімію, розвинув її ідеї й завдання.

**Біогеохімія** – це наука, яка вивчає геохімічні процеси, які протікають за участю живих організмів.

Основними ідеями роботи В.І. Вернадського були:

учення про біосферу;

ідея про "живу речовину".

Термін "біосфера" запропонував у 1875 р. австрійський геолог Едуард Зюсс. Він означив біосферу як одну з геологічних оболонок планети, нарівні з літосферою, гідросферою та атмосферою. Але помилкою Зюсса було те, що він протиставляв біосферу іншим геосферам: "Одне здається іншорідним на цьому великому, яке складається зі сфер, небесному тілі, а саме – органічне життя." Вернадський довів, що біосфера – це не окрема сукупність організмів, не тільки місце мешкання живих істот, а цілісне планетарне середовище. Його не можна розділити на живі й неживі компоненти і розглядати окремо. Вернадський вважав, що:

“З появою біосфери всі хімічні реакції на планеті протікають за участю живої речовини, або в середовищі, фізико-хімічні умови якого обумовлені діяльністю живих організмів”.

Це положення отримало назву **закону Вернадського**.

У результаті обмінних процесів змінюються не тільки самі організми, але й оточуюче їх абіотичне середовище. Горні породи, повітря, усі поверхні суші під впливом організмів набувають нових якостей, стають біогенними. Це означає, що змінюється хімічний склад компонентів неживої природи, стає іншою динаміка фізичних і хімічних процесів, які проходять в них, з'являються нові закономірності взаємодії й розвитку тіл неживої природи, що, у свою чергу, зумовлює нові зміни у сукупності організмів, які її населяють.

Абіотичні фактори біосфери (ріки, озера, моря, океани, льодовики, повірені маси, різні форми рельєфу тощо) склались задовго до появи життя і по мірі виникнення й розвитку органіч-

ного світу виявилася залученими в біогенну міграцію речовини, яка мала початком по відношенню до всієї сукупності змін на земній поверхні. В цьому знаходить прояв така закономірність:

З появою більш складної форми руху, простіші форми структурно включаються у неї й опиняються функціонально підпорядковані їй, навіть коли виникли вони раніше.

В умовах біосфери провідним фактором змін є жива речовина.

Без вчення про біосферу неможливо зрозуміти біологічні проблеми, проблеми виникнення життя й закономірностей її розвитку, важко також дослідити причини виникнення багатьох видів корисних копалин, що заважає розробці методів їх пошуків.

Багаточисленні дослідження показали, що більшість матеріалів поверхні нашої планети – фосфатів, карбонатів, кремністих, галоїдних, сірчанокислих, бітумозних та інших порід – органічні за своєю природою, тобто в їх формуванні чи безпосередньо, чи опосередковано приймали участь живі істоти.

На думку В.І. Вернадського, незважаючи на те, що маса живої речовини у конкретних умовах існування завжди збалансована з абіотичним середовищем, в цілому організми продовжують наступати на неживу природу, виборюють нові місця проживання, цим розширюють межі біосфери. Це явище отримало назву тиску життя.

Крім тих живих істот, що живуть сьогодні на Землі, В.І. Вернадський включав у біосферу істот минулих епох, від яких до нашого часу дійшли товщі гірських порід органічного походження (такі, як вапняки чи вугілля). Їх учений називав «палеобіосферами».

У цілому біосфера дуже схожа на єдиний гігантський суперорганізм, у якому автоматично підтримується гомеостаз – динамічна сталість фізико-хімічних та біологічних властивостей середовища та стійкість його основних функцій. Узагальнюючи результати досліджень у галузі геології, палеонтології, біології та інших природничих наук, В.І. Вернадський дійшов висновку, що біосфера – це «стійка динамічна система, рівновага в якій встановилася в основних своїх рисах... з археозою й незмінне діє протягом 1,5–2 мільярдів років».



Стійкість біосфери, за Вернадським, виявляється в сталості її загальної маси ( $10^{19}$  т), маси живої речовини ( $10^{15}$  т), енергії, зв'язаної з живою речовиною ( $10^{18}$  ккал) і середнього хімічного складу всього живого. Оскільки всі функції живих організмів у біосфері не можуть виконуватись організмами якогось одного виду, а лише їх комплексом, то звідси випливає важливе положення, розроблене Вернадським:

- біосфера Землі з самого початку сформувалась як складна система з великою кількістю видів організмів, кожен із яких виконував свою роль у загальній системі.

Вернадському належить відкриття й такого **основного закону біосфери**:

«Кількість живої речовини є планетною константою з часів архейської ери, тобто за весь геологічний час».

Під "**живою речовиною**" розуміють сукупність живих організмів у біосфері.

"Жива речовина" втягує неорганічну матерію в неперервний кругообіг за рахунок трансформації сонячного випромінювання. Вернадський писав: "На земній поверхні немає хімічної сили більш могутньої та постійно діючої по своїм кінцевим наслідкам ніж живі організми взяті в цілому".

Біосфера, як планетарна оболонка зародилася 3–4 млрд. років тому. Лише 2 млн. років минуло від появи людини. В.І. Вернадський вважав, що з виникненням людини і розвитком її виробничої діяльності до людства починає переходити роль основного геологічного фактору усіх змін, які відбуваються на поверхні планети. Ця теза була підтверджена багатим фактичним матеріалом у працях учня В. І. Вернадського А.Є. Ферсмана.

Нині положення про людство як геологічний фактор майже ні в кого не виникає сумнівів, оскільки зміни, викликані людиною на планеті, мають глобальний характер.

У зв'язку з цим перед людиною виникає цілий комплекс завдань не тільки науково-технічного, але й соціального порядку, які зводяться до однієї мети – не допустити, щоб зміни природної сфери спричиняли шкоду людині та іншим формам життя, надати їм розумно направлений характер. У цьому випадку біосфера буде пере-

ведена регулюючою діяльністю людей у якісно новий стан, для відображення якого потрібно відповідне поняття. Оскільки цей стан викликає як функція розумової діяльності людей В.І. Вернадський запропонував використати поняття "ноосфера".

**Ноосфера** – це цілісна планетна оболонка Землі, яка населена людьми і раціонально перетворена ними відповідно законом збереження й підтримування життя для гармонійного існування суспільства з навколишніми умовами.

Може виникнути питання: якщо поняття "ноосфера" відноситься до майбутнього стану природного середовища, то якій сенс використовувати його зараз, і чи воно краще таких понять, як "антропосфера", "техносфера", "соціосфера"? Але "ноосфера" – поняття, яке відноситься не тільки до природи, але і до суспільства, це соціо-природне поняття. Воно відіграє роль важливого орієнтиру у вивченні, контролі й регуляції змін у природному середовищі. Воно підкреслює, що ці зміни повинні не наносити шкоду самому суспільству.

В останній час термін "ноосфера" інколи використовують дуже не визначено. Деякі вчені вважають, що ноосфера вже утворилася як самостійна оболонка планети (крім біосфери). А деякі думають, що ноосфера – це майбутній стан тієї частини планети, яка буде перебудована людьми. Є і такі, що взагалі заперечують використання терміну "ноосфера" як такого. Вони вважають його розпливчастим, штучним. На їхню думку це може викликати плутанину в науковій теорії.

Багатозначність терміну "ноосфера" має давню історію. Його автори, французькі вчені Е. Леруа та П. Тейляр де Шарден, спочатку використовували його в дещо іншому значенні. Коли Е. Леруа вперше використав це поняття у 1927 році, він мав на увазі лише формування мислячого пласта планети з виникненням і розвитком на ній істот, які володіють розумовими здібностями. Таким самим визначенням продовжував користуватися його друг Тейлер де Шарден (Книга "Феномен людини").

Етимологія самого слова була взята від сполучення грецьких слів "noos" та "sphaina", що означає "сфера розуму".

В.І. Вернадський розглядав якісно нову сферу Землі на тому етапі розвитку цивілізації і біосфери, коли людство стане "єдиним

цілим" та "вільно мислячим". У цьому значенні поняття ноосфера глибше й ширше за змістом, ніж визначення ноосфери, як зони проживання людей на Землі.

Поверхня планети, заселена людьми і якісно перетворена ними, – це ще не ноосфера, оскільки відсутня вказівка на характер перетворення. Такій поверхні скоріше відповідає вказівка поняття "антропосфера". У цьому випадку мається на увазі саме заселення людьми певних ділянок планети. У тому випадку, коли мова йде не тільки про проживання людей у біосфері, але і про зміни, що вносяться виробничою діяльністю як локального, так і глобального масштабу, то доцільно використовувати поняття "техносфера". Поняття "техносфера" – більш широке, ніж "антропосфера", оскільки охоплює не лише всі області на планеті, куди проникають технічні засоби, але і всю сукупність техногенних змін на ній. Наприклад, зміна під впливом діяльності людини складу атмосфери чи гідросфери в цілому. За об'ємом поняття "техносфери" фактично співпадає з технічним аспектом поняття "ноосфера", але не співпадає за змістом. Воно включає не лише свідомо направлені відхилення природних об'єктів від природного стану, але і стихійно утворені.

Поняття "соціосфера" майже співпадає з поняттям "техносфера". Відмінність полягає у тому, що соціосфера – це сукупність соціальних факторів, характерних для даного стану суспільства у його взаємодії з природою. Соціосфера – це конкретний етап розвитку біосфери в ноосферу.

Вернадський добре розумів не тільки сутність відмінностей суспільства від природи, але і необхідність тісного органічного зв'язку між цими двома високоорганізованими системами. Саме на основі взаємозв'язку законів суспільства й законів природи повинен поступово виникнути нові закони, які відповідають ноосфері. Соціальне буде відігравати визначаючу роль по відношенню до природного.

Якщо врахувати великі масштаби впливу людини на природу, то, на основі вчення про біосферу як цілісну систему, слід розробити наукові основи господарської діяльності людини, які б враховували навіть віддалені наслідки кожної зміни, яка при цьому вноситься. Чим потужнішими засобами дії на природу володіє людина, тим повніше повинне бути наукове обґрунтування наслідків цієї дії

по відношенню до природи. Головною перешкодою на цьому шляху є те, що людська цивілізація – гетеротрофна. Вона використовує біоенергію та біопродукцію минулих біосфер. Для того щоб перетворитися в ноосферу, потрібно оволодіти механізмами автотрофності. Вернадський запропонував такі шляхи переходу до автотрофності:

Використання енергії сонця, вітру, морських припливів.

Висококультурне, розумне землеробство, садівництво.

Розвиток аквакультури.

Обмеження народжуваності.

З початку 40-х років ХХ сторіччя в екології виник принципово новий підхід у дослідженні природних екосистем. У 1935 році англійський учений А. Темслі запропонував поняття екосистема, а в 1942 році В.М. Сукачов обґрунтував уявлення про біогеоценоз. У цих поняттях знайшла відображення ідея про єдність сукупності організмів з абіотичним оточенням, про закономірності, що лежать в основі зв'язку всього угруповання й навколишнього неорганічного середовища, про кругообіг речовин і перетворення енергії. Розвиток екосистемного аналізу привів до відродження на новій екологічній основі вчення про біосферу.

В.І. Вернадський у своїх ідеях набагато випередив сучасну науку. Біосфера постала як глобальна екосистема, стабільність і функціонування якої ґрунтується на екологічних законах забезпечення балансу речовини й енергії. На сучасному етапі ці ідеї Вернадського одержали подальший розвиток у галузі охорони та вивченні оточуючого середовища з метою збереження біологічної рівноваги і біологічна різноманіття. Зрозуміло, що зовсім не використовувати біопродукцію і не втручатися у біосферу не можливо, але шляхи зменшення техногенного тиску на природу, запропоновані великим гуманістом, не втратили своєї актуальності і нині.

### **3. Сучасні напрямки й завдання біогеохімії**

Біогеохімія виникла на стику біології й геології, тому вона тісно пов'язана з цими науками і є закономірним продовженням екології. Усі основні положення біогеохімії ґрунтуються на закономірнос-

тях існування, розвитку та функціонування біосфери – однієї з геохімічних оболонок Землі.

Об'єкти вивчення біогеохімії це:

жива та нежива природа та її хімічний склад;  
вплив хімічного складу неживої природи на живі організми;  
дія живої речовини на неживу природу.

Завдання біогеохімії як науки є:

вивчення хімічного складу живих організмів та дослідження впливу різних хімічних елементів на його формування та розвиток;  
визначення ролі хімічних елементів в еволюції живих організмів;

виявлення взаємодії між різними хімічними елементами у біохімічних процесах;

аналіз впливу геохімічного середовища на формування та життєдіяльність живих організмів;

встановлення оптимальних потреб живих організмів у різних хімічних елементах;

виявлення ролі живої речовини в геохімічних процесах, процесах ґрунтоутворення та вивітрювання (ерозії);

визначення ролі живих організмів у біологічному кругообігу хімічних елементів;

аналіз біогеохімічних циклів міграції хімічних елементів.

Біогеохімія, як і будь-яка наукова галузь, тісно пов'язана з практичним виробництвом. Наведемо лише деякі приклади практичного застосування досягнень біогеохімії. Деякі групи мікроорганізмів здатні перетворювати нерозчинні мінерали у розчинні форми і навпаки. Ця здатність може використовуватися як для очищення ґрунтів від шкідливих речовин, так і для збагачення ґрунту корисними речовинами. Окремі види мікробів, рослин і тварин надзвичайно чутливо реагують на зміну геохімічного середовища. Такі види можуть бути індикаторами вмісту окремих хімічних сполук чи елементів. Загальновідомим індикатором закислення ґрунту є хвощ, який у народі називають сосонкою. Живі організми використовуються для пошуку корисних копалин. Адже наявність рослини-індикаторів у даній місцевості може вказувати на високу концентрацію хімічного елементу. Живі організми, які здатні до підвищеного, у порівнянні з іншими видами, накопичення забрудню-

вачів також використовуються як індикатори. Наприклад, серед лісових продуктів гриби можуть бути індикаторами забруднення важкими металами, радіонуклідами.

## **Тема 24. Біосфера та її межі**

### **1. Характеристика біосфери**

**Біосфера** – це одна з зовнішніх оболонок земного шару, відкрита термодинамічна система, в якій розвивається життя у формі різноманітних живих організмів

Всі природні тіла можна розглядати як системи – складні об'єкти, утворені з окремих компонентів, що зв'язані між собою певними зв'язками та відносинами. Такий підхід, вперше запропонований австрійським біологом Людвігом фон Берталанфі, дуже зручний. Він дозволяє чітко виявити складові частини і ієрархію різних сукупностей, означити основні закономірності їх організації й функціонування. Під організацією будь-якої системи розуміють кількість компонентів та їх взаємовідносини (ієрархію). Кожна природна система має декілька рівнів організації, при цьому компоненти ускладнюються від нижчих рівнів до вищих. Функціонування системи – це сукупність реакцій, що виникають у ній у відповідь на зовнішній вплив, що приводить до її саморозвитку. Крім того, системний підхід дозволяє моделювати й прогнозувати поведінку цих сукупностей. Обов'язковим етапом у застосуванні системного підходу є етап формалізації – спрощення й виділення головних параметрів.

Характерні властивості всіх природних систем:

- 1) стійкість;
- 2) саморегуляція;
- 3) еволюціонування;
- 4) емерджентність.

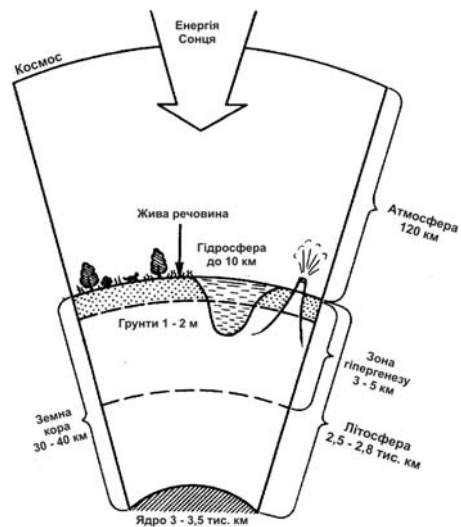
**Стійкість** – це здатність до збереження рівноваги у своєму розвитку. Чим складніша природна система – тим вона більш стійка. **Саморегуляція** полягає у здатності підтримувати рівновагу власними силами. **Еволюціонування** – розвиток природних систем у напрямку ускладнення. Усе життя на Землі – результат еволюції.

**Емерджетність** – властивість системи, якою не володіє ні один із її компонентів. Наприклад, емерджетність біосфери полягає у виникненні живої речовини й підтримання умов її існування. Окремо ні один компонент біосфери не може це зробити.

Біосфера – надскладна багатокомпонентна система з великою кількістю різноманітних зв'язків. Незважаючи на це, ми можемо виділити такі її основні характеристики біосфери як:

- 1) межі біосфери;
- 2) термодинаміка біосфери;
- 3) склад біосфери;
- 4) організація біосфери.

Біосфера як геохімічне середовище, включає в себе багатокілометровий шар атмосфери, всю гідросферу, частину літосфери.



*Рис. 91. Межі біосфери*

Верхньою межею біосфери можна вважати озоновий шар атмосфери, який знаходиться на висоті 25–30 км. Він захищає живі організми від жорсткої космічної радіації. Найбільш населений шар атмосфери – 1–1,5 км. Тут мешкають різні мікроорганізми, комахи, птахи. У літосфері життя обмежується температурою гірських по-

рід та тиском. Максимальна глибина біосфери на суші приблизно 4 км. Максимальна концентрація живої речовини у літосфері знаходиться у її верхньому шарі. Тут живі організми можуть знаходитися як на поверхні, так і безпосередньо у ґрунті. За кількістю видів та щільністю біомаси ґрунт на багато перевищує наземну частину. Гідросфера – це колыска життя. В океані нижня межа біосфери знаходиться на глибині 10–11 км. Як і для інших геологічних середовищ, для гідросфери характерно те, що максимальна концентрація живої речовини припадає на верхні, найбільш освітлені й прогріті шари.

Аналіз розподілу живих організмів у різних частинах біосфери по горизонталі свідчить про те, що щільність живої речовини дуже нерівномірна. Вона має мозаїчний характер. Мозаїчність біосфери викликана:

- 1) різноманітністю у хімічному складі ґрунтів;
- 2) різним хімічним складом природних вод та атмосфери;
- 3) відмінностями у рельєфі та кліматі;
- 4) наявністю достатньої кількості води у рідкому стані.

Життя, головним чином, сконцентроване на поверхні планети, особливо щільно – у теплих та помірних широтах. Але знайти у межах біосфери незаселені регіони практично неможливо. Живі організми зустрічаються у найнесподіваніших місцях: у термальних джерелах із температурою до 100 °С і на вершинах Гімалаїв на висоті 8300 м. Навіть на стінках пошкодженого Чорнобильського реактора були знайдені мікроорганізми. У наш час життя на поверхні Землі повністю відсутнє лише у кратерах діючих вулканів та у центральній частині Антарктиди. У цих місцях воно обмежується надвисокими температурами або відсутністю рідкої води.

## 2. Термодинаміка біосфери

Живі та неживі речовини, що входять до складу біосфери, взаємодіють між собою. Продуктом такої взаємодії є синтез чи розпад хімічних речовин. Процеси перетворення речовини, які відбуваються у біосфері, супроводжуються перетвореннями енергії. Головними формами енергії у біосфері є вільна та теплова енергія. Вільна енергія – це та енергія, яка може бути використана для виконання роботи при постійній температурі і постійному тиску. Теп-

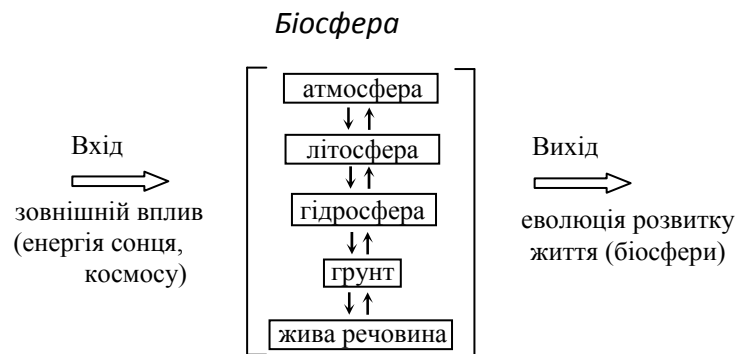


лова енергія може виконувати роботу лише тоді, коли воно передається від більш нагрітого тіла до менш нагрітого.

Єдиним джерелом енергії у біосфері є сонячне світло, яке надходить із космічного простору. Біосфера – це приклад відкритої термодинамічної системи. Основним процесом, який дозволяє фіксувати сонячну енергію і робити її доступною для живої речовини є фотосинтез. Фотосинтетичні процеси протікають, головним чином, у зелених рослинах. Тут енергія сонячного проміння не тільки фіксується у високо енергетичних сполуках, але відразу перетворюється у хімічну енергію вуглеводневих речовин. Ці речовини, у свою чергу, слугують джерелом енергії для гетеротрофних організмів. Ось чому все живе на Землі залежить від фотосинтезу. Крім органічних речовин, у результаті фотосинтезу виділяється молекулярний кисень, який є необхідною умовою існування аеробних організмів. Це ще одне значення фотосинтезу для біосфери Землі.

Щорічно рослинний світ генерує за рахунок накопичення сонячної енергії не менше  $10^{17}$  ккал вільної енергії. Це більш ніж у 10 разів перевищує кількість енергії корисних копалин, яку використовує населення Землі за рік. Але що таке енергія корисних копалин, як не результат діяльності рослин у віддалені епохи? Адже і нафта, і вугілля, і природний газ – це викопні рештки живих організмів.

Основними компонентами біосфери є: атмосфера, гідросфера, педосфера (грунт), літосфера (земна кора), жива речовина (рис. 92).



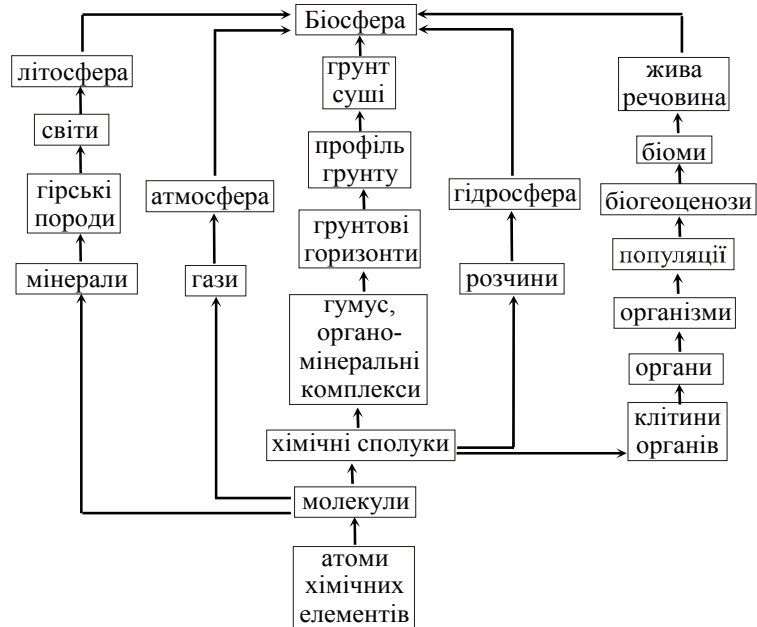
**Рис. 92. Блок-схема біосфери**

Усю сукупність хімічних сполук, які формують біосферу, можна поділити на такі групи:

- жива речовина або біомаса – сукупності всіх живих організмів (тварини, рослини, мікроорганізми);
- біогенна речовина – сукупність органо-мінеральних і органічних продуктів життєдіяльності живих організмів (продукти обміну й фотосинтезу);
- біокістякова речовина – сукупність мінеральних речовин, утворених в результаті взаємодії живої й неживої природи (грунт, кора вивітрювання, природні води);
- кістякова речовина – мінеральні речовини, в утворенні яких жива речовина не приймала участі (радіоактивні елементи, мінерали).

### 3. Організація біосфери

Кожен компонент біосфери має свої рівні організації (рис. 93).



**Рис. 93. Рівні організації біосфери.**

Елементарною структурною одиницею біосфери є екосистема або біогеоценоз – сукупність живих організмів і неживого середо-

вища їх існування, які взаємно впливають на властивості одне одного. Екосистема – це сукупність організмів і фізичного середовища на даній ділянці, яка створює чітко визначені біотичні структури, включені в кругообіг речовин між живою й неживою компонентами.

В екосистему входять як живі організми, так і неживе середовище їх існування. Основним джерелом енергії в екосистемах є сонячне проміння. Таким чином, екосистема – це своєрідна біосфера у мініатюрі. Принципова різниця між цими двома поняттями полягає лише у масштабах.

Найважливішою компонентою будь-якої екосистеми є живі організми. В залежності від екологічних функцій вони поділяються на продуценти, консументи різних порядків і редуценти.

**Продуценти** – організми, що створюють органічну речовину з води, вуглекислого газу й мінеральних солей, використовуючи для цього сонячну енергію. Їх на Землі налічується близько 350 тис. видів.

**Консументи** – організми, що отримують життєву енергію, харчуючись рослинами чи тваринами. Таких організмів на Землі найбільше – близько 1,5 млн. видів.

**Редуценти** – організми, що розкладають органічну речовину продуцентів і консументів до простих неорганічних сполук – води, вуглекислого газу й мінеральних солей. Їх на Землі близько 75 тис. видів.

Зв'язок між різними екологічними групами називається трофічним зв'язком. Сукупність трофічних зв'язків створює трофічну сітку.

Всі живі організми можна прокласифікувати в залежності від їх відношення до джерела енергії, вуглецю та кисню.

По відношенню до джерела енергії:

- хемосинтетики (хемотрофи) – живі організми, які використовують потенційну енергію хімічних зв'язків;
- фотосинтетики (трофи) – живі організми, які використовують енергію сонячного проміння.

По відношенню до джерела Карбону:

- автотрофи – живі організми, які використовують як джерело Карбону неорганічну сполуку  $\text{CO}_2$ ;

- гетеротрофи – живі організми, які використовують органічні джерела Карбону.

По відношенню до кисню:

- аероби – живі організми, які використовують молекулярний кисень у своєму метаболізмі;
- анаероби – живі організми, які не використовують молекулярний кисень для окислювальних реакцій.

Класифікації живих організмів по відношенню до трьох найважливіших параметрів (джерела енергії, Карбону й кисню) незалежні одна від одної. Кожну клітину чи живу істоту можна охарактеризувати за допомогою комбінації цих параметрів. Так, наприклад, тварини – типові аеробні хемогетеротрофи, зелені рослини – аеробні фотоавтотрофи. Узагалі, групи аеробних хемогетеротрофів та фотоавтотрофів за чисельністю видів найбільші. Анаеробні організми більш древні, адже первинна атмосфера на планеті була безкисневою. До анаеробів відноситься частина прокаріотичних організмів, серед еукаріотів анаероби не зустрічаються. Групи хемоавтотрофів та фотогетеротрофів також малочисельні (табл. 1). Поширеність тієї чи іншої особливості метаболізму у природі – це результат еволюційного процесу, який відображає вплив геохімічних умов існування на живу речовину.

*Таблиця 65. Класифікація живих організмів за джерелом енергії та Карбону.*

	<b>Автотрофні</b>	<b>Гетеротрофні</b>
<b>Фототрофні</b>	Фотоавтотрофи (усі зелені рослини, синьо-зелені водорості, зелені і пурпурові сіркобактерії)	Фотогетеротрофи (дуже малочисельна група прокаріотів, наприклад, пурпурові несіркові бактерії)
<b>Хемотрофні</b>	Хемоавтотрофи (малочисельна група прокаріотів, наприклад, бактерій, які беруть участь у кругообігу Нітрогену)	Хемогетеротрофи (усі тварини, гриби, більшість бактерій, деякі паразитичні рослини, наприклад, повитиця (повилика <i>Cuscuta</i> ))

## Тема 25. Хімічні елементи як основа живої та неживої природи

### 1. Класифікація біогенних елементів

Хімічні елементи - це основа живої та неживої природи, їх нараховується близько 110, із них за № 93 - 110 - трансуранові (тобто наступні за Ураном) отримані штучно. Кожний елемент має свою історію відкриття, своє місце у природі, характеризується якісною і кількісною участю у складі мінералів, порід, води, газів, космічних тіл, живих організмів. Всі хімічні елементи підпорядковуються періодичному закону, відкритому у 1869 році Д.І.Менделєєвим, і за електронною будовою поділяють на чотири родини – s-, p-, d-, f-елементи.

На основі періодичної таблиці побудовані геохімічні класифікації елементів, їх родин, груп, асоціацій, сполучень у породах; пояснюються закономірності міграцій, концентрації у ґрунті, воді, повітрі, живих організмах.

Більше ніж 80 елементів виявлено у живих організмах. Частина з них постійно знаходиться у тканинах усіх тваринних організмів незалежно від рівня їх організації. Це: С, N, H, O, S, P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cl, Co. Решта хімічних елементів (Mo, B, U, Zn, I, Cu ...) виявляються у тканинах окремих видів організмів і належить до категорії елементів, що іноді трапляються (табл.66):

*Таблиця 66. Хімічні елементи в організмі тварин*

Елемент	Середній вміст у організмах тварин, %
Оксиген	62,43
Карбон	21,15
Гідроген	9,86
Нітроген	3,10
Фосфор	0,95
Калій	0,23
Кальцій	1,90
Сульфур	0,08
Хлор	0,08
Натрій	0,08

Усі хімічні елементи є компонентами тих чи інших органічних сполук. Наприклад:

- С, Н, О входять до складу вуглеводів і жирів;
- Н, С, О, N, S входять до складу білків;
- N, P входять до складу нуклеїнових кислот;
- Fe бере участь у побудові молекули гемоглобіну тощо.

У табл. 67 наведено середній елементний склад живої речовини.

**Таблиця 67. Середній елементний склад живої речовини**

Група	Вміст (% від живої ваги)	Хімічні елементи
Макроелементи (всього 14)	$10^1$ $10^0 - 10^1$ $10^{-1} - 10^0$ $10^{-2} - 10^{-1}$	O, H C, N, Ca S, P, K, Si Mg, Fe, Na, Cl, Al
Мікроелементи	$10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-4} - 10^{-3}$	Zn, Br, Mn, Cu I, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr
Ультраелементи	$10^{-5} - 10^{-4}$ $10^{-6} - 10^{-5}$ $10^{-11} - 10^{-6}$ $10^{-12} - 10^{-11}$	Ag, Co, Ba Au, Rb Hg, U Ra

**Макроелементами** називають хімічні елементи, які входять до складу живої речовини у кількості від  $10^{-2}$  до  $10^1$  % від маси речовини.

Наприклад: O, H > 10% ; C, N, Ca - 1 - 10 % ; S, P, K, Si від  $10^{-1}$  до 1 %; Mg, Fe, Na, Cl, Al, -  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  %. Всього 14 макроелементів. Вони використовуються організмом для синтезу основних речовин: білків, жирів, вуглеводів.

**Мікроелементами** називають хімічні елементи, які входять до складу живої речовини у кількості  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  %.

Наприклад: Zn, Br, Mn, Cu - 0,0001 - 0,01%; I, As, B, F, Pb, Ti та інші - 0,001 - 0,0001%

Мікроелементи входять до складу біологічно активних речовин: вітамінів, ферментів, гормонів.

**Ультраелементи** - це хімічні елементи, які входять до складу живої речовини у кількості від  $10^{-12}$  до 0,0001 %. До них належать всі інші елементи - Ag, Ba, Au, Hg, Se. Біологічну роль у організмах

рослин і тварин для більшості з них остаточно ще не встановлено. Але з'ясовано, що деякі з них є кофакторами ряду спеціалізованих ферментів.

Для різних живих організмів він різний. Різниця існує не тільки між видами, але і в середині видів, представники яких живуть у різному геохімічному середовищі. Хімічний склад тварин і рослин неоднаковий, у організмі тварин накопичується більше, ніж у рослинах N, P, S, C, Ca і менше Si, Al, Mn. Для рослин джерелом хімічних елементів є ґрунт, для тварин - рослини та інші тварини.

Для всього живого характерне вибіркове відношення до навколишнього середовища. Підтвердженням такого вибіркового підходу є суттєва відмінність елементного складу живих організмів від набору елементів, які входять до складу земної кори, і тому доступні для цих організмів. Більше всього в земній корі Оксигену, Силіцію, Алюмінію, Натрію, Кальцію, Феруму, Магнію та Калію. Усі інші разом взяті елементи складають менше ніж 1%. Живі організми побудовані головним чином з Гідрогену, Оксигену, Карбону та Нітрогену, на усі інші елементи також залишається менш ніж 1% (табл. 68).

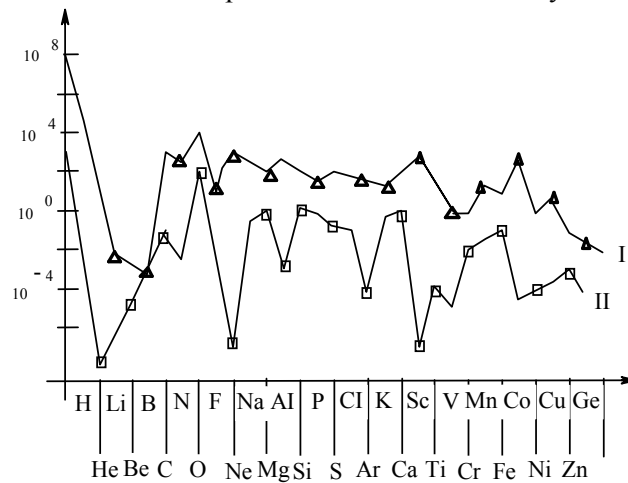
Таблиця 68. Порівняння вмісту хімічних елементів у тілі людини і земній корі.

Доля від загальної кількості атомів (%)			
Земна кора		Організм людини	
Елемент	Доля	Елемент	Доля
O	47	H	63
Si	28	O	25,5
Al	7,9	C	9,5
Fe	4,5	N	1,4
Ca	3,5	Ca	0,31
Na	2,5	P	0,22
K	2,5	Cl	0,08
Mg	2,2	K	0,06

Таким чином, за виключенням Оксигену, між елементами, які найбільше поширені в живій та неживій природі, перекриття немає. Оксиген є найбільш важкий з поширених елементів живої природи

та, навпаки, найбільш легкий з розповсюджених елементів земної кори. Звідси можна зробити висновок, що живі системи з доступних їм елементів земної кори та атмосфери обирають самі легкі за масою елементи.

Цікаво, що жива матерія в цьому відношенні сильно нагадує Всесвіт в цілому. Зірки та міжзіркова речовина складаються, головним чином, з легких елементів. Наша Земля – всього лише «мінеральний порошок» з важких елементів, які залишилися після того, як легкі елементи улетючилися до космічного простору внаслідок слабкого гравітаційного тяжіння нашої маленької планети. На рис. 95 проілюстровано паралелізм між розповсюдженістю елементів у Всесвіті та складом живої матерії встановлений для 31 елемента (за винятком Калію). Що це? Випадковий збіг? Чи в біологічних системах якби то законсервувався хімічний склад середовища яке оточувало життя в момент його виникнення? Ці питання залишаються предметом чисельних дискусій.



**Рис.95. Відносний вміст 31 елемента періодичної системи у Всесвіті та в живих організмах на Землі (за Хатчисоном)**

I- у Всесвіті в розрахунку на 100 атомів Силіцію;

II- в живих організмах на Землі в розрахунку на 100 атомів Карбону

У рослинах Оксигену більше, ніж у літосфері у 1,1-1,5 рази, Нітрогену - у кілька разів, а Карбону і Гідрогену - у десятки разів.Р,



S, Br, K у рослинах менше, ніж у літосфері, у декілька разів, Cl, Ca, Mg, Cu, Mo - у десятки, Na, Ba, Mg, Fe, Al, Si - у сотні разів. У організмі тварин порівняно з літосферою вміст N, C, H у десятки разів більший, P, S - у декілька разів, O - у 1,1 - 1,5. У той же час у організмі тварин, порівняно з літосферою, менше Ca, Na, K - у декілька разів, Zn, Br, Mg, Al - у десятки, Pb, Cu, F, Fe - у сотні, Mn - у тисячі, Si, Ti, Al - у десятки тисяч разів.

Неоднорідність хімічного складу різних тварин пов'язана з неоднаковим споживанням ними хімічних елементів. Тому дуже важливо знати, яку саме роль відіграє кожний хімічний елемент у формуванні і життєдіяльності живих організмів та чому одні елементи споживаються організмами в більшій кількості (макроелементи), інші - у меншій (мікроелементи). Вперше на це питання відповів О.П. Виноградов, вказавши, що кількісний хімічний елементний склад живої речовини є періодична функція атомного номера. Фрей-Віслінг звернув увагу на те, що хімічні елементи, необхідні рослинам, займають строго визначене положення у періодичній системі Менделєєва. Усі вони розміщені на **“лінії поживних речовин”** – лінії, що знаходиться між Калієм, Карбоном і Ферумом (рис.95).

Встановлено, що:

- 1) хімічні елементи, що лежать на “лінії поживних речовин” найбільш розповсюджені у біосфері;
- 2) вміст хімічних елементів у золі рослин зменшується в міру віддалення від “лінії поживних речовин”;
- 3) із ростом атомної маси елемента збільшується токсичність його сполук.

Для організмів життя необхідність хімічного елемента визначається не тільки положенням його у періодичній системі, але й цілим рядом таких властивостей, як потенціал йонізації, йонний потенціал, поляризованість тощо. Встановлено, що біологічна роль хімічних елементів визначається не стільки їх кількісним вмістом, скільки активною участю у процесі утворення органічної речовини. Відомо, що організми акумулюють 11 основних хімічних елементів: O, C, H, Ca, N, K, Mg, S, Si, Na.

Періодична система хімічних елементів Д.І.Менделєєва

Період	Г P У П И										VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
1	1 H Водород 1,0079											2 He Гелій 4,0026	1 H Водород 1,0079	28 Ni Нікел 58,71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
2	3 Li Літій 6,941	4 Be Берилій 9,012	5 B Бор 10,81	6 C Вуглець 12,011	7 N Азот 14,007	8 O Кисень 15,999	9 F Флуор 18,998	10 Ne Неон 20,179	11 Na Натрій 22,990	12 Mg Магній 24,305	13 Al Алюміній 26,981	14 Si Силіцій 28,086	15 P Фосфор 30,973	16 S Сульфур 32,06	17 Cl Хлор 35,453	18 Ar Аргон 39,948	19 K Калій 39,098	20 Ca Кальцій 40,08	21 Sc Скандій 44,956	22 Ti Титан 47,88	23 V Ванадій 50,941	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Манган 54,938	26 Fe Залізо 55,845	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Нікел 58,71																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
3	11 Na Натрій 22,990	12 Mg Магній 24,305	13 Al Алюміній 26,981	14 Si Силіцій 28,086	15 P Фосфор 30,973	16 S Сульфур 32,06	17 Cl Хлор 35,453	18 Ar Аргон 39,948	19 K Калій 39,098	20 Ca Кальцій 40,08	21 Sc Скандій 44,956	22 Ti Титан 47,88	23 V Ванадій 50,941	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Манган 54,938	26 Fe Залізо 55,845	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Нікел 58,71	29 Cu Купрум 63,546	30 Zn Цинк 65,39	31 Ga Галій 69,723	32 Ge Германій 72,63	33 As Арсен 74,921	34 Se Селен 78,96	35 Br Бром 79,904	36 Kr Криптон 83,80	37 Rb Рубідій 85,468	38 Sr Стронцій 87,62	39 Y Ітрій 88,906	40 Zr Цирконій 91,224	41 Nb Ніобій 92,906	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технецій 98,906	44 Ru Рутеній 101,07	45 Rh Родій 102,905	46 Pd Паладій 106,4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
4	19 K Калій 39,098	20 Ca Кальцій 40,08	21 Sc Скандій 44,956	22 Ti Титан 47,88	23 V Ванадій 50,941	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Манган 54,938	26 Fe Залізо 55,845	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Нікел 58,71	29 Cu Купрум 63,546	30 Zn Цинк 65,39	31 Ga Галій 69,723	32 Ge Германій 72,63	33 As Арсен 74,921	34 Se Селен 78,96	35 Br Бром 79,904	36 Kr Криптон 83,80	37 Rb Рубідій 85,468	38 Sr Стронцій 87,62	39 Y Ітрій 88,906	40 Zr Цирконій 91,224	41 Nb Ніобій 92,906	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технецій 98,906	44 Ru Рутеній 101,07	45 Rh Родій 102,905	46 Pd Паладій 106,4	47 Ag Аргентум 107,87	48 Cd Кадмій 112,41	49 In Індій 114,82	50 Sn Свинець 118,71	51 Sb Стибій 121,75	52 Te Телур 127,60	53 I Йод 126,904	54 Xe Ксенон 131,30	55 Cs Цезій 132,91	56 Ba Барій 137,33	57 La Лантан 138,905	58 Ce Церій 140,12	59 Pr Прометій 140,908	60 Nd Неодім 144,24	61 Pm Прометій 144,912	62 Sm Самарій 150,4	63 Eu Європій 151,96	64 Gd Гадоліній 157,25	65 Tb Тербій 158,925	66 Dy Диспрозій 162,50	67 Ho Гольмій 164,93	68 Er Ербій 167,26	69 Tm Тулій 168,93	70 Yb Йттербій 173,04	71 Lu Лютецій 174,967																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
5	37 Rb Рубідій 85,468	38 Sr Стронцій 87,62	39 Y Ітрій 88,906	40 Zr Цирконій 91,224	41 Nb Ніобій 92,906	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технецій 98,906	44 Ru Рутеній 101,07	45 Rh Родій 102,905	46 Pd Паладій 106,4	47 Ag Аргентум 107,87	48 Cd Кадмій 112,41	49 In Індій 114,82	50 Sn Свинець 118,71	51 Sb Стибій 121,75	52 Te Телур 127,60	53 I Йод 126,904	54 Xe Ксенон 131,30	55 Cs Цезій 132,91	56 Ba Барій 137,33	57 La Лантан 138,905	58 Ce Церій 140,12	59 Pr Прометій 140,908	60 Nd Неодім 144,24	61 Pm Прометій 144,912	62 Sm Самарій 150,4	63 Eu Європій 151,96	64 Gd Гадоліній 157,25	65 Tb Тербій 158,925	66 Dy Диспрозій 162,50	67 Ho Гольмій 164,93	68 Er Ербій 167,26	69 Tm Тулій 168,93	70 Yb Йттербій 173,04	71 Lu Лютецій 174,967																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
6	79 Au Аурум 196,967	80 Hg Ртуть 200,59	81 Tl Талій 204,37	82 Pb Свинець 207,2	83 Bi Висмут 208,980	84 Po Полоній 209	85 At Астат [210]	86 Rn Радон [222]	87 Fr Францій [223]	88 Ra Радій [226]	89 Ac Актиній [227]	90 Th Торій 232,038	91 Pa Протактіній 231	92 U Уран 238,029	93 Np Нептуній [237]	94 Pu Плутоній [244]	95 Am Америцій [243]	96 Cm Кюріцій [247]	97 Bk Берклій [247]	98 Cf Каліфорній [251]	99 Es Ейнштейній [252]	100 Fm Фермій [257]	101 Md Менделєєвій [258]	102 No Нобелій [259]	103 Lr Лоренсцій [260]	104 Rf Ріфенберґ [261]	105 Db Дубній [262]	106 Sg Сіггейм [266]	107 Bh Борівій [264]	108 Hs Гейнц [265]	109 Mt Мейтнерій [270]	110 Ds Давенпорт [271]	111 Rg Роговський [272]	112 Cn Коперніцій [285]	113 Nh Ніхоній [286]	114 Fl Флеровій [289]	115 Mc Мак-Гуокер [290]	116 Lv Лівенберґ [293]	117 Ts Теннесс [294]	118 Og Огнестен [294]																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
7	Fr Францій [223]	Ra Радій [226]	Ac Актиній [227]	Th Торій 232,038	Pa Протактіній 231	U Уран 238,029	Np Нептуній [237]	Pu Плутоній [244]	Am Америцій [243]	Cm Кюріцій [247]	Bk Берклій [247]	Cf Каліфорній [251]	Es Ейнштейній [252]	Fm Фермій [257]	Md Менделєєвій [258]	No Нобелій [259]	Lr Лоренсцій [260]	Rf Ріфенберґ [261]	Db Дубній [262]	Sg Сіггейм [266]	Bh Борівій [264]	Hs Гейнц [265]	Mt Мейтнерій [270]	Ds Давенпорт [271]	Rg Роговський [272]	Cn Коперніцій [285]	Nh Ніхоній [286]	Fl Флеровій [289]	Mc Мак-Гуокер [290]	Lv Лівенберґ [293]	Ts Теннесс [294]	Og Огнестен [294]																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Лантаниди	RO										RO <sub>2</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>4</sub>	RO <sub>5</sub>	RO <sub>6</sub>	RO <sub>7</sub>	RO <sub>8</sub>	RO <sub>9</sub>	RO <sub>10</sub>	RO <sub>11</sub>	RO <sub>12</sub>	RO <sub>13</sub>	RO <sub>14</sub>	RO <sub>15</sub>	RO <sub>16</sub>	RO <sub>17</sub>	RO <sub>18</sub>	RO <sub>19</sub>	RO <sub>20</sub>	RO <sub>21</sub>	RO <sub>22</sub>	RO <sub>23</sub>	RO <sub>24</sub>	RO <sub>25</sub>	RO <sub>26</sub>	RO <sub>27</sub>	RO <sub>28</sub>	RO <sub>29</sub>	RO <sub>30</sub>	RO <sub>31</sub>	RO <sub>32</sub>	RO <sub>33</sub>	RO <sub>34</sub>	RO <sub>35</sub>	RO <sub>36</sub>	RO <sub>37</sub>	RO <sub>38</sub>	RO <sub>39</sub>	RO <sub>40</sub>	RO <sub>41</sub>	RO <sub>42</sub>	RO <sub>43</sub>	RO <sub>44</sub>	RO <sub>45</sub>	RO <sub>46</sub>	RO <sub>47</sub>	RO <sub>48</sub>	RO <sub>49</sub>	RO <sub>50</sub>	RO <sub>51</sub>	RO <sub>52</sub>	RO <sub>53</sub>	RO <sub>54</sub>	RO <sub>55</sub>	RO <sub>56</sub>	RO <sub>57</sub>	RO <sub>58</sub>	RO <sub>59</sub>	RO <sub>60</sub>	RO <sub>61</sub>	RO <sub>62</sub>	RO <sub>63</sub>	RO <sub>64</sub>	RO <sub>65</sub>	RO <sub>66</sub>	RO <sub>67</sub>	RO <sub>68</sub>	RO <sub>69</sub>	RO <sub>70</sub>	RO <sub>71</sub>	RO <sub>72</sub>	RO <sub>73</sub>	RO <sub>74</sub>	RO <sub>75</sub>	RO <sub>76</sub>	RO <sub>77</sub>	RO <sub>78</sub>	RO <sub>79</sub>	RO <sub>80</sub>	RO <sub>81</sub>	RO <sub>82</sub>	RO <sub>83</sub>	RO <sub>84</sub>	RO <sub>85</sub>	RO <sub>86</sub>	RO <sub>87</sub>	RO <sub>88</sub>	RO <sub>89</sub>	RO <sub>90</sub>	RO <sub>91</sub>	RO <sub>92</sub>	RO <sub>93</sub>	RO <sub>94</sub>	RO <sub>95</sub>	RO <sub>96</sub>	RO <sub>97</sub>	RO <sub>98</sub>	RO <sub>99</sub>	RO <sub>100</sub>	RO <sub>101</sub>	RO <sub>102</sub>	RO <sub>103</sub>	RO <sub>104</sub>	RO <sub>105</sub>	RO <sub>106</sub>	RO <sub>107</sub>	RO <sub>108</sub>	RO <sub>109</sub>	RO <sub>110</sub>	RO <sub>111</sub>	RO <sub>112</sub>	RO <sub>113</sub>	RO <sub>114</sub>	RO <sub>115</sub>	RO <sub>116</sub>	RO <sub>117</sub>	RO <sub>118</sub>	RO <sub>119</sub>	RO <sub>120</sub>	RO <sub>121</sub>	RO <sub>122</sub>	RO <sub>123</sub>	RO <sub>124</sub>	RO <sub>125</sub>	RO <sub>126</sub>	RO <sub>127</sub>	RO <sub>128</sub>	RO <sub>129</sub>	RO <sub>130</sub>	RO <sub>131</sub>	RO <sub>132</sub>	RO <sub>133</sub>	RO <sub>134</sub>	RO <sub>135</sub>	RO <sub>136</sub>	RO <sub>137</sub>	RO <sub>138</sub>	RO <sub>139</sub>	RO <sub>140</sub>	RO <sub>141</sub>	RO <sub>142</sub>	RO <sub>143</sub>	RO <sub>144</sub>	RO <sub>145</sub>	RO <sub>146</sub>	RO <sub>147</sub>	RO <sub>148</sub>	RO <sub>149</sub>	RO <sub>150</sub>	RO <sub>151</sub>	RO <sub>152</sub>	RO <sub>153</sub>	RO <sub>154</sub>	RO <sub>155</sub>	RO <sub>156</sub>	RO <sub>157</sub>	RO <sub>158</sub>	RO <sub>159</sub>	RO <sub>160</sub>	RO <sub>161</sub>	RO <sub>162</sub>	RO <sub>163</sub>	RO <sub>164</sub>	RO <sub>165</sub>	RO <sub>166</sub>	RO <sub>167</sub>	RO <sub>168</sub>	RO <sub>169</sub>	RO <sub>170</sub>	RO <sub>171</sub>	RO <sub>172</sub>	RO <sub>173</sub>	RO <sub>174</sub>	RO <sub>175</sub>	RO <sub>176</sub>	RO <sub>177</sub>	RO <sub>178</sub>	RO <sub>179</sub>	RO <sub>180</sub>	RO <sub>181</sub>	RO <sub>182</sub>	RO <sub>183</sub>	RO <sub>184</sub>	RO <sub>185</sub>	RO <sub>186</sub>	RO <sub>187</sub>	RO <sub>188</sub>	RO <sub>189</sub>	RO <sub>190</sub>	RO <sub>191</sub>	RO <sub>192</sub>	RO <sub>193</sub>	RO <sub>194</sub>	RO <sub>195</sub>	RO <sub>196</sub>	RO <sub>197</sub>	RO <sub>198</sub>	RO <sub>199</sub>	RO <sub>200</sub>	RO <sub>201</sub>	RO <sub>202</sub>	RO <sub>203</sub>	RO <sub>204</sub>	RO <sub>205</sub>	RO <sub>206</sub>	RO <sub>207</sub>	RO <sub>208</sub>	RO <sub>209</sub>	RO <sub>210</sub>	RO <sub>211</sub>	RO <sub>212</sub>	RO <sub>213</sub>	RO <sub>214</sub>	RO <sub>215</sub>	RO <sub>216</sub>	RO <sub>217</sub>	RO <sub>218</sub>	RO <sub>219</sub>	RO <sub>220</sub>	RO <sub>221</sub>	RO <sub>222</sub>	RO <sub>223</sub>	RO <sub>224</sub>	RO <sub>225</sub>	RO <sub>226</sub>	RO <sub>227</sub>	RO <sub>228</sub>	RO <sub>229</sub>	RO <sub>230</sub>	RO <sub>231</sub>	RO <sub>232</sub>	RO <sub>233</sub>	RO <sub>234</sub>	RO <sub>235</sub>	RO <sub>236</sub>	RO <sub>237</sub>	RO <sub>238</sub>	RO <sub>239</sub>	RO <sub>240</sub>	RO <sub>241</sub>	RO <sub>242</sub>	RO <sub>243</sub>	RO <sub>244</sub>	RO <sub>245</sub>	RO <sub>246</sub>	RO <sub>247</sub>	RO <sub>248</sub>	RO <sub>249</sub>	RO <sub>250</sub>	RO <sub>251</sub>	RO <sub>252</sub>	RO <sub>253</sub>	RO <sub>254</sub>	RO <sub>255</sub>	RO <sub>256</sub>	RO <sub>257</sub>	RO <sub>258</sub>	RO <sub>259</sub>	RO <sub>260</sub>	RO <sub>261</sub>	RO <sub>262</sub>	RO <sub>263</sub>	RO <sub>264</sub>	RO <sub>265</sub>	RO <sub>266</sub>	RO <sub>267</sub>	RO <sub>268</sub>	RO <sub>269</sub>	RO <sub>270</sub>	RO <sub>271</sub>	RO <sub>272</sub>	RO <sub>273</sub>	RO <sub>274</sub>	RO <sub>275</sub>	RO <sub>276</sub>	RO <sub>277</sub>	RO <sub>278</sub>	RO <sub>279</sub>	RO <sub>280</sub>	RO <sub>281</sub>	RO <sub>282</sub>	RO <sub>283</sub>	RO <sub>284</sub>	RO <sub>285</sub>	RO <sub>286</sub>	RO <sub>287</sub>	RO <sub>288</sub>	RO <sub>289</sub>	RO <sub>290</sub>	RO <sub>291</sub>	RO <sub>292</sub>	RO <sub>293</sub>	RO <sub>294</sub>	RO <sub>295</sub>	RO <sub>296</sub>	RO <sub>297</sub>	RO <sub>298</sub>	RO <sub>299</sub>	RO <sub>300</sub>	RO <sub>301</sub>	RO <sub>302</sub>	RO <sub>303</sub>	RO <sub>304</sub>	RO <sub>305</sub>	RO <sub>306</sub>	RO <sub>307</sub>	RO <sub>308</sub>	RO <sub>309</sub>	RO <sub>310</sub>	RO <sub>311</sub>	RO <sub>312</sub>	RO <sub>313</sub>	RO <sub>314</sub>	RO <sub>315</sub>	RO <sub>316</sub>	RO <sub>317</sub>	RO <sub>318</sub>	RO <sub>319</sub>	RO <sub>320</sub>	RO <sub>321</sub>	RO <sub>322</sub>	RO <sub>323</sub>	RO <sub>324</sub>	RO <sub>325</sub>	RO <sub>326</sub>	RO <sub>327</sub>	RO <sub>328</sub>	RO <sub>329</sub>	RO <sub>330</sub>	RO <sub>331</sub>	RO <sub>332</sub>	RO <sub>333</sub>	RO <sub>334</sub>	RO <sub>335</sub>	RO <sub>336</sub>	RO <sub>337</sub>	RO <sub>338</sub>	RO <sub>339</sub>	RO <sub>340</sub>	RO <sub>341</sub>	RO <sub>342</sub>	RO <sub>343</sub>	RO <sub>344</sub>	RO <sub>345</sub>	RO <sub>346</sub>	RO <sub>347</sub>	RO <sub>348</sub>	RO <sub>349</sub>	RO <sub>350</sub>	RO <sub>351</sub>	RO <sub>352</sub>	RO <sub>353</sub>	RO <sub>354</sub>	RO <sub>355</sub>	RO <sub>356</sub>	RO <sub>357</sub>	RO <sub>358</sub>	RO <sub>359</sub>	RO <sub>360</sub>	RO <sub>361</sub>	RO <sub>362</sub>	RO <sub>363</sub>	RO <sub>364</sub>	RO <sub>365</sub>	RO <sub>366</sub>	RO <sub>367</sub>	RO <sub>368</sub>	RO <sub>369</sub>	RO <sub>370</sub>	RO <sub>371</sub>	RO <sub>372</sub>	RO <sub>373</sub>	RO <sub>374</sub>	RO <sub>375</sub>	RO <sub>376</sub>	RO <sub>377</sub>	RO <sub>378</sub>	RO <sub>379</sub>	RO <sub>380</sub>	RO <sub>381</sub>	RO <sub>382</sub>	RO <sub>383</sub>	RO <sub>384</sub>	RO <sub>385</sub>	RO <sub>386</sub>	RO <sub>387</sub>	RO <sub>388</sub>	RO <sub>389</sub>	RO <sub>390</sub>	RO <sub>391</sub>	RO <sub>392</sub>	RO <sub>393</sub>	RO <sub>394</sub>	RO <sub>395</sub>	RO <sub>396</sub>	RO <sub>397</sub>	RO <sub>398</sub>	RO <sub>399</sub>	RO <sub>400</sub>	RO <sub>401</sub>	RO <sub>402</sub>	RO <sub>403</sub>	RO <sub>404</sub>	RO <sub>405</sub>	RO <sub>406</sub>	RO <sub>407</sub>	RO <sub>408</sub>	RO <sub>409</sub>	RO <sub>410</sub>	RO <sub>411</sub>	RO <sub>412</sub>	RO <sub>413</sub>	RO <sub>414</sub>	RO <sub>415</sub>	RO <sub>416</sub>	RO <sub>417</sub>	RO <sub>418</sub>	RO <sub>419</sub>	RO <sub>420</sub>	RO <sub>421</sub>	RO <sub>422</sub>	RO <sub>423</sub>	RO <sub>424</sub>	RO <sub>425</sub>	RO <sub>426</sub>	RO <sub>427</sub>	RO <sub>428</sub>	RO <sub>429</sub>	RO <sub>430</sub>	RO <sub>431</sub>	RO <sub>432</sub>	RO <sub>433</sub>	RO <sub>434</sub>	RO <sub>435</sub>	RO <sub>436</sub>	RO <sub>437</sub>	RO <sub>438</sub>	RO <sub>439</sub>	RO <sub>440</sub>	RO <sub>441</sub>	RO <sub>442</sub>	RO <sub>443</sub>	RO <sub>444</sub>	RO <sub>445</sub>	RO <sub>446</sub>	RO <sub>447</sub>	RO <sub>448</sub>	RO <sub>449</sub>

Ферман і Гольдшмідт вказували, що виникнення життя на Землі і подальше його існування неможливі без 17 хімічних елементів (біофілів): С, Н, О, N, P, S, Si, I, В, Са, Mg, К, Na, V, Mn, Fe, Мо.

Відношення концентрацій елементів у живій речовині до їх середнього вмісту в літосфері (Кларку) О.І. Перельман назвав **біофільністю елементів (Б)**:

$$B = \frac{X}{K_x},$$

де:  $X$  - вміст елемента (елементів) у живому організмі (%);  $K_x$  - середній вміст елемента (елементів) у літосфері (Кларк) (%).

Найбільш біофільними є:

Карбон (С) - 7800, Нітроген (N) - 160, Гідроген (H) - 70, Оксиген (O) - 1,5, Хлор (Cl) - 1,1, Сульфур (S) - 1,0, Фосфор (P) - 0,75.

Б.Б. Полинов всі хімічні елементи у залежності від їх біофільності розподілив на 2 великі групи: **органогени** і **домішки**. До органогенів він відніс 21 елемент і серед них виділив **абсолютні органогени** і **спеціальні органогени**. Абсолютні органогени - це 8 хімічних елементів, без яких неможливе існування життя на Землі ні в якій формі: О, Н, С, N, Mg, К, P, S.

**Спеціальні органогени** - 13 елементів (Si, Na, Ca, Fe, Sb, F, Mn, Sr, В, Zn, Cu, Br, I) - необхідні багатьом, але не всім видам живих організмів.

**Елементи-домішки** (більше 50 елементів) Б.Б.Полинов також поділив на 2 групи: **екологічні домішки** і **абсолютні**. До екологічних домішок відносять ті хімічні елементи, які у процесі вивітрювання гірських порід переходять у розчини, а потім частково споживаються рослинами. Деякі рослини споживають їх значно більше, ніж потрібно для нормального росту і розвитку. Такі рослини називають концентраторами. Знаючи такі рослини, можна визначити межі рудного тіла і ореоли розсіювання рідкісних елементів. У біогеохімії ця властивість рослин використовується для оцінки геохімічного середовища.

**Абсолютні домішки** - це ті, що не тільки непотрібні рослинам, але і не накопичуються в їх організмах. Вони без затримки виводяться у навколишнє середовище. Це рідкісні розсіяні елементи і

інертні гази: Аргон, Ксенон, Неон, Гелій. Але останні дослідження доводять, що у природі взагалі немає хімічних елементів, які можна було б достовірно віднести до абсолютних домішок.

Хімічні елементи-органогени, як абсолютні, так і спеціальні, після відмирання живих організмів і їх мінералізації, повертаються у ґрунт і з нього захоплюються іншими організмами, залучаючись у новий біогеохімічний цикл. Невелика їхня кількість (2-10%) звичайно губиться і випадає з біологічного циклу, тому що вони пов'язані не тільки з біогенною міграцією, а й з міграцією у вигляді водних розчинів за межі ландшафтів. Навпаки, елементи-домішки після відмирання живих організмів, не затримуючись, виносяться за межі ґрунтів і ландшафтів ґрунтовими розчинами, річними і ґрунтовими водами у внутрішньоматерикові впадини, моря й океани.

Таким чином, біологічна роль різних хімічних елементів неоднакова. Участь кожного хімічного елемента у біологічному кругообігу характеризують **коефіцієнтом біологічного поглинання елемента (КБП)**, який визначають як відношення вмісту хімічних елементів (елемента) у золі рослин до їх Кларку:

$$КБП = \frac{X}{K_x}$$

де:  $X$  - вміст хімічних елементів (елемента) у золі рослин, (%);

$K_x$  - середній вміст хімічних елементів (елемента) у літосфері (Кларк), (%).

У залежності від значення коефіцієнта біологічного поглинання всі хімічні елементи, крім С, Н, О і N, для яких  $КБП$  не існує (вони леткі і не присутні у золі рослин), поділяють на дві групи, які практично відповідають органогенам і домішкам.

Елементи, для яких  $КБП > 1$ , відносять до групи елементів, що накопичуються і називають **елементами біологічного накопичення**; елементи, у яких  $КБП < 1$  - до групи елементів **біологічного захоплення**. У свою чергу різні хімічні елементи поглинаються рослинами з різною інтенсивністю і  $КБП$  у них неоднаковий. Існують такі 4 групи за значенням  $КБП$  :

- Група елементів енергійного біологічного накопичення, де *КБП* більше 10 (іноді 100). Сюди відносять P, S, Cl, Br, I.
- Група елементів сильного біологічного накопичення, де *КБП* від 1 до 10. Це Ca, Na, K, Mg, Zn, B, Se, Sr.
- Група елементів середнього біологічного захоплення, де *КБП* менший 1. Це Mn, F, Ba, Cu, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra та інші.
- Група елементів слабого біологічного захоплення з *КБП* набагато меншим за одиницю. До цієї групи відносять: Si, Al, Fe, Ti, Cr, Li, Ta, Be, Cd, Ni та інші.

Необхідно зауважити, що не завжди елементи, які поглинаються, затримуються в організмі, тобто накопичуються. Це залежить від біологічної ролі самого елемента та особливостей геохімічного середовища існування рослин.

Хімічні елементи споживаються рослинами, як для росту рослин, так і для різних фізіологічних та біохімічних процесів. Залежно від цілей споживання, елементи накопичуються в різних органах рослин та поділяються на дві групи (за Д.С. Собініним):

- базіпоживні елементи;
- акропоживні елементи.

**Базіпоживні елементи** концентруються переважно в листках та менше в стеблах та коренях рослин (B, I, Co, ...).

**Акропоживні елементи** навпаки, накопичуються переважно в стеблах та коренях, менше в листках (важкі метали).

## **2. Біогеохімічні міграції хімічних елементів, їх рушійна сила та характерні риси**

До виникнення життя, на Землі протікали тільки геохімічні процеси, рушійною силою яких була енергія Сонця. Всі геохімічні процеси проявляються у міграціях.

**Типи міграцій** хімічних елементів:

- механічний переніс – міграція елементів у вигляді мінералів, порід без їх хімічної зміни;
- водна – міграція елементів у вигляді істинних та колоїдних розчинів (самий розповсюджений тип для  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ );
- повітряна – переніс різноманітних газів, аерозолів, пилу;
- біогенна міграція – утворилася при виникненні біосфери;
- техногенна – цей тип міграції визначає діяльність людини.

Перші три типи існували до виникнення біосфери.

Міграції хімічних елементів, що зв'язують їх між собою в єдиний цикл і направлені на формування земної кори називають **великим геологічним кругообігом хімічних елементів**. Цей кругообіг виник 3,5- 4 млрд. років тому (одночасно з утворенням планети Земля). Джерело енергії - випромінювання Сонця. Головним геохімічним фактором є вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Щорічний стік в океан хімічних елементів досягає 3171 млн. т (табл.69).

Великий геологічний кругообіг продовжується і на сучасному етапі, але його рушійною силою після виникнення біосфери є жива речовина.

*Таблиця 69. Середньорічні об'єми стоку хімічних елементів*

Хімічні елементи	Річний стік	
	(млн. т)	%
$\text{Cl}^-$	228	7,2
$\text{SO}_4^{2-}$	423	13,3
$\text{HCO}_3^-$	1692	53,4
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	217	6,8
$\text{Mg}^{2+}$	117	3,7
$\text{Ca}^{2+}$	494	15,6

В.І.Вернадський відзначав, що біогенна міграція зумовлена трьома процесами життя: обміном речовини в організмах, їх ростом і розмноженням. Усі живі організми складаються з хімічних елементів. Газоподібні елементи у геохімії називають **повітряними мігрантами**. До них належать: О,Н,С,Н. Ці елементи складають основну масу живої речовини (98 %), причому частка Оксигену 70 %. Тому нерідко живу речовину називають **“кисневою речовиною”**. Оксигену, зв'язаного з Гідрогеном, що утворює воду, у організмі міститься від 50 до 90 % від маси організму.

Розчинені у воді хімічні елементи називають **водними мігрантами**. До складу живих організмів входять рухливі хімічні елементи: Ca, K, S, P, Fe, Al, Si. Склад хімічних елементів, що входять до складу живих організмів, визначає характер обміну речовин між організмом і середовищем. Один і той же хімічний елемент різними організмами утилізується у неоднакових кількостях. Також і різні кількісні співвідношення між елементами, що споживаються живими організмами. Більшість живих організмів здійснює обмін газоподібними елементами з атмосферою у процесі дихання.

Біогенна міграція або **малий біологічний кругообіг (МБК)** хімічних елементів – це сукупність процесів утворення, відмирання та розкладу живої речовини у системі «середовище – жива речовина – середовище». Повний (замкнений) у часі біологічний кругообіг речовин називають біологічним або **біогеохімічним циклом**. Він включає прижиттєві і посмертні типи обміну речовин.

**Прижиттєвий тип обміну речовин** дуже різноманітний і спрямований на синтез органічних сполук та формування живих організмів у процесі їх росту й розвитку. Він направлений на поглинання хімічних елементів із навколишнього середовища і часткове їх повернення (ензими, кореневі виділення, екскременти) у середовище існування. Такий обмін речовин характерний для живих організмів.

Основні функції живої речовини в процесі прижиттєвого обміну речовин:

- 1) газообмін – поглинання та виділення  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , парів  $H_2O$ ;
- 2) окиснення (здійснюється мікроорганізмами в ґрунтах та водних середовищах);
- 3) відновлення – здійснюється мікроорганізмами-анаеробами,
- 4) концентрування та акумулювання хімічних елементів із розсіяного стану. Жива речовина відповідає за утворення вугілля, фосфатів, крейди тощо.
- 5) синтез та розклад. Наприклад: процес фотосинтезу – це синтез органічних речовин з  $CO_2$  і  $H_2O$ , а аеробне дихання – їх розклад на  $CO_2$  і  $H_2O$ .

Шляхи міграції хімічних елементів в різних екосистемах визначають трофічні або харчові ланцюги, наприклад:

- Грунт → рослини;
- Грунт → мікроорганізми;
- Рослини → тварини (травоїдні) → тварини (хижаки);
- Водні розчини → живі організми (зоопланктон);
- Водні розчини → рослини (океан) → риби → риби-хижаки.

Для всіх цих ланцюгів характерне переважання поглинання хімічних елементів живими організмами з середовища над їх поверненням. Це явище називають **біогенною акумуляцією** мінеральних сполук живими організмами у процесі їх розвитку та росту.

Для суши запас біомаси складає  $10^{12}$ – $10^{13}$  тон, річний фотосинтез дає  $1,5$ – $5 \cdot 10^{10}$  тон, річне повернення зольних елементів та азоту з опадом –  $10^8$ – $10^9$  тон. Сумарний хімічний стік річок  $3,9 \cdot 10^9$  тон, а сумарний твердий стік річок –  $1,6 \cdot 10^{10}$  тон. Таким чином в природних умовах зберігається баланс між поглинанням і поверненням хімічних елементів в оточує середовище.

**Посмертний тип обміну речовин** спрямований на розклад органічних речовин і повернення хімічних елементів у навколишнє середовище. Головним стає розклад органічних залишків, їх мінералізація зі звільненням зольних (мінеральних) елементів та синтезом якісно нових органічних сполук типу **гумусу**. Разом з гумусом при посмертному типі обміну речовин утворюються різні солі, оксиди, гідроксиди та інші сполуки (вторинні мінерали). У всіх цих процесах приймають участь живі організми. Запаси біомаси, гумусу та енергії, за даними В.А. Ковди, становлять:

- Біомаса –  $3,5 \cdot 10^{12}$  тон.
- Маса гумусу –  $2,4 \cdot 10^{12}$  тон.
- Енергія в живих організмах –  $6,2 \cdot 10^{19}$  Дж.
- Енергія в гумусі –  $5,5 \cdot 10^{19}$ – $10^{20}$  Дж.

Таким чином, біомаса та гумус по вмісту органічних речовин та енергії – це величина одного порядку. Грунт, який містить гумус, – найактивніший компонент біосфери, який одночасно є:

- джерелом хімічних елементів;
- акумулятором мертвої органічної речовини (хімічних елементів та енергії).

Розрізняють чотири типи розкладу органічних речовин:



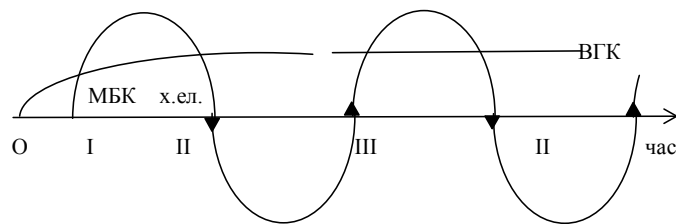
- консервування рослинних залишків (торфоутворення);
- гниття органічних залишків за участю анаеробних мікроорганізмів;
- аеробний розклад органічних залишків, що відповідає за процес гуміфікації організмів (відбувається тільки на суші);
- сухе тління органічних залишків (здійснюється в умовах жарких та сухих пустель).

Усі ці типи відрізняються по швидкості звільнення хімічних елементів, що відбивається на тривалості біологічних циклів. Найбільш тривалим типом розкладу є консервування, особливо у вологому та прохолодному кліматі. Загальною рисою всіх типів розкладу органічних речовин є утворення гумусових кислот і вивільнення зольних елементів

Посмертний тип обміну речовин характеризується відносно найбільш великим періодом у складі повного біологічного циклу, абсолютну тривалість якого можна визначити тільки для окремого живого організму.

Для рослинних і тваринних угруповань (**ценозів і біогеоценозів**) такий розподіл на типи обміну речовин досить умовний, тому що між організмами ценозу і навколишнього середовища обмін речовин здійснюється безперервно.

Великий геологічний і малий біологічний кругообіги протікають одночасно та активно впливають один на одного (рис.97).



**Рис. 97. Розвиток у часі великого геологічного і малого біологічного кругообігів хімічних елементів**

O - початок існування планети Земля; I - виникнення біосфери; II - прижиттєвий тип обміну речовин; III - посмертний тип обміну речовин.

Безперервність біогенної міграції характерна для усього періоду існування біосфери. Біогенна міграція хімічних елементів перебігає разом із геохімічним, гідрохімічним, атмосферним кругообігами, які відносять до великого геологічного кругообігу. На відміну від геологічного кругообігу повнота біологічного циклу дорівнює 90-98 % від ймовірного; 2-10 % складають втрати в результаті біогеохімічної міграції хімічних елементів за межі ландшафту. Така повнота біогеохімічного циклу забезпечує його стійкість у часі, рівновагу його складу і гармонійність взаємодій організмів із навколишнім середовищем.

У результаті біологічного кругообігу відбувається перерозподіл хімічних елементів із гірських порід у ґрунти, рослинні і тваринні організми (табл.70).

*Таблиця 70. Вміст окремих елементів у біосфері*

Елемент	Літосфера (%)	Ґрунти (%)	Рослини (зола) (%)
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Na	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
K	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Ca	$2,96 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
P	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Однією з особливостей біосфери є постійне ускладнення і збільшення видів живих організмів, що обумовлює безперервну появу нових форм біогенної міграції.

У біологічному кругообізі приймає участь три компоненти:

- жива речовина (тварини, рослини, мікроорганізми);
- біогенна речовина, що утворилася при відмиранні живих організмів (гумус);
- біокосна речовина (мінеральні сполуки, які утворені живою речовиною).

За В.А. Ковдою виділяють три рівні біогеохімічних циклів (БГХЦ):

*БГХЦ* на рівні мікробних популяцій, що відповідає за мінералізацію органічних рештків;

*БГХЦ* на рівні нижчих безхребетних організмів ґрунту та води – вони відповідають за акумулюцію (накопичення) гумусу в ґрунті;

*БГХЦ* у лісних та трав'янистих біоценозах – загальна маса його досягає  $10^{12} - 10^{13}$  т, при фотосинтезі за рік рослинністю акумулюється приблизно  $10^{19}$  Дж енергії, попадає у ґрунт з мертвою органічною речовиною  $10^7 - 10^8$  Дж/рік. У гумусі вже накопичено за Ковде  $4 \cdot 10^{18} - 10^{20}$  Дж енергії.

### **3. Поняття про токсичність речовин, їх токсикологічна класифікація**

У хімічній літературі на сьогоднішній день описано приблизно 10 млн. органічних і неорганічних хімічних сполук. Щорічно з'являється близько 300000 нових сполук. Розраховано, що у різних секторах нашого індустріального суспільства використовується 50-100 тис. речовин. Хімія - суть життя. Хімічні речовини створюються у процесі життєдіяльності, змінюються, потім знову руйнуються. Аналогічні перетворення відбуваються у процесі промислового виробництва. Але, на відміну від живих систем, у індустріальному суспільстві створюється також багато речовин, небезпечних для життя.

Промислове виробництво – одне з головних джерел надходження токсичних речовин у навколишнє середовище (табл.71).

Але основним джерелом токсичних речовин у навколишньому середовищі є хімічна та металургійна промисловості.

Великий внесок має інтенсивна хімізація сільськогосподарського виробництва. У містах та навколо авто-страд забруднення спричиняється автотранспортом. В середньому один автомобіль щорічно викидає в атмосферу близько 200 кг СО та СО<sub>2</sub>, 60 кг оксидів Нітрогену, 40 кг вуглеводнів, 2 кг сульфур діоксиду, 0,5 кг Плюмбуму, 3 кг металічного та гумового пилу, до 2 кг канцерогену бенз-а-пірену.

Таблиця 71. Основні забруднювачі довкілля

Галузь	Основна продукція	Основні забруднювачі
Добування корисних копалин	Буре і кам'яне вугілля, металічні руди, мінерали, сіль	Тверді відходи, важкі метали, сіль, пил.
Енергетика	Електрика, пар	Попіл, пил, ПАР, важкі метали, діоксини, пісок, оксиди Нітрогену
Целюлозно-паперова промисловість	Целюлоза, папір, картон	Киснепоглинаюча органіка, хлороорганіка, діоксини
Металургія	Чавун, сталь, алюміній, хром, нікель	Важкі метали, пісок, оксиди Нітрогену, діоксини
Металообробка	Металічні вироби	Тверді відходи, важкі метали, розчинники, масла
Виробництво мінеральних сполук	Цемент, вапно, $TiO_2$ , сіль	Пил, кислоти, солі, важкі метали
Хімічна промисловість	Основні хімічні сполуки, добрива, нафтопродукти. Отрутохімікати, пластмаси і гума, фармпрепарати	Оксиди Нітрогену, пісок. Тверді відходи, важкі метали. Складні суміші хімічних речовин
Харчова промисловість	Харчові продукти, цукор	Киснепоглинаюча органіка, Фосфор, Нітроген

Потенційна небезпека хімічних речовин визначається:

- 1) стійкістю (швидкістю розкладу);
- 2) ліпофільністю (жиророзчинністю);
- 3) токсичністю (отруйністю).

**Стійкість** - це здатність протилежна поняттю розпаду і рухливості. Звичайно, мають на увазі під розпадом хімічні чи біологічні перетворення, котрі призводять до появи простих продуктів або до втрати рухливості і переведення хімічної речовини у біологічно нерухливу форму. Все в природі (від простих молекул до предків людини) повинно було пройти дуже жорсткий конкурс на вакансію в екосистемі. Головний критерій відбору – вписаність до біотичного кругообігу, збільшення його

ефективності. У будь – якій живій субстанції повинен бути її руйнівник. З кожним видом, який порушив цей принцип, зменшив замкнутість біотичного кругообігу еволюція рано чи пізно розставалася, якщо не встигала знайти відповідних рецудентів – деструкторів, здатних відновити замкнутість екологічних процесів.

За масштабами неперероблених забруднювачів природи людство багатократно перевершило усіх подібних порушників. До того ж створення особливо міцних, стійких до корозії матеріалів стало однією з найважливіших науково – технічних задач. При цьому, нібито навмисне, вироби з таких матеріалів призначені для одноразового, або короткочасного використання. Виходить, що глобальна активність людства є переважно сміттеутворюючою.

Коли розпад речовини (біологічний або хімічний) відбувається дуже повільно, то вона буде затримуватися в екосистемі тривалий час і може мігрувати далеко від свого джерела. Звичайно для характеристики стійкості використовують поняття напіврозпаду. **Період напіврозпаду** - це час, за який розпадається половина кількості сполуки. Період напіврозпаду залежить не лише від природи хімічної сполуки, але й від того, у якому середовищі знаходиться забруднювач - водному, ґрунтовому чи повітряному.

**Ліпофільність** визначає саме біологічну небезпеку забруднювача. Жиророзчинні сполуки легко проникають через біологічні мембрани за механізмом простої дифузії. Вони накопичуються у клітинах, особливо у жировій тканині і практично випадають із нормального метаболізму. Стійкі гідрофобні отрути, наприклад ДДТ або гексахлоран вже набагато пережили усі заборони на їх виробництво та використання. Вони продовжують глобальну циркуляцію, накопичуються в представниках все нових поколінь комах, риб, птахів, тварин та людей. Дрібні організми з'їдаються великими. Великі організми мають менш інтенсивний обмін речовин. Це веде до накопичення небажаних речовин у тілі консументів. Так, в клітинах мікроводорослей та бактерій концентрація ДДТ у 20 – 100 разів вища, ніж у воді, в тілі личинок комах – у 500 – 1000 разів, в тілі риб – у 5 – 12 тисяч разів, в тілі водоплаваючих птахів, які годуються рибою – у 30 – 100 тисяч разів. Сліди ДДТ майже повсюди знайдені у жирових тканинах людей, у спермі та жіночому молоці.

Водорозчинні (гідрофільні) забруднювачі легко виводяться з організму у нормальному обміні речовин. Ліпофільність оцінюють за відношенням до розчинності у ліофільному органічному розчиннику (н - октані) або воді.

**Токсичність** - властивість речовини викликати порушення нормальної життєдіяльності організму. В природі існують різноманітні біологічні отрути (змії, павуки, деякі види жаб, рослинні отрути тощо). Але вони на відміну від штучних отрут, майже завжди надійно заховані у живих носіях та легко розкладаються після їх загибелі.

Звичайно речовина стає токсичною при деякій концентрації. Поняття "отрута" і "отруйність" іноді досить важко визначити у кількісному відношенні. Ще середньовічний лікар і фізіолог Парацельс говорив, що всі речовини можуть бути отрутою, справа лише у дозі. Крім класифікації за хімічними ознаками (важкі метали, пестициди, органічні сполуки і т.п.) і джерелами надходження (промислові викиди, сільськогосподарські відходи і т.д.) існують суто токсикологічні класифікації. Вони базуються на медико-клінічному принципі, на оцінці ефекту дози, на походженні і властивостях.

#### **Медико-клінічна класифікація**

**Речовини локальної дії.** Це речовини, які діють у місці надходження, утворюють хімічні опіки. Наприклад, концентровані кислоти і луги, агрохімікати.

**Речовини резорбційної дії.** Це речовини, які проникають у органи і тканини і розповсюджуються по організму.

**Речовини змішаної дії.** У деяких концентраціях можуть проникати у організм, розповсюджуватись у органах і тканинах, а у інших концентраціях - діють локально, створюючи опіки.

#### **Класифікація за ефектом дози**

**Концентраційні отрути** – у їх дії головну роль відіграє концентрація. Коли кількість речовини при разовому надходженні не перевищує порогову, то отруйна дія відсутня.

**Кумуляційні отрути** – можуть накопичуватися в організмі при введенні невеликими нетоксичними порціями. Після того, як накопичиться порогова концентрація, проявляється ефект отруєння. Це найнебезпечніша група отрут.

**Сумаційні отрути** займають проміжне положення між концентраційними і кумуляційними. Їх токсична дія не залежить від дози. Тимчасова присутність у організмі двох або декількох таких речовин викликає отруєння, навіть коли окремо вони не отруйні.

#### **Класифікація за походженням і властивостями**

**Токсикант** – будь-яка речовина з токсичною дією.

**Ксенобіотик** – речовина, яка не утворюється у природі і не є компонентом екосистем, але деякі живі організми здатні її використовувати.

**Токсин** – токсична органічна речовина, яка створена живими організмами.

**Резорбтивні речовини** – це найбільш небезпечна частина забруднювачів довкілля. Місце, де відбувається реакція на ці речовини (орган чи тканина), називають хемочутливим рецептором.

Резорбція може відбуватися через поверхню тіла, слизові оболонки, шлунково-кишковий тракт, кров та лімфу.

Основні місця резорбції для токсичних хімічних речовин:  
тонкий кишечник при пероральному введенні;  
легеневі альвеоли при інгаляційному;  
відкриті ділянки тіла й очі при перкутанному.

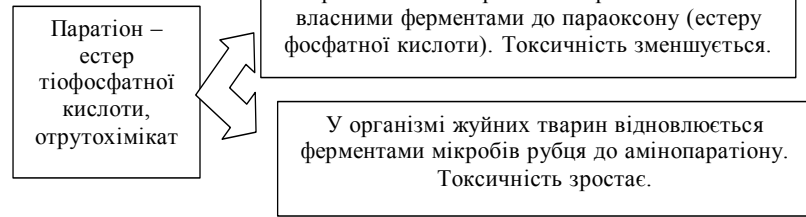
Один із найважливіших шляхів введення – пероральний. На **інтенсивність всмоктування** токсичних речовин впливає вміст шлунку і кишечника. Є речовини, які підсилюють чи послаблюють резорбцію:

**підсилюють** – жири, олії, алкоголь, відсутність їжі у шлунку;

**уповільнюють** – клітковина, пектин, активоване вугілля та інші адсорбенти.

**Метаболізація** – це процес перетворень резорбційних речовин у організмі, у результаті якого змінюється їх токсичність. У результаті метаболізації можуть утворюватися як менш токсичні сполуки, так і більш токсичні. Ці перетворення залежать як від природи токсиканта, так і від особливостей метаболізму.

Наприклад:



Хронічне надходження токсичних речовин у кількостях, які перевищують допустиму добову дозу, але менших за напівлетальні дози, називають **хронічною токсичністю**.

Хронічна токсичність викликає різні, часто довготривалі, порушення здоров'я. Найбільш важкими наслідками хронічного отруєння є:

- онкогенний ефект;
- тератогенний ефект;
- спадкові порушення – мутації.

Хронічні отруєння досить важко регламентувати як через тривалість досліджень, так і через неможливість повністю екстраполювати результати дослідів на тваринах на людський організм.

У багатьох випадках гостра дія речовин дуже відрізняється від хронічної. Речовини з низькою гострою токсичністю можуть мати високу хронічну токсичність.

Дія хімічної речовини залежить від її тривалості перебування у середовищі та концентрації. Для того, щоб оцінити дію хімічної речовини на біоту потрібно визначитися з хімічними, біологічними і фізичними властивостями речовини, які визначають її послідовні перетворення. Тобто потрібно відповісти на питання:

- 1) куди поступають речовини?
- 2) як вони поведуть себе в оточуючому середовищі?
- 3) чи розкладаються до нешкідливих сполук?

Саме послідовність перетворень визначає перебування токсичної речовини у навколишньому середовищі та в екосистемах. Хімічна речовина буде переноситися від джерела появи, розподілятися (часто нерівномірно) по основних компонентах екосистеми і середовища (повітря, ґрунт, вода, біота) і перетворюватися у похідні речовини, які можуть бути більш або менш токсични-

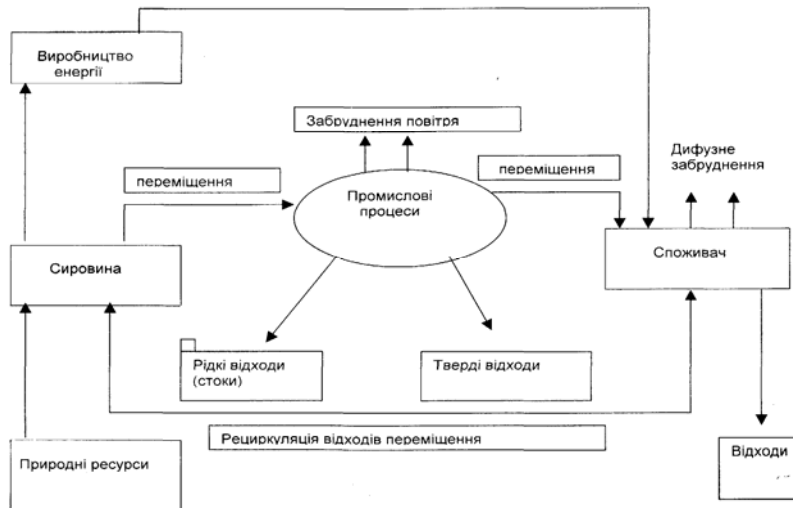


ми у порівнянні з початковою речовиною. Наприклад, речовини з низькою ліпофільністю затримуються у воді, а речовини з високою ліпофільністю легко адсорбуються на часточках і осаджуються з донними осадками. Якщо речовини характеризуються ліпофільністю і летючістю, то вони будуть переходити з води у повітря.

Ступінь забруднення довкілля і тривалість знаходження речовини у екосистемах залежить від частоти і інтенсивності викиду токсичних речовин із джерела. Ці викиди можуть бути випадковими з високими концентраціями (наприклад, аварія на ЧАЕС), із низькими концентраціями (тут прикладів може бути безліч) і хронічними (металургійне виробництво). Хронічні забруднення можуть бути безперервними (постійними) чи дискретними. Наприклад, у наших широтах хронічне забруднення повітря від роботи котелень має дискретний сезонний характер. Загальна схема переміщення токсичних речовин промислового виробництва нагадує схеми біогеохімічних циклів. Тут є свої резервуари і свої потоки. Ця подібність не лише формальна. Всі процеси переміщення речовин, незалежно від їх походження, мають спільні рушійні механізми, і протікають у відповідності зі спільними законами (рис.98). У процесі виробництва отримуємо вироби, які нам потрібні і за які ми готові заплатити. Для їх виготовлення необхідна сировина, у якості якої використовуються природні ресурси.

Але сировиною може бути також повторно перероблені промислові вироби. Сировина доставляється на промислові об'єкти, де, у результаті хімічної, механічної чи іншої обробки, вона перетворюється на вироби.

Для цього необхідна енергія, яку отримують із різних джерел. Наприклад, при спалюванні вугілля чи нафти, при перетворенні потенціальної енергії води в електричну. Весь цей кругообіг речовин і енергії супроводжується втратами речовин і енергії. Ці втрати можуть бути випадковими чи спеціальними (відходи виробництва). Виробничі процеси ніколи не бувають абсолютно чистими. Завжди з'являються якісь відходи - у вигляді диму, який викидається в атмосферу, забрудненої води, яка направляється у водоймища, або твердих відходів, які вивозять на смітники.



*Рис. 98. Загальна схема переміщення токсичних речовин*

Такі забруднення називають точковими, їх джерела та кількість легко контролюються. Викиди таких відходів називають **емісіями**.

Але промислові забруднення зв'язані не лише з безпосередніми емісіями підприємств. Основними джерелами забруднення у деяких випадках стають самі виробники. Це джерело виникає тоді, коли промислові виробники починають використовувати. Наприклад, автомобілі, пестициди, добрива, миючі засоби. Коли виріб неможливо відновити чи повторно використати, то він також може бути джерелом забруднення. Різноманітні використані матеріали у промислових розвинутих країнах створюють величезне навантаження на довкілля.

Такі види забруднень називають **дифузними**, їх важко оцінювати кількісно і контролювати.

Таким чином, аналізуючи промислові забруднення, потрібно повністю оцінювати їх біогеохімічний життєвий цикл від добування сировини до остаточного руйнування виробу. Такий принцип оцінки "життєвого" циклу в останні роки покладають у основу оцінки екологічної дії промислового виробу. Відповідальність за забруднення навколишнього середовища лежить не лише на виробникові, але й на споживачеві.

Кінцева доля хімічної речовини в екосистемі залежить також від фізико - хімічних характеристик системи:

- 1) температури;
- 2) вологості;
- 3) вмісту кисню;
- 4) рН;
- 5) солоності;
- 6) наявності і концентрації біогенних речовин;
- 7) кількості гумусу;
- 8) наявності інших забруднювачів;
- 9) характеристики біоти.

## **Тема 26. Біогеохімічні цикли та значення макро- та мікроелементів.**

### **1. Загальна характеристика біогеохімічних циклів найважливіших біофільних елементів**

У природі біогеохімічні цикли тісно пов'язані один з одним і відповідні потоки хімічних елементів співіснують разом. Тому можна сказати, що виділення окремих біогеохімічних циклів досить умовне. Одні і ті ж групи живих організмів, розкладаючи чи синтезуючи сполуки, одночасно використовують різні елементи. Прикладом може бути розкладення органічних решток рослин і тварин. Ці процеси є складовою частиною циклів Нітрогену, Карбону, Сульфору та інших (табл. 72).

Вуглеводи із зеленого листа попадають в гілки й коріння та в інші органи рослин, де проходить синтез нових органічних сполук. Тварини, з'їдаючи рослини, синтезують в своєму тілі специфічні для їх організмів речовини. Рештки рослин і тварин служать їжею для мікроорганізмів, які створюють у свою чергу власні органічні сполуки. Так і виникла вся різноманітність природних органічних сполук – сотні тисяч вуглеводів, жирів, білків та інших.

Таблиця 72. Загальна характеристика основних біогеохімічних циклів

Елемент	Процес	Хімічні перетворення	Функція біологічних груп
<b>Карбон</b>	Фіксація вуглекислого газу	$\text{CO}_2 \rightarrow$ органічна матерія	Фотосинтезуючі організми (рослини, водорості, бактерії). Хемоавтотрофні організми (нітрифікуючі бактерії, сульфо-, залізо- та гідрогенні бактерії)
	Аеробне дихання	Органічна матерія $\rightarrow \text{CO}_2$	Усі рослини й тварини, аеробні мікроорганізми
	Органічний розклад або мінералізація	Органічна матерія $\pm \text{O}_2 \rightarrow$ неорганічна матерія	Мікроорганізми (гриби й бактерії)
	Метаноутворення	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (або прості органічні компоненти, такі як ацетати) $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Метанобактерії
<b>Нітроген</b>	Азотфіксація	$\text{N}_2 \rightarrow \text{RNH}_2$ (органічні аміни)	Вільноживучі прокаріоти ( <i>Azotobacter</i> spp., деякі <i>Clostridium</i> spp., деякі <i>Cyanobacteria</i> , фотосинтетичні бактерії). Симбіотичні прокаріоти ( <i>Rhizobium</i> spp. та інші)
	Нітрифікація	$(\text{NH}_3)\text{NH}_4^+, \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	Хемоавтотрофні нітрифікуючі бактерії
	Асиміляційна денітрифікація	$\text{NO}_3^- \rightarrow$ амінокислоти $\rightarrow$ білки	Рослини, тварини, мікроорганізми
	Дисиміляційна денітрифікація	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$	Анаеробні бактерії
	Амоніфікація	Органічний нітроген $\rightarrow \text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$	Багато мікробів, особливо бактерії

<b>Сульфур</b>	Сульфоокиснення	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	Пурпурові і зелені сульфатні фотосинтезуючі бактерії, окремі хемоавтотрофні сульфоокиснювальні ціанобактерії
	Дисиміляція сульфатів	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	Сульфовідновлюючі бактерії
	Асиміляційне відновлення	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ сульфуровмісні амінокислоти	Багато рослин, бактерії
	Утворення диметилсульфіду	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{S}$	Деякі морські водорості
<b>Цикли металів</b>	Окиснення та відновлення Феруму та Мангану	$\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$	Залізобактерії та марганцеві бактерії

Після відмирання організмів їх рештки, розпадаючись, частково "мінералізуються", тобто знову перетворюються в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і мінеральні солі.

Таким чином, протягом геологічної історії жива речовина за допомогою фотосинтезу розділила фізико-хімічне середовище Землі на дві протилежності: окиснювальну з вільним киснем на земній поверхні та відновлювальну в болотах, мулах, глибоких підземних водах. Фотосинтез і мінералізація – це протилежні процеси утворення і розпаду органічних речовин, які утворюють єдиний біологічний кругообіг, атомів у природі. При мінералізації виділяється енергія, поглинута при фотосинтезі. Частина її виділяється у вигляді теплоти, а частина виконує роботу. Коли природні води збагачуються органічними кислотами,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , іншими продуктами розпаду рослинних рештків, вони стають агресивними – виконують "хімічну роботу". Вони легко руйнують гірські породи, перетворюючи їх у ґрунти, кору вивітрювання і т. д.

## 2. Кругообіг Карбон, Нітрогену та Оксигену

### Кругообіг Карбону.

Серед великої кількості хімічних елементів, із яких складаються живі організми, Карбон (вуглець) можна назвати ключовим, його біофільність складає 7800. Здатність атому Карбону формувати довгі ковалентні ланцюжки є основою органічної й біологічної хімії.

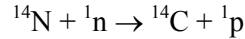
До утворення біосфери Карбон знаходився у вигляді графіту, алмазу, карбідів – у літосфері, в атмосфері – у вигляді легких вуглеводнів та  $\text{CO}_2$ , при чому  $\text{CO}_2$  складав 91% атмосфери. Після утворення біосфери відбулася корінна зміна розподілу Карбону в природі. В атмосфері його вміст став 0,03%, у літосфері – у вигляді карбонатів ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), його вміст – 0,35%, в живій речовині – 18% від маси. Таким чином, жива речовина – акумулятор Карбону на Землі. Зараз відомо більше 1 мільйона карбонових сполук, тисячі з яких є життєво необхідними для біологічних процесів. У природі Карбон зустрічається у семи ізотопних формах (табл. 73).

Таблиця 73. Ізотопні форми Карбону

Стабільні ізотопи	Радіоактивні ізотопи
$^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$	$^{10}\text{C}$ , $^{11}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{15}\text{C}$ , $^{16}\text{C}$

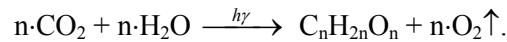
Період напіврозпаду радіоактивних ізотопів коливається у значних межах: від 0,74 секунд у  $^{16}\text{C}$  до 5726 років у  $^{14}\text{C}$ . Через незначні періоди напіврозпаду та особливості утворення, лише стабільні ізотопи та радіоактивний ізотоп  $^{14}\text{C}$  (радіокарбон) відіграють істотну роль у біогеохімічних циклах Карбону. Найпоширенішим ізотопом є  $^{12}\text{C}$ , на долю якого припадає майже 99% від всього Карбону. Близько 1% – становить ізотоп  $^{13}\text{C}$ . Між окремими резервуарами Карбону існують незначні, але суттєві відмінності в ізотопному складі. Вони дозволяють визначити шляхи його міграції. Особливо велике значення мають наступні ізотопні відмінності по відношенню до радіокарбону. Період напіврозпаду цього ізотопу по відношенню до віку різних геологічних перетворень дуже незначний. Тому гірські породи містять лише стабільні ізотопи. Єдиним джерелом утворення радіонукліду  $^{14}\text{C}$  виступають верхні шари атмосфери. Тут нейтронна компонента космічного випромінювання

вступає у взаємодію з атомами Нітрогену, що призводить до утворення радіокарбону за схемою:

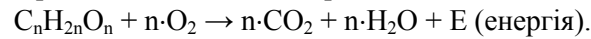


Інтенсивність нейтронного потоку більш менш стала, а головна форма знаходження Карбону в атмосфері – вуглекислий газ. Таким чином, міграція радіокарбону є показником обміну речовин між атмосферою та іншими геосферами. Завдяки тому що фотосинтез постійно зв'язує значні кількості вуглекислого газу, у живих організмах вміст ізотопу  $^{14}\text{C}$  досить високий. Після смерті організму він випадає з прижиттєвого обміну речовин. Накопичення  $^{14}\text{C}$  припиняється. Це явище лежить в основі радіовуглецевого методу визначення віку органічних залишків.

Двигуном, що змінив зовнішній вигляд планети був фотосинтез:



Організми, для яких єдиним джерелом вуглецю є  $\text{CO}_2$  називають автотрофами. Зворотний процес (зі звільненням енергії) окиснення живої речовини киснем повітря називають диханням:



Ці два процеси (фотосинтез та дихання) – основа існування біосфери.

Кругообіг Карбону починається з фіксації атмосферного  $\text{CO}_2$  при фотосинтезі. Основний шлях кругообігу:  $\text{CO}_2$  – жива речовина –  $\text{CO}_2$ . Але частина Карбону при цьому вилучається з кругообігу у вигляді осадових порід (карбонатів).

Розраховано, що рослинність суші засвоює весь атмосферний Карбон за 3–4 роки, тобто для  $\text{CO}_2$  тривалість біогеохімічного циклу складає 3–4 роки. Для гумусосфери тривалість циклу кругообігу Карбону – 300–400 років, де він складає 2-3% від її загальної маси (приблизно  $5 \cdot 10^{10}$  тон).

При фотосинтезі за рік поглинається  $2 \cdot 10^{10}$  тон Карбону, а повертається в процесі дихання  $1,1 \cdot 10^{10}$  тон.

На сучасному етапі до цих двох процесів додається ще й техногенний фактор, він складає 6-10% від загального об'єму кругообігу Карбону ( $5-6 \cdot 10^9$  тон).

Повний кругообіг Карбону в біосфері складається з двох циклів: наземного (рис. 99) та морського. Морський цикл в основному автономний та мало залежить від наземного.

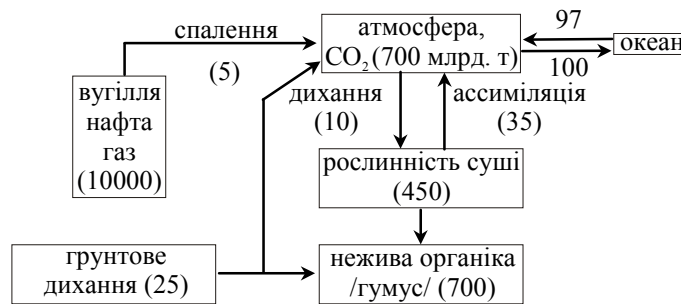


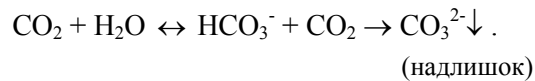
Рис. 99. Блок-схема наземного кругообігу Карбону ( $10^9$  т/рік).

Фотосинтетичне перетворення сонячного світла у хімічну енергію відкрило новий етап у геохімічних процесах. Вуглекислий газ первинної атмосфери був зафіксований у вигляді живої речовини. Саме з неї були сформовані величезні запаси кам'яного вугілля, нафти та природного газу, відбулася корінна зміна розподілу Карбону в природі (табл. 74).

Таблиця 74. Розподіл Карбону в природі (%) (за В.А. Ковдою)

Компоненти	Карбон
Літосфера	0,1 – 0,02
Жива речовина	18
Ґрунт	2 – 3
Атмосфера	0,01

Газообмін між океаном та атмосферою регулює кількість CO<sub>2</sub> в атмосфері:





При надлишку  $\text{CO}_2$  в атмосфері відбувається накопичення карбонатів у гідросфері.

У ході розвитку й ускладнення різноманітних форм життя сформувалися численні біогеоценози, які стали місцем постійного перетворення одних вуглецевих сполук в інші. Рослинність Землі породила гумус – основу родючості ґрунту. Саме у ґрунті та океані завершується руйнування більшості органічних сполук.

### Кругообіг Нітрогену

Нітроген – один із самих розповсюджених елементів у природі, його біофільність – 160 (другий після Карбону). В космосі по розповсюдженню він займає 4 місце, після Гідрогену, Гелію та Оксигену. Цикл Нітрогену включає такі резервуари:

- азот, аміак та оксиди Нітрогену атмосфери;
- Нітроген, що входить до складу живих організмів у вигляді білків та інших нітрогеновмісних полімерів;
- неорганічні та прості органічні сполуки Нітрогену, які містяться у ґрунті та океанах;
- неорганічні сполуки Нітрогену гірських порід.

Окремі резервуари пов'язані між собою потоками як фізичної, так і хімічної природи (рис. 100).



Рис.100. Процеси нітрифікації і денітрифікації Нітрогену ( $10^{15}$  г/рік).

Живі організми містять близько 0,3% від загальної кількості Нітрогену на планеті, але його розподіл нерівномірний (табл. 75).

**Таблиця 75. Розподіл Нітрогену в живій речовині**

Компонент	Кількість (т)
біомаса біосфери	$> 1,5 \cdot 10^{11}$
Грунт	$\sim 1,5 \cdot 10^{11}$
Рослини	$1,1 \cdot 10^9$
Тварини	$6,7 \cdot 10^7$

Атмосфера, в цьому полягає головна біогеохімічна особливість міграції Нітрогену, є найбільшим його резервуаром в природі у вигляді  $N_2$ . Вміст азоту у повітрі 78,09% по об'єму і 75,6% за масою. Головними джерелами азоту в атмосфері є живі організми. Крім того, запаси азоту, аміаку, хлориду амонію та оксидів Нітрогену можуть поповнюватися за рахунок вулканічних газів (ювенільні надходження). Останнім часом значну кількість газоподібних сполук Нітрогену виділяє в атмосферу промисловість  $-(200-350) \cdot 10^6$  т.

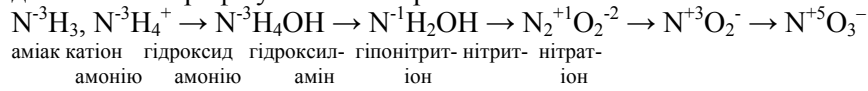
Нітроген атмосфери може повертатися в ґрунт і у воду океанів та прісноводних водоймищ двома шляхами. Оксиди Нітрогену, взаємодіючи з водяним паром, утворюють кислоти, які разом з опадами повертаються на землю. Аналогічним шляхом може повернутися й аміак. Але найбільш значимим у потоці атмосфера  $\rightarrow$  ґрунт є фіксація атмосферного азоту живими організмами. Азотфіксація властива лише прокаріотичним організмам: синьо-зеленим водоростям, анаеробним бактеріям та бульбашковим бактеріям бобових рослин. Результатом азотфіксації є перетворення нітрогеновмісних газів у форму розчинних солей, які можуть бути використані рослинами.

Коренева система рослин засвоює тільки іонні форми Нітрогену – катіон амонію  $NH_4^+$  і нітрат-іон  $NO_3^-$ . Це так званий мінеральний Нітроген ґрунту. Його вміст складає, як правило, біля 1% від загальної кількості ґрунтового Нітрогену. Рослини повертають Нітроген у ґрунт з листовим опадом і відмерлими частинками, тобто у формі органічного Нітрогену. Основною формою ґрунтового Нітрогену є гумус. Коли б Нітроген гумусу повністю засвоювався б рослинами, його вистачило б на багато десятиріч навіть у випадку бідних ґрунтів. Але мінералізація органічного Нітрогену мікроор-

ганізмами проходить повільно і тому ґрунти часто бідні мінеральним Нітрогеном. Загальна схема мінералізації (**амоніфікації Нітрогену**) виглядає так:

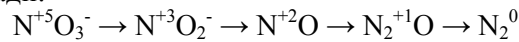
Гумус і нерозкладені білки → амінокислоти → амоніфікація ( $\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$ )

Перетворення аміаку або катіону амонію в нітрат-іони називається процесом **нітрифікації**, який проходить у результаті життєдіяльності нітрифікуючих бактерій:



В результаті амоніфікації й нітрифікації Нітроген не втрачається ґрунтами, а тільки переходить з органічної форми в мінеральну.

Важливим для кругообігу Нітрогену є те, що утворювати азот можуть лише бактерії. Процес мікробіологічного відновлення Нітрогену із нітратів у нижчі оксиди ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) і молекулярний азот ( $\text{N}_2$ ), який називається **денітрифікацією**, протікає через наступні стадії:



Денітрифікація здійснюється групою бактерій – денітрофікаторів і по масштабу така, як вимивання Нітрогену водами.

Побічними продуктами нітрифікації і денітрифікації є утворення оксидів Нітрогену, які відіграють значну роль у підтриманні існуючого озонного шару (рис.101).

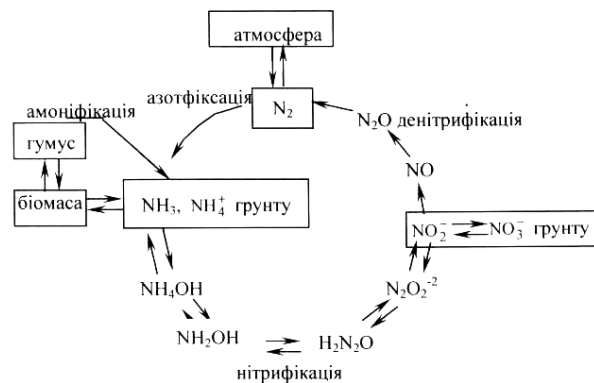


Рис. 101. Хімічні стадії кругообігу Нітрогену

Головним джерелом оксидів Нітрогену для атмосфери виступають нітрофікатори й денітрофікатори. Крім того, оксиди можуть утворюватися під час грози (атмосферна фіксація Нітрогену):



Близькі за своєю природою до ґрунтових, але дещо менш масштабні, процеси по обміну Нітрогену відбуваються в морях та океанах, а також у річках та озерах. Тут головні перетворювачі Нітрогену – синьо-зелені водорості та анаеробні бактерії. Значна частина нітрогенвмісних сполук акумулюється у нафті, торфі та кам'яному вугіллі. Після спалювання цих продуктів Нітроген повертається в атмосферу у вигляді різних газів (табл.76.).

**Таблиця 76. Річний баланс Нітрогену в природі (за В.А. Ковдою).**

Джерела надходження	Кількість ( $\cdot 10^6$ т)
Біологічна фіксація:	54
Ґрунтова	44
Морська	10
Промислова фіксація	30
Атмосферна фіксація	7,6
Ювенільні надходження	0,2
Всього прихід	91,8
Витрати:	
Денітрифікація у ґрунті	43
Денітрифікація у морі	40
Відкладення	0,2
Всього витрат	83,2
Залишок	8,6

За розрахунками В.Н. Кудеярова річна норма споживання Нітрогену на одну людину дорівнює 5 кг і у 2000 році сумарна потреба людства у фіксованому Нітрогені вийшла на рівень  $32,5 \cdot 10^9$  т. Задовольнити її може лише зростання врожайності сільськогосподарських культур за рахунок внесення у ґрунт високих доз нітратних добрив ( $\sim 30 \cdot 10^6$  т/рік у перерахунку на Нітроген), що є головною причиною змінення природною кругообігу Нітрогену (табл. 17). Крім цього, систематичне застосування великих доз нітратних добрив призводить до зараження “перегодованих” рослин шкідливими

сполуками (нітратами й нітритами) і змін самого ґрунту: активізується діяльність бактерій, що розкладають гумус, він мінералізується і родючість ґрунтів зменшується. З урахуванням викидів від спалювання пального загальна надлишкова кількість Нітрогену складає близько  $19 - 10^6$  т/рік, що веде до "нітрифікації" біосфери. Концентрація нітратів у природних водах перевищує ГДК ( $45 \text{ мг/л NO}_3^-$ ) іноді в десятки разів (особливо в агропромислових районах), що приводить до отруєння споживачів (нітрати переводять гемоглобін у метгемоглобін, що не здатний переносити кисень і утворюють канцерогенні речовини типу  $R_2N - N=O$  – нітрозаміни).

Таким чином, проблема кругообігу Нітрогену ( $10^{15}$  г/рік) набуває все більшої гостроти і вимагає свого вирішення за рахунок суворого дотримання його балансу.

### Кругообіг Оксигену

Оксиген – хімічний елемент шостої групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 8, атомна маса 15,9994. Елемент має три стійкі ізотопи:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , середній вміст яких складає відповідно 99,759%, 0,037%, 0,204% від загального числа атомів Оксигену на Землі. У вільному стані Оксиген зустрічається у вигляді двох алотропних модифікацій – "звичайного" кисню  $\text{O}_2$  і озону  $\text{O}_3$ . При нормальних умовах кисень – газ без кольору й запаху. Важко назвати інший елемент, котрий грав би на нашій планеті таку ж важливо важливу роль, як Оксиген.

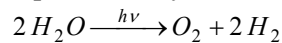
Оксиген – усюди. У вигляді сполук він поширений на земній поверхні так, як ніякий інший елемент. Він становить біля 8/9 вагових частин води (88,8% по масі), яка, у свою чергу, займає майже 3/4 земної поверхні. У твердій зовнішній оболонці Землі – земній корі на долю зв'язаного Оксигену припадає 47,0% по масі або 58% по числу атомів (це значить, що з кожних 100 атомів земної кори 58 – це атоми Оксигену).

Разом з азотом і незначною кількістю інших газів кисень  $\text{O}_2$  утворює атмосферу, де його міститься 23,15% по масі або 20,95% по об'єму – всього ж  $1,5 \cdot 10^{15}$  т. Незважаючи на незначну розчинність вільного кисню у воді, його загальна кількість у водоймах дуже велика:  $1,5 \cdot 10^{13}$  т. Якби розчинений кисень повернувся в ат-

мосферу, то зайняв би при нормальних умовах об'єм біля 10 млн. км<sup>3</sup>. Оксиген у зв'язаному стані входить до складу таких біологічно важливих речовин живих організмів, як вода, білки, жири, вуглеводи, нуклеїнові кислоти й інші. В цілому Оксиген складає 50–85% ваги тваринних і рослинних організмів, його біофільність – 1,5.

Вільний кисень – могутній діяч на земній поверхні, "геохімічний диктатор". З його появою багато процесів на Землі стали протікати по-іншому. Він перевів велику кількість Сульфуру із стану S<sup>-2</sup> у S<sup>+6</sup> і заставив його енергійно мігрувати – переміщуватись по Землі. Коли в атмосфері з'явився кисень, він почав окиснювати сульфідів і на Землі з'явилися сульфати. Накопичений в атмосфері вільний кисень став окиснювати залізо і марганець, осаджуючи, переводячи їх в осад, у вигляді практично нерозчинних сполук трьохвалентного Феруму й чотирьохвалентного Мангану.

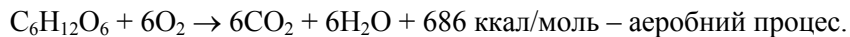
Земля – єдина планета нашої сонячної системи, в атмосфері якої є велика кількість O<sub>2</sub>. Вільний кисень – необхідна умова існування більшості живих організмів і сам є продуктом життя. Не тільки весь атмосферний кисень, але й значна частина "викопного" кисню осадових порід має фотосинтетичне походження. Кількість вільного кисню, яка утворилася під дією ультрафіолетових променів за рахунок небіологічного фотолізу двох молекул води у верхніх шарах атмосфери, складає лише тисячні долі відсотка від того, який виробляється під час фотосинтезу:



Рослинний світ біосфери щорічно виділяє в процесі фотосинтезу біля 430–470 млрд. т. кисню. В нашу епоху весь кисень атмосфери проходить через живу речовину приблизно за 2000 років.

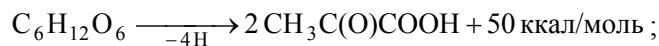
Роль вільного кисню подвійна:

- O<sub>2</sub> – продукт життєдіяльності живої речовини (фотосинтез);
- O<sub>2</sub> – основа окислювального метаболізму живих організмів (кисневе дихання):

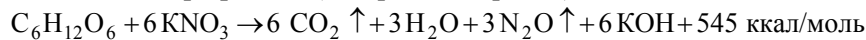


Крім аеробних процесів дихання існують анаеробні (безкисневі) процеси, наприклад:

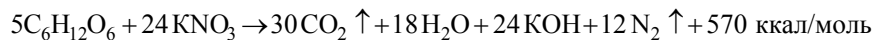
- бродіння (анаеробний процес):



–денітрифікація (анаеробний процес):



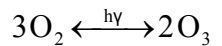
або



– десульфатизація (анаеробний процес):



Крім того, що атмосферний  $\text{O}_2$  – основа життя, він є й джерелом озону на Землі:



Озон був відкритий в 1785 р. голландським фізиком М. Ван-Марумом. В 1840 р. швейцарський хімік Х.Ф. Шонбейн детально вивчив особливості газу і дав йому назву "озон" (від грецького діє-слова "озо" – пахну).

Невелика його кількість завжди знаходиться в атмосфері. Але якби зібрати навіть весь атмосферний озон, він утворив би біля поверхні Землі шар завтовшки всього 3–5 мм.

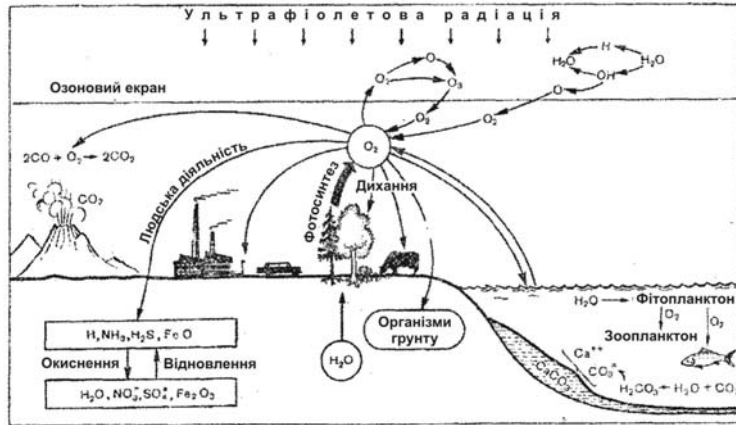
Головну частину енергії сонячного випромінювання несуть світлові хвилі довжиною від  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  см. Найкоротші з них, від  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-5}$ , це ультрафіолетові промені. Якби весь їх потік дійшов до Землі, то живі організми були б приречені на смертельні опіки, загибель. Але найенергічніші і найнебезпечніші, так звані жорсткі ультрафіолетові промені, зустрічаючись на великій висоті з молекулами  $\text{O}_2$ , викликають перетворення їх в  $\text{O}_3$ , витрачаючи на це свою енергію:

Так пагубна для життя частина сонячного випромінювання затримується на далеких підступах до поверхні Землі. В атмосфері над нічною половиною Землі вміст озону зменшується, і лише ранкове Сонце відновлює рівновагу.

В даний час наявність вільного кисню в атмосфері і Світовому океані – обов'язкова умова існування життя на нашій планеті. Оксиген входить до складу практично всіх органічних сполук. Він приймає участь у великій кількості біохімічних реакцій окиснення

органічних речовин, які забезпечують енергією всі процеси життєдіяльності організмів біосфери.

У зв'язку з тим, що Оксиген входить до складу багатьох поширених на Землі неорганічних і органічних сполук, його кругообіг досить складний. Основні напрямки цього кругообігу це – утворення вільного кисню при фотосинтезі та його поглинання в процесі дихання живих організмів (рис. 102).



**Рис. 102. Кругообіг Оксигену в природі**

У кругообіг Оксигену входять не тільки зовнішні сфери Землі – атмосфера, гідросфера, земна кора, але й більш глибока, підстиляюча земну кору, мантія.

В даний час найбільший вплив на кругообіг Оксигену в біосфері має діяльність людини. Людство щорічно використовує біля  $1 \cdot 10^{10}$  т молекулярного кисню. Велика кількість кисню витрачається автомобілями, літаками, теплоходами і т. д.

Підраховано, що кількість атмосферного Оксигену еквівалента кількості Карбону в стародавні часи (у вугіллі, нафті, газі, графіті тощо) і знаходиться у співвідношенні 32 до 12. Тобто на кожні два атоми Оксигену, що знаходяться в атмосфері, припадає один атом Карбону відкладень.

Розширення площ, які займає зелена рослинність, підвищення її фотосинтетичної діяльності й продуктивності – основні умови збереження постійності газового складу атмосфери. Загальні запаси  $\text{O}_2$  на Землі –  $590 \cdot 10^{20}$  т.



### 3. Кругообіг Гідрогену(води), Фосфору, Сульфур та Кальцію

#### Кругообіг Гідрогену

Гідроген – дев'ятий за поширенням на Землі елемент, суміш двох ізотопів: протія  ${}^1_1\text{H}$  і дейтерія  ${}^2_1\text{H}$ . Обидва вони стабільні, не радіоактивні; 1 т води вміщує близько 40 г дейтерія.

Тритій  ${}^3_1\text{H}$  – радіоактивний ізотоп Гідрогену з  $\beta$  – випромінюванням і періодом напіврозпаду 12,5 років. Одержують його з дейтерія в результаті ядерних реакцій. В атмосфері його дуже мало ( $4 \cdot 10^{-15}\%$  від загальної кількості атомів).

При звичайних умовах водень – безбарвний, без запаху й смаку, самий легкий в природі газ: 1 л його при нормальних умовах має масу 0,09 г, тобто він в 14,5 рази легший за повітря й в 16 разів легший від кисню.

У вільному стані  $\text{H}_2$  зустрічається дуже рідко, в великих кількостях він знаходиться у вулканічних та природних газах. Зовсім мало вільного водню в атмосфері (0,0001% за числом атомів). У навколосемному просторі Гідроген у вигляді потоку протонів утворює внутрішній “протоновий” радіаційний пояс Землі.

Гідроген володіє сильними відновними властивостями, тому в сполуках проявляє ступінь окиснення +1 (крім гідридів лужних і лужноземельних металів –  $\text{Na}^+\text{H}^-$ , в який гідроген має ступінь окиснення -1).

Його середній вміст у літосфері – 0,9%, гумусі – 5%, рослинах – 6,5%, тваринах – 9,4%, гідросфері – 11,19%.

В безкисневому середовищі основною формою існування Гідрогену є вуглеводні, в кисневій атмосфері – вода. Вода, це не тільки джерело Гідрогену для автотрофних організмів, але й середовище існування життя на Землі.

Основним джерелом Гідрогену для синтезу органічних речовин є  $\text{H}_2\text{O}$ . Кругообіг води в біосфері припускає, що кількість води, що випарувалась дорівнює кількості опадів. Тривалість циклу кругообігу  $\text{H}_2\text{O}$  в системі гідросфера – атмосфера – літосфера – біосфера – гідросфера складає 2 млн.років (рис.103).

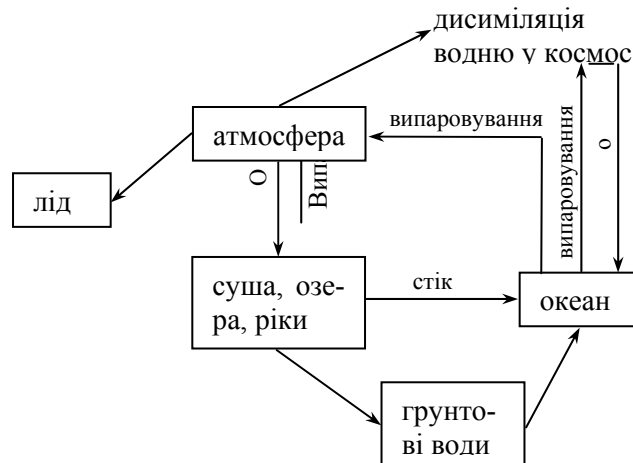


Рис. 103. Блок-схема кругообігу води

Вода в організмі (табл. 77) – основне середовище (клітинне та позаклітинне) у якому протікає обмін речовин у всіх рослинах, тваринах та мікроорганізмах, а також субстрат ряду хімічних ферментативних реакцій. В процесі фотосинтезу вода разом із вуглекислим газом утворює органічні речовини, і таким чином служить матеріалом для створення живої матерії на Землі.

Вода забезпечує тургор тканини, переніс поживних речовин і продуктів обміну (кров, лімфа, сік рослин), фізичну терморегуляцію та інші процеси життєдіяльності. Життя виникло у водному середовищі. У ході еволюції різні водні тварини та водні рослини вийшли на сушу; але і для них вода – важливий компонент зовнішнього середовища. Життя без води не можливе. При недостатчі води життєдіяльність організмів порушується. Лише форми, які знаходяться у спокої – спори та насіння добре переносять збезводнення.

У рідкому середовищі організму (міжклітинному просторі, лімфі, у крові, травних соках) є вільна вода. У тканинах тварин і рослин вода знаходиться у зв'язаному стані. Вона не витікає при розрізі органу. Вода здатна викликати набрякання колоїдів, пов'язаних з білком та іншими органічними сполуками, а також з іонами, які входять до складу клітин і тканин (гідратаційна вода). Молекули води, які знаходяться в середині клітин, але не входять до складу

гідратаційних оболонок іонів та молекул представляють іммобільну воду, яка легше за гідратаційну втягується у загальний кругообіг води у організмі.

**Таблиця 77. Вміст води в рослинах та живих істотах**

<b>Організми, органи, тканини</b>	<b>Вміст води у %</b>
<b>Рослини (наземні):</b>	
Листки	75–86
Насіння злаків	12–14
Водорості	90–98
Мохи та лишайники	5–7
Медузи	95–98
Дощові черви	34
<b>Комахи:</b>	
– дорослі	45–65
– личинки	58–90
Риби	70
<b>Ссавці (у тому числі людина):</b>	63–68
– скелет	20–40
– м'язи	75
– печінка	75
<b>Мозок людини:</b>	
– сіра речовина	84
– біла речовина	72

Вода – найбільш поширена сполука гідрогену у природі. Гідро-сфера – водяна оболонка Землі, яка вміщує в собі океани, моря, озера, водосховища, річки, підземні води, складає біля 1,4–1,5 млрд. км<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>O. З них підземні води складають 60 млн. км<sup>3</sup>, льодовики 29 млн. км<sup>3</sup>, озера 0,75 млн. км<sup>3</sup>, річки 0,0012 млн. км<sup>3</sup>. В атмосфері вода знаходиться у вигляді пари, туману, хмар, крапель дощу та кристалів снігу (усього біля 13–15 тис. км<sup>3</sup>). Біля 10% поверхні суші постійно займають льодовики. На півночі та північному сході Росії на Алясці й у Північній Канаді – загальною площею біля 16 млн. км<sup>2</sup> завжди зберігається підґрунтовий шар льоду

(усього біля 0,5 млн. км<sup>3</sup>). В земній корі (літосфері) знаходиться, по різних оцінках, від 1 до 1,3 млрд. км<sup>3</sup> води. В земній корі значна кількість води знаходиться у зв'язаному стані, входячи до складу деяких мінералів та гірських порід. Велика кількість води (13–15 млрд. км<sup>3</sup>) знаходиться в більш глибоких надрах мантії Землі. Вихід води із мантії у процесі розколювання Землі на ранніх стадіях її формування, і дав, за сучасними поглядами, початок гідросфері. Кожен рік із мантії та магматичних джерел надходить 1 км<sup>3</sup> води.

Вода у природних умовах завжди містить розчинені солі, гази та органічні речовини. Їх кількісний склад змінюється в залежності від походження води та навколишніх умов. При концентрації солей до 1 г/л воду вважають прісною, до 25 г/л – солонуватою, більше 25 г/л – солоною.

Найменш мінералізовані води – атмосферні опади (у середньому 10–20 мг/л), потім прісні озера та річки (50–1000 мг/л). Солоність океану коливається біля 35 г/л; моря мають меншу мінералізацію (Чорне море 17–22 г/л, Балтійське 8–16 г/л, Каспійське 11–13 г/л). Мінералізація підземних вод складає до 1 г/л, у засушливих умовах 100 г/л, у глибинних артезіанських свердловинах мінералізація коливається в широких межах. Максимальна концентрація солей спостерігається у соляних озерах до 300 г/л та у глибокозалегаючих підземних водах до 600 г/л.

У прісних водах переважають іони  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . При зростанні мінералізації зростає концентрація іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ . У високо мінералізованих водах переважають іони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Na}^+$ , рідше  $\text{Mg}^{2+}$ , зовсім рідко  $\text{Ca}^{2+}$ . Інші елементи знаходяться у воді у дуже малих кількостях.

Завдяки атмосферним процесам, рухові прісної води, весь час відбувається перемішування водних мас. Разом із ними мігрують і розчинені у воді хімічні сполуки.

Неможливо вказати іншу речовину, яка б знаходила ширше застосування ніж вода. Вода – хімічний реагент, який приймає участь при добуванні кисню, водню, лугів, азотної кислоти, спиртів, альдегідів, гашеного вапна і багатьох інших важливих хімічних речовин. Вода – необхідний компонент цементу, гіпсу, вапна. Як технологічний компонент для зварки, розчинення, розбавлення, кристалізації, вода застосовується у багаточисельних промислових проце-

сах. У техніці вода слугує енергоносієм, теплоносієм (парове опалення, і водяне охолодження), робочим тілом в парових машинах, використовується для передачі тиску або для передачі потужності, при подачі під значним тиском через сопло вода розмиває ґрунти та гірські породи.

Вимоги, які ставляться до води в промисловості досить різноманітні. Особливо чиста вода, необхідна для розвитку нових галузей промисловості: мікроелектроніки, виробництва напівпровідників, люмінофорів, атомної техніки. Тому особливу увагу приділяють у наш час питанню водопідготовки та водоочистки.

Стрімкий ріст вживання води ставить перед людством нову важливу проблему – боротьбу з вичерпанням та забрудненням водних ресурсів планети (табл. 78).

**Таблиця 78. Рівень споживання води для виробництва деяких типів продукції**

Тип продукції	Споживання води, л
Пшениця, кг	600
Рис, кг	2000
М'ясо, кг	25000
Молоко, кг	4000
Автомобіль, 1 шт.	450000

У техніці вода слугує енергоносієм, теплоносієм (парове опалення, і водяне охолодження), робочим тілом в парових машинах, використовується для передачі тиску або для передачі потужності, при подачі під значним тиском через сопло вода розмиває ґрунти та гірські породи. Вимоги, які ставляться до води в промисловості досить різноманітні. Особливо чиста вода, необхідна для розвитку нових галузей промисловості: мікроелектроніки, виробництва напівпровідників, люмінофорів, атомної техніки. Тому особливу увагу приділяють у наш час питанню водопідготовки та водоочистки.

### Кругообіг Фосфору

Фосфор – важливий елемент, входить до складу нуклеїнових кислот, без нього неможливий синтез білка. Середній вміст у земній корі – 0,085% (в основному у вигляді фосфоритів та апатитів). У природі Фосфор існує у вигляді одного стабільного ізотопу  $^{31}\text{P}$ ,

може мати ступені окиснення від  $-3$  до  $+5$ , але в природних умовах існує тільки у формі фосфатів ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) у повністю окисненому стані. На відміну від  $\text{N}$ ,  $\text{C}$  та  $\text{H}$  Фосфор не утворює летких сполук, що значно уповільнює його кругообіг і практично виключає атмосферу з його біогеохімічного циклу. Таким чином, саме жива речовина є тією рушійною силою, що здатна замикати біогеохімічний цикл Фосфору в природі (рис.104). Біофільність низька –  $0,75$  одиниць, його вміст у живій речовині –  $0,07\%$ . Біосфера за час існування накопичила  $2,1 \cdot 10^{11}$  тон Фосфору.

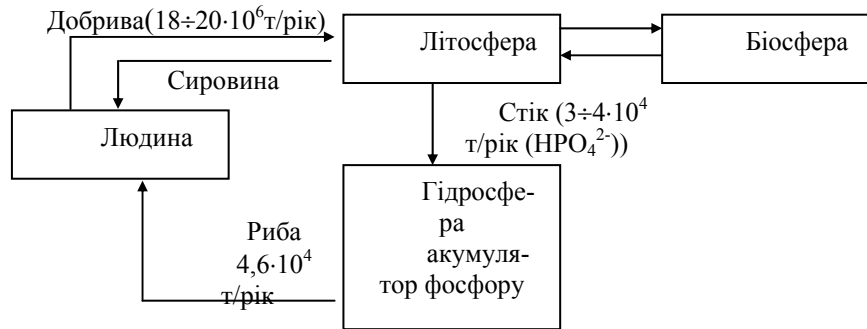


Рис. 104. Блок-схема кругообігу Фосфору

Головним джерелом Фосфору для біосфери є літосфера, а акумулюється він у гідросфері, тому в природних умовах відбувається **дефосфотизація суші**.

Фосфор в ході повільної ерозії та хімічного розкладу мінеральних фосфатів під дією води, вуглекислого газу й мікроорганізмів потрапляє у ґрунт і стає доступним для засвоєння рослинами.

Найбільш важливий етап кругообігу Фосфору включає рослини і тварини суші, які повертають його у ґрунт після своєї смерті, а також із продуктами життєдіяльності. Відмерлі організми або їх сезонно відмерлі частки, наприклад, листя, мінералізуються мікроорганізмами і повертаються в ґрунт. Мінеральні фосфати ґрунту піддаються процесу ретроградації – перетворюються в практично нерозчинні фосфати  $\text{PO}_4^{-3}$  й гідрофосфати  $\text{HPO}_4^{-2}$ . В такому вигляді Фосфор можуть засвоювати небагато рослин. Тварини набагато

більше потребують Фосфору ніж рослини, так як фосфати входять до складу кісток скелету, мозку й клітин нервової системи.

В організмі людини в середньому вміщується біля 1,5 кг Фосфору. З цієї маси біля 1,4 кг приходить на кістки. Зубна емаль складається із фторапатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Добова норма дорослої людини у Фосфорі складає 0,8–1,0 г. Звичайно, вона повністю задовільняється в основному за рахунок фосфоліпідів і фітину (дуже багатого Фосфором складного ефіру зернових).

Діяльність людини призвела до того, що в оточуючому середовищі відбувається накопичення фосфору, йде **фосфатизація суші**. Щорічно у світі отримують  $(18-20) \cdot 10^6$  т фосфорних добрив.

Загальна властивість ґрунту поглинати фосфати дуже велика. Вона в 1,5–3 рази перевищує середній вміст Фосфору у ґрунтах (0,1–0,2%), але коефіцієнт засвоєння фосфорних добрив рослинами невеликий. В перший рік після внесення поглинається тільки 25–30% Фосфору. Важливим екологічним аспектом застосування фосфорних добрив є внесення разом із ними у ґрунти слідів токсичних елементів – Кадмію, Цинку, Арсену. Фосфати, що вимиті з ґрунту, збираються у водоймах і осідають, захоплюючи з собою важкі метали й фторид-іони, що створює небезпеку у водоймах. Але головна шкода від концентрування Фосфору в річках і водоймах полягає в **евтрофікації** (“цвітіння” – розмноження анаеробних бактерій), що призводить до неможливості використання їх як питні джерела.

Фосфатизація суші найбільш яскраво виражена в промислових районах (особливо в агропромислових), тому для Фосфору введена ГДК у воді – 15 мг/л. Протиерозійні заходи є основними шляхом усунення втрат Фосфору з добрив і, отже, забруднення природних вод. Утриманню Фосфору добрив в наземних екосистемах сприяє науково обґрунтована агротехніка (вибір місця для культури, строки і способи внесення, дози й форми фосфорних добрив). Порівняно з Нітрогеном, Фосфор легше виділяється зі стічних вод. Після механічного виділення фосфоровмісних часток, хімічної й біологічної обробки стічних вод, Фосфор можна повторно залучити у біологічний кругообіг. Продукти очистки містять велику кількість Фосфору і можуть використовуватись як добриво.

### Кругообіг Сульфуру

Сульфур – 15-й за значенням елемент у земній корі, але у біологічних системах його роль значно вища. Особливістю міграції Сульфуру є те, що цей елемент може мати ступені окиснення від -2 до +6 із перехідною формою +4. Через значну хімічну мінливість сполуки Сульфуру у природі існують у різних формах: газоподібній і аерозольній, водній, ґрунтовій, мінеральній, біологічній.

Сульфур відповідає за третинну структуру білків, входить до складу вітаміну В<sub>1</sub> і деяких ферментів. Вміст Сульфуру у біосфері 0,1%, у літосфері – 0,04%, у гідросфері – 0,017%. Кларк його у земній корі дорівнює  $5 \cdot 10^{-2}$  масових відсотків. Сульфур є важливим біофіліним елементом, його біофіліність 2,5, активно захоплюється живою речовиною.

Джерелом Сульфуру на планеті є літосфера. Особливе місце у міграціях Сульфуру посідає жива речовина. Саме вона є рушійною силою, яка здатна змінювати хімічну форму сульфуровмісних сполук, забезпечувати рух цього елемента у природі.

Сульфур утворює леткі сполуки  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ . Ця здатність значно прискорює та повністю замикає біогеохімічний цикл Сульфуру через атмосферу. У ґрунті Сульфур знаходиться у вигляді сульфатів, в основному  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , та сульфідів  $\text{FeS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  (рис.105).

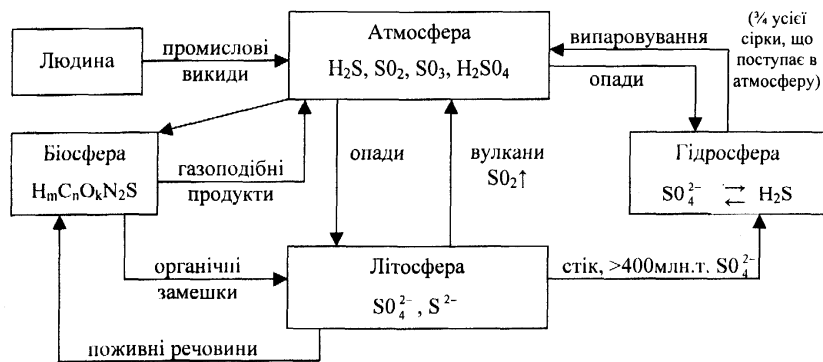


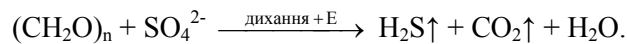
Рис. 105. Блок-схема кругообігу Сульфуру.

Завдяки високій розчинності сульфатів, вони з атмосферними опадами й ґрунтовими водами потрапляють в океан і повертаються



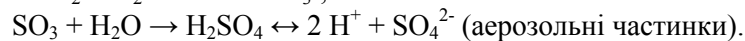
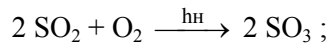
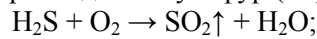
в атмосферу у вигляді аерозолів. Аерозолі утворюються під час шторму у морській піні і переносяться на відстані в тисячі кілометрів вітрами. Значний внесок у кругообіг Сульфуру вносять вулкани, виділяючи в атмосферу  $23 \cdot 10^{12}$  г/рік Сульфуру.

Світовий стік у вигляді  $\text{SO}_4^{2-}$  досягає  $423 \cdot 10^6$  т/рік. При цьому 1/4 частина – промислові відходи, а 3/4 дає природний кругообіг Сульфуру. Саме в океані відбуваються процеси перетворення сульфатів у сульфіди. Найбільш відомим об'єктом, місцем життя сульфурфіксуючих бактерій є Чорне море (нижче 100 м – сірководень):



З біосфери в атмосферу Сульфур повертається у вигляді газоподібних речовин – продуктів життєдіяльності різних організмів, а в літосферу з органічними залишками. Так замикається кругообіг Сульфуру в природі (рис. 8).

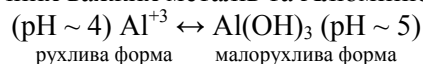
У присутності кисню в повітрі відбуваються хімічні перетворення сірководню в сульфур (VI) оксид через наступні стадії:



Велика роль у кругообізі Сульфуру належить людині. Унаслідок роботи різних промислових підприємств, ТЕС, автотранспорту в атмосферу у великих кількостях (більше 200 млн. т/рік) потрапляють оксиди Сульфуру, де вони окиснюються киснем повітря до  $\text{SO}_3$  і з атмосферною вологою утворюють  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Це приводить до того, що в промислових районах у сотні разів зростає кислотність дощів, із природним  $\text{pH} = 6\text{--}6,5$  до  $\text{pH} = 4,6\text{--}5,7$ , а в окремих випадках зафіксовано  $\text{pH} = 2,7\text{--}3,5$ .

Як наслідок зростає кислотність ґрунтів, вимиваються важливі поживні елементи ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), підвищується концентрація й рухливість токсичних важких металів та Алюмінію:



рухлива форма                      малорухлива форма

Навпаки, зменшення кислотності ґрунтів переводить токсичні елементи, як правило, у малорухливі форми, які практично не всмоктуються рослинами. Тому вирішення проблеми “**кислотних дощів**” – актуальне завдання, яке стоїть перед людством.

### Кругообіг Кальцію

Кальцій належить до елементів, найпоширеніших у природі. Природний Кальцій складається з ізотопу  $^{40}_{20}\text{Ca}$  і вміщує п'ять інших стабільних ізотопів. Штучний ізотоп  $^{45}\text{Ca}$  з періодом напіврозпаду 163,5 дня використовують як радіоактивний індикатор. Середній вміст кальцію у літосфері – 2,96%, у біосфері – 0,1%, у ґрунті – 1,37%, біофільність менше одиниці (0,34). Ресурси кальцію практично не обмежені. Він зустрічається у вигляді численних відкладів вапняків і крейди, а також мармуру, які являють собою природні різновидності карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$ . У великій кількостях зустрічається також гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  і різні силікати, що містять Кальцій.

Фізіологічні функції  $\text{Ca}^{2+}$  ґрунтовані на комплексоутворенні з різними біолігандами. Концентрація Кальцію в середині клітини в тисячу разів менша, ніж зовні. Збільшення концентрації катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  у внутріклітинному розчині ініціює ряд біологічних і фізіологічних процесів: скорочення м'язових волокон, передачу нервового імпульсу від одного нейрона до іншого, згущення крові, виділення гормонів. Слід відмітити, що збільшення концентрації катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  у клітині короткочасні. Якщо б концентрація Кальцію в середині клітини була високою постійно, то клітина загинула б в результаті взаємодії катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  з фосфат-іонами й утворення нерозчинного кристалічного гідроксилапатиту. Малорозчинні солі кальцію грають роль конструкційного матеріалу в організмах рослин і тварин. Дрібні кристали гідроксилапатиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – неорганічні компоненти скелету хребетних. Мінеральною основою клітинних стінок рослин, панцерів моллюсків, шкаралупи яєць служить карбонат кальцію  $\text{CaCO}_3$ .

Кальцій входить до складу гумусу та ґрунтового поглинаючого комплексу (ГПК), який відповідає за кислотність ґрунтів. Він дуже важливий для росту рослин. Рослини споживають  $\text{Ca}$ : в лісостепу –

50 кг/га, у степу – 30–37 кг/га, в тундрі – 8–9 кг/га, сільськогосподарські рослини – 30–50 кг/га. В агроценозах 30–50% кальцію відчужується з врожаєм кожного року.

Первинним джерелом Кальцію і Магнію служать силікатні й карбонатні породи. Їх вивітрювання призводить до розчинення солей цих елементів у ґрунтових водах. Значні і техногенні джерела Кальцію й Магнію. Це Кальцій фосфорних добрив, Кальцій і Магній засобів хімічної меліорації ґрунтів – карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$ , доломіту  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . В умовах вологого клімату катіони  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  вимиваються з ґрунтів і виносяться у річки, моря, океани, де вони засвоюються морськими організмами (молюсками, коралами, планктоном), після відмирання яких утворюються карбонатні породи.

Подібно до Фосфору Кальцій здійснює замкнутий кругообіг тільки через живу речовину, але володіє більш високою рухливістю (рис. 106).

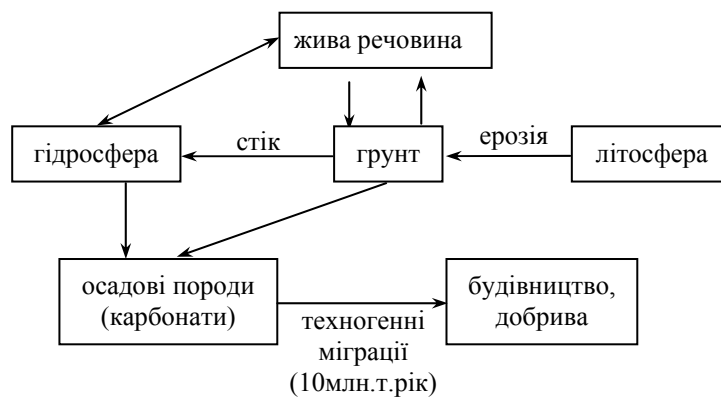


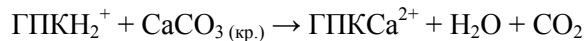
Рис. 106. Блок-схема кругообігу Кальцію.

Кальцій приймає участь не тільки в біологічному кругообігу, але і в геологічному. По поверхневим і підземним стокам із території європейської частини виносяться кожного року 25,14 млн. т Кальцію, що у два рази більше, ніж залучається в біологічний кругообіг.

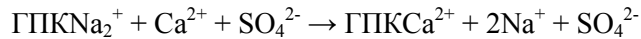
Біологічний і геологічні кругообіги Кальцію в наш час порушуються техногенним фактором. Карбонатні породи інтенсивно вилучаються з надр Землі і перевозяться на значні відстані для використання у металургії, будівництві, сільському господарстві.

Сполуки Кальцію широко використовуються в будівництві: конструкційні (вапняки), обробні (мармури) і в'язучі матеріали (цемент, вапно). Кальцій карбонат вносять у ґрунти для хімічного процесу меліорації. Цілями хімічної меліорації є усунення підвищеної кислотності ґрунтів, шкідливої для багатьох сільськогосподарських культур (вапнування) і усунення збиткової лужності ґрунтів (гіпсування).

Вапнування основане на взаємодії  $\text{CaCO}_3$  із катіонами  $\text{H}^+$  ґрунтового поглинаючого комплексу (ГПК):



Гіпсування зводиться до внесення у ґрунт гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Внаслідок його досить високої розчинності відбувається реакція:



Добре розчинний натрій сульфат вимивається з ґрунту. Кальцій, відчужений з ґрунту з урожаєм сільськогосподарських культур перевозять з одних районів в інші, що порушує його баланс біологічного кругообігу.

За В.А. Ковдою у світі використовують Кальцію  $10^6$ – $10^7$  т/рік, добувають –  $2 \cdot 10^8$  т/рік.

## **Тема 27. Біогеохімічні цикли та значення мікроелементів.**

### **1. Особливості міграції мікроелементів**

Відомі два процеси міграції мікроелементів у природі:

- 1) гіпогенна міграція (первинне розсіювання мікроелементів у навколишньому середовищі), що приводить до утворення руд;
- 2) супергенна міграція (вторинне розсіювання мікроелементів у навколишньому середовищі), що приводить до руйнування мінералів під впливом атмосферних процесів.

Рухливість мікроелементів залежить від багатьох факторів, але особливо від рН і природи мінералів (табл. 79).

**Таблиця 79. Відносна рухливість елементів у навколишньому середовищі**

Відносна рухливість	Навколишнє середовище			
	Окисне	Кисле	Нейтральне-лужне	Відновне
Дуже висока	Cl, I, Br, S, B	Cl, I, Br, S, B	Cl, I, Br, S, B, Mo, V, U, Se, Re	Cl, I, Br
Висока	Mo, V, U, Se, Re, Mg, Ca, Na, F, Sr, Ra, Zn	Mo, V, U, Se, Re, Mg, Ca, Na, F, Sr, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra,	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra,
Середня	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
Низька	Si, P, K, Pb, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Li	Si, P, K, Pb, Rb, Li, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Pb, Rb, Li, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Fe, Mn
Дуже низька	Fe, Mn, Al, Ti, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, рідкі землі	Al, Ti, Sn, Pt, Cr, Zr, Th, рідкі землі	Al, Ti, Sn, Fe, Cr, Zr, Th, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, рідкі землі	Al, Ti, Sn, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, рідкі землі, S, Mo, V, U, Se, Re, Zn, Co, Cu, Ni, Hg, Ag

В результаті міграції, на відміну від макроелементів, вміст мікроелементів у ґрунтах окремих районів може відхилятися від середнього значення (табл. 80) в десятки і сотні разів у ту чи іншу сторону.

**Таблиця 80. Середній вміст мікроелементів у природі ( $n \times 10^{-4}\%$ )**

Елемент	Ґрунт	Земна кора	Елемент	Ґрунт	Земна кора
Mn	850	975	Co	10	35
Ba	500	450	Th	13	10
Zr	300	190	Be	6	4,5
Sr	300	385	Ge	5	4,0
Cr	200	150	As	5	3,4
V	100	145	Cs	5	1,0
Pb	80	165	Mo	2,5	2,3
Zn	50	125	U	1,0	2,4
Ce	50	46	Ag	1,0	0,06
Ni	40	95	Cd	0,5	0,2
Cu	20	75	Se	0,5	0,07
Pb	10	15	Sb	–	0,6
Sn	10	40	Hg	0,01	0,07
B	10	10	Au	–	0,001

Життєдіяльність людини привела до виникнення третинної міграції мікроелементів, їх перерозподілу в навколишньому середовищі і як наслідок – його забруднення (табл. 81).

**Таблиця 81. Природні та антропогенні шляхи надходження мікроелементів у біосферу ( $10^9$  г/рік)**

Елемент	Шлях	Атмосфера	Гідросфера
Ti	Природний	3500	–
	Антропогенний	520	–
	% порушення циклу	15	–
Mn	Природний	605	250
	Антропогенний	316	14,4
	% порушення циклу	52	5,7
Cd	Природний	0,3	36
	Антропогенний	5,5	3
	% порушення циклу	1900	8,3
Zn	Природний	36	720
	Антропогенний	840	107
	% порушення циклу	2350	14,8

Hg	Природний	0,04	–
	Антропогенний	11	–
	% порушення циклу	2750	–

Розглянемо як класичний, біогеохімічний цикл Плюмбуму (рис.107), а на його прикладі – заходи по запобіганню забруднення мікроелементами довкілля.

### Кругообіг Плюмбуму

Плюмбум (Pb – Свинець) – елемент, що належить до рідко земельних металів. Природний свинець складається із суміші 4 стабільних ізотопів:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Останні три ізотопи є продуктами радіоактивного розпаду урану, актинію і торію і тому ізотопний склад свинцю може служити критерієм геологічного віку породи. Відомі також 5 радіоактивних ізотопів свинцю. Найважливіші з них  $^{209}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 3,3$  роки) і  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 23,3$  роки), їх добувають в ядерних реакторах і використовують для наукових досліджень.

Самородний свинець зустрічається дуже рідко, найважливіші мінерали – галеніт  $\text{PbS}$  (свинцевий блиск) і церусит  $\text{PbCO}_3$ .

Вміст Pb у земній корі становить  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ , у ґрунтах  $(1-1,5) \cdot 10^{-3}\%$ , у океанах –  $10^{-8}\%$ , у прісних водах –  $10^{-6}\%$ , у рослинах –  $(2-3) \cdot 10^{-4}\%$

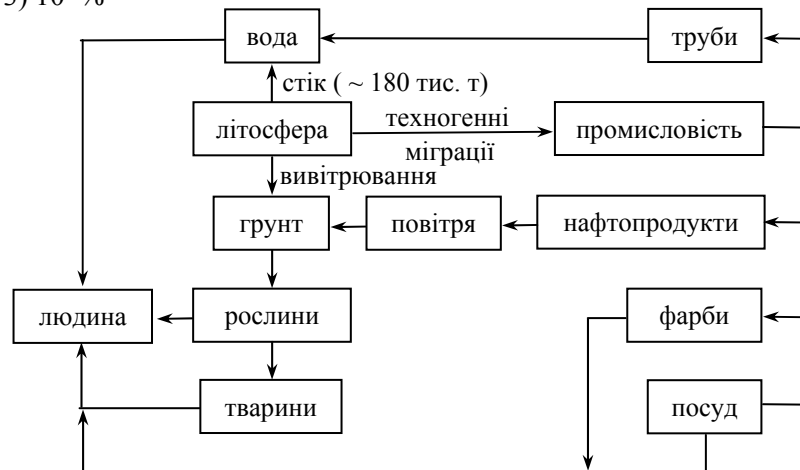


Рис 107. Блок-схема кругообігу Плюмбуму

Плюмбум вимивається із земної кори під впливом атмосферних процесів, але його іони  $Pb^{+2}$  досить нестабільні і легко адсорбуються ґрунтом. Тому міграційна здатність плюмбуму досить низька й оцінюється як 180 тис. т/рік. Щорічно світове використання Плюмбуму сягає 3 млн. т, 30% із цієї кількості тим чи іншим шляхом (переробка свинцевих руд, автотранспорт, посуд тощо) потрапляє в кругообіг.

Діяльність людини привела до серйозного порушення природного кругообігу плюмбуму (табл. 82).

**Таблиця 82. Природний та антропогенний шлях надходження Pb у біосферу ( $10^9$  з/рік)**

Шлях	Атмосфера	Гідросфера
Природний	5,9	110
Антропогенний	2030	18,6
% порушення циклу (А/П)	3460	16,9

Можна побачити, що використання летких сполук плюмбуму ( $Pb(CH_3)_4$  і  $Pb(C_2H_5)_4$ ) як антидетонаторів бензинів робить автотранспорт одним із найбільших джерел забруднення навколишнього середовища Плюмбумом (рис. 108).

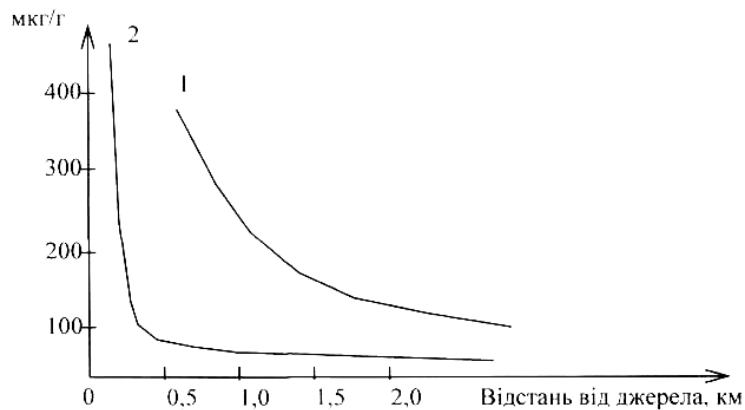


Рис. 108. Переніс свинцю від склафабрики (1) та від автостради (2), оцінений по осадженню Pb у масі в мкг/г сухого моху (за даними Ake Ruehling, Germing Tyler).



Вміст Pb біля доріг (80–500 м) у великих містах, як у повітрі так і у ґрунтах, перевищує фонове у десятки і сотні разів і може привести до важких захворювань населення, так, як відомо, що свинець здатен накопичуватись в тканинах живих організмів. Проблема забруднення Плюмбумом актуальна не тільки для мегаполісів і промислових районів, але й для всього світу. Так, за останні 200 років вміст Pb у льодовиках Гренландії збільшився з 20 мкг/т до 210 мкг/т, тобто більше ніж в 10 разів.

Введення в США і країнах Західної Європи в 1970 році обмеження на використання Плюмбуму у виробництві етилового бензину дозволило запобігти глобальному забрудненню біосфери.

## 2. Особливості кругообігу органічних речовин

### Біологічний цикл ДДТ

Головними властивостями органічних сполук, що визначають їх здатність забруднювати довкілля є:

- 1) леткість;
- 2) розчинність у воді та інших розчинниках;
- 3) стійкість;
- 4) масштаби використання;
- 5) здатність до біогенної акумуляції.

На сучасному етапі серед усіх органічних сполук найбільшу небезпеку представляють пестициди, серед яких найбільш стійкими є хлорорганічні пестициди (ХОП).

Звичайно, хлорорганічні пестициди (ХОП) представляють собою тверді речовини, що мають високу термічну стабільність і погану розчинність у воді, але добру в органічних розчинниках і жирах. Період напіврозпаду в ґрунті більшості хлороорганічних пестицидів не перевищує 1,5 року, а у випадку ДДТ і дильдрина – 15–20 років.

Не дивлячись, на те, що ХОП мають низький тиск насичених парів, вони випаровуються з поверхні ґрунту і води в повітря. При концентрації ДДТ у ґрунті  $10 \text{ мкг/см}^2$  і температурі  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  середня швидкість випаровування складає  $6,3 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^2$  за годину.

В зв'язку з великою гідрофобністю ДДТ та інші ХОП у своїй більшості не здатні до транслокації в рослинах через кореневу систему, але добре поглинаються листями й пагонами з повітря.

Слід відмітити, ХОП добре адсорбуються також органічними сполуками ґрунту або донним мулом, тому здатні переміщуватися з поверхневими водами.

За своїми хімічними властивостями ХОП в звичайних умовах досить інертні і практично не розчиняються концентрованими кислотами, лугами й водою.

Найбільш розповсюдженими механізмами руйнування ХОП в оточуючому середовищі можна вважати фотохімічні реакції й процеси метаболізму з участю мікроорганізмів. Швидкість фотохімічного розпаду ХОП і склад продуктів розпаду залежать від середовища, в якому проходить даний процес. Так, при УФ опроміненні протягом 48 годин ДДТ розкладається з утворенням ДДЕ, ДДД і кетонів.

Метаболізм ХОП мікроорганізмами здійснюється шляхом використання ними органічного вуглецю в якості їжі. При цьому утворюються різні речовини, і деякі з них можуть бути більш небезпечними для живих організмів, ніж їх попередники.

Надзвичайно важливою характеристикою потоку ХОП в оточуюче середовище являється їх концентрація в атмосферних опадах. Забруднення водних об'єктів обумовлено, головним чином, поверхневим стоком забруднюючих речовин, а також їх випадання з атмосфери. Попадаючи у водойми, ХОП порівняно швидко перерозподіляються у воді й осідають на дно (табл.83).

Ґрунт також є місцем накопичення значної кількості ХОП. Причому, формування концентрації ХОП зв'язано як з інтенсивністю їх використання в сільському господарстві, так і з атмосферним переносом від антропогенних джерел. Найбільш високі концентрації ХОП в наш час спостерігаються в країнах Африки, Азії, особливо в Індії, що є результатом інтенсивного використання пестицидів у цих регіонах.

На відміну від звичайних ґрунтів, лісові підстилки більш забруднені ХОП. Так, діапазон концентрації ДДТ для лісових підстилок на території СНД лежить у межах 9,5–10,5 нг/г. В цьому випадку

відбувається накопичення ХОП в рослинності як через кореневу систему із ґрунту так і за рахунок поглинання з повітря.

*Таблиця 83. Середні концентрації ХОП у водному середовищі*

Район спостереження	Атмосферні опади нг/л		Поверхневі води нг/л		Донні відклади нг/г	
	ГХЦГ	ДДТ	ГХЦГ	ДДТ	ГХЦГ	ДДТ
Астраханський заповідник	28	66	24	34	96	6
Березенський заповідник	38	69	18	48	8	4
Кавказький заповідник	53	83	53	84	13	9
Приокцько-Террасний заповідник	54	77	41	47	6	6
Центрально-Лісовий заповідник	7	49	7	57	9	12
Баргузинський заповідник	30	49	38	59		
Борове	76	74	45	39	1,7	0,5
"Ледник Абрамово" заповідник	27	18	22	13		
Сари-Челецький заповідник	330	19	42	11		
Чаткальський заповідник	186	16	20	8		

Для ссавців і птахів, ХОП особливо шкідливі завдяки їх здатності впливати на репродуктивну функцію. Проникнення органічних пестицидів у вібріони, перш за все викликає зараження організмів нащадків і зниження їх життєздатності. Деякі ХОП здатні порушувати також структуру генетичного апарату. Виходячи з даних токсикологічних експериментів і спостережень у природних умовах, імпактне забруднення ХОП може викликати як загибель тварин так і патологію внутрішніх органів: печінки, нирок, серця, рогових покривів, а також викликає мутагенез.

На відміну від наземних тварин для гідробіонтів важливе значення має постійний контакт із забрудненим водним середовищем. Так, в більшості риб прісноводних водойм уміст ДДТ знаходиться на рівні 0,03–1 мг/кг. Накопичення ХОП у рибі не обов'язково приводить до її загибелі, однак забруднена риба є основним джерелом надходження хлоровмісних пестицидів в організм людини. Дія

ХОП на організм людини супроводжується пошкодженням ряду систем і органів (нервової системи, паренхіматозних органів, ендокринної й серцево-судинної систем і т.д.). Симптоми інтоксикації розвиваються в залежності від шляхів проникнення ХОП, дози й концентрації.

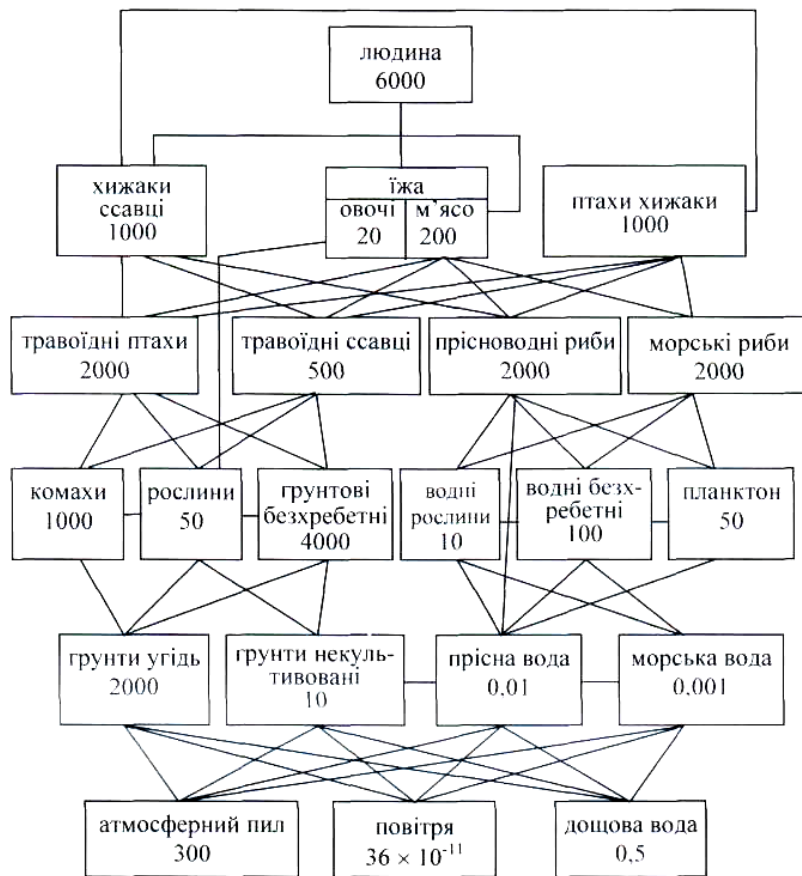


Рис. 109. Блок-схема кругообігу ДДТ та вміст (мкг/кг, мкг/л) у навколишньому середовищі.

При кругообізі ХОП в оточуючому середовищі відбувається поступове накопичення їх по мірі переходу від простих до більш складних організмів (рис.109).

Найбільш яскравим представником галагенопохідних класу ХОП є пестицид ДДТ (дихлор-дифеніл-трихлоретан). Він є одним із перших синтетичних хімікатів, виготовлених у величезних кількостях і розповсюджених в оточуючому середовищі. Приблизно з 1957 року ДДТ широко використовувався у багатьох регіонах СРСР. Найвищий рівень його застосування, біля 36 млн. кг був в 1959 році. З 60-х років застосування ДДТ поступово зменшується, так як багато видів комах набули імунітету, також з'явилися інші більш ефективні пестициди, та в результаті стурбованості вчених, громадськості відносно стійкості ДДТ і його негативного впливу на живі організми.

У 1970 році Організацією по охороні оточуючого середовища (ЕРА) цей хімікат було виключено із списків пестицидів, схвалених для використання, а в 1972 році повністю заборонено використання ДДТ у сільському господарстві і для інших не медичних цілей. Після цього концентрація ДДТ і продуктів його розкладу в навколишньому середовищі почала швидко зменшуватись.

### **3. Основні закономірності біогеохімічної міграції радіонуклідів**

Початок біогеохімічного вивчення радіоактивних ізотопів пов'язують з виходом із друку невеличкої роботи В.І. Вернадського "Про концентрацію радіо живими організмами", яка побачила світ у 1929 р. У дослідженнях В.І. Вернадського це була не випадкова робота, а закономірна ланка у розвитку й обґрунтуванні уявлень про провідну роль "живої речовини" у геохімічних процесах. Особлива цінність роботи полягає також у тому, що вона з'явилася у ті часи коли ще не були розроблені відповідні ізотопні технології, не було матеріальної бази для розвитку досліджень поведінки радіонуклідів в екосистемах.

Після відкриття явища ізотопії та винайдення методів розділення та штучного отримання ізотопів у біогеохімію ввійшли методи дослідження поведінки хімічних елементів в екосистемах та геосферах за допомогою спостереження за окремими радіоактивними ізотопами. Ці методи, відомі під назвою "**методу мічених атомів**". Радіонукліди, фізичне детектування яких значно простіше, ніж хімічний кількісний аналіз, виконують роль своєрідних маркерів або "міток". Одним із перших цей метод почав використовувати у біогеохімічних та біогеоценотичних дослідженнях М.В. Тимофеев-Ресовський. Ще на початку 40-х років він разом із співробітниками опублікував цілу серію робіт по вивченню накопичення й кругообігу радіоактивних речовин у живих системах. Основна серія робіт по радіоекології (радіаційній біоценології) була опублікована М.В. Тимофеевим-Ресовським у 1957 р. У цій серії підводилися підсумки досліджень, які розпочалися у 1946–1954 рр. та тривали до 1968 р.

Безумовною заслугою М.В. Тимофеева-Ресовського була розробка методології вивчення кругообігу радіонуклідів (у тодішній термінології – випромінювачів). Його метою із самого початку було проведення досліджень на основі комплексного, системного біогеохіміко-біогеоценотичного підходу до вирішення проблеми міграції радіонуклідів.

Це визначило коло задач, які вирішувалися у ході досліджень:

- розподіл радіонуклідів між компонентами екосистеми;
- горизонтальна й вертикальна міграція радіонуклідів від місця внесення;
- вплив інкорпорованих радіонуклідів на рослинні, тваринні і мікробні організми.

У 40–50-х рр. над аналогічними проблемами працювала також лабораторія, яку очолював В.М. Клечковський. У США одним із перших на екологічні закономірності міграції радіонуклідів звернув увагу Ю. Одум. Саме у його книзі вперше серед підручників з екології значна увага була приділена екологічній оцінці поведінки радіонуклідів.

З початком "атомної ери" питання про поведінку радіоактивних речовин у природі, закономірності їх міграції в екосистемах набули не лише теоретичного, але і чіткого практичного значення. Почи-

наючи з другої половини 40-х років, у результаті випробувань ядерної зброї, у довкілля були викинуті величезні кількості радіоактивних продуктів поділу урану. Ці забруднення навколишнього середовища не випадково отримали назву "глобальні випадання", адже вони мали відношення до всієї біосфери. Особливо значними такі випадання були у середніх та високих широтах північної півкулі.

У кінці 70-х на початку 80-х рр. у радіоекологічних дослідженнях наступило деяке затишшя. Короткоживучі продукти поділу вже розпалися, активність середньо живучих відчутно зменшилася. Крім того, відносно незначний рівень забруднення та чутливість наявних приладів накладали певні обмеження на точність результатів. Вважалося, що питання практично вичерпане, а всі можливі теоретичні висновки вже зроблені. На той час міжнародна спільнота зуміла домовитися про припинення всіх видів випробувань ядерної зброї, крім підземних. А вони наносили мінімальну шкоду довкіллю.

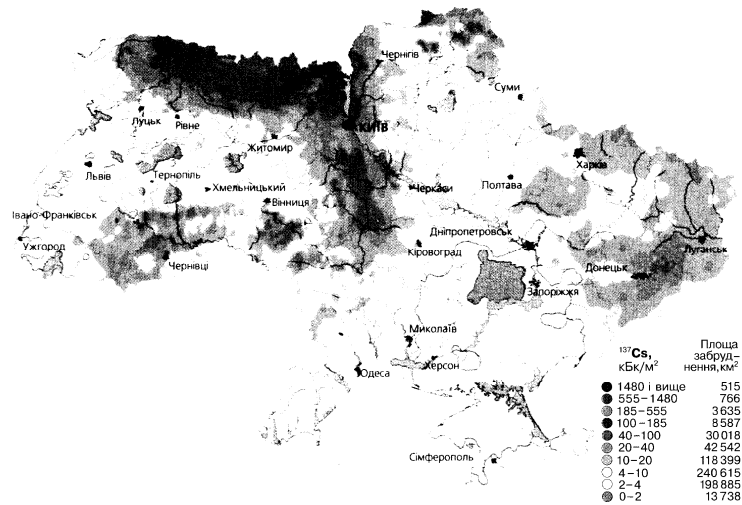
Але у квітні 1986 рр. на території України сталася одна з найбільших у історії людства техногенних, і найважча ядерна катастрофа – вибух реактора на Чорнобильській АЕС.

Радіонуклідне забруднення торкнулося десятків мільйонів людей у Східній і центральній Європі, частина Азії (турецький чай часто має в собі надмірну концентрацію ізотопів з ЧАЕС) і навіть інших материків.

Звичайно, найгустіше посипані радіоізотопами землі лежать навколо ЧАЕС, та й за сотні кілометрів атмосферні потоки і дощі забруднили поля й ліси легкими радіонуклідами до небезпечного рівня. Елементами – рекордсменами за відстанню поширення стали інертні гази (на всю північну півкулю), йод і Цезій – на тисячі кілометрів. ГДК останніх перевищені не лише навколо ЧАЕС у Білорусії, Україні й Росії, а й у Швеції, Фінляндії, Німеччині, Польщі, на Балканах, у Туреччині. Найповніша інформація стосується забруднення  $^{137}\text{Cs}$  із періодом напіврозпаду близько 30 років.

"Цезієві" зони зустрічаються в Україні в усьому Поліссі від Десни до східного краю Волинської області (смуга суцільна), навколо Канева, Узина, Таращі, на південь до Вінниці. Менш "цезієві плями" нараховуються десятками від Прикарпаття до Криму й Сходу.

Загальна площа забруднення Цезієм в інтервалі 1–5 Кі/км<sup>2</sup> в Україні перевищує 10000 км<sup>2</sup> (рис. 110).



**Рис. 110. “Цезієві” зони забруднення в Україні**

Вважають, що викид з реактора за весь час його "вибухової й вулканічної" активності був щонайменше тисячу мільйонів кюрі (можливо – у двічі більше). Більша частина була зумовлена ізотопами з малим періодом напіврозпаду, тому за десять років активність викидів зменшилася у сто разів. Зараз основна небезпека створюється ізотопами Плутонію (Pu – 250 Кі), Цезію (<sup>137</sup>Cs – 14400 Кі) і Стронцію (<sup>90</sup>Sr – 7360 Кі).

Радіоактивні речовини, які потрапили у навколишнє середовище, переміщуються по окремих ланках трофічних ланцюгів і надходять в організм людини (рис. 111).

Основні шляхи надходження радіонуклідів по трофічних ланцюгах в організм людини:

1. Інгаляційний (через аерозолі та пил).
2. Питна вода з відкритих вододойм.
3. З рослинною їжею.
4. З тваринною їжею (м'ясо та м'ясопродукти).
5. З тваринною їжею (молоко, молочні продукти, яйця).
6. З рибою та рибопродуктами.



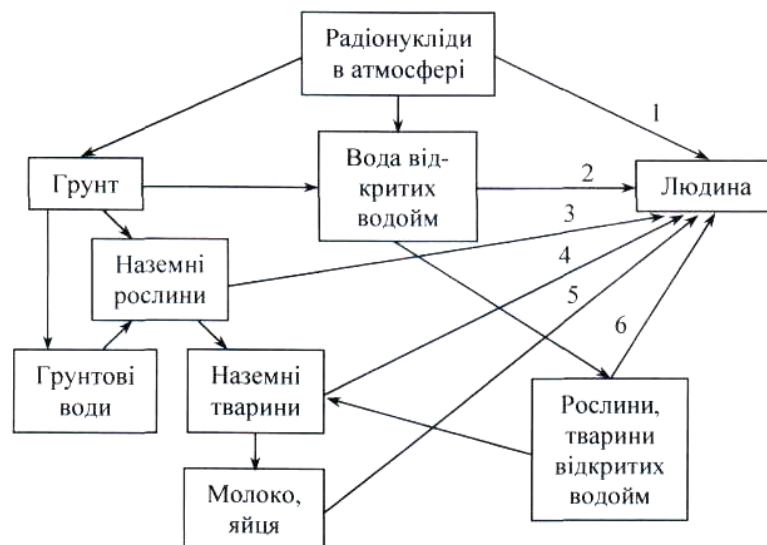


Рис. 111. Блок-схема кругообігу радіонуклідів.

У природних умовах, при дослідженні особливостей міграції радіонуклідів у трофічних ланцюгах застосовується коефіцієнт, який має назву **коефіцієнту концентрування**. Цей коефіцієнт є похідним і певним узагальненням коефіцієнту біофільності.

Коефіцієнт концентрування дорівнює відношенню концентрації радіонукліду у вищій ланці трофічного ланцюга до його концентрації у нижчій ланці трофічного ланцюга або в навколишньому середовищі. Найчастіше аналізують вміст радіонуклідів у ланках трофічних ланцюгів у порівнянні з його вмістом у ґрунті.

У випадку, коли відносять концентрації радіонуклідів, то цей коефіцієнт ще називають **коефіцієнтом накопичення (КН)**, а у випадку, коли концентрацію радіонукліду відносять до щільності радіоактивного забруднення ґрунту, то його називають **коефіцієнтом переходу (КП)**.

У першому випадку коефіцієнт концентрування безрозмірний, а у другому – розмірність коефіцієнту має вигляд  $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , що витікає з відношення  $(\text{Бк кг}^{-1} \text{ в організмі}) / (\text{Бк м}^{-2})$ .

Досліди по вивченню особливостей поведінки радіонуклідів у водоймах показали, що досліджувані радіонукліди, а, відповідно, і хімічні елементи, по-різному розподіляються між основними компонентами водойм – водою, ґрунтом і біомасою. Дослідження інших типів екосистем (лісових, лугових, аграрних) показали, що специфіка у розподілі радіонуклідів має загальний характер. Це дозволило розподілити радіоактивні речовини на чотири групи (табл. 84).

*Таблиця 84. Типи розподілу радіонуклідів між різними компонентами екосистем*

Групи	Радіонукліди хімічних елементів
Гідротропи	Хром, Сульфур, Германій
Педотропи	Ферум, Кобальт, Цинк, Ітрій, Цирконій, Ніобій, Цезій
Біотропи	Фосфор, Кадмій, Церій, Меркурій
Еквітропи	Рубідій, Стронцій, Рутеній, Йод

До **гідротропів** належать радіонукліди, які концентруються, головним чином, у водній компоненті екосистем, до **педотропів** – ті, які утримуються у ґрунті, до **біотропів** – ті, які накопичуються переважно у біомасі. **Еквітропи** – це ті радіонукліди, які розподіляються більш менш рівномірно між різними частинами екосистеми. Даним типам розподілу відповідають певні значення коефіцієнтів накопичення радіонуклідів біомасою.

Після надходження радіонуклідів у екосистему через певний час спостерігається настання рівноваги у їх розподілі як між біомасою й середовищем, так і між окремими компонентами біоценозу.

Час, за який настає така рівновага визначається міграційними параметрами екосистеми. Наприклад, у прісноводній водоймі це відбувається дуже швидко (порядка декількох діб). Після настання рівноваги співвідношення між вмістом радіонуклідів у середовищі існування й у біомасі практично не змінюється, а лише варіює навколо якогось середнього значення.

Деякі хімічні речовини, що переміщуються по трофічних ланцюгах, здатні до концентрування в окремих ланках.

Подібна тенденція характерна для радіонуклідів. Наприклад, в умовах радіоактивного забруднення лісів дикі тварини є важливою ланкою не тільки в обміні, але й у накопиченні різних радіоактив-

них ізотопів. Це явище вперше спостерігали американські вчені ще в 50–60-х рр. Так, концентрація радіофосфору у яйцях диких гусей, які мешкали навколо водоймищ, куди потрапляли радіоактивні відходи, була вища питомої активності води в 2 млн. разів. Це концентрування відбувалося у ланцюзі "вода – кормові рослини – травоїдні птахи". А концентрація  $^{137}\text{Cs}$  у м'ясі вовків удвічі більша, ніж у їх жертв – північних оленів (ланцюг "травоїдні – хижаки").

Принцип біологічної акумуляції потрібно враховувати при прийнятті будь-яких рішень, пов'язаних із забрудненням довкілля.

Здатність біомаси і ґрунтів до накопичення по відношенню до значної групи радіонуклідів може бути використана для біологічного очищення або доочищення радіоактивно забрудненого середовища. Такі технології отримали назву ремедіації.

**Фіто(біо)ремедіація** – це застосування живих організмів із метою відновлення та природного очищення техногенно забрудненого середовища.

**Фіторемедіація** – це використання рослин, а **біоремедіація** – використання мікроорганізмів.

Наприклад, відомо, що у середньому накопичення радіонуклідів у водоймах підкоряється такій закономірності:

Тварини < Вищі рослини < Водорості.

Ця закономірність, у поєднанні з поглинаючою здатністю ґрунту, дозволяє очищати радіоактивно забруднені води у каскадах слабо проточних водоймищ у поєднанні з ґрунтовими фільтрами. Такі очисні споруди дозволяють розривати шляхи міграції радіонуклідів у біосфері, в тому числі й у ланцюгах, які доходять до людини.

На сьогоднішній день деякі ремедіаційні технології активно пропонуються для оновлення земель, які були забруднені внаслідок аварії на ЧАЕС. Проблеми з їх запровадженням у більшості випадків економічні, а не біогеохімічні.

## Тема 28. Геохімія та фізіологічна роль найважливіших елементів

### 1. Геохімія та фізіологічна роль основних макроелементів

#### Карбон (С)

Карбон – неметал, найбільш відомі три його ізотопи: два стабільних:  $^{12}\text{C}$  (99%) і  $^{13}\text{C}$  (~ 1%), один радіоактивний  $^{14}\text{C}$  з періодом напіврозпаду 5600 років.

За даними В.В. Кесарева, вміст Карбону в земній корі та верхній мантії досягає 0,32%, а за даними А.П. Віноградова – 0,35%.

Карбон міститься в багатьох мінералах, в першу чергу слід відмітити мінерали групи кальцита: кальцит, магнезит, сидерим, доломіт та ін., а також мінерали групи арагоніта: арагоніт, визеріт, стронціаніт та ін. Особливу роль грають такі самородні мінерали Карбону, як графіт і алмаз.

Карбон міститься також в деяких метаморфічних та осадових гірських породах. Середній вміст Карбону в осадових гірських породах складає 0,54%, а загальна кількість Карбону в цих породах дорівнює 18100 млрд. т (80,2% – у вигляді карбонатів, 19,81% – у вигляді органічних сполук).

Вміст Карбону в каустобіолітах:

сапропель – 55%;	кам'яне вугілля – 80%;
торф – 60%;	нафта – 85%;
буре вугілля – 65%;	антрацит – 96%.

За сучасними даними, в горючих копалинах знаходиться 3000000 млрд. т Карбону.

Карбон вважається основою життя на Землі. Акумулятором Карбону являється жива речовина (18%). В рослинах частка Карбону складає 45% від сухої ваги, у тварин до 64%, в гумусі – 58% від сухої ваги. Загальна біомаса суші складає  $(0,3-1) \cdot 10^{13}$  тон, Карбон з цієї кількості –  $(0,1-0,5) \cdot 10^{13}$  тон.

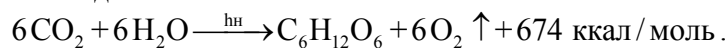
Карбон входить до складу органічних речовин, міститься в кожній клітині рослин і тварин. Цей елемент називають елементом біологічної сфери Землі, так як він накопичується в органічному світі. Крім того він входить до складу живого організму у формі

макромолекул, полімерів з високою молекулярною масою. Біополімери можна розділити на кілька великих класів, основні з яких білки і вуглеводи. В їжі тварин білки і вуглеводи є найважливішими джерелами енергії. Крім того полімерні вуглеводи виконують функції найважливіших будівельних матеріалів, що надають форми рослинним організмам, а білки відіграють аналогічну роль у тварин. Також Карбон входить до складу ферментів, гормонів, вітамінів тощо.

Однією з найважливіших і переважаючих форм існування Карбону в природі є вуглекислий газ (карбон діоксид). Ця сполука має особливі фізичні та хімічні властивості, завдяки чому є циркулюючою формою неорганічного Карбону. Вміст вуглекислого газу в різних геосферах неоднаковий.

Нормальна кількість цього газу в повітрі невелика – 0,032% (за об'ємом), або 0,57 мг/л.

В клітинах рослин, обов'язково в присутності хлорофілу (як каталізатора), карбон діоксид взаємодіє з Гідрогеном, що міститься у воді та іншими речовинами, утворюючи складні органічні сполуки – білки, жири, вуглеводи. Цей процес відбувається лише при поглинанні енергії сонячного світла. Тому він називається фотосинтезом і складається з великої кількості реакцій. Проте сумарний його результат виражається простим рівнянням, оскільки в ході фотосинтезу в листках рослин карбон діоксид і вода перетворюються у вуглевод – глюкозу, одну з різновидів цукрів, і цей процес супроводжується виділенням кисню:



Ще в 1931 році К. Ван-Ніл висловив гіпотезу, що джерелом  $\text{O}_2$  в описаних реакціях являється  $\text{H}_2\text{O}$ , тобто в даному випадку фотосинтез являє собою реакцію відновлення  $\text{CO}_2$  Гідрогеном, що походить з води.

При фотосинтезі за рік поглинається  $2 \cdot 10^{10}$  тон Карбону, а повертається в процесі дихання  $1,1 \cdot 10^{10}$  тон.

Фотосинтез має велике значення для існування біосфери. Земні рослини при фотосинтезі щорічно вносять до складу органічних речовин близько 170 млрд. т. Карбону.

## Оксиген (O)

Оксиген – активний неметал, окисник, складається з трьох стабільних ізотопів:  $^{16}\text{O}$  (99,76%),  $^{17}\text{O}$  (0,04%),  $^{18}\text{O}$  (0,2%). Найпоширеніший елемент земної кори (~ 47%), у вільному стані (0,2%) він знаходиться в атмосферному повітрі (~ 23%), у зв'язаному вигляді входить до складу тварин (63%), рослин (42%), гумусу (28%), води (86%), мінералів, гірських порід.

Кисень вперше добули у чистому вигляді К.В. Шеєле в 1772 році, а потім у 1774 році Д. Прістлі, який виділив його з ртуті(II) оксиду. Однак Прістлі не знав, що добутий ним газ входить до складу повітря. Тільки через кілька років Лавуазьє, який докладно вивчив властивості цього газу, встановив, що він є складовою частиною повітря.

Кисень – безбарвний газ, що не має запаху. Він утворює сполуки з усіма хімічними елементами, крім Гелію, Неону і Аргону. Характерною особливістю багатьох реакцій сполучення з киснем є виділення теплоти і світла. Такий процес називається **горінням**.

Горіння в чистому кисні відбувається значно енергійніше, ніж у повітрі. Хоч при цьому виділяється така сама кількість теплоти, як і при горінні в повітрі, але процес відбувається швидше і теплота, що виділяється, не витрачається на нагрівання азоту повітря і тому температура горіння в кисні значно вища, ніж у повітрі.

Атмосферний кисень є продуктом життєдіяльності рослин ( $1,9 \cdot 10^{17}$  г/рік), в той же час жива речовина активно поглинає кисень при диханні та живленні ( $3,2 \cdot 10^{14}$  г/рік). Органічні речовини, що виникли в процесі фотосинтезу, характеризуються високим запасом внутрішньої енергії. Але енергія, акумульована в кінцевих продуктах фотосинтезу – вуглеводах, ліпідах, білках, – не є доступною для безпосереднього використання її в хімічних реакціях. Переведення цієї потенційної енергії в активну форму здійснюється в процесі дихання. Дихання включає механізми активації атомів водню органічного субстрату, звільнення й мобілізації енергії у вигляді АТФ і генерації різних вуглецевих скелетів.

Найбільш розповсюдженою сполукою Оксигену на Землі є  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1,3 \cdot 10^{18}$  т).

## Гідроген (H)

Гідроген – неметал, найпоширеніший елемент у Всесвіті (складає майже половину маси Сонця та інших зірок). Має три ізотопи: протій  ${}^1_1\text{H}$  (99,985%), дейтерій  ${}^2_1\text{H}$  (Д) (0,015%) і радіоактивний тритій  ${}^3_1\text{H}$  (Т).

У земній корі Гідрогену міститься 1%, від маси, у гідросфері – 10,8%, біосфері – 10,5%.

В складі рослин міститься 6,5%, тварин – 9,4%, гумусі – 5% від маси речовини. Гідроген входить до складу всіх органічних сполук, приймає участь у біологічних процесах гідролізу, синтезу, відновлення, без яких неможливе виникнення та розвиток життя.

У вільному стані водень на Землі зустрічається рідко (у невеликій кількості він знаходиться у вулканічних і природних газах, а також верхніх шарах атмосфери). Вперше водень отримав і дослідив у 1766 році Г. Кавендиш, назвавши його “горючим повітрям”. У 1787 році А. Лауваузе встановив, що “горюче повітря” є елемент і дав йому сучасну назву. Він добрий відновник. За звичайних умов – малоактивний. При нагріванні водень взаємодіє з багатьма речовинами: з киснем утворює воду, з фтором реакція відбувається з вибухом з утворенням HF.

Іони водню  $\text{H}^+$  володіють високою рухливістю і визначають таку важливу характеристику як кислотність (рН), що впливає практично на всі процеси, які відбуваються в біосфері.

Так, наприклад, відомо, що розподіл і концентрація  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  в воді залежать від рН розчину (рис. 34).

При нормальних умовах рН природних систем складає 7,0–8,5 і основним в воді є  $\text{HCO}_3^-$ . В цій формі Карбон легко засвоюється живими організмами. Зміна рН водного середовища в ту чи іншу сторону різко знижує доступність Карбону, порушує його рівновагу і кругообіг в гідросфері.

В ґрунті катіони  $\text{H}^+$  входять до складу ґрунтового поглинаючого комплексу, який визначає його кислотність і впливає на надходження катіонів і аніонів оточуючого середовища до рослин (рис. 112).

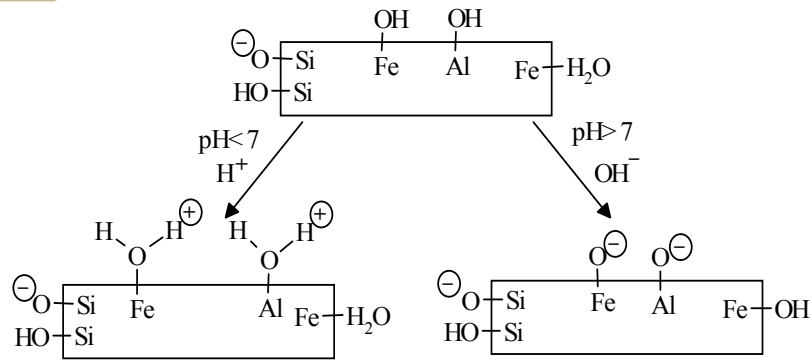


Рис. 112. Вплив оточуючого середовища на рух йонів

При низьких значеннях рН зростає рухливість більшості мікроелементів, в тому числі і важких металів, що приводить до росту токсичності ґрунтів.

Крім цього зміна концентрації іонів Гідрогену  $H^+$  в довкіллі істотно впливає на редокс-потенціал окисно-відновних реакцій в природних системах.

Наприклад, для Сульфуру рівновага в системі  $S^{-2} \leftrightarrow S^0 \leftrightarrow HS^{+4}O_3^- \leftrightarrow S^{+6}O_4^{-2}$  і концентрації продуктів реакції залежать від рН.

При  $7,1 < pH < 14$  домінують продукти відновлення сірки ( $H_2S$  і  $HS^-$ ), а для області  $0 < pH < 7,1$  – продукти окиснення ( $HSO_3^-$  і  $SO_4^{-2}$ ).

## Нітроген (N)

Нітроген – неметал, основна хімічна форма існування в природі – молекулярний азот  $N_2$  атмосфери (78% за об'ємом і 75,5% за масою) і значно менше Нітрогену знаходиться в земній корі ( $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ , в основному у вигляді селітр – нітратів натрію, калію та магнію), гідросфері ( $5 \cdot 10^{-5}\%$ , розчинений азот), біосфері (4,2%), в рослинах – 1,5%, в тваринах – 5%, гумусі – 5%. Має два природних ізотопи:  $^{14}N$  (99,63%) і  $^{15}N$  (0,37%). Здатен змінювати ступінь окиснення від  $-3$  до  $+5$ .

Вперше відкрив і добув азот Д. Резефорд у 1772 р. Велика енергія зв'язку, трудність збудження, відсутність дипольного моменту,



слабка донорна властивість молекули  $N_2$  служать причинами його хімічної інертності, малої розчинності у воді та інших розчинниках. Всі інші сполуки Нітрогену в звичайних умовах термодинамічно нестійкі і можуть розкладатися з виділенням  $N_2$ .

Нітроген відіграє велику роль у життєдіяльності живих організмів, входить до складу амінокислот, білків, нуклеїнових кислот, біогенних амінів, ліпідів. На долю білків припадає більша частина Нітрогену, на долю нуклеїнових кислот і ліпідів – менша. Майже 100% нітрогенвмісних речовин в системі травлення людини піддаються ферментативному гідролізу і розпадаються на 20 протеїногенних амінокислот. З них потім знову будуються всі необхідні людському організму білки, нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди.

Рослинна і тваринна їжа відрізняються за своїм амінокислотним складом. Рослини не мають або вміщують дуже невелику кількість лізину, треоніну і триптофану, тобто 3 з 20 протеїногенних амінокислот в рослинах відсутні. Ці амінокислоти не можуть синтезуватися людським організмом. Саме тому людина потребує тваринний білок і не може обмежитись рослинною їжею.

Але виробництво тваринного білка приблизно в 10 разів дорожче виробництва рослинного білка. Причина полягає в тому, що тварини засвоюють і накопичують в своїй біомасі тільки біля 10% білка і 10% енергії, які знаходяться в їх рослинній їжі. Тому проблема виробництва їжі завжди має 2 аспекти – рослинний і тваринний, які тісно пов'язані з наявністю в природних агроecosистемах Нітрогену, який може засвоюватись і можливістю внесення в них азотних добрив.

Нітрогеновмісні добрива бувають простими і складними. Прості добрива вміщують один поживний елемент - Нітроген.

Прості азотні добрива поділяють на аміачні (аміак і його похідні), нітратні і амідні (сечовина). Цінність простих азотних добрив визначається, в першу чергу, вмістом в них Нітрогену. Цей вміст коливається від 15% в кальцієвій селітрі до 82,4% в рідкому аміаку, тому в світовому виробництві збільшується доля концентрованих аміачних добрив.

Рослини поглинають Нітроген з ґрунту у вигляді  $NH_4^+$  або  $NO_3^-$ .

## Сульфур (сірка) (S)

Сульфур – неметал, складається з чотирьох ізотопів:  $^{32}\text{S}$  (95%),  $^{33}\text{S}$  (0,76%),  $^{34}\text{S}$  (4,22%),  $^{36}\text{S}$  (0,014%). Досить поширений в природі елемент: вміст в земній корі – 0,047%, гідросфери – 0,0089%, біосфери – 0,05%. КБП –  $1 \div 10$  одиниць.

Найбільше значення мають сполуки Сульфуру з металами. До їх числа належать: пірит  $\text{FeS}_2$ , мідний колчедан  $\text{CuFeS}_2$ , свинцевий блиск  $\text{PbS}$ , цинкова обманка  $\text{ZnS}$ , мідний блиск  $\text{Cu}_2\text{S}$ , різноманітні поліметалічні руди, що містять сульфідні багатьох металів. Дуже поширені в природі також сульфатні солі: гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , глауберова сіль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , гірка сіль  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Поклади самородної сірки є в Туркменистані (пустеля Кара-Кум), Узбекистані, Поволжі, а також в США, Італії, Японії, Україні.

Сірка (S) утворює молекули з парним числом атомів:  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ . При звичайних умовах молекула сірки стійка  $\text{S}_8$ , вона має форму корони.

Тверда кристалічна сірка (S) відома в двох видозмінах: сірка ромбічна і сірка моноклінна. Найбільш стійкою є ромбічна сірка. Моноклінна сірка може існувати тільки при температурі вище  $96^\circ\text{C}$ ; при охолодженні вона переходить у ромбічну сірку. Якщо ромбічну сірку нагріти, то при температурі  $112,8^\circ\text{C}$  вона плавиться і перетворюється в рухому жовту рідину, яку обережно охолоджують доти, поки на поверхні не з'явиться твердий шар. Коли його пробити і вилити решту незатверділої рідкої сірки, то в середині можна побачити велику кількість тоненьких прозорих голочок. Це і є моноклінна сірка. Перебуваючи тривалий час при температурі нижче  $96^\circ\text{C}$ , ці кристалики поступово мутніють і перетворюються в агрегат дрібних кристаликів ромбічної сірки.

У твердому стані сірка може перебувати також в аморфному стані. Це так звана пластична сірка. Щоб добути її, сірку розплавляють і виливають у холодну воду. Сірка застигає у вигляді м'якої маси бурого кольору. Поступово пластична сірка перетворюється в звичайну ромбічну сірку.

Сірка (S) нерозчинна у воді, але трохи розчиняється в бензині, спирті та інших органічних розчинниках. Вона добре розчиняється

в рідкому сірководні (CS<sub>2</sub>) і тетрахлориді олова (ZnCl<sub>4</sub>). Тепло і електрику проводить погано. Вона типовий діелектрик (ізолятор). При терті об шкіру сірка заряджається негативно.

При температурі 444,5 °C сірка кипить, її пари вміщують біля 60% молекул S<sub>8</sub>, 35% – молекул S<sub>6</sub>, 4% – S<sub>4</sub> і 2% – S<sub>2</sub>. Підвищення температури призводить до розпаду більш крупних молекул і при 900 °C залишаються тільки молекули S<sub>2</sub>, аналогічні молекулам O<sub>2</sub>. При 1700 °C пари сірки головним чином складаються з атомів.

Сульфур – хімічно досить активний елемент. Причиною цього є здатність Сульфуру досить легко змінювати ступінь окиснення і склад своїх молекул.

В рослинах Сульфур зустрічається у вигляді сульфатів (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), естерів органічних кислот (RC(O)OSO<sub>3</sub>H), входить до складу амінокислот та білків, відповідає за їх третинну будову, в якій білки є біологічно активними.

Рослини поглинають Сульфур з ґрунту у вигляді сульфат-аніонів SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> та частково з повітря у вигляді SO<sub>2</sub>.

### Фосфор (P)

Фосфор – неметал (з грецької – той, що несе світло), має тільки один стабільний ізотоп <sup>31</sup>P. Відомо шість радіоактивних ізотопів, серед яких найбільш важливі <sup>32</sup>P (період напіврозпаду 14,3 діб) і <sup>33</sup>P (період напіврозпаду 25,3 діб).

Відомо кілька алотропних відомин Фосфору. Найбільш вивчені з них: білий, червоний та чорний фосфор. З них термодинамічно найбільш стійкою і хімічно найменш активною формою є чорний фосфор, який має шарову структуру.

Білий фосфор – біла або жовта, м'яка воскоподібна рідина, яка являє собою молекулярний кристал, який побудований з тетраедрів P<sub>4</sub>. Кути між зв'язками P – P – P в таких тетраедрах дорівнюють 60°. Ці кути таким чином дуже напружені, що надає білому фосфору велику хімічну активність. Так як він легко окиснюється на повітрі, його зберігають під водою. Він отруйний і дуже вогнеонебезпечний. Молекулярний характер кристалів білого фосфору надає цій модифікації легкоплавкості (t<sub>пл</sub> = +44 °C), леткості (t<sub>кип</sub> = 257 °C) і розчинності в органічних розчинниках.

Червоний фосфор існує в декількох кристалічних формах, структури яких до кінця ще не вивчені.

Червоний фосфор володіє хімічною активністю, яка є проміжною між білим і чорним фосфором. Він неотруйний, загоряється тільки при підпалюванні, нерозчинний в органічних розчинниках.

Фосфор – досить поширений елемент: вміст його в земній корі становить 0,4%, в гідросфері –  $7 \cdot 10^{-6}\%$ , в біосфері – 0,07%. Біофілільність низька – 0,75 одиниць, але КБП Фосфору більше 100. У вільному стані Фосфор у природі не трапляється. Основними мінералами Фосфору є фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та апатит, що містить крім  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ще й  $\text{CaF}_2$  і  $\text{CaCl}_2$ . Великі поклади фосфориту є в південному Казахстані, апатиту на Кольському півострові, в Забайкаллі та в Україні.

Велика кількість Фосфору міститься в кістках хребетних тварин в основному у вигляді сполук  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Фосфор входить до складу АМФ, АДФ, АТФ, нуклеотидів, фосфорильованих сахаридів, деяких ферментів. Багато організмів містять Фосфор в мінеральній формі (розчинні фосфати клітинного соку, фосфати тканини кістки та ін.).

Після відмирання організмів фосфорні сполуки мінералізуються. Фосфатна кислота утворює в ґрунті важкорозчинні солі Кальцію, Магнію і Феруму. Внаслідок корневих виділень, діяльності ґрунтових бактерій здійснюється розчинення фосфатів, що робить можливим засвоєння Фосфору рослинними, а потім і тваринними організмами.

Фосфор засвоюється рослинами лише у вигляді розчинних у воді  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  та  $\text{HPO}_4^{2-}$ -іонів, і тому їх концентрація в ґрунтових водах у вегетаційний період повинна бути достатньо високою. Однак надмірна розчинність фосфатів сприяє їх втратам.

Основна маса фосфатних добрив зв'язується катіонами кальцію, що завжди присутні в ґрунті. Ці катіони утворюють з фосфатами доступну для засвоєння сіль  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яка через тривалий час перетворюється в аморфний, а потім в кристалічний фосфат кальція  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Значна кількість  $\text{HPO}_4^{2-}$ -іонів захоплюється мінералами за механізмом іонного обміну, витісняючи  $\text{OH}^-$ -іони. Загальна

здатність ґрунтів до поглинання фосфатів дуже велика. Вона в 1,5–3 рази перевищує середній вміст Фосфору в ґрунтах.

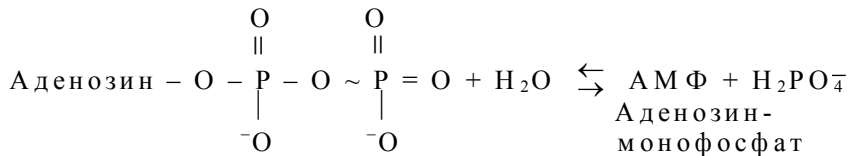
Коефіцієнти засвоєння фосфорних добрив рослинами невеликі. В перший рік після внесення засвоюється лише 25–30% фосфорних добрив. Для повного засвоєння фосфорних добрив потрібно багато років. Тому дуже важливою проблемою є управління вмістом Фосфору в ґрунтах.

У вигляді кислотного залишку фосфатної кислоти Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, які є в усіх живих організмах.

Нитка дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) складається з з'єднаних в ланцюг ефірними зв'язками фосфатних груп й молекул дезоксирибози. Кожна з фосфатних груп несе негативний заряд; завдяки цьому нуклеїнові кислоти є поліелектролітами. Від'ємно заряджені фосфатні групи відштовхуються одна від одної розтягують і випрямляють нитку нуклеїнових кислот, але катіони  $H^+$  та інші, які знаходяться в клітинному розчині і забезпечують електронейтральність нуклеїнових кислот, створюють навколо їх молекул йонну атмосферу з катіонів. В результаті від'ємний заряд нуклеїнових кислот компенсується і вони набувають гнучкості.

Біосинтез білків, нуклеїнових кислот, сахарів і ефірів, тобто усіх складних молекул клітини, не може проходити без витрат хімічної енергії. Таким універсальним постачальником хімічної енергії для синтезу біомолекул, а також інших процесів, які потребують енергії, є молекула аденозінтрифосфату (скорочено АТФ).

Молекули АТФ стають одночасно акумуляторами, переносниками і джерелами енергії для тих реакцій клітини, які не можуть проходити самочинно. Під час гідролізу відбувається повільне відщеплення двох дигідрофосфат-іонів й утворення аденозіндифосфата (АДФ) й аденозінмонофосфата (АМФ).



Кожна з двох стадій гідролізу супроводжується звільненням 30 кДж/моль енергії. Однак в клітині використовуються звичайно тільки перша стадія. Після її проходження АДФ й  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  знов утворюють АТФ. Зворотня реакція здійснюється за рахунок окиснювального розщеплення глюкози до  $\text{CO}_2$  й  $\text{H}_2\text{O}$  в процесі дихання.

В організмі людини в середньому міститься біля 1,5 кг Фосфору. З цієї маси більше 1,4 кг припадає на кістки (складається з гідроксоапатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , зубна емаль складається з фтороапатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Добова потреба дорослої людини у Фосфорі складає 0,8–1,0 г. Звичайно вона повністю задовольняється в основному за рахунок фосфоліпідів й фітіна, дуже багатого Фосфором складного ефіру зернових. Низька швидкість відновлення Фосфору в організмі не свідчить про кінетичну інертність біосполук Фосфору. Вони досить лабільні. Так, тривалість життя АТФ складає від 1 секунди до 1–2 хвилини в різних тканинах. Оскільки АТФ – головний молекулярний енергопостачальник, то швидкість відновлення багатьох невеликих біомолекул відповідає часу життя АТФ.

### Калій (K) і Натрій (Na)

Калій і Натрій – це активні лужні метали, які володіють високою рухливістю. Їх кларк однаковий і становить 2,5%. Вміст Калію у живій речовині – біля 0,1%, а вміст Натрію значно міняється – від 0,001 до 4%, в гідросфері Натрію – 1,04%, а Калію – 0,04%. У тілі середньостатистичної людини міститься 140 г Калію і 100 г Натрію. Процентний вміст (відповідно) – 0,20% і 0,14%. У більш молодих організмах вміст Натрію вищий, ніж у старіших. А співвідношення Калію, Натрію та Хлору у крові людини нагадує вміст цих елементів у морській воді (табл.85).

**Таблиця 85. Порівняння хімічного складу крові та морської води**

Хімічні елементи	Вміст, % від суми розчинених солей	
	Кров	Морська вода
Хлор	49,3	55,0
Натрій	30,0	30,6
Калій	1,8	1,1

Відомий вчений Густав Бунге, який був науковим керівником дисертації Миколи Луніна, першовідкривача ролі вітамінів у харчуванні, вважав, що ці факти підтверджують морське походження життя.

Ці метали можна назвати якщо не близнюками, то братами. Вони знаходяться поряд у періодичній таблиці. У чистому вигляді вони швидко окиснюються, а у воді миттєво загораються і можуть вибухнути. Ось чому їх зберігають під шаром керосину, а в природі ми маємо справу лише з їх сполуками. Хлористий натрій зустрічається у вигляді родовищ кам'яної солі (галіту), а хлористий калій – у вигляді мінералу сильвініту. Крім того, ці хімічні елементи входять до складу таких мінералів, як слюда, польовий шпат, з яких складається граніт. У результаті вивітрювання гранітів Калій та Натрій вимиваються, утворюючи глини. Після цього долі цих елементів розділяються. Натрій виноситься у моря, перетворюючись на хлористий натрій. З 1000 атомів Калію у моря надходить лише 2, інші 998 поглинаються у ґрунтах, мулах, осадових породах.

З ґрунту Калій постійно поглинається рослинами у вигляді іонів. Для повернення родючості ґрунтів потрібно постійно вносити калійні добрива. Хлорид натрію – єдиний мінерал, який людина споживає у чистому вигляді у значних кількостях. Це найнеобхідніший компонент їжі. Колись у Нідерландах існував такий спосіб страти: приреченому давали хліб і воду, але зовсім не давали солі. Через деякий час людина вмирала, а її тіло швидко розкладалося. Сіль, незважаючи на свою поширеність, здавна вважалася великою цінністю. У Стародавньому Римі легіонерам платили не грошима, а сіллю. Звідси і походить слово "солдат". Раніше у селах сіль була великим скарбом, її використовували дуже економно. Чумаки їздили за нею у далекий Крим. Цей шлях був важким і небезпечним, про що свідчать народні пісні та думи. В пам'ять про ці часи наш Всесвіт називають Чумацьким Шляхом. До нашого часу зберігся звичай зустрічати шановних гостей хлібом-сіллю. Але відомі і інші випадки. Так, наприклад, корінні народи Камчатки та Сибіру зовсім не вживали сіль. Киргизи, які жили у солончакових степах, також у давні часи не споживали сіль, яка була у них просто під ногами. Такі, здавалося б, протиріччя легко пояснюються типом харчування. Виявляється, що коли основу раціону складають тва-

ринні продукти, то потреба у хлориді натрію незначна, а коли рослинні – то дуже велика. Тваринні продукти збагачені на Натрій та Калій. За розрахунками Г. Бунге, фізіологічна потреба людини у солі приблизно 1–2 г на добу. Але середній європеєць споживає 15 г, а японець – навіть 60 г. Лікарі вважають, що таке пересолення, крім додаткового навантаження на нирки, може викликати гіпертонію, атеросклероз та інсульт. А ось радянський дієтолог академік О.О. Покровський вважає, що 10–15 г на добу солі – це нормальне споживання. А підвищений тиск та пов'язані з ним ускладнення мають інші причини.

Головні біологічні функції Натрію, Калію і Хлору у живих організмах – це створення осмотичного тиску та мембранного потенціалу. Йони калію знаходяться всередині клітин, а йони натрію – у міжклітинному середовищі. Ця різниця забезпечується роботою  $K^+$ - $Na^+$ -насосу – спеціального ферменту плазматичної мембрани. Про значення цього процесу говорить те, що на роботу насоса використовується третя частина енергії клітини. Йони Калію у 1,5 рази більші за розмірами, ніж йони Натрію. Тому, здавалося б, вони повинні бути поза клітиною, а йони Натрію – у клітині. Але при проходженні йонів через мембрану головну роль відіграють не їх звичайні розміри, а діаметр гідратованого йона – розміри йона і гідратної (водної) шуби навколо нього. Йони Натрію легше притягують до себе воду, утворюючи товсту гідратну оболонку. Властивість Натрію утримувати воду використовується в умовах її недостатці. Наприклад, солдат у літніх походах годували оселедцями, а людей, які працюють у гарячих цехах поють підсоленою водою. Різниця у концентрації Калію і Натрію важлива також для проведення нервового імпульсу, для діяльності центральної нервової системи.

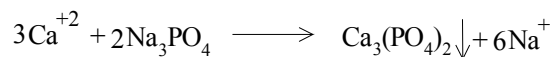
### Кальцій (Ca)

Кальцій – це метал лужноземельної групи. За поширеністю у природі кальцій займає п'яте місце, а серед металів – третє. Його вміст у живих організмах становить 0,1%, в гідросфері – 0,04%, а в кістках тварин сягає 1,5%. Кларк Кальцію у земній корі становить 2,96%, а в організмі людини – 1,4%. Вапняк, крейда, мармур латинською називають "калькс". Саме звідси походить назва цього еле-



менту. Адже вони утворені з мінералу кальциту, котрий містить карбонат кальцію. Кальцій вперше добув в 1808 році англійський хімік Г. Деві, піддавши суміш вологого гашеного вапна й оксиду ртуті електролізу з ртутним катодом. Кальцій складається з шести стабільних ізотопів:  $^{40}\text{Ca}$  (96,941%),  $^{42}\text{Ca}$  (0,047%),  $^{43}\text{Ca}$  (0,135%),  $^{46}\text{Ca}$  (0,004%),  $^{48}\text{Ca}$  (0,187%),  $^{49}\text{Ca}$  (2,086%).

Біологічна роль Кальцію настільки велика, що про нього В. І. Вернадський писав: "...У середньому кількість його у живій речовині наближається до його середньої кількості у земній корі; це єдиний метал, котрий концентрується в організмах і виділяється в них у вигляді карбонатів, фосфатів, оксалатів і т. п." Крім участі у побудові скелету, Кальцій необхідний для активації багатьох ферментів, для згортання крові, регуляції проникності клітинних мембран, передачі нервового імпульсу та іншого. Звідси витікає і велика потреба людей у Кальції: у дорослої людини 8 мг/кг, у вагітних та годувальниць – 24 мг/кг, у немовлят – 50 мг/кг. Крім молочних продуктів, важливим джерелом Кальцію є питна вода. **Тверда вода** збагачена солями Кальцію, але саме така вода псує водогінні мережі, перешкоджає пранню. Ось чому воду **пом'якшують** кип'ятінням та хімічними добавками, які осаджують катіони Кальцію:



## Ферум (залізо) (Fe)

Ферум – один з семи металів, які були знайомі людству з давніх часів. Перше залізо, яке було відоме людині, походило з метеоритів. Планета Марс, яку ототожнювали з залізом, має червонястий колір не випадково. У марсіанському ґрунті міститься велика кількість оксидів Феруму. Кларк Феруму – 4,65%. Він займає за поши-

реністю у земній корі четверте місце серед усіх хімічних елементів і друге (після Алюмінію) серед металів і це – не випадкова, адже саме Ферум є кінцевим продуктом ядерних реакцій, котрі відбуваються у надрах зірок і які призвели до створення нашої планети. Вміст Феруму у гідросфері –  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , у біосфері – 0,01%, у людському організмі дуже малий – лише 0,006% від маси, що становить від 2 г до 5 г. Але без Феруму були б неможливі дві найважливіші функції в організмі – ферментативний каталіз та газообмін. Ферум складається з трьох стабільних ізотопів:  $^{56}\text{Fe}$  (91,72%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,20%),  $^{58}\text{Fe}$  (6,03%).

Ферум відіграє головну роль у транспорті кисню та вуглекислого газу. Цей дихальний пігмент називається гемоглобіном і міститься в еритроцитах. Два інших дихальних пігменти, які містять Ферум, це – гемеритрин і хлорокруорин. Вони знаходяться у гемолімфі кільчастих червів. Перший фарбує кров у рожевий колір, а другий – у зелений. Вперше гемоглобін був відкритий у 1839 році німецьким дослідником Р. Хюнефельдом у крові дощового черв'яка. Видатний польський біохімік Марцелій Ненецький, який з 1891 р. жив і працював у Санкт-Петербурзі, вперше побудував структуру гему – частину гемоглобіну, яка містить Ферум. Пізніше Ханс Фішер встановив, що гемоглобін складається з білкової частини глобіну і небілкової – гему. Від легенів до тканин він несе кисень, а у зворотному напрямку – вуглекислий газ. 1 г гемоглобіну зв'язує  $1,34 \text{ см}^3$  кисню. Далі у м'язах кисень з гемоглобіну переходить на інший ферумвмісний білок – міоглобін. Цей білок також відноситься до червоних пігментів. Саме йому зобов'язане м'ясо своїм червоним кольором.

Порфірінові кільця входять до складу багатьох ферумвмісних ферментів. Наприклад, розщеплення гідроген пероксиду *in vitro* каталізується залізом, а у клітинах (*in vivo*) – ферумвмісним ферментом каталазою. Цей фермент має 4 атоми Феруму. Коли Ферум помістити у порфірінове кільце, то така структура у 1000 разів підвищує каталітичні властивості Феруму. Коли порфірінове кільце включити у білкову частину, то його активність зросте у 10 млн. разів. Вчені вважають, що саме таким шляхом пішла природа при створенні біологічних каталізаторів. Каталаза – один з найактивніших ферментів. Вона розкладає у секунду 6 млн. молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Недостача Феруму у раціоні викликає анемію. Її лікують за допомогою препаратів Феруму. Але ще у кінці ХІХ ст. німецький фізіолог і біохімік Густав Бунге казав: "Залізо слід купувати не в аптеці, а на базарі". Основне джерело Феруму для людини – надходження з їжею (табл.86). Звертає на себе увагу низький вміст Феруму у молоці. Для ссавців тут здається є певне протиріччя, адже молоко – єдина їжа для дітей, а їх потреба у Ферумі очевидна. Виявляється природа потурбувалася про це. Дитина народжується з деяким надлишком Феруму, якого вистачає на перші шість місяців життя. Далі недостача Феруму у їжі служить своєрідним сигналом – пора переходити на додаткову їжу. Найбільш багаті Ферумом тваринні продукти. Крім того, з них Ферум засвоюється на 20%, а з рослинної їжі – лише на 6%. Про це варто пам'ятати тим, хто притримується вегетаріанської дієти. В умовах помірного клімату здорової людині потрібно 10–15 мг Феруму в день.

**Таблиця 86. Вміст Феруму в основних продуктах харчування (мг на 100 г)**

Назва продукту	Вміст Феруму	Назва продукту	Вміст Феруму
Квасоля	12,4	Яйце (1 шт.)	2,7
Печінка яловичина	9,8	Хліб	До 2,8
Гречана крупа	8,0	Яблука	2,2
Шпинат	3,0	Молоко	0,1

Основні органи, де відбувається транспорт Феруму – це кістковий мозок, печінка, тонка кишка. У крові Ферум, який надійшов з їжею, переноситься і зберігається спеціальними білками – трансферином і феритином. Останній знайдений у хребетних, безхребетних, квіток і грибів. Це свідчить про давнє походження цього білка і його важливу біологічну роль.

Крім білків значна кількість Феруму у клітинах зв'язана з молекулами ДНК. У ДНК масою 6 млн. атомних одиниць міститься мінімум 1–2, максимум 30–40 атомів Феруму. Було встановлено, що старіння організму супроводжується збільшенням кількості зв'язаного з ДНК Феруму. Вчені припускають, що зростання вмісту Феруму у ДНК заважає нормальному проходженню процесів реплікації, що і є однією з причин старіння. Київські геронтологи відмітили цікаву особливість. Виявляється, під дією аскорбінової кислоти (вітаміну С), трьохвалентний Ферум переходить у двовалент-

ний, який не заважає реплікації. Тому вживання вітаміну С вважають одним з засобів досягнення довголіття. Коли врахувати, що цей вітамін ще й добрий протиінфекційний засіб, то стає зрозумілою та увага, яку йому приділяв лауреат Нобелівської премії, американський біохімік Л. Полінг.

### Магній (Mg)

Магній – це активний метал. Він займає 8 місце за поширеністю у земній корі. Його кларк – 1,87%. У живій речовині вміст магнію – 0,04%, в гідросфері – 0,13%. У людському організмі міститься 20 г Магнію, або 0,027% від ваги тіла. У чистому вигляді магній був отриманий у 1808 році англійським хіміком Гемфрі Деві за допомогою великої вольтової батареї. Він складається з трьох стабільних ізотопів  $^{24}\text{Mg}$  (78,99%),  $^{25}\text{Mg}$  (10,0%),  $^{26}\text{Mg}$  (11,01%).

Магній досить поширений у неживій природі. Він входить до складу майже 200 мінералів. Наприклад, асбесту, доломіту, нефриту. Нефрит у середньовічному Китаї вважали небесним каменем і цінували більше, ніж золото. У медицині сульфат магнію, який міститься у воді мінеральних джерел, здавна використовують як послаблюючий засіб. Ця властивість англійської солі зв'язана з тим, що стінки кишок практично не проникні для іонів магнію. Завдяки цьому створюється осмотичний ефект, який затримує всмоктування води.

Головні біологічні функції Магнію пов'язані з тим, що він може вбудовуватися у порфірінове кільце так, як це робить Ферум. Але виникає не гемоглобін, а зовсім інший пігмент – хлорофіл. На відміну від гемоглобіну, магній-порфірінове кільце активне лише у збудженому стані. Одним з головних дослідників властивостей хлорофілу і його ролі у природі був Климент Тимірязев, який у 1871 р. отримав ступінь магістра за роботу "Спектральний аналіз хлорофілу". Інший росіянин Михайло Цвет, який народився в Італії і багато мандрував по світу, за допомогою винайденого ним методу хроматографії показав, що природній хлорофіл складається з декількох різних пігментів. На глобальне значення хлорофілу та фотосинтезу вказували багато видатних вчених. Наведемо лише декілька цитат:

"Тварини повністю залежать у всьому своєму житті від енергії, утриманої хлорофільними рослинами з сонячного проміння. Життя – це прояв цієї енергії" (В.І. Вернадський).

"Зерно хлорофіла той фокус, та точка у світовому просторі, у якій жива сила сонячного променю, перетворюючись у хімічну напругу, складається, накопичується для того, щоб потім знишка вивільнитись у тих різноманітних проявах руху, які нам представляють організми, як рослинні, так і тваринні. Таким чином, зерно хлорофіла – висхідна точка всякого органічного руху, всього того, що ми розуміємо під словом життя." (К. А. Тимірязєв).

У тваринних організмах і у організмі людини Магній також необхідний компонент. Він активатор багатьох ферментів. Наприклад, кінази, які переносять фосфатну групу від АТФ до субстрату. Вироблення АТФ – важлива властивість живих організмів. На одиницю маси живі істоти виробляють енергії більше, ніж Сонце. Так, людина вагою 70 кг виробляє за добу 75 кг АТФ. Магній необхідна компонента процесу біосинтезу білка. Він необхідний для забезпечення нормальної серцевої діяльності. Його недостача сприяє розвитку інфаркту міокарду. Перевтома та дратівливість також залежать від концентрації Магнію у крові. Коли людина перевтомлена, то його вміст істотно падає. Теж саме відбувається коли ми нервуємося або роздратовані. Основні джерела Магнію у раціоні – фрукти та овочі, наприклад, абрикоси, персики, цвітна капуста, помідори та картопля. Організм звичайно засвоює не більше половини Магнію, який міститься у їжі.

## **2. Геохімія та фізіологічна роль мікроелементів**

Незважаючи на незначну кількість в організмах мікроелементи відіграють важливу біологічну роль: приймають участь в процесах дихання, фотосинтезу, синтезу білка, вуглеводів, азотних обмінів, в утворенні гумусу, тощо. При чому, одну й ту ж функцію можуть виконувати різні елементи. Крім того мікроелементи можуть впливати один на одного. Наприклад, надлишок Zn призводить до того, що рослини та мікроорганізми не поглинають Кадмій, надлишок Молібдену – погано поглинається Купрум.

Всі організми на Землі дуже чутливі не тільки до якісного, а й до кількісного вмісту мікроелементів в оточуючому середовищі.

В біосферу мікроелементи потрапляють в результаті:

- 1) міграцій з геохімічного середовища;
- 2) техногенної діяльності людини (табл. 87).

**Таблиця 87. Середньорічні об'єми споживання хімічних елементів у світі (за В.А. Ковдою, 1985)**

Хімічні елементи	Споживання, т
H, C, N, O, Na, P, S, Cl, K	$> 10^7$
Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe	$10^6 - 10^7$
B, P, Cu, Zn, Ba, Pb	$10^5 - 10^6$
Cr, Mn, Ni, Ar, Br	$10^4 - 10^5$
Li, Br, V, Co, Mo, Cd, Zn, Sb, I, Ag, Hg,	$10^3 - 10^4$
Bi та інші	$< 10^3$

### Купрум (мідь) (Cu)

Купрум відноситься до групи мікроелементів. Його кларк у земній корі – 0,0047%, вміст у гідросфері –  $3 \cdot 10^{-7}\%$ , в біосфері –  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . У тілі людини міститься 70 мг Купруму, це 0,0001% від маси тіла. У концентраціях, які перевищують фізіологічні норми, Купрум стає ядовитим. КБП – від 0,1 до 1. Складається з двох стабільних ізотопів:  $^{63}\text{Cu}$  (69,17%) і  $^{65}\text{Cu}$  (30,83%).

Вперше у живих організмах Купрум виявив у 1808 р. французький хімік Луї Воклен. У 1834 р. італієць Б. Бізіо виявив Купрум у складі гемолімфи безхребетних. Саме завдяки гемоціаніну кров деяких хребетних та більшості безхребетних має блакитний колір. У цьому дихальному пігменті одна молекула кисню зв'язується з двома атомами Купруму. При з'єднанні гемоціаніну з вуглекислим газом утворюється безкольорова сполука.

Сполуки одновалентного Купруму легко окиснюються киснем повітря. Тому ферменти, котрі містять Купрум, приймають активну участь у окиснювально-відновних реакціях. Відомо біля 30 ферментів, які містять Купрум. Головну роль у збереженні і транспорті Купруму в організмі людини відіграє білок церулоплазмін. Він містить 8 атомів цього хімічного елементу, 4 з яких у двовалентному, а 4 – у одновалентному стані. Патологічне збільшення концентрації

Купруму у крові відоме під назвою хвороби Вільсона зв'язане з нестачею цього білка. Вона проявляється у порушеннях роботи центральної нервової системи, накопиченні Купруму у печінці. Зрідка зустрічаються випадки нестачі Купруму в організмі.

Головними місцями накопичення Купруму в організмі людини є білки печінки та головного мозку. Відомо, що півкулі головного мозку виконують різні функції. Права півкуля відповідає за ліву половину тіла, за просторову координацію та переміщення. Ліва півкуля координує праву половину тіла, мову та словникове сприйняття. Виявляється, що права та ліва півкулі містять різну кількість Купруму. Дехто вважає, що ці факти пов'язані між собою.

Окиснення амінокислоти тирозину каталізує купрумвмісний фермент тирозиназа. У результаті цієї реакції утворюється чорний пігмент меланін, завдяки якому наша шкіра має смаглявий колір. Особливістю цього ферменту є те, що він здатний реагувати з тирозином навіть тоді, коли він знаходиться у складі білків. Цей фермент відповідає за такі важкі хвороби, як альбінізм (відсутність пігменту) та меланома (одна з форм раку шкіри).

Добова потреба у Купрумі для людини становить 2–3 мг. Це настільки мало, що у дорослих людей нестачі цього елемента практично не буває. Обмін Купруму у організмі пов'язаний з обміном Феруму. Наприклад, при значних крововтратах спостерігається підвищення в крові Купруму.

Купрум відіграє важливу роль у процесах фотосинтезу, ось чому він необхідний компонент живлення рослин. У тих регіонах, де спостерігається зменшений вміст у ґрунтах Купруму, рослини почувують себе набагато гірше. Було розраховано, що коли збалансувати вміст Купруму у ґрунті, то лише за рахунок цього можна підняти урожайність на 15–20%.

### **Кобальт (Co)**

Кобальт – метал. Кларк у літосфері –  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ , вміст в гідросфері –  $5 \cdot 10^{-8}\%$ , біосфері –  $2 \cdot 10^{-5}\%$ ; КБП – 0,1. Складається з одного стабільного ізотопу –  $^{59}\text{Co}$ .

Кобальт входить до складу вищих і нищих рослин. У золі його вміст –  $4 \cdot 10^{-4}\%$ , в сухій речовині – 0,05–11,6 мг/кг, в ґрунтах – 0,4–4 мг/кг, в тому числі засвоюваного – 0,12–3 мг/кг.

Кобальт – типовий розсіяний елемент. В природі зустрічається у вигляді основ, сполук з Арсеном, Сульфуром, Оксигеном.

В живих організмах Кобальту в сотні разів менше, ніж Феруму, але його фізіологічна роль не менша. В дуже малій кількості він потрібен для життєдіяльності азотофіксуючих бактерій, а головна біологічна функція Кобальту – участь у структурі вітаміну В<sub>12</sub>.

У 1855 р. англійський лікар Томас Адісон описав важку форму анемії – злякисне малокрів'я. У хворих різко знижувалося виділення шлункового соку, порушувалося вироблення еритроцитів. Такі хворі були приреченими. Лише у середині ХХ ст. з'ясували, що цю хворобу викликає порушення всмоктування вітаміну В<sub>12</sub>. У 1964 р. за встановлення структури цього вітаміну англійка Дороті Кроуфут-Ходжкін отримала Нобелівську премію. На цю роботу вона витратила 8 років. Ще 11 років пішло у американця Вудворта на синтез цього вітаміну. Вітамін В<sub>12</sub> використовують не лише для лікування злякисної анемії, але й при хворобах нервової системи, печінки, для лікування астми і багатьох інших хвороб. У наш час вітамін В<sub>12</sub> (ціанкобаламін) отримують не хімічним, а біотехнологічним шляхом. Його виробляють бактерії. Ця нова прогресивна технологія зробила В<sub>12</sub> широкодоступним вітаміном.

### Цинк (Zn)

Цинк – метал. Кларк – 0,0083%, вміст в гідросфері –  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , біосфері –  $5 \cdot 10^{-4}\%$ ; КБП – 10.

В рослинах його в середньому  $1 \cdot 10^{-2}\%$  (в золі), в сухій речовині – 15–70 мг/кг; в ґрунтах – не більше 65 мг/кг, в тому числі завоюваного – 0,03–20 мг/кг.

В організмі тварин Цинку – 30–90 мг/кг, у крові – 9 мг/л; в організмі людини його лише у 2 рази менше, ніж Феруму (0,0033%). Добова потреба – 15 мг, а загальний вміст – не перевищує 2 г.

Мінеральні солі Цинку здавна використовувалися у медицині. Наприклад, цинкові краплі для очей ввів ще Парацельс. Оксид цинку використовували як мазь при подразненнях шкіри і як ліки від епілепсії. Сульфатнокислий цинк служив блювотним засобом, хлористий – для припалювання пошкоджень шкіри. Навіть у наш час у



дерматології продовжують використовувати мінеральні солі Цинку.

Деякі рослини здатні накопичувати Цинк у дуже великих кількостях. Так, у Саксонії у Рудних горах існувала легенда, що галмейна фіалка показує на близькість родовищ Цинку. Виявилося, що ця легенда має під собою реальне коріння. У цієї рослини вміст Цинку у 200 разів більший, ніж у звичайних рослин.

У дикорослих рослин Цинку більше, ніж у культурних рослин. Багато Цинку у хвойних, лишайниках і отруйних грибах. У бабках, лисичках, маслоках вміст Цинку 0,01–0,018% на суху речовину.

Цинк виявився важливим елементом не лише для рослин-цинкофілів, але й для будь-яких інших рослин. У 1914 р. з'ясували, що незначні домішки цього мікроелементу сприяють їх розвитку. Ще раніше, у 1869 р., довели, що додавання солей Цинку у мікробну культуру сприяє її росту.

Сучасна біохімія вважає Цинк одним з найважливіших мікроелементів. Він необхідний для нормального функціонування залоз внутрішньої секреції, синтезу білків, клітинного поділу. Цинк виявився важливою компонентою, котра підтримувала надмолекулярні структури інсуліну і сприяла стабільності цього важливого гормону. Відомо майже 100 ферментів, для яких необхідний Цинк. Прикладом такого ферменту є карбоангідраза, яка каталізує реакцію утворення карбонату з вуглекислого газу. Цей процес відіграє ключову роль у тканинному диханні. З обміном Цинку пов'язаний розвиток цирозу печінки і лейкемії. Встановлено зв'язок між розвитком раку і надходженням Цинку в організм. Вміст Цинку у клітинах пухлини вищий, ніж у нормальних тканин. Це пов'язано з тим, що Цинк необхідний для утворення пептидного зв'язку. Ті клітини, які інтенсивно діляться, містять більше Цинку. Це має значення не тільки при злоякісних новоутвореннях, але і для нормального росту і розвитку. Вважають, що карликовий ріст африканських пігмеїв та деяких інших племен пов'язаний саме з недостатком цього мікроелементу.

### **Манган (Mn)**

Манган – метал. Кларк – 0,1%, вміст в гідросфері –  $2 \cdot 10^{-7}\%$ , біосфері –  $1 \cdot 10^{-3}\%$ ; КБП – від 0,1 до 100 одиниць. Складається з одного стабільного ізотопу –  $^{55}\text{Mn}$ .

Головний резервуар Мангану – Світовий океан, де його міститься 15 млрд. т. Найбільш відома неорганічна сполука Мангану – це перманганат калію (марганцівка), який є дієвим дезинфікуючим засобом. Хлористий манган підсилює дію антибактеріальних ін'єкцій, манган (II) сульфат допомагає при атеросклерозі.

Манган приймає участь в процесах фотосинтезу, дихання, в нітрогенному і нуклеїновому обмінах. Цей елемент характеризується високим значенням окиснювально-відновного потенціалу, внаслідок чого він відіграє специфічну роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окиснювально-відновних умов.

Активність Мангану в різних фізіологічних та біохімічних процесах визначається не тільки його кількістю в рослині, але й співвідношеннями з іншими хімічними елементами, що приймають участь в цих процесах. Дуже важливе співвідношення між Манганом і Ферумом. Воно неоднакове для різних видів і змінюється в залежності від екологічних умов. Однак встановлено, що наявність певного співвідношення між цими двома елементами є обов'язковою умовою правильного розвитку рослин. Ферум надходить у рослину в складі хелатів, де воно знаходиться у двовалентному стані Fe (II). В разі завищених концентрацій Fe (II) може токсично діяти на рослину. В присутності Мангану Ферум окиснюється і стає малорухливим. Але окиснення Феруму можливе тільки при певному співвідношенні між цими елементами. Якщо це співвідношення порушується, то дія Феруму може бути подвійною: а) при нестачі Мангану Ферум буде накопичуватись в рослині у вигляді Fe (II) і може досягнути токсичних концентрацій; б) при надлишку Мангану Fe (II) переводиться в Fe (III), який накопичується у вигляді орґанофосфатного Fe (III), і рослина починає відчувати нестачу Ферума. Такий взаємний вплив цих двох елементів виявляється не тільки в рослинах, але й у ґрунтах, особливо в тих, де часто змінюються окиснювально-відновні умови. Манган у ґрунті буває в двох-, трьох- і чотирьохвалентному станах.

Манган бере участь в процесах ґрунтоутворення: синтезу гумусу, глиноутворенні, утворенні ілювіальних горизонтів, гідрогенній акумуляції конкрецій. При цих процесах Манган поглинається. В ґрунті Манган зустрічається у вигляді солей (особливо багато фосфатів), оксидів, гідроксидів, комплексів з органічними сполуками.

В кислих ґрунтах звичайно утворюються розчинні фосфати мангану, в нейтральних і слабколужних – важкорозчинні.  $MnO_2$  в ґрунті має негативний заряд, тому поглинає катіони, в результаті чого осаджується у вигляді гелю сумісно з Ферумом і Алюмінієм. Ґрунтові горизонти, збагачені Ферумом, особливо ілювіальні, містять і підвищену кількість Мангану. Однак, рослинам найбільш доступний Манган, який знаходиться у перегнійних горизонтах, і зустрічається у вигляді  $Mn^{2+}$ . Однак, проходячи цикл біологічного кругообігу, Манган перетворюється з двовалентної форми у чотирьохвалентну. Концентраторами Мангану є рослини багаті танінами і алкалоїдами.

Манган у багатьох випадках поводить себе подібно Магнію. Коли Магній замінюється на Манган у процесі реплікації ДНК, то вона проходить значно швидше. Зворотньою стороною є збільшення кількості помилок – мутацій. Мутації, з одного боку, шкідливі, адже вони порушують збереження генетичної інформації. А з іншого боку, мутації є необхідним матеріалом для еволюції. Манган не завжди виступає просто як замітник Магнію. Атом Мангану важчий і більший. Відомо два ферменти, до складу яких може входити лише Манган. Але як активатор, Манган може бути використаний багатьма ензимами. Експериментальний дефіцит Мангану у тварин приводив до зменшення острівців Лангерганса, які постачають організм інсуліном. Найважливіша біологічна функція Мангану – участь у синтезі вітаміну С.

### Молібден (Mo)

Молібден – метал. Кларк –  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ , вміст в гідросфері –  $1 \cdot 10^{-6}\%$ , біосфері –  $1 \cdot 10^{-5}\%$ ; КБП – близько 1. Складається з 6 стабільних ізотопів:  $^{92}Mo$  (14,84%),  $^{94}Mo$  (9,25%),  $^{95}Mo$  (15,92%),  $^{96}Mo$  (16,68%),  $^{97}Mo$  (9,55%),  $^{98}Mo$  (24,13%).

Вміст в рослинах  $10^{-4}$ – $10^{-3}\%$ , в ґрунтах – 0,2–7,5 мг/кг (засвоюється лише 10 %). У тварин Молібдена найбільше в печінці, де він входить до складу ферменту оксидази ксантину.

Молібден споживається рослинами менше, ніж інші мікроелементи. Він необхідний для бобових культур (відповідає за фіксацію азоту) споживають його і вищі, і нижчі рослини та мікроорганізми.

Накопичується Молибден у листі, іноді у стеблах. Бобові містять найбільшу його кількість (0,35 мг/кг сухої речовини).

Брак Молибдену веде в одних рослинах до зменшення здатності утворювати суцвіття, в інших – до формування ниткоподібного листа. Може також зменшитися кількість хлорофілу. В капусти – в'яне листя, в картоплі і томатів – скручується. Встановлений антагонізм Молибдену і Алюмінію: в кислих ґрунтах Молибден виявляє захисні властивості проти підвищення концентрації Алюмінію, які стають токсичні для рослин.

## Іод (I)

Іод – неметал, належить до групи галогенів. Кларк –  $4 \cdot 10^{-5}$  %, вміст в гідросфері –  $5 \cdot 10^{-6}$  %, в біосфері –  $10^{-5}$  %. Має один стабільний ізотоп –  $^{127}\text{I}$ .

Іод – розсіяний елемент. Головний його резервуар – Світовий океан, де його міститься  $90 \cdot 10^3$  млрд. т. В 1 т морської води – знаходиться 50–60 мг Іоду, з якої він може концентруватися деякими водоростями (морська капуста), детрицями, губками та іншими морським організмами.

Широко використовують 5–10 % спиртовий розчин йоду, відомий під назвою йодної настойки як антисептичний препарат. Застосовується при атеросклерозі, третинному сифілісі, хронічному бронхіті тощо. Найбільш важливу біологічну роль Іод відіграє як складова частина тироксину, що виробляється щитовидною залозою. Його нестача призводить до різних хвороб, зокрема зобу. В крові здорової людини міститься  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % Іоду і це число називають **йодним дзеркалом крові**. Без Іоду неможливий розвиток червоних водоростей. Він входить до складу вільних амінокислот, білків, стимулює розвиток рослин та накопичення ними аскорбінової кислоти, знижує токсичність Купруму, антогоніст Хлору.

## Бор (B)

Бор – це амфотерний елемент. Кларк –  $1,2 \cdot 10^{-3}$  %, вміст в гідросфері –  $4,6 \cdot 10^{-4}$  %, в біосфері –  $10^{-3}$  %. КБП – від 1 до 10 одиниць. Складається з двох стабільних ізотопів:  $^{10}\text{B}$  (19,9 %) і  $^{11}\text{B}$  (80,1 %).

Середній вміст Бору у грунтах ( $1 \cdot 10^{-3} \%$ ), в рослинах ( $1 \cdot 10^{-4} \%$ ) – невеликий, але достатній для того, щоб він мав значний вплив на розвиток рослин. Бор належить до числа життєво важливих мікроелементів. Він приймає участь у вуглеводневому, нуклеїновому обміні, фотосинтезі, диханні рослин, збільшує поглинання К, Са та N з ґрунту. В рослинах накопичується у вигляді багатоатомних спиртів загальної формули  $R(OH)_nB$  та їх ефірів  $R(OR')_nB$  в листках, стеблах та коренях рослин (точках росту).

Тварини та гриби Бор не поглинають. У ґрунті його поведінка і доступність для рослин залежить від вмісту таких елементів як Al, Fe та Mn.

### **Флуор (фтор) (F)**

Флуор – типовий неметал, належить до групи галогенів, у вільному стані – газ  $F_2$ , найсильніший окисник (звідси і назва фтор – з грецької – руйнівний). Один з найпоширеніших в природі елементів. Кларк –  $6,5 \cdot 10^{-2} \%$ , вміст в гідросфері –  $1,3 \cdot 10^{-4} \%$ , в біосфері –  $5 \cdot 10^{-4} \%$ . Має один стабільний ізотоп –  $^{19}F$ .

Флуор у природі знаходиться тільки у вигляді сполук, головним чином з Кальцієм і Алюмінієм (флюорит  $CaF_2$ , кріоліт  $Na_3AlF_6$ , фторанатит  $Ca_5(PO_4)_3F$ ). В морській воді його концентрація становить  $1,3$  мг/кг або  $6,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л (у вигляді іону  $F^-$ ).

Надзвичайно токсичний газ – смертельна доза для людини  $8 \cdot 10^4$  г/мл.

В малих кількостях (добова доза для людини 1–1,5 мг на 70 кг ваги) Флуор необхідний всім живим організмам, при його нестачі розвивається анемія. Він є в емалі зубів і кісткових тканинах. Якщо вміст фтору в питній воді менше 1 мг/л у більшості людей розвивається карієс. При концентраціях більших ніж 8 мг/л порушується процес оновлення кісткових тканин і розвивається небезпечно захворювання – флюороз.

Серед продуктів харчування більше всього Флуору міститься в чаї (75–100 мг на кг) та петрушці (32 мг/кг).

### **Стронцій (Sr) та Цезій (Cs)**

Стронцій і Цезій – активні метали, за хімічними і біологічними властивостями – аналоги Кальцію та Калію. Кларк Стронцію –  $3,4 \cdot 10^{-2} \%$ , вміст в гідросфері –  $8 \cdot 10^{-4} \%$ , біосфері –  $2 \cdot 10^{-3} \%$ .

В природі знаходиться у вигляді мінералів целестину  $\text{SrSO}_4$  і стронціаніту  $\text{SrCO}_3$ .

Серед радіоактивних ізотопів найнебезпечнішим є  $^{90}\text{Sr}$  (період напіврозпаду 27,7 р.). Він здатен накопичуватись в кістках і дуже важко видаляється з організму людини (період біологічного напіввиведення – 3–5 років).

Кларк Цезію –  $3,7 \cdot 10^{-4} \%$ , вміст в гідросфері –  $3,7 \cdot 10^{-8} \%$ , біосфері –  $10^{-5} \%$ . Має один стабільний ізотоп  $^{133}\text{Cs}$ .

Цезій – розсіяний елемент. Цезій володіє високою рухливістю, легко засвоюється рослинами і тваринами. Найбільшу небезпеку представляють його радіоактивні ізотопи, зокрема  $^{137}\text{Cs}$  (період напіврозпаду біля 30 років). Він здатен накопичуватись у верхніх шарах ґрунту (0–10 см) і мігрувати вздовж харчових ланцюгів до людини. Період його біологічного напіввиведення з організму людини 100 днів.

І Цезій і Стронцій здатні до біологічної акумуляції, їх вміст в живих організмах може перевищувати фонове значення в сотні і тисячі разів.

### 3. Біогеохімічні ендемії та принципи біогеохімічного районування

Нормальний розвиток організму можливий тільки при певному споживанні хімічних елементів, яке забезпечується внаслідок наявності в живих організмах **механізмів саморегуляції**. Так, всі життєво важливі елементи (макроелементи) споживаються із зовнішнього середовища організмами незалежно від їх концентрації і навпаки, мікроелементи накопичуються в організмах пропорційно їх вмісту в навколишньому середовищі. При тривалому порушенні співвідношення між мікроелементами виникають різні захворювання, які називаються **ендемичними**, а саме явище – **біогеохімічними ендеміями**.

Прикладом таких ендемій є флюороз тварин (надлишок Флюору), зоб (нестача Іоду), ломкість кісток (нестача Кальцію). Кінцевим результатом непристосованості видів до хімічного складу довкілля є їх вимирання. Прикладом змін складу екосистем під дією

хімічного складу довкілля може бути поступова зміна угруповань, яка відбувається на засоленних землях – солончаках. Засолення ґрунтів виявилось справжньою екологічною катастрофою для деяких регіонів як України, так і всього світу. За даними міжнародних природоохоронних організацій щорічно перетворюються у пустелю більше 20 млн. га родючих земель. З точки зору природи, екосистема пустелі має таке ж право на існування, як і ліси чи луки. Але, на жаль, людина створює пустелю, концентруючи у родючому ґрунті різні солі, на тих землях, де природно рості лісам і лукам. Швидкість засолення, яке відбувається через невдалу меліорацію, дуже велика. Через 3–5 років порушення водно-сольового балансу повністю змінюється видовий склад рослин і тварин. Він значно збіднюється у порівнянні з природним. Іншим джерелом засолення довкілля є хімічна та металургічна промисловість. Проблеми з засоленням ґрунтів та їх екологічними наслідками гостро стоять на півдні та сході України.

Біогеохімічні ендемії частіше всього виникають при недостатці або надлишку певного порогового значення концентрації мікроелементу або порушення співвідношення між зв'язаними з ним іншими мікроелементами.

Визначені деякі групи мікроелементів між якими існують певні співвідношення, порушення яких може привести до виникнення ендемічних захворювань :

1) I – Co – Cu – Mn; 2) Co – Mo – Pb; 3) Ni – Cu; 4) Mo – Cu.

Для Мангану (Mn) – норма споживання –  $(4-30) \cdot 10^{-3}\%$ , недостача Мангану призводить до затримки в рості та розвитку рослин, надлишок – до зменшення концентрації Феруму в рослинах; у тварин та людини надлишок Мангану викликає розлад нервової системи.

Бор (B) – споживається тільки рослинами. Норма  $(6-30) \cdot 10^{-4}\%$ ; недостача (менше  $6 \cdot 10^{-4}\%$ ) викликає загибель рослин, відбувається всихання точок росту.

Кобальт (Co) – норма  $(7-30) \cdot 10^{-4}\%$ , недостача Кобальту у тварин викликає хворобу акобальтоз та авітаміноз, що проявляється в руйнуванні волосяного покриву у людини та тварини, а також порушується нормальне функціонування печінки, що призводить до

недокрів'я; надлишок Со у рослин викликає безпелюсткову анемо-ну, у тварин – пригнічення синтезу вітаміну В<sub>12</sub> – недокрів'я.

Цинк (Zn) – норма  $(3-7) \cdot 10^{-3}\%$ , недостача призводить до затримки росту рослин та хлорозу, у тварин призводить до затримки розвитку, враження слизових оболонок та шкіри; надлишок Цинку викликає морфологічну мінливість у рослин, у тварин та у людини – харчовий розлад.

Купрум (Cu) – норма  $(15-60) \cdot 10^{-4}\%$ , недостача Купруму у рослин та у тварин викликає порушення метаболізму клітин, у рослин це призводить до засихання листків та хлорозу, у тварин – викликає анемію, облісіння; надлишок Си викликає хлороз рослин, у тварин та у людини – анемію, жовтуху, ураження печінки.

Молібден (Mo) – норма  $(1,5-4) \cdot 10^{-4}\%$ , недостача Мо викликає накопичення Купруму у рослин та хлорозу, надлишок - молібденовий токсикоз у тварин та молібденову подагру у людини.

Іод (I) – норма 10–15 мг на 70 кг ваги людини, недостача викликає ендемічний зоб, а у дітей – кретинізм, надлишок Іоду може привести до виникнення базедової хвороби.

Флуор (F) – норма 0,8–1,5 мг в день, недостача викликає карієс зубів, хрупкість кісток, при надлишку Флуору відбувається порушення функцій щитовидної залози, руйнування емалі зубів (флюєроз).

Плюмбум (Pb) – норма до  $10^{-4}\%$ , надлишок Плюмбуму вражає всі органи, але найбільш сильно нервову систему, він здатен накопичуватись в кістках.

Суттєві відмінності у вмісті окремих хімічних елементів у до-вкіллі впливають на флористичну характеристику екосистем. У процесі еволюції виникли рослини, які ростуть в умовах підвищених концентрацій окремих хімічних елементів у ґрунті. Такі рослини називають **видами-індикаторами** (табл. 88).

Розрізняють:

– **універсальні рослини-індикатори** – ростуть виключно у районах з підвищеним вмістом конкретного елементу: існують цинкова, свинцева, галофітна та інші типи флор;

– **локальні рослини-індикатори** – часто досить поширені і лише у окремих районах, при певних ландшафтно – геохімічних



умовах стають індикаторами. Найчастіше локальні індикатори вказують на забруднення довкілля.

**Таблиця 88. Універсальні рослини-індикатори**

Елемент	Родина	Рід і вид	Місцева назва	Місце знаходження
Купрум (Cu)	Гвоздичні raberti	Astrocephalus	-	Австралія
	Мохоподібні	Latifolia	Мідний мох (Copper moss)	Швеція, Монтана, (США)
Селен (Se)	Бобові	Astragalus bisuleatus	Віка отруйна (Pjison vetch)	Захід США
	Складноцвітні	Donopsis	Бур'ян золотий (Golden weed)	Захід США
		Aster venustus	Айстра дерев'яниста (wooly aster)	Захід США
Селен (Se) та уран (U)	Хрестоцвітні	Stanleya	Слива (Princeplum)	Захід США
Цинк (Zn)	Фіалкові	Viola calamineria	Галмейна фіалка (Zink violet)	Бельгія

Хімічний склад живих організмів зберігає ознаки свого походження. Більше того, він є їх видовою ознакою. Серед живих організмів є види і роди, які можуть вибірково концентрувати той чи інший хімічний елемент. Такі концентратори відомі для Літію, Бору, Флуору, Алюмінію, Силіцію, Магнію, Сульфур, Хлору, Калію, Кальцію, Ванадію, Мангану, Феруму, Кобальту, Купруму, Цинку, Арсену, Бром, Стронцію, Іоду і Барію. Завдяки здатності живих організмів вибірково накопичувати той чи інший хімічний елемент, вони можуть бути геохімічними індикаторами середовища. У випадку будь-якого хімічного забруднення довкілля можна виділити конкретні види-індикатори такого забруднення. Так, наприклад, в умовах радіоактивного забруднення території України, яке відбу-

лося після аварії на ЧАЕС, індикатором забруднення лісів  $^{137}\text{Cs}$  є гриби. Ці живі організми здатні до значного накопичення цього радіонукліду, вони ростуть на одному місці, а збирати їх досить легко. Особливо активними накопичувачами є поширений на Поліссі польський гриб, моховики. Здатність живих організмів до вибіркового накопичення хімічних елементів, чи їх специфічна мінливність широко використовується для пошуку корисних копалин, таких як руди Мангану, Бору та інших.

#### **4. Принципи біогеохімічного районування, ландшафтно-геохімічне районування України**

Вплив різних хімічних елементів на живі організми особливо проявляється у випадку так званих **геохімічних провінцій**. Це регіони, які мають підвищений або знижений вміст конкретних хімічних елементів у довкіллі.

Прикладом геохімічної провінції може бути Житомирська область, яка характеризується підвищеним радіоактивним фоном, зумовленим підвищеною концентрацією радіоактивних елементів. Інша особливість Полісся – недостача у ґрунті мікроелементів (Йоду, Купруму, Кобальту та інших). Це впливає на продуктивність рослин і тварин, їх здоров'я, а також, здоров'я людей, що тут проживають.

Взаємозв'язок між живими організмами та особливостями хімічного складу навколишнього середовища викликав появу нового поняття – біогеохімічних провінцій. **Біогеохімічна провінція** – це різні за величиною області на Землі, тісно пов'язані з геохімічними провінціями, які відрізняються від інших територій певним рівнем концентрації будь-якого хімічного елементу чи їх групи в організмах живих істот (надлишок, норма чи недостача). Для біогеохімічних провінцій характерні відповідні реакції живих організмів на довкілля які виражаються як ендемії.

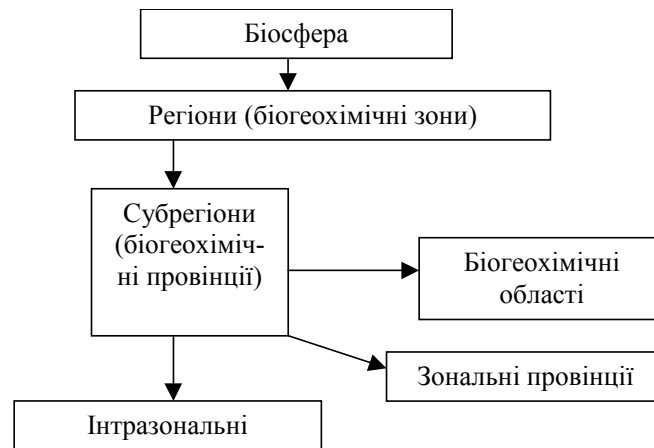
Для виявлення ендемічних захворювань проводять біогеохімічні районування. В основі цього районування лежить "реакція" живої речовини на характер геохімічного середовища (в цьому поля-

гає основна відмінність біогеохімічного районування від геохімічного).

Існують різні підходи до біогеохімічного районування: по Виноградову А.В. і по Ковальському В.В. (рис. 113).

По Ковальському враховується не просто надлишок або нестача елемента, а й пороговий інтервал концентрацій, при яких забезпечується нормальний розвиток організму. Він поділяє біосферу на регіони та субрегіони.

По Виноградову основою поділу біосфери є біогеохімічна провінція.



*Рис. 113. Схема біогеохімічного районування біосфери (за Ковальським В.В. і Виноградовим А.В.)*

Субрегіони або біогеохімічні провінції відображають мозаїчність біосфери при збереженні її географічної неперервності.

**Зональні біогеохімічні провінції** утворюються в межах однієї ґрунтово-кліматичної зони і можуть займати не всю зону, а тільки деякі її місця, бути “плямами” в ній.

**Інтразональні провінції** зустрічаються в будь-яких ґрунтово-кліматичних зонах та розміщуються тільки на основі вмісту певних хімічних елементів. Кордони інтразональних провінцій та геохімі-

чних провінцій співпадають, так як ті й інші виділяють в зв'язку з наявністю рідних тіл та родовищ.

Інтразональні провінції перспективні для пошуків рідкісних розсіяних елементів біогеохімічними методами, так як в межах провінції різко виражені:

- своєрідність складу флори та фауни;
- потворні форми рослин;
- нові стійкі види та напіввиди рослин.

В Україні виділяють п'ять зон – зональних провінцій:

1) лісоболотна – займає 19 % території, включає в себе територію Полісся (дерново-підзолисті ґрунти);

2) лісостепова – 34 % території України, включає Тернопільську, Рівненську, Вінницьку, Сумську, Полтавську, Харківську, Черкаську Чернівецьку, Львівську, Хмельницьку області і характеризується сірими лісовими ґрунтами та чорноземами;

3) північно-степова – включіє Одеську, Дніпропетровську, Донецьку, Кіровоградську, Запорізьку, Луганську області.

4) південно-степова зона включає Херсонську та Миколаївську області, Степовий Крим. Північно-степова і південно-степова займають 40% території України. Характерні чорноземи і каштанові (для південно-степової зони) ґрунти;

5) лісо-лукова – 7% території, включає Закарпаття, гірський Крим.

Для Полісся та лісостепу характерне ендемічне захворювання – зоб ендемічний.

На території України виділяють також дві інтразональні провінції: криворізьку та азovo-чорноморську (їх границі пов'язані з родовищами залізної руди).

## **5. Вплив геохімічного середовища на розвиток та хімічний склад рослин**

Ліси та трав'яниста рослинність відіграють і відігравали визначальну роль у формуванні біосфери:

- 1) її біоенергетичних ресурсів (приблизно  $10^{20}$  Дж в рік);

- 2) ґрунтів;
- 3) складу атмосфери та прісних водойм суші.

Енергія та хімічні елементи, що зв'язані в фітомасі ( $3,4 \cdot 10^{12}$  т сухої речовини або 99,2% від всієї біомаси біосфери), забезпечують існування тваринного світу та більшості мікроорганізмів, сумарна маса яких  $0,02 \cdot 10^{12}$  т або 0,8% від всієї біомаси біосфери.

В.І. Вернадський писав: "Якби не існували зелені рослини, то через декілька сотень років на поверхні Землі не залишилося б і сліду вільного кисню та головні хімічні перетворення на Землі зупинились би".

Рослина – це єдина форма життя, яка для свого харчування використовує енергію сонця та хімічні елементи літосфери. Всі інші форми життя – гетеротрофні, тобто використовують готові органічні речовини.

Як довів В.І. Вернадський всі процеси в біосфері носять циклічний характер та являються практично замкнені. Рослини, що живуть на межі трьох сфер – атмосфери, літосфери та гідросфери – найважливіші компоненти всіх біогеохімічних циклів.

При цьому рослини являються основою харчових ланцюгів на вершині яких знаходиться людина. Але саме людина своєю діяльністю підриває основи існування біосфери. За останні 100–200 років на поверхні Землі вже на 40–50% втрачено лісоенергетичний покрив і продовжують щорічно вирубувати приблизно 300–350 тис. км<sup>2</sup> лісів. При цьому людина не лише знищує рослини, а й вилучає з нормального кругообігу значні об'єми хімічних елементів (табл. 90).

Порушена та послаблена трав'яниста флора на 35–40%, в т. ч. ріллі – на 10–11 %, пасовиськ – 30–35 %.

Біля 6 млн. сторонніх природі типів хімічних сполук втягнуто в сучасне світове господарство і як наслідок – в кругообіг речовин в біосфері. З них найбільш небезпечні пестициди (ДДТ) та важкі метали, ступінь токсичності яких зростає в ряду: Mn, Zn, Pb, Cu, Cr. Загальна кількість сторонніх елементів, втягнених в кругообіг –  $10^{10}$  тон/рік.

**Таблиця 89. Вміст хімічних елементів у надземній частині дубрави, кг/га.**

Хімічний елемент	Листя	Гілки і пагони	Деревина	Надземна частина в цілому
Na	1	8	23	32
K	43	90	493	626
Ca	70	493	3290	3853
Mg	9	25	117	151
P	10	40	174	224
N	93	153	517	763
Ie	1,2	2,6	14,1	18
Mn	2,4	2,3	14,1	19
In	0,4	1,3	4,7	6
Cu	0,1	0,5	4,7	5
Сумарна мінеральна маса	230,1	815,7	4651,6	5698

Утворення окремих ділянок і, навіть, значних територій зі зміненними ландшафтно-геохімічними умовами тісно пов'язане з техногенезом. Зростання техногенного тиску середовища викликає загибель, у першу чергу, високоорганізованих форм. Низькоорганізовані організми більш лабільні.

Для малорозвинених країн техногенне навантаження складає від 10–100 кг на 1 км<sup>2</sup>, для індустріальних країн від 1000 до 5000 кг на 1 км<sup>2</sup>. Для людини найбільшою небезпекою є здатність мікроелементів накопичуватись вздовж трофічних ланцюгів (Sr – у 1300 разів, Cs – 3,5 тис. раз, Pb, Hs, Cd – більше 10 разів).

Більшість видів рослин (та особливо тварин) в процесі еволюції виробили здатність до збереження сталості свого хімічного складу в результаті взаємодії в системі: “середовище ↔ організм”.

Але геохімічне середовище – компонент відносно мінливий в часі та просторі. В геохімічному середовищі постійно створюються умови надлишку або недостачі елементу для рослин. Система “середовище ↔ рослини” виявляється стійкою тільки для якогось етапу розвитку рослини та динамічна в часі, по цій причині

пізнання процесів формування хімічного складу рослин, являє великий інтерес:

- 1) для розкриття історії хімічних атомів;
- 2) для визначення ролі живої речовини в геологічній історії планети.

Аналізуючи хімічний та біологічний склад викопних решток та корисних копалин ми можемо робити висновки про процеси розвитку, як поверхні планети, так і живих організмів, які її населяють. Цим займається палеобіогеохімія.

На відміну від культурної, дикоростуча флора здатна адаптуватися до надлишку або недостачі того чи іншого хімічного елементу в біосфері.

До факторів, які визначають хімічний склад рослин належать:

- 1) концентрація хімічних елементів в середовищі існування;
- 2) форми знаходження хімічних елементів;
- 3) біологічні властивості рослин;
- 4) кліматичні умови.

## 6. Залежність хімічного складу рослин від концентрації хімічних елементів в середовищі існування

А.Л. Ковалевський встановив, що залежність між хімічним складом рослин та вмістом елементу в ґрунті виражається **адсорбційною кривою** (рис.114).

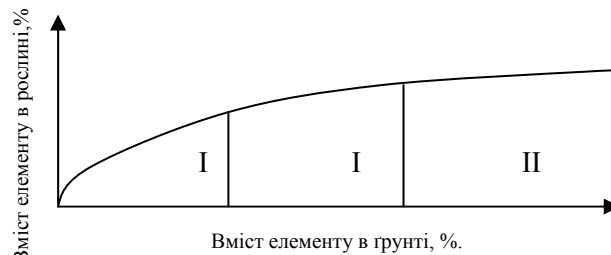


Рис.114. Абсорбційна крива за А.Л.Ковалевським

На ній виділяють три області.

**I.** В цій області спостерігається прямопропорційна залежність між хімічним складом рослин та вмістом елементу в ґрунті, при цьому лімітуючим фактором являється концентрація елементу в ґрунті, рослини відчувають його недостачу.

**II.** Перехідна область, в ній немає стійкої залежності між хімічним складом рослини та вмістом елементу в ґрунті.

**III.** Хімічний склад рослини в цій області залежить від біологічних особливостей рослин та кількості елементу, що поглинається і визначається не його концентрацією в ґрунті, а потребою рослини, тобто її механізмом саморегуляції споживання елементу, яке йде завжди в допустимих межах, так званих порогових концентраціях.

Наприклад, для N порогова концентрація становить – 0,74–7,5%; для P – 0,036–0,9%; для K – 0,1–9,0%, для Ca – 0,009–5,7%.

Параметром, який кількісно відображає поглинальну здатність елементу в залежності від його концентрації є КБП – коефіцієнт біологічного поглинання.

В діапазоні III (тобто при надлишку елементу в середовищі існування) КБП не використовується для визначення ступеня поглинання, так як в цьому випадку рівень поглинання залежить від природи рослини. Дія цього показника проявляється в I області – зоні "малих концентрацій" елементів. Для одних елементів КБП може приймати значення менше 1 (Al, Fe, Si...); для других – від 1 до 100 (P, S, K...) та більше 100 (Mn, Sr, Cs...).

Поглинання хімічних елементів визначається не тільки їх концентрацією в середовищі, але й властивостями форм, в яких знаходиться даний елемент.

Під **формою знаходження хімічних елементів** у земній корі розуміють системи різних відносно стійких хімічних рівноваг цих елементів.

Стійкість відносна через те, що всі хімічні елементи втягнуті у процеси великого і малого кругообігу. Форми знаходження більш менш незалежні одна від одної.

За В.І. Вернадським форми знаходження елементів поділяють на:

- гірські породи і мінерали (природні води і гази);
- жива речовина і біогенна форма;



- магматичні розплави;
- стан розсіяння.

По мірі розвитку геохімії та у зв'язку з техногенезом додаються такі форми:

- ізоморфні суміші;
- водні розчини;
- газові суміші;
- колоїдна форма з рідким дисперсійним середовищем;
- техногенні сполуки, які не мають природних аналогів.

**Гірські породи і мінерали** найпоширеніша форма знаходження для неживої матерії кістякової природи. Нараховується приблизно 2000 видів мінералів різних комбінацій.

Більше 1 500 мінералів утворено за участю Оксигену. Більше 1 000 мінералів містять Гідроген. Більше 500 мінералів містять Силіцій. Більше 100 мінералів містять (кожен) ще 16 елементів (Ca, S, Al, Na, Cu, Pb, Fe і інші).

Лише декілька власних мінералів утворюють більше 10 елементів (Rh, Os, Ru та інші).

Поширеність і кількість власних мінералів не завжди співпадають. Наприклад, кларк Pb –  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ , число мінералів – 199, кларк Галію –  $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ , а число мінералів – 2.

Техногенні сполуки можуть бути штучними мінералами.

**Тверді мінерали** – це те середовище, у якому і за рахунок якого розвивається основна маса живих організмів материка. Складові частини (хімічні елементи) цих мінералів стають доступними для організмів або у процесі, або після розпаду мінералів.

Важливим для хімічного складу живих організмів є не лише склад мінералів, але і їх властивості, особливо розчинність. З екологічної точки зору важливі також радіоактивність, тепло- і електропровідність, колір. Великі сукупності мінералів (родовища) створюють аномальну екологічну ситуацію. При розробці родовищ екологічна ситуація стає відмінною від природної (рис. 115).

Активна розробка і збагачення мінералів змінює звичайні для живих організмів мінералогеохімічні умови.

Мінерали, утворенні в глибинах Землі, потрапляючи у біосферу, починають розкладатися під дією факторів біосфери. Це, в пе-

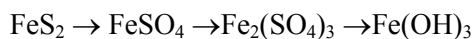
ршу чергу, вільний кисень, низькотемпературні водні розчини, життєдіяльність живих організмів.



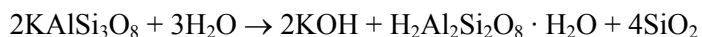
*Рис. 115. Схема екологічних функцій мінералів та їх використання*

Відомо шість основних процесів, завдяки яким хімічні елементи, що знаходяться у мінералах, потрапляють у живу речовину.

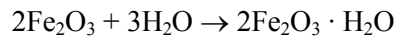
1. **Окиснення** – процес передачі електронів атомами, що знаходяться в мінералах, Оксигенові. Реакція іде переважно у водному середовищі. Елементи зі змінною валентністю переходять до її більш високого стану. Досить часто це процес поступовий, наприклад:



2. **Гідроліз** – це реакція обміну між іонами води ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) та іонами мінералів. Один з найпоширеніших процесів зміни мінералів. Наприклад, гідроліз польових шпатів з утворенням каолініту (глини):

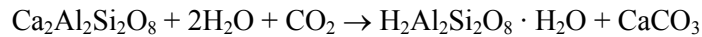


3. **Гідратація** – процес приєднання води до мінералів. Може проходити самостійно, а може супроводжувати окиснення і гідроліз:

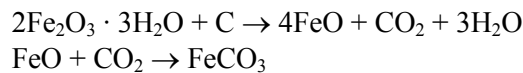


Досить часто гідратація супроводжує життєдіяльність бактерій.

4. **Карбонатизація** – процес взаємодії іонів  $[\text{CO}_3]^{2-}$  і  $[\text{HCO}_3]^-$  з мінералами. Його кінцевий результат – розчинення мінералів і утворення карбонатів. Наприклад, розклад анортиту і утворення каолініту і кальциту:



5. **Відновлення** – процес, який відбувається при відсутності вільного кисню. У біосфері цей процес – не типовий, виникає іноді у донних відкладеннях і ґрунтових горизонтах. Контролюється наявністю органічної речовини і бактеріальною діяльністю.



6. **Діаліз** – процес розділу розчину на колоїдний та істинний. В ролі своєрідної мембрани виступає поверхня глинистих часток. При цьому іони металів з колоїдів глинистих мінералів можуть виділятися у вигляді істинних розчинів. Це явище поширене у мілководних прісних водоймах з великими об'ємами глинистого глею.

Виявилось, що ступінь поглинання рослинами з мінералів хімічних елементів залежить від їх розмірів (іонних радіусів), енергії кристалізації мінералів та типу хімічного зв'язку:

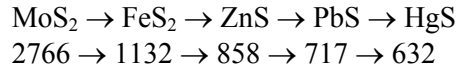
1). із зростанням іонних радіусів підвищується розчинність сполук, утворених цими іонами, зменшується їх твердість, міцність, температура плавлення і кипіння;

2) при наявності в складі мінералів великих комплексних аніонів, більш стійкими є сполуки з катіонами, які мають більший іонний радіус (серед великих аніонів у біосфері переважають  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ );

3) мінерали з великими аніонами і малими катіонами характеризуються високою розчинністю.

Вплив енергії кристалізації мінералів на їх властивості:

1. В дисоційованих розплавах, розчинах і флюїдах послідовність кристалізації мінералів відповідає зниженню енергії їх кристалічних ґраток. Чим нижче енергія кристалічних ґраток, тим пізніше мінерал кристалізується. Наприклад, порядок кристалізації деяких сульфідів:



2. У групах мінералів, які мають однакову кристалічну будову і подібну формулу, зі збільшенням енергії ґратки зростає твердість мінералів.

3. Розчинність сполук у цілому узгоджується зі зменшенням енергії їх кристалічних ґраток.

У біосфері, яка характеризується великою кількістю води спостерігається тенденція до відносного накопичення у розчиненому стані (доступному для живих організмів) хімічних елементів з низьким значенням енергії кристалізації.

4. По мірі переходу від високотемпературних умов до низькотемпературних (поширених у біосфері) відбувається еволюція кольору мінералів від чорних і темно-зелених до білих і безкольорових.

Колір середовища впливає на живі організми як прямо, так і опосередковано через різну швидкість нагрівання світлих і темних мінералів.

Тип хімічного зв'язку у кристалічних ґратках також істотно впливає на властивості мінералів.

1. Для мінералів з іонними зв'язками характерні:

- невелика питома вага;
- добра розчинність у воді;
- відносно високі температури плавлення;
- мала летючість;
- розчини мають високу електропровідність.

Іонні розчини – це морська вода, кров; іонні мінерали – це хлориди, фториди, броміди і йодиди лужних металів. Всі вони поширені в біосфері.

2. Мінерали з ковалентною ґраткою характеризуються: відносною твердістю; високою температурою плавлення; малою летючістю; поляризацією; проявляють металічні властивості.

В умовах біосфери вони легко окиснюються і розкладаються. До таких мінералів відносяться сульфіді та їм подібні, які в присутності кисню окиснюються до сульфатів.

3. Мінерали з металічними зв'язками у ґратках мають: високу електро- і теплопровідність; відносно високу твердість.

В біосфері концентруються лише у результаті техногенезу. До них відносяться рідкі в природних середовищах самородні метали (золото, срібло, мідь, залізо, мінерали групи платини).

4. Мінерали з проміжними типами зв'язку:

а) мінерали з молекулярним типом ґратки (у вузлах знаходяться молекули з ковалентним чи іонним зв'язком, які утримуються вандер-ваальсовими силами). Їм характерні:

- невисока твердість;
- слабка стійкість ґратки;
- часто шаруватість.

До таких мінералів відносяться лід, молібденіт, графіт.

б) мінерали з іонно-ковалентним типом ґратки – властивості цих мінералів проміжні між іонними і ковалентними кристалами.

До них відносяться оксиди, частина сульфідів, силікати, кремнеземи.

Газові суміші складають верхню оболонку Землі – атмосферу. Крім того, значна частина газів заповнює порожнини у ґрунтах та гірських породах. Гази знаходяться у літосфері у сорбованому стані і у вигляді включень у мінералах.

Загальний об'єм пор і пустот у ґрунті коливається від 25 до 60%. Головними газами ґрунту є азот (78–80%), кисень(0,1–20%) і вуглекислий газ (0,1–15%). У порівнянні з атмосферою газу ґрунту

збагачені на  $\text{CO}_2$ . Він виділяється корневими системами рослин і аеробними організмами, які активно поглинають кисень. Вміст  $\text{CO}_2$  контролюється активністю біологічних процесів, які протікають у ґрунті. Це, в свою чергу, призводить до сезонної і горизонтальної нерівномірності у розподілі цього газу. Максимум концентрації  $\text{CO}_2$  припадає на теплу пору року і на більш глибокі горизонти.

Коли газообмін між ґрунтом і атмосферою знижується, то у складі газів ґрунту різко зменшується вміст  $\text{O}_2$ , з'являються  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ . Це пов'язано з розвитком анаеробної мікрофлори. Такі умови зумовлені надлишковою вологістю і щільністю ґрунтів.

Змінений склад газів ґрунту може спостерігатися над деякими родовищами корисних копалин і над розривними порушеннями ґрунту. Тоді з більш глибоких шарів Землі у ґрунт надходять газоподібні вуглеводні та інші гази.

Сучасне газоутворення (за Перельманом), поділяється на фізико-хімічне, біогенне і техногенне (табл.90).

**Таблиця 90. Біологічні джерела головних газів земної атмосфери**

Газ	Головне біологічне джерело	Час знаходження у атмосфері
Азот ( $\text{N}_2$ )	Бактерії	$10^7$ – $10^8$ років
Кисень ( $\text{O}_2$ )	Фотосинтетики	Тисячоліття
Діоксид карбону (вуглекислий газ) ( $\text{CO}_2$ )	Дихання, згорання палива	3 – 4 роки
Монооксид карбону ( $\text{CO}$ )	Бактеріальні процеси, неповне згорання	Декілька місяців
Метан ( $\text{CH}_4$ )	Бактерії, анаеробне доквілля	Декілька місяців
Діоксид нітрогену ( $\text{NO}_2$ )	Бактерії-денітрифікатори	Декілька днів
Аміак ( $\text{NH}_3$ )	Бактерії та гриби	Декілька днів
Дигідроген сульфур ( $\text{H}_2\text{S}$ )	Анаеробні бактерії	Декілька днів
Водень ( $\text{H}_2$ )	Фотосинтетичні бактерії, окиснення метану	Декілька днів

Головна роль у створенні газової оболонки Землі належить фізико-хімічним процесам. Це:

радіоактивний розпад (утворення Ar, He, Ra);

радіоліз води (утворення  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , H, O);

ядерні реакції ( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ );

розклад мінералів при вивітрюванні (гази включень);  
окисно-відновні реакції ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і т.д.).

З біогенними процесами пов'язане надходження у атмосферу майже всього кисню (фотосинтез), значних кількостей  $\text{CO}_2$  (дихання),  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  та багатьох інших газів.

В результаті техногенних процесів у атмосферу надходять оксиди ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ), вуглеводні, ацетальдегіди та інші сполуки.

Той факт, що земна атмосфера сформувалася під впливом живих організмів загальновідомий. Концентрація всіх складових атмосфери, за винятком, хіба що, благородних газів, підтримується у стані динамічної рівноваги за рахунок життєдіяльності живих істот. Основні компоненти – кисень і азот – своєю постійною концентрацією повністю завдячують живим організмам. Рівноважні концентрації мікрокомпонентів атмосфери визначаються фотохімічними реакціями, які відбуваються у стратосфері, але рушійним механізмом цих реакцій є гази, які поступають з біосфери. (табл. 90).

## 7. Біологічні властивості рослин та їх хімічний склад

В залежності від особливостей поглинання рослинами хімічних елементів, вони поділяються на рослини-концентратори (вміст хімічних елементів завжди вищий, порівняно із звичайним) і рослини-деконцентратори (вміст хімічних елементів нижчий, порівняно зі звичайним).

Кількісно оцінити реакцію рослин на хімічний елемент можна по параметру, який запропонував А.Л. Ковалевський. Він називається **відносним вмістом хімічної речовини в рослинах (ВВРР)** і визначається як вміст хімічних елементів в рослині по відношенню до їх вмісту в еталонній рослині:

$$\text{ВВРР} = \frac{C_{\text{дос.р.}}}{C_{\text{етал.р.}}}$$

де  $C_{\text{дос. р.}}$  – концентрація елементу в золі дослідної рослини (%);

$C_{\text{етал. р.}}$  – концентрація того ж елементу в золі еталонної рослини (%).

За еталонну приймають рослину, з золі якої вміст елементу відповідає його фоновому значенню в оточуючому середовищі.

Рослини, для яких ВВРР менше 0,4 називаються **рослинами-деконцентраторами**.

Рослини, для яких ВВРР більше 2,5 називаються **рослинами-концентраторами**.

Рослини з ВВРР від 0,4 до 2,5 виражають нормальний тип поглинання хімічних елементів.

Рослини-коцентратори та декоцентратори можуть бути слабкими, помірними та інтенсивними (табл. 91).

В залежності від реакції на геохімічне середовище рослини поділяються на дві групи. Перша група включає рослини, що пристовані до змін концентрацій хімічних елементів в середовищі, друга група – рослини, що не адаптовані до змін концентрації хімічних елементів.

**Таблиця 91. Розподіл рослин в залежності від відносного вмісту речовин**

Концентратори	ВВРР	Деконцентратори	ВВРР
Слабкі	2,5 – 4	Слабкі	0,25 – 0,4
Помірні	4 – 25,0	Помірні	0,04 – 0,25
Інтенсивні	25 – 400 і більше	Інтенсивні	0,0025 – 0,04

Реакція рослин на мінливість геохімічного середовища особливо яскраво проявляється на породах багатих мікроелементами, зміна концентрацій яких завжди викликає зміну хімічного складу рослин, а в кінцевому результаті й зміну їх властивостей. Рослини першої групи виживають та дають початок новим видам рослин в процесі еволюції, а рослини не адаптовані – вимирають.

В першу групу рослин входять:



а) рослини, які не концентрують хімічні елементи. Вони індиферентні до геохімічного середовища і добре переносять як підвищення так й пониження концентрації хімічних елементів. Наприклад, злаки не реагують на зміну концентрацій В, Ni, Со, дуб та граб – Мо;

б) рослини, що концентрують хімічні елементи. Вони поділяються на звичайні концентратори (наприклад, рослини-галофори концентрують Na, хвощі – Si) та незвичайні концентратори – рослини, які концентрують даний елемент вимушено з зв'язку з його високим вмістом в оточуючому середовищі. Наприклад, картопля і томати можуть поглинати Mn від 5 мг/кг (сухої ваги) до 11 000 мг/кг;

в) рослини – ендеміки. Це рослини, які мають вузький ореол розповсюдження, відмежований геохімічним середовищем, що відрізняється підвищеним або пониженим вмістом хімічних елементів (елемента). Існує свинцева флора, олов'яна, галунова (Алюміній), "галмейна" (Цинк) та інші.

#### **Кліматичні умови і хімічний склад рослин**

На хімічний склад рослин істотно впливають кліматичні умови:

- при постійно низьких температурах (північні райони Землі) рослини містять більше Cu, Mn, Zn;
- у вологих кліматичних умовах з надземної частини рослин дощами вимивається 20–100% K, 30–99% Se, 26–36% Na, 6–35% N, 60–90% Cu, 15–80% Mn;
- зольність рослин помірної кліматичної зони коливається в межах 40–60 кг/га, а у рослин субтропіків – 300–2000 кг/га.

## **Тема 29. Ноосфера і техногенез**

### **1. Ноосфера, її характерні риси**

З появою людини (1,2–2 млн. років тому) біосфера на Землі вступила в новий етап розвитку – антропогенну еру. Людство – частина біомаси біосфери – тривалий час перебувало в безпосередній залежності від навколишньої природи. З розвитком мозку людина сама стає могутнім фактором подальшої еволюції на Землі. Виникла но-

ва рушійна сила – “сила розуму” (по Вернадському). По мірі розвитку суспільства, науки, техніки, сільського господарства, росту населення, її вплив на біосферу збільшився, а залежність послабилась, особливо ці тенденції стали яскраво проявлятися в період НТР (науково-технічної революції) (табл. 92).

**Таблиця 92. Рівень добування та використання природних ресурсів на душу населення**

Ресурс	Рівень добування			Рівень використання	
	У світі	Північна Америка	Азія	У світі	США
Алюміній, кг	15,1	14,4	1,4	2,8	30,8
Хром, кг	0,7	0,0	0,3	0,5	2,3
Вугілля, кг	560	1660	246	624	2274
Мідь, кг	1,6	6,3	0,1	1,5	12,5
Золото, г	0,4	0,1	0,0	0,4	0,4
Свинець, кг	0,8	2,8	0,1	0,8	6,7
Залізо, кг	110	224	25	109	536
Ртуть, г	2,6	5,7	0,6	2,5	18,7
Нікол, г	145	790	3,4	135	834
Нафта, кг	582	1717	342	471	2872
Фосфати, кг	23,0	108	2,4	3,2	15,6
Олово, г	50,6	3,5	56,3	70,5	447
Титан, г	–	–	–	375	1635
Уран, г	–	–	–	4,8	12,1
Цинк	1,5	6,3	0,2	1,4	7,9

Підраховано, що за час розвитку людської цивілізації витрати енергії виросли від  $10^3$  до  $10^5$  Дж на одну людину. В давнину використовували не більше 18 елементів, в XVIII столітті – 28, в XIX – 62, в XX – всі відомі науці хімічні елементи. В.І. Вернадський писав: “Виникла ноосфера, тобто сфера розуму – як нове геологічне явище на Землі, яке пов’язане з діяльністю людини, яка перетворює не тільки зовнішній вигляд планети, але й перерозподіляє хімічні елементи на її поверхні, прискорюючи розвиток біосфери”. На його думку, людина забере на себе керівництво всіма процесами в біосфері, спрямує її розвиток у бажаному для себе напрямі. На зміну “дикій” біосфері повинна прийти нова оболонка – **ноосфера**, при-

чому це перетворення здійснюється значно скоріше, ніж перетворення земної кори в біосферу.

Земна кора  $\xrightarrow{3 \text{ млрд. років}}$  біосфера  $\xrightarrow{1000 \text{ років}}$  ноосфера

Ноосфера утворилася та розвивається в надрах біосфери. Цей розвиток передбачає утворення нових ландшафтів (екосистем) таких як:

- культурні ландшафти (міста, селища);
- техногенні ландшафти (різні виробничі комплекси);
- агроландшафти (агроценози).

В цих ландшафтах можуть виникати цілком нові типи кругообігу речовин, баланс яких, на відміну від природних біоценозів, можна регулювати з метою виключення забруднення навколишнього середовища та дотримання гігієнічних умов.

Основною перетворюючою силою ноосфери є людина (у біосфері – жива речовина). Діяльністю людини створюється новий тип міграції хімічних елементів – техногенна міграція.

Ноосфера відрізняється від біосфери більшим об'ємом інформації, що пов'язано з ускладненням взаємозв'язків у системі: “космос ↔ біосфера ↔ ноосфера”, при цьому виникає новий тип інформації – соціальний, який керує техногенними міграціями.

Ноосфера в розумінні Вернадського є фактично синонімом тієї техносфери, яка нині створюється на Землі. Він вважав, що повне перетворення біосфери в ноосферу відбудеться тільки за умов оволодіння людством **механізмами автотрофності**, тобто перетворення цивілізації в енергетично та матеріально незалежну від біосфери, так як біосфера поглинає не більше 1% енергії Сонця, що падає на поверхню Землі.

На жаль, мрія В.І. Вернадського про те, що людина може перебрати на себе керівництво всіма процесами в біосфері, спрямувати їх у “розумне русло” сьогодні виглядає нереально. Через 60 років після виходу його праць з'ясувалось, що розвиток техносфери спричиняє руйнування біосфери. Людська цивілізація на сучасному етапі – гетеротрофна. Зараз людина використовує енергію в 10 разів швидше ніж вона накопичується в біосфері, тобто людина живе за рахунок біосфер минулого. Нині постала загроза загибелі цивілізації та повної деградації біосфери. Змінилася суть закону ноосфери: людина повинна керувати не природою, а передусім собою.

## 2. Техногенна діяльність людини та її вплив на біосферу

Техногенні процеси бувають двох типів:

- 1) властиві біосфері;
- 2) повністю сторонні біосфері.

До першої групи відносяться процеси, пов'язані з виробництвом продуктів землеробства і скотарства, із виробництвом живої речовини в агроценозах. В агроценозах, на відміну від біоценозів, жива речовина щороку відчужується, а сам процес керується з метою підвищення біопродуктивності. Для цього у землеробстві та скотарстві застосовується великий комплекс різних заходів, частина з яких забезпечує перебіг процесів, властивих біосфері, інша частина викликає розвиток чужих біосфері процесів (хімізація полів).

Друга група об'єднує процеси сторонні біосфері повністю. Це утворення нових форм енергії, не характерних для біосфери, таких як спалювання вугілля, нафти, газу, деревини; виробництво металів, полімерів та інших матеріалів тощо.

В результаті сторонніх біосфері техногенних процесів у природу надходить щорічно біля 500 тис. різноманітних хімічних речовин, для багатьох із яких немає природних механізмів утилізації – деструкції (поліетилен, скляні пляшки...). При згоранні палива в атмосферу планети щорічно викидається приблизно 22 млрд. т  $\text{CO}_2$  й 150 млн. т сірчистих сполук; світова промисловість скидає в річки понад 160 км<sup>3</sup> шкідливих стоків; у ґрунти вноситься близько 500 млн. т мінеральних добрив і 4 млн. т пестицидів.

За даними ООН, сьогодні з надр Землі щорічно видобувається близько 20 млрд. т корисних копалин. При цьому разом із ними з надр на поверхню піднімається ще більше пустих порід (~ 150 млрд. т щороку). Але за сучасної технології видобування й переробки корисних копалин лише 1–5% речовини, що добувається, використовується у вигляді продукції.

Мінеральні ресурси – головне джерело матеріального виробництва в людському суспільстві (табл. 93).

Основою енергетики сьогодні є спалювання викопного вуглеводневого палива: 90% усієї енергії людство отримує за рахунок спалювання вугілля, нафти, газу, запаси яких можуть бути вичерпані

за 100–150 років. Те ж саме стосується і багатьох родовищ металічних руд.

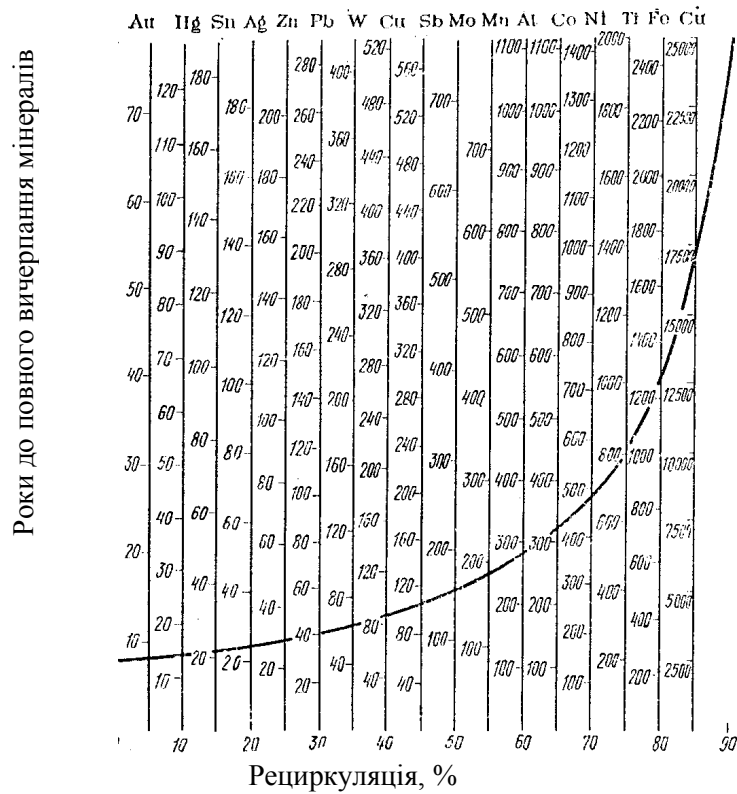
**Таблиця 93. Запаси мінеральних речовин у світі**

Ресурс	Вигляд, у якому добувають	Запаси, т
Манган	$MnO_2, Mn_2O_3, H_2O$	$635 \cdot 10^6$
Алюміній	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	$1,1 \cdot 10^9$
Сурма	$Sb_2S_3$	$3,6 \cdot 10^6$
Хром	$FeCr_2O_4$	$4,4 \cdot 10^9$
Вугілля	–	$4,7 \cdot 10^{12}$
Кобальт	$CuCo_2S_4, Cu_2S$	$2,2 \cdot 10^6$
Мідь	$CuFeS_2, Cu_2S$	$280 \cdot 10^6$
Золото	Au	$11,0 \cdot 10^3$
Залізо	$Fe_2O_3, Fe_3O_4$	$88 \cdot 10^9$
Свинець	$PbS, PbCO_3$	$82 \cdot 10^6$
Ртуть	$HgS, Hg$	$115 \cdot 10^3$
Молібден	$MoS_2$	$5,2 \cdot 10^6$
Нікель	$(Fe, Ni)S$	$68,0 \cdot 10^6$
Нафта	–	$54,1 \cdot 10^9$
Фосфат	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	$19,8 \cdot 10^9$
Олово	$SnO_2$	$4,7 \cdot 10^6$
Титан	$TiO_2, FeTiO_3$	$310 \cdot 10^6$
Уран	$U_2O_3$	$749 \cdot 10^3$
Цинк	$Zn, S, ZnO$	$112 \cdot 10^6$
Срібло	$Ag, Ag_2S, Ag_2AsS_3$	$171 \cdot 10^3$

За даними ООН, ресурси 16-ти економічно найважливіших мінералів опинилися на межі цілковитого вичерпання, навіть за умови введення рециклічності й відновлення (рис. 116). Серед них – золото, срібло, ртуть, свинець, олово, цинк. Друга небезпека для людства полягає у кількості елементів, що надходять у біосферу.

Для порівняння хімічних елементів за їх втягненням у техногенез використовують такий показник, як **технофільність** (техногенність елементу), який виражається відношенням об'єму річного виробництва елементу до його середнього вмісту в земній корі:

$$\text{Технофільність} = \frac{\text{річний об'єм виробництва даного елементу (в тоннах)}}{\text{кларк}}$$



**Рис. 116.** Залежність швидкості вичерпання запасів основних металів від ступеня рециркуляції.

Найбільш технофільними елементами є Карбон (С), його показник дорівнює  $10^{11}$ – $10^{12}$ , потім йде Золото (Au) –  $10^{11}$ , далі – Нітроген (N), Бісмут (Bi), Уран (U) –  $10^9$ , Cr, Ca, P, Fe, S, Ni –  $10^8$ . Чим вище технофільність елемента, тим більша його надлишкова кількість потрапляє в біосферу та накопичується в ній у вигляді відходів, розміщених на поверхні Землі, як правило, дуже нерівномірно. Наприклад, в Україні найбільший рівень техногенного навантаження характерний для східних територій, а найменший – для північних та західних і різниця може досягати десятки і сотні разів (рис. 117).



Рис. 117. Схематична карта техногенного навантаження в Україні

За В.А. Ковдою світовий річний баланс відходів має вигляд:

- пил –  $2,5 \cdot 10^8$  т;
- токсичні гази –  $(6-7) \cdot 10^9$  т;
- –аерозолі –  $10^9$  т;
- –сміттєві відходи (тв.) –  $2 \cdot 10^{10}$  т;
- –виймання гірських порід –  $5 \cdot 10^9$  т;
- –індустріальні та комунальні викиди води –  $55 \cdot 10^{11}$  м<sup>3</sup>/рік.

### 3. Загальна характеристика техногенних забруднювачів і токсикантів

Навчившись використовувати вогонь, людина поставила собі на службу процес, який створює забруднення довкілля.

До XIX ст. забруднення практично обмежувалися невеликою кількістю великих міст. Це були головним чином продукти згоряння

палива, яке використовували для обігрівання та використання їжі, а також природні відходи, які утворилися у процесі життєдіяльності людини й тварин.

Перехід від життя зі слаборозвинутим сільським господарством і ремісництвом до сучасного індустріального суспільства відбувається поступово і з різною швидкістю у різних регіонах. Промислова революція розпочалася у Англії у XVIII ст., а в Україні – в кінці XIX ст. Майже відразу вона породила серйозні екологічні проблеми. Особливо інтенсивно промислове виробництво почало розвиватися з 50-х рр. XX ст. У наш час спостерігається деяке уповільнення росту виробництва й споживання. Воно пов'язане не лише з економічним спадом, який ми маємо в Україні. Це загальносвітова тенденція. Головна причина – збідніння джерел мінеральної сировини й енергетичних ресурсів. Не менш важливим є катастрофічний стан довкілля.

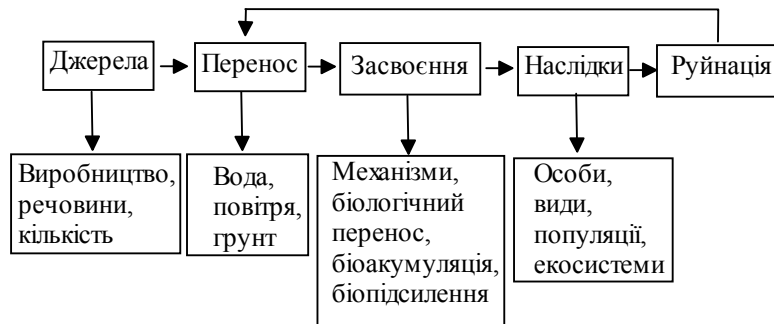
У хімічній літературі на сьогоднішній день описано приблизно 10 млн. органічних і неорганічних хімічних сполук. Щорічно з'являється близько 300 000 нових сполук. Розраховано, що у різних секторах нашого індустріального суспільства використовується 50–100 тис. речовин. Хімічні речовини створюються в процесі життєдіяльності, змінюються, потім знову руйнуються. Аналогічні перетворення відбуваються в процесі промислового виробництва. Але, на відміну від живих систем, в індустріальному суспільстві створюється також багато речовин, небезпечних для життя. Розповсюдження і біологічна дія цих речовин визначається, головним чином, їх хімічною будовою.

Дія хімічної речовини залежить від тривалості перебування у середовищі та її концентрації. Для того щоб оцінити дію хімічної речовини на біоту потрібно визначитися з хімічними, біологічними і фізичними властивостями речовини, які визначають її послідовні перетворення (рис. 118).

При аналізі міграцій потрібно відповісти на питання:

1. Куди поступають речовини?
2. Як вони поведуть себе в оточуючому середовищі?
3. Чи розкладаються до нешкідливих сполук?





**Рис. 118. Ланцюг наслідків забруднення: хімічні забруднювачі від джерела до руйнації.**

Саме послідовність перетворень визначає характер перебування токсичної речовини у навколишньому середовищі та у екосистемах. Хімічна речовина буде переноситися від джерела появи, розподілятися (часто нерівномірно) по основних компонентах екосистеми й середовища (повітря, ґрунт, вода, біота) і перетворюватися у похідні речовини, які можуть бути більш або менш токсичними у порівнянні з початковою речовиною. Наприклад, речовини з низькою ліпофільністю затримуються у воді, а речовини з високою ліпофільністю легко адсорбуються на частках і випадають в осад донними відкладеннями. Якщо речовини характеризуються ліпофільністю і летючістю, то вони будуть переходити з води у повітря.

Ступінь забруднення довкілля і тривалість знаходження речовини у екосистемах залежить від частоти і інтенсивності викиду токсичних речовин із джерела. Ці викиди можуть бути гострими з високими концентраціями (наприклад, аварія на ЧАЕС), із низькими концентраціями (тут прикладів може бути безліч) і хронічними (металургійне виробництво). Хронічні забруднення можуть бути безперервними (постійними) чи дискретними. Наприклад, у наших широтах хронічне забруднення повітря від роботи котелень має дискретний сезонний характер.

Кінцева доля хімічної речовини у екосистемі залежить також від властивостей самої екосистеми: температури, вологості, вмісту кисню, рН, солоності, наявності і концентрації біогенних речовин, кількості гумусу, присутності інших забруднювачів, характеристики біоти.

#### 4. Джерела надходження та характеристика відходів

**Відходи** (waste, сміття) – це речовина чи об'єкт, котрий викинули чи збираються викинути. Розрізняють **контрольовані й неконтрольовані відходи**. До контрольованих відносяться викиди промислових і агропромислових підприємств, комунальні відходи, комерційні відходи, клінічні й спеціальні (токсичні, канцерогенні і т.п.). До неконтрольованих відносяться побутові відходи, приватні сільськогосподарські, інертні і т. п. Контрольовані підлягають нормуванню зі сторони законодавства.

Промислове виробництво – одне з головних джерел відходів (табл. 94).

Але основним джерелом токсичних речовин у навколишньому середовищі є хімічна та металургійна промисловість. Великий внесок має інтенсивна хімізація сільськогосподарського виробництва. У містах та навколо автострад забруднення спричиняється атомашинами.

Загальна схема переміщення відходів промислового виробництва нагадує схеми біогеохімічних циклів. Тут є свої резервуари і свої потоки. Ця подібність не лише формальна. Всі процеси переміщення речовин, незалежно від їх походження, мають спільні рушійні механізми, і протікають у відповідності зі спільними законами.

У процесі виробництва виробляються вироби, які нам потрібні і за які ми готові заплатити. Для їх виготовлення необхідна сировина, у якості якої використовуються природні ресурси. Але сировиною може бути також повторно перероблені промислові вироби. Сировина доставляється на промислові об'єкти, де, у результаті хімічної, механічної чи іншої обробки, вона перетворюється на вироби. Для цього необхідна енергія, яку отримують із різних джерел. Наприклад, при спалюванні вугілля чи нафти, при перетворенні потенційної енергії води у електрику.

Весь цей кругообіг речовин і енергії супроводжується втратами речовин і енергії. Ці витрати можуть бути випадковими чи спеціальними (відходи виробництва). Виробничі процеси ніколи не бувають абсолютно чистими. Завжди з'являються якісь відходи – у вигляді диму, який викидається у атмосферу, забрудненої води, яка направляється у водоймища, або твердих відходів, які вивозять на

смітники. Такі забруднення називаються точковими, їх джерела та кількість легко контролюються. Викиди таких відходів називаються **емісіями**.

*Таблиця 94. Джерела надходження промислових відходів*

Галузь	Основна про- дукція	Основні забрудню- вачі
Добування корисних копалин	Буре й кам'яне вугілля, металеві руди, мінерали, сіль	Тверді відходи, важкі метали, сіль, пилюка
Енергетика	Електрика, пар	Попіл, пилюка, ПАР, важкі метали, діоксини, пісок, оксиди Нітрогену
Целюлозно-паперова промисловість	Целюлоза, папір, картон	Киснепоглинаюча органіка, хлорорганіка, включаючи діоксини
Металургія	Чавун, сталь, алюміній, хром, нікель	Важкі метали, пісок, оксиди Нітрогену, діоксини
Металообробка	Металеві вироби	Тверді відходи, важкі метали, розчинники, масла
Виробництво мінеральних сполук	Цемент, вапно, $TiO_2$ , сіль	Пилюка, кислоти, солі, важкі метали
Хімічна промисловість	Основні хімічні сполуки, мінеральні	Оксиди Нітрогену, пісок
	Добрива й нафтопродукти	Тверді відходи, важкі метали
	Отрутохімікати, пластмаси й гума, фармацевтичні препарати	Складні суміші хімічних речовин.
Харчова промисловість	Харчові продукти, цукор	Кислотопоглинаюча органіка, Фосфор, Нітроген

Але промислові забруднення, зв'язані не лише з безпосередніми емісіями підприємств. Основними джерелами забруднення у деяких випадках стають самі виробни. Це джерело виникає тоді, коли промислові виробни починають використовувати. Наприклад, авто-

мобілі, пестициди, добрива, миючі засоби. Коли виріб неможливо відновити, чи повторно використати, то він також може бути джерелом забруднення. Різноманітні використані матеріали у промислово-розвинутих країнах створюють величезне навантаження на довкілля.

Такі види забруднень називають **дифузними**, їх важко оцінювати кількісно і контролювати.

Таким чином, аналізуючи промислові забруднення, потрібно повністю оцінювати їх "біогеохімічний" життєвий цикл: від добування сировини до остаточного руйнування виробу. Такий принцип оцінки "життєвого" циклу в останні роки покладають в основу оцінки екологічної дії промислового виробу. Відповідальність за забруднення навколишнього середовища лежить не лише на виробникові, але й на споживачеві.

В кінці 80-х років на нашій планеті проживало 5 млрд. чоловік. Це у два рази більше, ніж було в 1950 році, і на один млрд. більше, ніж в 1970. Здавалося це дуже багато, але коли всіх людей вистроїти плечем до плеча, то вони б помістились на території Гонконгу (1066 кв. м). Гонконг – дуже вдале для цього місце, бо четвертій частині людства потрібно було б для цього тільки перейти кордон із Китаєм.

Теоретично Земля може прогодувати близько 132 триліони чоловік. Але це було б можливим тільки при ідеальному розвитку всіх виробничих сил та при умові повного збереження навколишнього середовища. Ріст техніки більш ніж у два рази випереджає приріст населення, а ось її ефективність заставляє бажати кращого. Сьогодні ефективно використовується тільки 2–5% добувної природної речовини, а 95–98% – ідуть у відходи. Тільки за XIX ст. людство добуло з надр Землі і звільнило від природних зв'язків 22711 тис. т свинцю, 11373 тис. т цинку, 10679 тис. т срібла, 27,5 тис. т алюмінію. В XX ст. використання всіх цих елементів значно збільшилось. Тепер люди виносять на поверхню не менше 4 куб. км гірських порід. Серед них зустрічаються речовини, які інтенсивно забруднюють корми для сільськогосподарських тварин, а тим самим і нашу їжу. Більшість із них можуть концентруватися в печінці, нирках, шкірі, волоссі, кістках. Серед хімічних елементів найбільше токсикологічне та санітарне значення мають важкі метали

(Меркурій, Кадмій, Плюмбум, Купрум, Нікол) та металоїди (Арсен, Селен, Флуор). На поверхню світового океану щорічно випадає 200 тис. т свинцю, 5 тис. т ртуті. Багато металів приймають участь у фізіологічних функціях живих систем, вони входять до складу ферментів, полінуклеотидів, транспортних систем. Однак вони можуть викликати і генетичні порушення в організмі. Деякі метали впливають на процеси старіння, викликають різні захворювання, алергічні реакції.

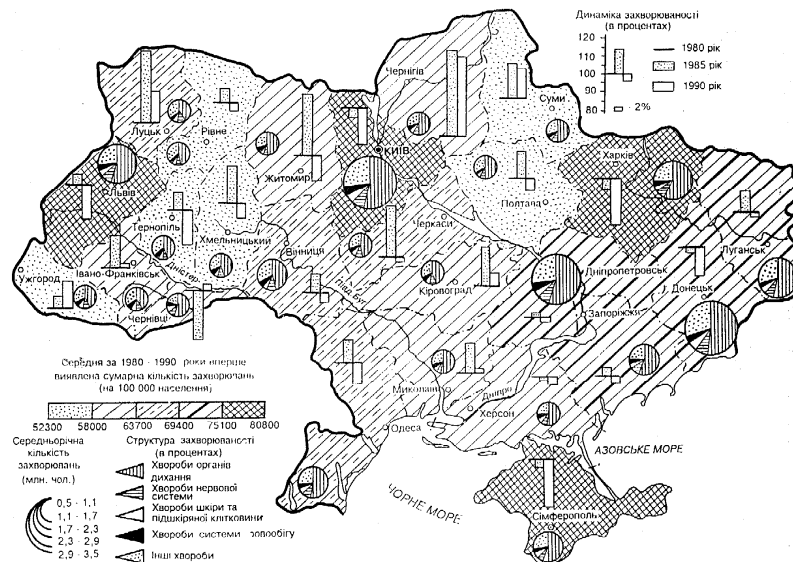
Українські гірничорудні підприємства виробляють приблизно 800 млн. тонн відходів на рік. З цих відходів не утилізуються, а накопичуються у ставках накопичувачах, відвалах, звалищах:

- на коксохімічних заводах – 94% викидів;
- на гірничодобувних – 85%;
- на метизних – 70%;
- на трубних – 48%;
- на феросплавних – 23%;
- на вогнетривких – 8%;
- на металургійних – 14%.

У Криворізькому регіоні при розробці корисних копалин відкритим способом і на гірничо-збагачувальних підприємствах вміст у повітрі пилу, сірчистого ангідриду, оксидів Нітрогену та Карбону, бензолу, фенолу, аміаку, сірководню, формальдегіду перевищує середній рівень у Німеччині в 3–5 разів; у ґрунтах вміст Плюмбуму більше ніж у 5 разів, Ніколу – у 3 рази, Купруму – у 2, Хрому – у 1,4 рази; у харчових рослинах із присадибних ділянок Феруму в яблуках більше у 9,9 рази, у капусті – 7,1 раз, у буряках – 3,8 рази.

У волоссі дітей, які проживають у цьому регіоні (вік 8–10 років) вміст Си перевищує ГДК у 2,9 рази, Сr – 3,9 рази, Mn – у 2,8 рази.

Аналіз даних офіційної медичної статистики за 1980–1990 рр. свідчить, що в Україні у Південно-східному й Центральному районах є регіони, де рівень забруднення на 1 жителя перевищує у 2,5–1,5 рази, а загальна захворюваність – на 17,2–14,7%, ніж у Західному й Південно-західному регіонах (рис. 119).



**Рис. 119. Рівень захворюваності населення України**

За останнє десятиріччя ситуація в Україні істотно не змінилась.

## 5. Кількісні характеристики токсичних речовин та їх вплив на живі організми

Кількісна оцінка токсичних речовин – одне з найважливіших завдань токсикології. Вона проводиться у дослідях на тваринах, рослинах і мікроорганізмах. Висновки про токсичність також можна зробити, аналізуючи результати катастроф і нещасних випадків. Ці дослідження мають кількісний характер і проводяться із застосуванням статистичних методів.

Головним критерієм оцінки небезпеки при гострих отруєннях є **напівлетальна доза ЛД<sub>50</sub>**, яка викликає загибель 50% дослідних тварин. Вона визначається у мг на кг ваги тіла.

Досліди з тваринами потрібно проводити у жорстких заданих умовах. Лінія – це спеціально підібрана за видом, віком, статтю, вагою тіла група тварин. У радіобіології та популяційній токсикології використовують нелінійних тварин, в онкології вони не лише

лінійні, але досить часто клоновані. Обов'язково регламентується спосіб введення речовин – пероральний, перкутанний чи інгаляційний. У токсикологічних досліджах використовується не менше 3 видів тварин з 2 різних родин. Тривалість досліду – від 3 до 9 місяців. Для визначення генетичного впливу досліді тривають 2–3 роки.

При токсикологічних дослідженнях допустимого вмісту речовини потрібно враховувати всі можливі параметри. Наприклад, динитроортокрезол (ДНОК) – це один із перших отрутохімікатів органосинтетичного походження, який ще з 20-х років використовувався у сільському господарстві для обробки рослин проти зимуючих форм шкідників. Ця обробка проводилася у листопаді – лютому при низьких температурах і встановлені дози не викликали ніяких шкідливих наслідків. Коли у 50-х роках ДНОК почали застосовувати у липні – серпні для переджнивної обробки рослин (таким чином їх підсушували), то виявилось, що цей препарат має токсичну дію. У людей з'являлися головні болі, нудота, тремтіння м'язів. Були зафіксовані навіть летальні випадки. Більш детальні дослідження показали, що токсичність цього препарату при 28 °С у порівнянні з 8 °С зростає у 1,5 рази.

Крім летальних реакцій і летальних доз у практиці велике значення має визначення допустимих концентрацій і нетоксичних доз. Ще 30–40 років тому, а в деяких країнах і для деяких продуктів і в наш час, вимагали повної відсутності хімічної речовини у продуктах харчування, тобто мова йшла про нульову допустиму концентрацію. Такі вимоги значним чином були пов'язані з двома причинами:

- невисокою точністю вимірювання кількості речовини;
- недостатньою чутливістю при аналізі ушкоджень в організмах піддослідних тварин.

У наш час існують широко доступні методики, які дозволяють визначати дуже невелику кількість речовини. Крім того, завдяки розвитку техніки досліджень вдосконалилися також аналізи виявлення токсичних ефектів у піддослідних тварин. Ось чому постало питання про визначення максимально нетоксичної дози, адже принцип нульової концентрації стає практично неможливим.

**Нетоксична доза** – це така кількість речовини, яка не викликає ніяких змін в органах і тканинах протягом не менш ніж 3 років. Виражається у мг на кг ваги тіла.

При встановленні **максимально нетоксичної дози хімічних речовин** у продуктах харчування і питній воді вважається, що людина може споживати цю кількість речовини щоденно.

Враховуючи різну індивідуальну, вікову та інші чутливості, при визначенні такої нетоксичної дози потрібно мати якийсь інтервал концентрації для підстраховування.

Інтервал концентрацій при розрахунку нетоксичних концентрацій, який враховує індивідуальні та інші відмінності, називається **фактором безпеки**.

У відповідності з рекомендаціями ВОЗ (Всесвітня організація з охорони здоров'я при ООН) за величину фактора безпеки довільно прийнята величина 100.

Доза токсичної речовини, яка без шкоди для здоров'я людини може вживатися щоденно разом з їжею, водою й повітрям, становить 1/100 максимальної нетоксичної дози і називається **допустимою добовою дозою (ДДД)** (acceptable daily intake). Виражається у мг або мкг на кг (л) продукту.

Періодично, найчастіше через 3 роки, величина ДДД перевіряється й встановлюється знову спеціальною експертною комісією ВОЗ. Це дуже важливий практичний показник, на основі якого проводиться регламентування у гігієні харчування, гігієні сільськогосподарського виробництва й промисловості і т. п.

Оцінка токсичності може проводитися не лише за летальністю, але й за іншими порушеннями життєдіяльності. Найважливішим є генетичний ефект. Досить часто, через тривалість дослідів з тваринами, цей ефект оцінюють у дослідах з мікроорганізмами й культурами клітин. Наприклад, оцінка генетичного впливу атмосферного забруднення і промислових викидів у воду проводиться за допомогою спеціально створеного штаму бактерії *Salmonella*. Ці мікроби під дією токсичних речовин проявляють конкретні реакції – мутації, які легко підрахувати.

Хронічне надходження токсичних речовин у кількостях, які перевищують допустиму добову дозу, але менших за напівлетальні дози, називається **хронічною токсичністю** (рис. 120).



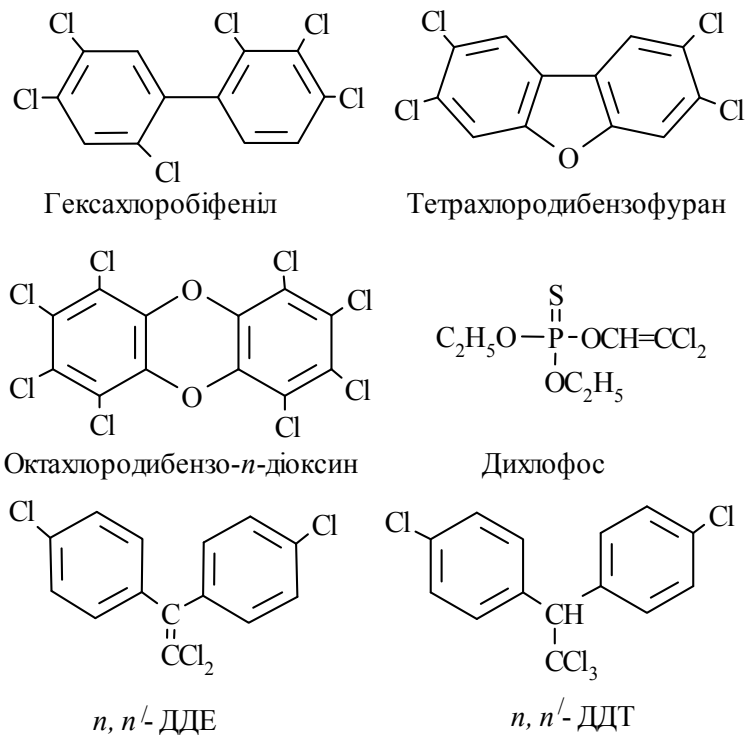


Рис. 120. Токсичні органічні сполуки

Явище хронічної токсичності розглядають не лише для кумулятивних отрут, але і для багатьох інших випадків.

Хронічна токсичність викликає різні, часто довготривалі, порушення здоров'я. Найбільш важкими наслідками хронічного отруєння є: онкогенний ефект, тератогенний ефект, спадкові порушення – мутації.

Хронічні отруєння досить важко регламентувати як через тривалість досліджень, так і через неможливість повністю екстраполювати результати дослідів на тваринах на людський організм.

У багатьох випадках гостра дія речовин дуже відрізняється від хронічної. Речовини з низькою гострою токсичністю можуть мати високу хронічну токсичність. Наприклад, такі поширені отрутохімікати, як ДДТ (дихлордифенілтрихлоретан – хлорорганічний пес-

тицид) і дихлофос у 10 разів більш токсичні при хронічному використанні, ніж при одноразовому.

При характеристиці токсичності у випадку хронічного надходження велике значення має не лише дія токсиканта на організм дорослої людини, але і його вплив на наступні покоління. Загальновідомий ембріотоксичний ефект від діоксину, який використовувався під час американо-в'єтнамської війни. Цей дефоліант (речовина, яка сприяє опаданню листя) незначною мірою впливав на організм дорослих людей, але у них народжувалися діти зі значними вадами розвитку.

Діоксин демонструє ще одну особливість хронічних токсикантів. Він дуже стійкий у навколишньому середовищі. В'єтнамські джунглі, на які було викинуто з літаків приблизно 2000 кг діоксину, ще дуже довго будуть джерелом трагедій у в'єтнамських родинах. Ембріотоксична доза цього препарату при хронічному надходженні вимірюється у мікрограмах.

## **6. Вплив токсичних речовин на живі організми**

### **Меркурій (Hg).**

Усі препарати Меркурію токсичні, але найбільш небезпечні водорозчинні. Наприклад, сулема має  $LD_{50}$  20–40 мг/кг. Каломель погано розчиняється, тому менш небезпечна.

Ртуть, яка потрапляє в навколишнє середовище, метилується мікроорганізмами і її токсичність різко зростає. Особливо небезпечне таке забруднення водойм.

За своєю біохімічною дією ртуть – ферментативна отрута, яка блокує сульфгідрильні групи. Результатом цього є порушення вуглеводного і кальцієвого обміну й функцій нервової системи.

Меркурій – отрута кумулятивної дії. При хронічному надходженні в організм тварин з кормом в субтоксичних дозах (0,5–2,0 мг/кг), при яких нема ознак інтоксикації, у тварин знижується продуктивність і забруднюється тваринницька продукція. При годуванні протравленого гранозаном зерна у тварин уже через 20–25 днів спостерігається отруєння з вираженими клінічними ознаками.

Ознаки хронічної інтоксикації:

- виявлення в кормах Hg в кількостях, що перевищують 1 мг/кг, в нирках – більше 10 мг/кг,
- наявність дегенеративних змін у нирках,
- вміст Hg в косах і хутрі більше 5 мг/кг.

Введення Сульфуру в раціон в 3–4 рази знижує надходження в молоко і яйця Меркурію.

Особливо ретельно контроль за надходженням Hg треба проводити в господарствах, які розташовані в зоні ртутних і сурмяно-ртутних розробок, біля підприємств по виробництву хлору, каустіку, біля целюлозно-паперових комбінатів і при використанні для корма рибної муки, особливо з морепродуктів. В пресі з'явилися повідомлення про забруднення ртуттю великого району м. Києва – Лісного масиву.

**Кадмій (Cd).** Він відноситься до класу високотоксичних сполук. ЛД<sub>50</sub> для кролів 70–150мг/кг. Максимально нетоксична доза для сільськогосподарських тварин у межах 1–2 мг/кг корму.

Клінічні ознаки – зниження поїдання корму. Впливає на відновлювальну функцію, викликаючи дегенеративні зміни в статевих залозах. Найбільш чутливі кури і вівці, найбільш стійкі – качки й свині. Підвищений вміст у кормах спостерігається в зонах рудних розробок свинцю, цинку, сланцевих покладів і в зонах викидів цинкоплавильних заводів. При внесенні в ґрунт у якості добрива осадів очисних споруд також спостерігається забруднення кормів Кадмієм. Накопичується в основному в нирках і печінці.

**Плюмбум (Pb).** Для лабораторних тварин Плюмбум помірно токсичний, але сільськогосподарські тварини, особливо великої рогатої худоби, володіють підвищеною чутливістю до сполук Плюмбуму. Летальна доза – 200–300 мг/кг. Відмічені випадки отруєння тварин у результаті застосування свинцевих білил для фарбування внутрішніх поверхонь стін тваринницьких приміщень.

Клінічні прояви отруєння:

- розлад функцій центральної нервової системи (ЦНС) (м'язове тремтіння, неспокій, судоми, нестримне поривання вперед), замінюються загальною депресією, прийняттям неприродних поз;
  - порушуються функції шлунково-кишкового тракту (ШКТ) (слиновиділення, метеоризм, пронос).

Випадки гострих отруєнь зустрічаються рідко, частіше буває хронічна інтоксикація.

Ознаки хронічної інтоксикації:

поступове схуднення, загальна слабкість;  
зниження молочної продуктивності;  
чередування поносів із закрепамми.

В більшості випадків хронічна інтоксикація протікає безсимптомно.

Максимальна нетоксична доза для великої рогатої худоби (порогова) – 50 мг/кг, токсична – вище 100 мг/кг.

#### **Купрум (Cu).**

Неорганічні сполуки Купруму відносять до класу високотоксичних або помірно токсичних. Летальна доза мідного купоросу для овець – 50 мг/кг, для великої рогатої худоби – 200 мг/кг. Вівці найбільш чутливі до цього препарату.

Частіше мають місце хронічні отруєння Купрумом, які пов'язані із забрудненням кормів. Хронічний мідний токсикоз характеризується двома періодами: скритий (без помітних змін) і гемолітичних криз (різке збільшення концентрації Купруму в крові, зниження вмісту еритроцитів і гемоглобіну, підвищення лейкоцитів і білірубину – жовтуха слизових).

Нестача Купруму, який входить до складу багатьох ферментів, також шкідлива. Це явище характерне для зони Полісся.

**Арсен (As).** Токсичність сполук Арсену коливається в широких межах. Вони мають місцеву подразливу дію, блокують синтез сульфгідрильних груп ферментів, в результаті чого порушується дихання тканин, безпосередньо діють на нервову систему. При хронічній інтоксикації розвиваються ознаки атаксії, тонічні судоми, гастроентерит. Значно збільшується жовчні протоки і жовчний міхур. Найбільш чутливі до Арсену жуйні тварини. Останнім часом, після заборони застосування препаратів Арсену в сільському господарстві випадків гострих отруєнь майже немає.

Основний лімітуючий показник застосування Арсену – це здатність накопичуватися в органах продуктивних тварин, виділятися з молоком і яйцями. Особливо багато його концентрується в м'язовій тканині. ГДК для молока – 0,05 мг/кг; м'яса, яєць – 0,1

мг/кг; для нирок – 0,1 мг/кг. Максимально допустимий рівень в кормах складає 0,5–1,0 мг/кг сирого продукту.

**Пестициди** – це група хімічних засобів захисту рослин, які використовують у сільському господарстві

Застосування пестицидів у сучасному землеробстві – один з основних напрямків інтенсифікації й отримання великих урожаїв. Сьогодні у світі виробляється біля 500 різноманітних пестицидів, загальна кількість яких сягає 2 млн. тон. І ця кількість щорічно зростає. Цей напрямок науково-технічного прогресу базується на розвитку фізіології живих організмів та успіхах органічної хімії.

Але у наш час розширення використання пестицидів зустрічає протидію зі сторони екологів. Пестициди – це шкідливі речовини і непродумане, нераціональне і просто неграмотне їх використання може принести лише шкоду. Ці речовини у багатьох випадках виявилися шкідливими для довкілля.

Сучасні пестициди якісно відрізняються від отрутохімікатів, котрі використовувалися у сільському господарстві два – три десятиліття тому. Головна й обов'язкова вимога до таких препаратів:

- найвища біологічна ефективність;
- зниження у десятки і сотні разів норм використання;
- гранична вибірковість дії;
- нетоксичність для людей і тварин;
- швидка інактивація у навколишньому середовищі.

Найперспективніша й найважливіша група інсектицидів нового покоління – **піретроїди**. Природні піретроїди входять до складу екстрактів з деяких видів ромашки й хризантем у вигляді складних багатокомпонентних сумішей – "піретруму". Найефективнішою компонентою таких сумішей є піретрин 1. Ця сполука, близька за будовою до ДДТ, більш токсична для комах, але значно швидше розкладається до нешкідливих форм. Період напіврозпаду піретрину 1 на сонці становить декілька годин. З екологічної точки зору – це перевага, але така властивість не дозволяє використовувати цей препарат на відкритій місцевості. Промислове виробництво піретруму розвинуте у Європі і Японії і становить 20 тис. тон на рік. Піретрум, безпечний для теплокровних, тому його використовують у жилих і громадських приміщеннях. Але він дуже дорогий, у порівнянні із синтетичними пестицидами.

Ефективність і екологічність піретроїдів викликала потребу у пошуках синтетичних аналогів. Так, декаметрин токсичніший природного піретрина 1 у 900 разів. Поступово, у процесі синтезу нові сполуки за будовою далеко відійшли від природних піретроїдів, але зберегли їх механізм дії. Це препарати фенвалерат, цигалотрин, дауко та інші. У наш час ця група препаратів поступово витісняє інші.

**Хлоровані органічні речовини** складають дуже небезпечну групу токсичних речовин. Вони мають високу стійкість, ліпофільність і токсичність (рис 121).

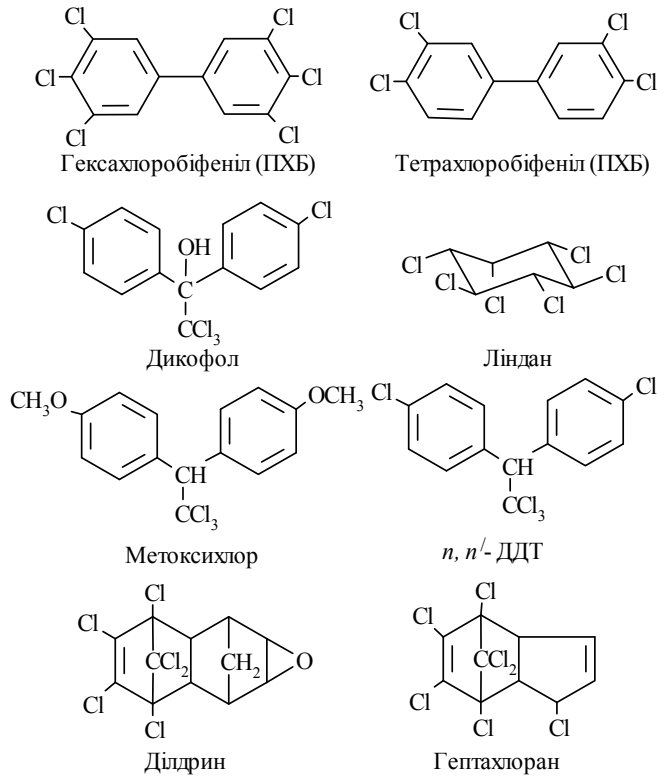


Рис. 121. Найбільш розповсюдженні хлорорганічні речовини в біосфері

Встановлено, що хлорорганічні речовини негативно діють на імунну систему. Унаслідок цього звичайні прості інфекції можуть викликати важкі, а іноді і летальні ефекти. Катастрофічне положення балтійських тюленів, які знаходяться на межі вимирання, частково можна пояснити саме зниженням імунного захисту. У більш ніж 50% посмертно обстежених тварин були зафіксовані чисельні виразки, що повільно заживають, на кишечнику й шкірі.

Хлорорганічні сполуки викликають дефекти розвитку твердих тканин. Наприклад, при викиді у воду неочищених стоків целюлозно-паперового виробництва, у щук були зафіксовані спотворення кісток щелепи. У тих же районах в окунів іноді відсутні плавники, а хребет тріски та бичків часто викривлений.

**Антибіотики** – це природні речовини й продукти хімічної модифікації, здатні у низьких концентраціях (10,3–10,2 мкг/мл) стримувати розвиток бактерій, нижчих грибів, найпростіших, вірусів і клітин злоякісних пухлин.

Застосування антибіотиків – одне з можливих джерел біологічного забруднення довкілля. Саме отримання нових препаратів – складний і тривалий процес. Звичайно синтезується біля 7000 органічних речовин, з яких вибирається одна найбільш вдала. Зі всієї суми, яка витрачається на отримання нового препарату дві третини використовуються на проведення токсикологічних тестів, клінічних досліджень.

Біотехнологічна промисловість – джерело промислового одержання антибіотиків. Головним об'єктом біотехнології є мікроорганізми. Завдяки сучасним методам генетичної інженерії із звичайних мікробів створюються нові істоти із заданими властивостями. Так як генетичні експерименти проводяться на кишковій мікрофлорі, гнилісних і ґрунтових мікроорганізмах, то є шанс, що нові істоти можуть потрапити у довкілля. Крім того, звичайне вирощування мікроорганізмів, особливо грибів, може бути джерелом забруднення довкілля. На сьогоднішній день існує три типи біотехнологічних досліджень, які потребують згоди Національної організації охорони здоров'я:

- дослідження стійкості мікроорганізмів до ліків;
- експерименти з генами, які кодують синтез токсинів;

- роботи, при яких можливий вихід генетично-інженерних мікроорганізмів у довкілля.

## Тема 30. Глобальні аномалії основних компонентів біосфери та стан навколишнього середовища в Україні

### 1. Атмосфера

Розвиток людської цивілізації привів до виникнення техногенного типу міграції елементів. У біосфері всі процеси циклічні, при чому вони дуже різноманітні по тривалості: від мільярдів років до кількох тижнів. Головною відмінною рисою всіх природних циклів є їх замкнутість і невелика кількість втрат елементів. Діяльність людини веде не тільки до розривів, порушень циклів, але й прискорює їх різні ланки, тому що всі антропогенні процеси швидкоплинні і природні цикли не встигають забезпечити замкнутість кругообігу. В результаті відбувається накопичення або перевитрата хімічних елементів, деградація окремих екосистем та всієї біосфери в цілому.

Крім цього, недосконалість самої людини (її культури, поведінки, психології), непродуманість, стихійність розвитку та недостатність екологічних знань значно загострює й провокує виникнення екологічних проблем.

Техногенез привів до появи **техногенних геохімічних аномалій**. А.І. Перельман розділив їх на:

- **позитивні аномалії**, які характеризуються підвищеним вмістом елементу в порівнянні з фоновим;
- **негативні аномалії** – понижений вміст елементу у порівнянні з фоновим.

По впливу на живу природу він розділив їх на корисні, шкідливі, та нейтральні.

Крім того, по масштабам впливу на природу аномалії бувають:

- **глобальні** (характерні для всієї планети: руйнування озонного екрана, накопичення CO<sub>2</sub> тощо);



- **регіональні** – характерні для континентів, природних зон, провінцій, областей (Чорнобиль, проблеми Аральського моря);
- **локальні** – вони відображають особливості геохімії зони впливу підприємства, міста, полігонів (підвищення температури повітря в містах на 1–2 °С).

Які ж аномалії, характерні для основних компонентів біосфери сьогодні?

Газові суміші складають верхню оболонку Землі – атмосферу. Загальна маса газів в атмосфері і ґрунті  $5 \cdot 10^{15}$  т. Близько 80–90% із них сконцентровано в тропосфері (шар атмосфери до висоти 5–17 км).

Атмосфера має величезне екологічне значення. Вона захищає живі організми від згубного впливу космічних випромінювань та ударів метеоритів, регулює сезонні й добові коливання температури, є носієм тепла й вологи. Через атмосферу відбуваються фотосинтез та обмін енергії й інформації – основні процеси біосфери.

Виділяють два напрямки впливу антропогенних факторів на атмосферу:

I – видобування окремих газів;

II – надходження в атмосферу певних речовин.

I. Атмосферне повітря є основним джерелом отримання у вільному стані  $O_2$ ,  $N_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe. Звичайно, така діяльність не впливає істотно на склад атмосфери завдяки швидкому перемішуванню та комплексному використанню повітря. Але в умовах напівпустельних ландшафтів та при вибіркового видаленні кисню (металургійні підприємства) така техногенна діяльність може впливати на склад атмосфери.

II. Основні **техногенні забруднювачі атмосфери** об'єднують у три групи:

- 1) речовини, які утворюються при спалюванні палива;
- 2) промислові викиди;
- 3) атмосферні забруднення, пов'язані з процесами утилізації побутових та промислових відходів.

Перший тип техногенного забруднення пов'язаний з роботою транспорту, особливо автомобільного. Головними токсичними речовинами, які поступають у атмосферу внаслідок роботи транспорту є:  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $C_nH_m$ , Pb, альдегіди (речовини з групою  $-C(O)H$ ),

бензпирен (канцерогенний вуглеводень із конденсованими бензольними кільцями), сажа. Крім того, часто у вихлопних газах містяться  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Токсичні речовини у бензинових двигунах складають біля 18% їх об'єму, а у дизельних – біля 1%.

Головними забруднювачами атмосфери при спалюванні палива є: вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ), карбон(II) оксид ( $\text{CO}$ ), вуглеводні (які неповністю згоріли) і окиснені речовини (кислоти й альдегіди), оксиди Сульфуру ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), оксиди Нітрогену ( $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ ), сажа, дим, пил.

Промислові викиди складають різноманітний пил (хімічні елементи у мінеральній формі), дим (дисперсна фаза), запахи, газоподібні сполуки й окремі хімічні елементи, компоненти з фотохімічним ефектом. Серед пилу переважають, головним чином, оксиди. Аеросупензії (дими) – це, в основному, заряджені частки. Газоподібна компонента містить у більшості:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , іноді зустрічається  $\text{Cl}_2$ . Неприємні запахи можуть бути пов'язані з меркаптанами ( $\text{C}_n\text{H}_m\text{-SH}$ ), фенолом ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), акролеїном ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ) та іншими.

До третьої групи забруднень, пов'язаних із процесами утилізації побутових та промислових відходів, відносяться забруднення, які виникають у зоні захоронення відходів і при роботі сміттєспалювальних устаткувань. Головним чином – це альдегіди, вуглеводні, органічні кислоти, оксиди, аміак і пил.

В результаті техногенних процесів в атмосферу у великій кількості надходять оксиди ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), вуглеводні, ацетальдегіди та інші сполуки (табл. 95).

**Таблиця 95. Утворення частинок антропогенного походження в атмосфері.**

Джерело	Кількість ( $10^6$ т/рік)
Безпосередня емісія частинок	10 – 90
Газові викиди:	
Сульфоксиди ( $\text{SO}_2$ )	130 – 200
Нітрогеноксиди ( $\text{NO}$ ) <sub>x</sub>	30 – 35
Вуглеводні	15 – 90
Всього	185 – 415

Як наслідок антропогенного впливу в атмосфері виникли **глобальні аномалії:**

- забруднення сторонніми аерозолями, пилом, сажею (виникнення смогу та зменшення прозорості атмосфери);
- парниковий ефект;
- руйнування озонового екрана;
- кислотність дощів.

В атмосфері великих промислових міст у ряді випадків мають місце значні локальні накопичення вуглеводнів. Особливу небезпеку являють забруднення атмосфери ароматичними ( $C_nH_{2n-6}$ ) і поліциклічними вуглеводнями. Вони, як відомо, є канцерогенними речовинами.

Дуже шкідливими є ненасичені (олефінові) вуглеводні  $C_nH_{2n}$  (етилен  $H_2C=CH_2$  тощо), які становлять 35% від загальної кількості вуглеводневих викидів, що є однією з причин утворення **смогів** – фотохімічних туманів у містах-гігантах.

Нині вчені вже встановили наявність у вихлопних автомобільних газах близько 200 компонентів, найшкідливішими серед яких є бензпірен, оксиди Нітрогену, сполуки Плюмбуму й Меркурію, альдегіди.

Смог серйозно зашкодив здоров'ю сотень тисяч людей таких міст, як Лос-Анджелес, Нью-Йорк, Чикаго, Бостон, Детройт, Токіо, Лондон, Мілан, Мехіко. Найближчим часом це явище може виникнути в найбільших наших індустріальних містах, перевантажених автотранспортом (Київ, Одеса, Харків, Ялта, Сімферополь). Сприятливими умовами для появи смогу є сонячні літні безвітряні дні.

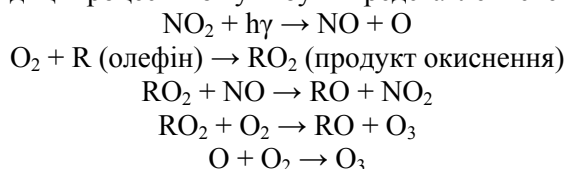
У грудні 1952 р. в Лондоні від смогу загинуло близько 4 тис. чоловік. Це був так званий чорний смог, що виник внаслідок надлишку в повітрі комплексу шкідливих газів, в результаті спалювання вугілля, соляру й мазуту на промислових підприємствах і теплоцентралях Лондона.

Перед другою світовою війною білий фотохімічний смог почав з'являтися над Лос-Анджелесом у результаті великої загазованості міста, спричиненої автотранспортом. Найбільшої шкоди він почав завдавати в 70–80-х роках. Останнім часом завдяки переходу на нові типи двигунів і нові види пального, застосування в машинах спеціальних газофільтрів смог у Лос-Анджелесі став з'являтися значно рідше. Завдяки заходам по охороні повітря в США, Японії,

Франції, Великобританії, Канаді рівень загазованості міст щорічно знижується на 4–5%.

А на території колишнього СРСР у 1989–1991 рр. у містах Ангарську, Оренбурзі, Нижньому Тагілі реєструвались випадки масових отруєнь людей брудним повітрям.

Смог виникає в результаті складних фотохімічних реакцій в повітрі, забрудненому вуглеводнями, пилом, сажею й оксидами Нітрогену під впливом сонячного світла, підвищеної температури нижніх шарів повітря й великої кількості озону (озон виділяється в результаті розпаду нітроген діоксиду під дією олефінів). У спрощеному вигляді ці процеси можуть бути представлені схемою:



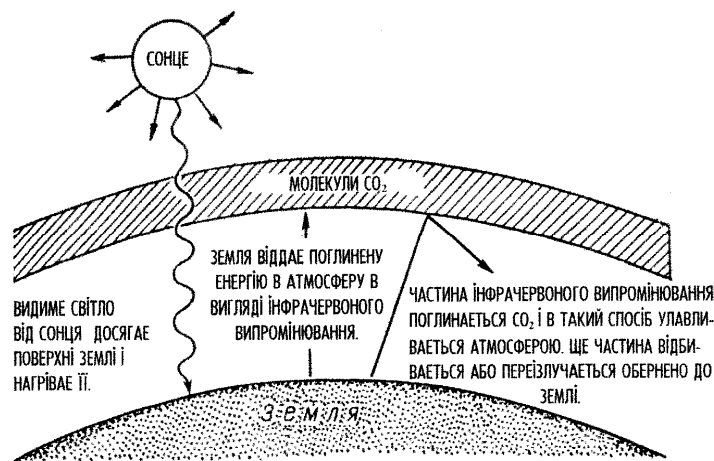
У сухому (вологість 70%) загазованому й теплому повітрі виникає синюватий прозорий туман, який складається з озону (понад 3 мг/м<sup>3</sup>) й інших речовин, що значно токсичніші за звичайні забруднювачі повітря. Туман неприсмно пахне, подразнює очі, горло, спричиняє задуху, бронхіальну астму, порушення вітамінного обміну, сну в дітей, емфізему легенів. Листя починає в'янути, стає плямистим, набуває сріблястого або бронзового кольору. Набагато прискорюється корозія металу, руйнування мармуру, вапняку, фарби, гуми, синтетичних виробів, швидко псується одяг, взуття, порушується рух транспорту.

Проблема атмосферних аерозолів тісно пов'язана із зменшенням прозорості атмосфери та із сонячною радіацією. За розрахунками С.І. Рейсула і С.Х. Шлейдера збільшення непрозорості атмосфери в 4 рази викличе зменшення температури земної поверхні на 3,5 °С, що буде достатньо для наступу нового льодового періоду. Деякі вчені Будьєко, Ямамото, Танака, вважають, що аерозольний ефект може бути більш суттєвим ніж парниковий.

Клімат Землі, що залежить головним чином від стану її атмосфери, протягом геологічної історії періодично змінювався: чергувалися епохи значного похолодання й епохи потепління. Останнім часом атмосфера Землі розігрівається значно швидше, ніж будь-

коли у минулому. Це зумовлено діяльністю людини, в результаті якої відбувається нагрівання атмосфери за рахунок спалювання великої кількості вугілля, нафти, газу, а також роботи атомних електростанцій. Спалювання органічного палива, а також знищення лісів призводить до накопичення в атмосфері великої кількості  $\text{CO}_2$ . За останні 120 років вміст цього газу в повітрі збільшився на 17%.

Вуглекислий газ, який поглинає в інфрачервоній ділянці спектра, впливає на оптичні параметри і температурний режим атмосфери, наслідком чого виступає відомий "парниковий ефект". Він полягає в тому, що подібно до скла в парниках, безхмарна атмосфера, яка містить у собі вуглекислий газ, порівняно мало затримує сонячну радіацію видимого діапазону, проте в значно більшій мірі поглинає довгохвильове інфрачервоне випромінювання, що виникає при розігріванні поверхні Землі. Цим самим створюються умови для збереження тепла в атмосфері. Таким чином, відбувається розігрівання атмосфери й перевипромінювання частини енергії назад до Землі (рис. 122).



*Рис. 122. Механізм виникнення парникового ефекту на Землі*

Назва "парниковий ефект" не зовсім вірна. В дійсності, в парниках і теплицях велику роль у збереженні тепла відіграє ізоляція

від оточуючого повітря і підвищений вміст водяної пари. Тепловий ефект зберігається, наприклад, при заміні скла на поліетилен, який поглинає короткохвильову й довгохвильову радіацію приблизно однаково. У найближчі десятиліття середньорічна температура на землі за рахунок парникового ефекту може збільшитись на 1,5–2 °С. Крім вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ , парниковий ефект спричиняють деякі інші гази, що входять до складу так званих малих домішок в атмосфері: метан  $\text{CH}_4$ , нітроген(I) оксид  $\text{N}_2\text{O}$ , фреони, вміст яких в атмосфері за рахунок антропогенного фактора швидко зростає (рис. 123).

Якщо людство не зменшить обсягу забруднень атмосфери і глобальна температура буде надалі зростати, то дуже швидко клімат стане теплішим, ніж будь-коли на Землі за останні 100000 років. Це викличе активне прискорення глобальної екологічної кризи.

Надзвичайно важливе екологічне значення для біосфери має **озоносфера** – шар стратосфери, збагачений озоном ( $\text{O}_3$ ). Він міститься на висотах 20–50 км і захищає все живе від жорсткого ультрафіолетового випромінювання Сонця (менше 315 нм), яке здатне розривати молекули білків і викликати загибель живих організмів.

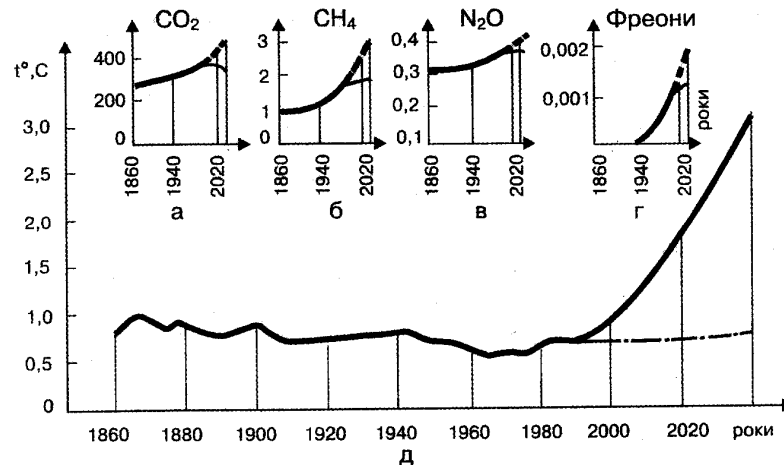
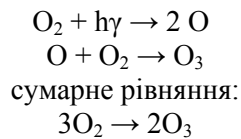
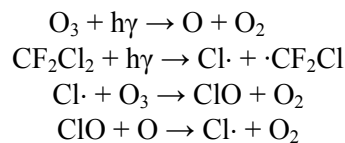


Рис. 123. Збільшення температури атмосфери. Землі за рахунок підвищення концентрації  $\text{CO}_2$  (а),  $\text{CH}_4$  (б),  $\text{N}_2\text{O}$  (в), фреонів (г) і в цілому (д).

Озон утворюється в стратосфері за рахунок кисню  $O_2$ , що поглинає жорстке УФ випромінювання:

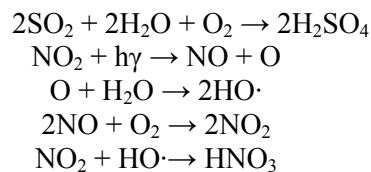


Останнім часом вміст озону над Антарктидою і Шпіцбергенем (Північна півкуля) зменшився на 40–50%. Встановлено, що руйнуванню озонового екрана сприяють деякі хімічні речовини (оксиди Нітрогену, фреони тощо). Один атом хлору здатен розкласти 100 тис. молекул озону:



За даними екологічного відділу ООН і всесвітньої метеорологічної ради за останні 12 років спостерігається зменшення концентрації озону над усією Північною Америкою, Європою, Австралією та частиною Південної Америки. Це загрожує зниженням урожаїв сільськогосподарських культур, захворюванням тварин, людей. В 1985 році урядами більшості країн світу було підписано Протокол про охорону атмосферного озону. Вирішено до 2000 р. скоротити на 50 % споживання фреонів, а згодом і зовсім відмовитися від них, замінивши їх безпечними сполуками.

Антропогенні викиди оксидів Сульфуру і Нітрогену перевищують млн. т. в рік (табл. 48). Атмосферні потоки переносять їх на відстані в тисячі кілометрів. Вони окиснюються киснем повітря і утворюють із водою кислоти:



В результаті на землю можуть випадати кислотні дощі з рН  $\approx$  3,5–4,5. Узимку поблизу ТЕС, металургійних заводів, тощо інколи випадає також кислотний сніг, який є ще більш шкідливим, ніж кислотні дощі. Як наслідок знижується врожайність більшості сільськогосподарських культур, гинуть ліси, отруюється вода озер і ставків, прискорюється руйнування будинків, збільшується кількість захворювань людей (подрознення очей, хвороби дихальних шляхів тощо).

Усі ці проблеми в тій чи іншій мірі характерні і для України.

За останні 5 років в Україні загальний об'єм викидів в атмосферу зменшився на 25% або на 2,9 млн. т і склав на 1996 рік – 12,4 млн. т, із них: викиди промисловості – 8,6 млн. т, викиди автотранспорту – 3,8 млн. т.

Незважаючи на це в 18 великих містах України (або 26%) рівень забруднення атмосфери перевищує допустимі норми (ГДК) по бензпірену – в 5 разів, формальдегіду – в 4 рази, фенолу та аміаку – в 2 рази,  $\text{NO}_2$  – в 1,5 рази, HF – 1,2 рази (рис. 124).

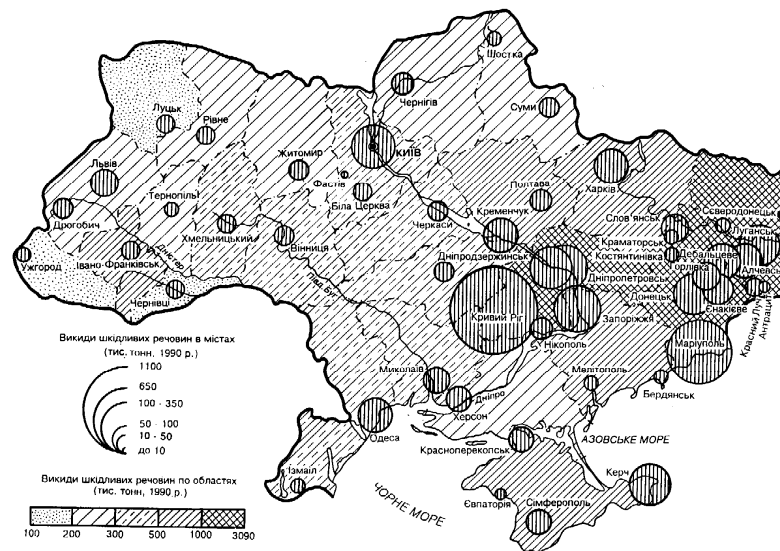


Рис. 124. Забруднення атмосферного повітря в містах України



## 2. Гідросфера

Гідросфера або водяна оболонка Землі – це її моря й океани, льодовики, річки, озера й підземні води. Запаси води на Землі величезні –  $1,46 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup> (0,025% її маси). Але це переважно льодовики або солоня морська вода, непридатні для споживання й технологічного використання (табл. 96).

*Таблиця 96. Запаси води на Землі*

Водні об'єкти	Об'єм, км <sup>3</sup>	Маса, кг	Об'ємна частка, %
Моря й океани	$1336 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{18}$	99,6973
Льодовики	$3,5 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{15}$	0,2612
Озера	$250 \cdot 10^3$	$0,25 \cdot 10^{15}$	0,0187
Ріки	$50 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^{12}$	0,0037
Підземні озера	$250 \cdot 10^6$	$0,25 \cdot 10^{15}$	0,0019

Гідросфера відіграє величезну роль у формуванні поверхні Землі, її ландшафтів, у розвитку екзогенних процесів, в перенесенні хімічних речовин, в акумулюванні сонячної енергії, формуванні клімату. Для багатьох організмів вода – це середовище життя, хімічний склад якого суттєво впливає на умови існування живих організмів (табл. 97).

*Таблиця 97. Середній вміст іонів в морській та прісній воді (млн<sup>-1</sup>).*

Розчинені йони	Морська вода	Прісна вода
Катіони:		
Na <sup>+</sup>	10561	40
Mg <sup>+2</sup>	1272	6
Ca <sup>+2</sup>	400	26
K <sup>+</sup>	380	5
Mn <sup>+2</sup>	–	0,005
Fe <sup>+2</sup>	–	0,03
Всього	12613	77,035
Аніони:		
Cl <sup>-</sup>	18980	19
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2758	23
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	142	–
Br <sup>-</sup>	65	–
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	0,2
F <sup>-</sup>	–	0,7
Всього	21945	43
Всього розчинених йонів	34558	120,035

В результаті діяльності людей гідросфера змінюється кількісно (зменшується кількість води, що придатна для використання) та якісно (забруднення води в наслідок антропогенного впливу), спостерігаються **глобальні аномалії**:

- можливе подальше підвищення рівня Світового океану внаслідок таяння льодовиків Арктики та Антарктиди за рахунок парникового ефекту;
- забруднення вод Світового океану особливо прибережних районів, і як наслідок збіднення рибних промислів та погіршення умов відпочинку людей;
- зростання дефіциту прісної води через перевитрату на аграрні, індустріальні та міські потреби;
- забруднення рік, озер, ґрунтових вод та ріст мінералізації прісних вод.

**Забрудненням**, по ЮНЕСКО, називається безпосереднє або непряме внесення людиною у водойми речовин або енергії, які спричиняють шкідливий вплив на біосферу.

Виділяють п'ять типів забруднювачів:

- 1) поживні речовини (добрива, детергенти тощо);
- 2) органічні речовини (до  $10^{10}$  тон на рік – найбільш небезпечні);
- 3) взмучені тверді частки ( $10^9$ – $10^{10}$  т. у рік);
- 4) теплова дія (приводить до зменшення вмісту кисню у воді);
- 5) радіоактивні відходи.

Основною причиною забруднення є скидання у водойми неочищених або недостатньо очищених стоків промисловими підприємствами, комунальними та сільськогосподарськими об'єктами. Аналогічну дію спричиняють залишки мінеральних та органічних добрив і пестицидів, які вимиваються з ґрунту. Такі стічні води можуть змінювати хімічний склад та органолептичні властивості і вносити в розчиненому чи завислому стані нові інгредієнти невластиві природним водам. Теплове забруднення спричиняється спуском у водойми підігрітих вод від ТЕС, АЕС та інших енергетичних пристроїв. Тепла вода змінює термічний і біологічний режим водойм і шкідливо впливає на їх мешканців. Чорнобильська катастрофа створила умови для надходження радіоактивних продуктів у водні

об'єкти України та осіданні їх на ґрунті з наступною міграцією підземними водами.

Основними радіонуклідами, що формують радіоекологічну ситуацію є Стронцій – 90 (період напіврозпаду – 29 років) і Цезій – 137 (період напіврозпаду – 30 років).

До найбільш шкідливих забруднювачів Світового океану належать нафта й нафтопродукти. Щорічно у Світовий океан надходить 5–10 млн. т цих забруднювачів, джерелами яких є морський транспорт і приморські міста, береговий стік, втрати під час морського добування нафти на шельфах тощо. Особливу тривогу викликають аварії великих танкерів, що перевозять нафту (табл. 98).

**Таблиця 98. Забруднення Світового океану нафтою (від аварій танкерів)**

Рік	Назва танкера	Місце аварії	К-сть нафти, що вилася, тис. т
1967	“Торрі Каньон”	Мис Корнуелл, Англія	123
1976	“Уркіоло”	Узбережжя Іспанії	100
1978	“Амоко Кадіс”	Узбережжя Франції	220
1990	“Екссон Валдіз”	Узбережжя Аляски	40

При надходженні до водойм нафтопродукти утворюють на поверхні дуже тонку стійку плівку, що затрудняє доступ кисню, утворюється суспензія нафти в товщі води й отруєє все живе. Загибель планктону є однією з причин зменшення кількості риби в Світовому океані, де за останні десятиріччя зросло забруднення нафтопродуктами через аварії танкерів, аварії й розливи при добуванні. 1 кг нафти здатний покрити плівкою 1 га морської поверхні і цим загубити 100 млн. личинок риб.

Моря й океани забруднюються також твердими відходами – побутовими й промисловими. Цих відходів у Світовому океані накопичилося вже понад 20 млн. т. Більшість із них дуже шкідливі, бо містять сполуки важких металів та інших речовин, що згубно діють на морську фауну.

Негативно впливають на стан водойм стічні води, що містять розчинені органічні речовини або суспензії органічного походження. Більшість цих речовин сприяє зниженню вмісту кисню у воді.

Основними постачальниками органічних речовин у стічних водах є підприємства целюлозно-паперової промисловості, нафтопереробні заводи, комунальні стоки. Наприклад, в одному з найбільших міст Росії – Санкт-Петербурзі – частка комунальних стоків набагато переважає викиди інших галузей (рис. 125) і складає приблизно 4 млн. м<sup>3</sup> стічних вод на рік.

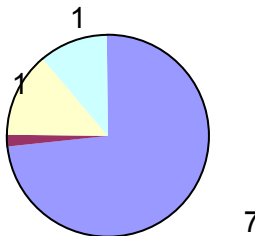


Рис. 125. Стічні води по місту Санкт-Петербург: комунальні стоки – 73%; промисловість – 14%; електростанції – 11%; інші – 2%

Велику кількість органічних сполук, яких раніше не було в природі, містять стоки хімічних підприємств. Багато з них речовини біологічно активні, дуже стійкі і важко видаляються. Останнім часом особливе місце серед них посідають синтетичні миючі засоби – **детергенти**, які являють собою, наприклад, суміш натрієвих солей естерів сульфатної кислоти і вищих спиртів (лаурилового й цетилового):  $R-O\text{SO}_3\text{Na}$ , де  $R = C_{10} - C_{16}$ .

Зростання їх кількості у водоймах спричиняє інтенсивний розвиток синьо-зелених водоростів, “цвітіння” водойм, що супроводжується різким зниженням вмісту у воді кисню, “заморами” риби, загибеллю інших водних тварин. Детергенти також надзвичайно затрудняють роботу каналізаційних споруд, уповільнюючи процеси коагуляції під час очищення стічних вод.

Причиною отруєння водойм являються й отрутохімікати, пестициди, гербіциди, стимулятори росту інші сильнодіючі препарати. Наприклад, після обробки лісів ДДТ на слідуючий день у водоймах з’являється мертва риба. Лише в Північному морі з атмосфери щорічно випадає близько 300 т ДДТ, у льодовику Антарктиди накопичено понад 2000 т дусту.

Шкідливу дію на навколишнє середовище й здоров’я людей мають нові токсичні речовини:

- 1) поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ): дифеніл, дифенілметан, 1,2 – дифенілетан, трифенілметан, нафталін, антрацен, фенатрен;
- 2) вінілхлориди  $H_2C=CHCl$  (містяться в різних плівках, поліетиленових упаковках, трубах, пластиках);
- 3) нітрузоаміни –  $R_2N-N=O$ ,  
хлорохолінхлорид –  $[(CH_3)_3NCH_2CH_2Cl]^+Cl^-$ ,  
нітрозометилсечовина  $O=N-N(CH_3)C(O)NH_2$ ;
- 4) поліхлоровані біфеніли (ПХБ);
- 5) полібромовані біфеніли (ПББ).

Щорічно у води США потрапляє 4 тис. т сильної отрути – поліхлорбіфенілів (ПХБ). ПХБ широко відомі з 1968 р., коли сталося масове отруєння людей рисовим маслом, забрудненим ПХБ. Тоді мали місце масові захворювання шкіри, шлунково-кишкового тракту, нервової системи, народжувались мертві діти. Дуже негативно ПХБ впливає на печінку, нирки, селезінку, органи розмноження.

Нині ПХБ у біосфері поширилися майже так само, як сумнозвісний ДДТ.

У Світовий океан потрапило дуже багато радіоактивних речовин внаслідок випробування атомної зброї, роботи атомних реакторів, скидання контейнерів із радіоактивними відходами тощо. Загальне радіоактивне забруднення Світового океану становить  $1,5 \cdot 10^9$  Кі або тридцять Чорнобилів.

Проблема захисту Світового океану стала однією з найактуальніших для людства. З огляду на це ООН розробила й ухвалила кілька важливих угод, які регулюють судноплавство, рибальство, видобування корисних копалин із морських родовищ тощо. Найвідомішою з них є угода, підписана більшістю країн світу в 1982 р., – “Хартія морів”.

У цілому, забруднення водойм усіх типів стало таким сильним, що у багатьох з них можливості для самоочищення вичерпалися, почався процес необоротної деградації. Хоча в цілому Світовий океан поки ще здоровий, цього не можна вже сказати про внутрішні моря та прибережні зони.

Іншою гострою екологічною проблемою є зростання дефіциту прісної води у світі та підвищення рівня її забрудненості.

Основним джерелом водопостачання для людства є річковий стік. Промисловість використовує близько 20% споживаної людством прісної води, сільське господарство – 70%, комунальні витрати – 10%.

При цьому забезпеченість прісною водою й ступінь її використання в різних країнах дуже різняться (табл. 99).

*Таблиця 99. Забезпеченість прісною водою й ступінь її використання в деяких країнах Європи*

Країна	Забезпеченість, млрд. м <sup>3</sup> /рік	Використання, млрд. м <sup>3</sup> /рік	Ступінь використання, %
Італія	150	15,6	10,4
Польща	55	5,8	10,5
Франція	183	24,0	13,1
Німеччина	93	14,0	15,0
Україна	52,3	32,5	62,14

У великих містах світу добове водопостачання на одного мешканця складає (л/добу): Нью-Йорк – 600, Париж – 500, Москва – 400, Київ – 333, Лондон – 263. У країнах, що розвиваються цей показник становить лише 10–15 л/добу.

Річковий стік України розподіляється нерівномірно: 70% стоку припадає на північні і західні області, а на східні й південні, де проживає 60% населення – тільки 30% (табл. 100).

*Таблиця 100. Середній багаторічний водний баланс України, км<sup>3</sup>*

№ п/п	Області	Опади	Стік	Випаровування
1	Республіка Крим	13,1	0,91	12,19
2	Вінницька	17,0	2,45	14,55
3	Волинська	14,1	2,18	11,92
4	Дніпропетровська	16,8	0,87	15,93
5	Донецька	15,8	1,25	14,55
6	Житомирська	20,2	3,17	17,03
7	Закарпатська	15,6	7,92	7,68

8	Запорізька	13,7	0,63	13,07
9	Івано-Франківська	12,5	4,59	7,91
10	Київська	18,8	2,04	16,76
1	Кіровоградська	14,3	0,95	13,35
12	Луганська	16,0	1,46	14,54
	Львівська	18,0	4,92	13,08
14	Миколаївська	12,4	0,58	11,82
15	Одеська	16,0	0,35	15,65
16	Полтавська	17,5	1,94	15,56
17	Рівненська	14,1	2,33	11,77
18	Сумська	16,0	2,45	13,55
19	Тернопільська	9,94	1,81	8,13
0	Харківська	18,6	1,66	16,94
1	Херсонська	13,0	0,15	12,85
2	Хмельницька	13,6	2,14	11,46
3	Черкаська	12,5	1,11	11,39
4	Чернігівська	21,7	3,51	18,19
5	Чернівецька	6,14	1,23	4,91
	Всього	377	52,3	324,7

Дефіцит води в Україні сьогодні становить близько 4 млрд. м<sup>3</sup>. Практично всі поверхневі, ґрунтові й частково підземні води забруднені промисловими, побутовими, сільськогосподарськими стоками й не відповідають за якістю навіть прийнятним на сьогодні заниженим санітарним нормам (табл. 101).

*Таблиця 101. Кількість скидів у поверхневі води України забруднюючих речовин у складі стічних вод (за рік)*

Речовини	Кількість	Речовини	Кількість
Об'єм стічних вод, млн. м <sup>3</sup>	7223	Вуглеводні ароматичні, т	8,40
Нафтопродукти, тис. т	4,28	Формальдегід, т	45,2
Зважені речовини, тис. т	152	Роданіди, т	89,1
Сухий залишок, тис. т	11697	F <sup>-</sup> , т	428
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , тис. т	2045	Cl <sup>-</sup> , тис. т	4183
Фосфор загальний, тис. т	7665	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , тис. т	30907
БСК повне, тис. т	104	Ціаніди, т	2,87

Основними забруднювачами води в Україні є: промисловість – 63,4%, сільське господарство – 16,6%, комунальне господарство – 19,5%, інші джерела – 0,5%.

Забруднення, розподілені на території України нерівномірно, на заході України техногенне навантаження складає приблизно до 5 т/км<sup>2</sup>, на сході – 20 т/км<sup>2</sup> (рис. 126).

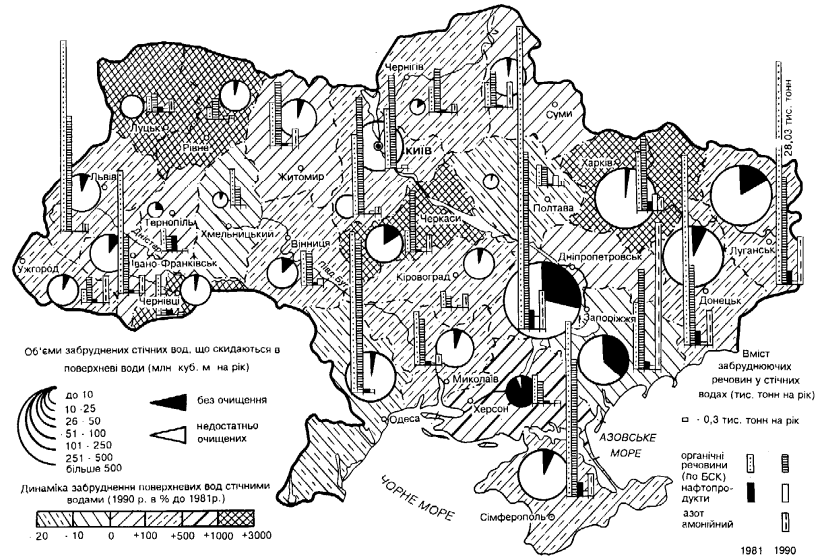


Рис. 126. Забруднення поверхневих вод України стічними водами

В порівнянні з минулими роками (1981–1990), забруднення поверхневих вод в Україні зменшилося на 14% (промислові стоки зменшилися на 4%, сільськогосподарського виробництва – на 20%, комунального господарства – на 8%). Та незважаючи на зменшення забруднення, якість питної води продовжує погіршуватись, зростає мінералізація води. З 1939–1994 р. вона зросла на 21%, за цей період вміст  $Cl^-$  збільшився на 58%, а сульфат - іонів на 45%, іонів калію та натрію на 47%. Також спостерігається збільшення вмісту нітратів та нітритів, зменшення запасів та погіршення якості підземних вод. Загальна мінералізація води з рівнем 1,5 г/л збільшилась



(1960 р. – 16%, 1994 р. – 24%), а з рівнем 1,0 г/л – зменшилась (1960 р. – 62%, 1994 р. – 52%).

Гострий дефіцит якісних питних вод відчувається не лише в містах Криму, Донбасу, в Одесі, Львові, Харкові, а й у Києві, Житомирі, Вінниці, Херсоні, Нікополі, Запоріжжі, Дрогобичі, Білій Церкві та ін. Якість питних підземних вод теж постійно знижується. Найбруднішими річками в Україні вважаються Либідь, що протікає через Київ і Полтву (Львівська обл.). У р. Либідь, в басейні якої розміщено близько 300 підприємств (із них 100 скидають зовсім неочищені стоки), солей у воді більше, ніж у Дніпрі, в 3 рази, нітратів – у 900 разів вище ГДК, Купрум – в 50 разів, цинку – в 4 рази, а Плюмбуму (поблизу гирла) міститься 3,5 кг на тонну води (1992 р.). У р. Полтві у воді зовсім відсутній розчинений кисень, натомість є сірководень. Вміст основних забруднюючих речовин становить відповідно: легкоокисних органічних речовин – 3–22 ГДК, Нітрогену амонійного – 22–35, Нітрогену нітритного – 3–7, нафтопродуктів – 6–13, сполук Купруму – 9, Цинку – 4, Мангану – 9 ГДК. У деякі роки концентрації цих речовин були ще вищими.

### 3. Педосфера

**Педосферою** (грунтом) називається поверхневий шар суші земної кори, якому властива родючість, тобто здатність забезпечити умови життя для рослин.

Грунти становлять величезну цінність тому, що:

- 1) вони є основним джерелом продуктів харчування;
- 2) вони беруть активну участь в очищенні природних і стічних вод, які фільтруються крізь них;
- 3) ґрунтово-рослинний покрив планети – це регулятор водного балансу суші;
- 4) це універсальний біологічний фактор і нейтралізатор багатьох видів антропогенних забруднень.

Грунт – природне тіло, яке є продуктом багаторічної спільної діяльності живих організмів, води, повітря, сонячного тепла й світла і яке умовно поділяють на три фази – тверду, рідку й газоподібну.

Тверда фаза ґрунту складається з різноманітних хімічних сполук, які поділяються на три групи: мінеральні, органічні та органо-мінеральні. В усіх ґрунтах, крім торфових, переважають мінеральні частинки ( 80 – 90 % і більше ) і вони визначають такі важливі фізико - хімічні показники, як ємність вбирання, гідрофільність, реакція середовища, доступність для рослин тих чи інших поживних елементів, тощо.

Гумус – складний комплекс органічних речовин, який утворюється при розкладі й муміфікації органічних залишків, є важливою складовою частиною ґрунту (60–90% органічної речовини ґрунту) і визначає його родючість. Найкращі ґрунти – чорноземи – містять до 9% гумусу.

Гумусові речовини реагують із мінеральною частиною ґрунту й утворюють органо-мінеральні комплекси, які є основним джерелом хімічних елементів для рослин (крім Оксигену, Гідрогену та Карбону) (табл. 102).

Рідка фаза ґрунту – це вода і розчинені в ній солі, органічні речовини, а газоподібна – повітря, яке заповнює вільні від води пори.

*Таблиця 102. Середній хімічний склад твердої фази ґрунту (%)*

Елемент	%	Елемент	%
O	49,0	Ba	0,05
Si	33,0	Sr	0,03
Al	7,1	F	0,02
Fe	3,7	Cr	0,02
C	2,0	Cl	0,01
Ca	1,3	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$
K	1,3	Ni	$4 \cdot 10^{-3}$
Na	0,6	Cu	$2 \cdot 10^{-3}$
Mg	0,6	B	$1 \cdot 10^{-3}$
H	0,5	Pb	$1 \cdot 10^{-3}$
Ti	0,46	Sn	$10^{-3}$
N	0,10	Co	$8 \cdot 10^{-4}$
P	0,08	I	$5 \cdot 10^{-4}$
S	0,08	Cs	$5 \cdot 10^{-4}$
Mn	0,08	U	$1 \cdot 10^{-4}$

Площа суші на Землі становить  $1,49 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup>, 10% цієї площі припадає на льодовики Антарктиди і Гренландії, 33,1% – сільсько-господарські угіддя, 30,1% – ліси, 36,8% – “інші землі” (болота,

тундри, пустелі, гори, площі зайняті містами, підприємствами тощо).

Через діяльність людини в педосфері спостерігаються **глобальні аномалії**:

- зменшення площ сільськогосподарських угідь;
- зростання ерозії та засоленості ґрунтів, спустошення земель;
- зменшення родючості ґрунтів (вміст у них гумусу), їх стерилізація;
- підкислення ґрунтів та накопичення в них токсичних елементів.

Населення Землі зростає швидкими темпами.

Тому структура земель постійно змінюється: зменшуються площі сільськогосподарських угідь (щорічно до 2 млн. га) та лісів, зростають площі “інших” земель.

Інтенсифікація сільськогосподарського виробництва, часті оранки, культивування, боронування, ущільнення, трамбування колесами й гусеницями важкої сільськогосподарської техніки активізують ерозію ґрунтів: 40–60% ґрунтів у світі вже еродовані. Вітрова й водна ерозія повністю знищують ґрунти або значно зменшують вміст у них Нітрогену, Фосфору, Калію, мікроелементів.

Неправильне зрошення привело до того, що 40% земель на планеті вже засолені.

Під **засоленими ґрунтами** розуміють групу ґрунтів, що містять у собі велику кількість легкорозчинних солей (карбонат натрію, хлориди, сульфати), які є пригнічуючи чи згубні для сільськогосподарських рослин.

Серед головних причин, що викликають розвиток процесів засолення й осолонцювання ґрунтів, потрібно назвати:

- надмірна засоленість ґрунтоутворюючих порід;
- порушення водного балансу території внаслідок безсистемного поливу при відсутності дренажу;
- зрошення водами з підвищеною мінералізацією і вмістом у ній солей Натрію.

Додатковими джерелами можуть бути солі, які поступають із атмосфери разом із пилом і атмосферними опадами. Накопичення солей у ґрунті відбувається в умовах засушливого клімату з різко

виявленою перевагою випаровування вологи над випаданням опадів і при близькому заляганні ґрунтових вод. Проте засолення ґрунтів не є неминучим наслідком зрошення. Щоб боротися із засоленням або попереджати його, необхідно дотримуватись режиму зрошення і перш за все норми поливу.

Важливу роль у попередженні засолення земель виконують лісні насадження. Велике значення має боротьба з витратами вод на фільтрацію, недопущена затоплення зрошених земель паводковими водами.

Крім цього в засушливих районах, внаслідок надмірного використання земель під пасовиська, вирубування на паливо нечисленних дерев і кущів, за останні 25–30 років спостерігається різке зростання спустелення земель. Щорічно на пустелю перетворюється 5–7 млн. га сільськогосподарських угідь, площа Сахари за цей час зросла майже на 650 тис. км<sup>2</sup>.

Зростаючі темпи землеробства не дали тих наслідків, яких від них чекали. Щорічне внесення добрив у кількостях, що перевищує їх винесення сільськогосподарськими культурами призводить до порушення рівноваги, нагромадження їх у ґрунті та воді, нестачі інших елементів, без яких неможливий нормальний розвиток рослин та процес ґрунтоутворення. Як наслідок зменшення родючості ґрунтів, а в окремих випадках – їх повна стерилізація.

Важливою характеристикою ґрунту є його кислотність (або рН). Реакція ґрунтового розчину впливає на розвиток рослин, ґрунтових мікроорганізмів, швидкість і напрямок перебігу хімічних і біохімічних процесів (засвоєння рослинами поживних речовин, мінералізація хімічних сполук, розклад ґрунтових мінералів тощо).

У природних умовах ґрунти можуть бути кислими (рН < 7), нейтральними (рН ≈ 7) і лужними (рН > 7).

Більшість сільськогосподарських рослин і ґрунтових мікроорганізмів негативно відносяться до підвищеної кислотності. Більше ніж 40% ґрунтів у світі кислі, їх кислотність і загальна площа невинно зростає під впливом “кислотних дощів”.

Підкислення ґрунтів призводить до зростання токсичності важких металів. До важких металів відносяться: Плюмбум, Кадмій, Цинк, Купрум, Ванадій, Меркурій, трансуранові елементи – всього близько 40. Як мікроелементи, вони необхідні для нормального

функціонування організму і присутні у всіх органах, тканинах і різних середовищах. Але якщо їх вміст перевищує поріг, вони виявляють токсичні властивості і детоксикаційні системи організму з ними не справляються. Тоді у людини розвиваються дуже важкі, часто хронічні захворювання головного мозку, костей, печінки тощо. Оскільки важкі метали можуть накопичуватися в організмі, вони викликають зміни поступово. Згідно з даними інституту Докучаєва, важкими металами у Росії вражено 4 % усієї території, особливо біля річок, озер, морів. Грунт, на відміну від повітря та води, навіть частково очистити від шкідливих домішок, неможливо. За останні 45 років у ґрунті накопичено Плюмбуму, Меркурію, Купрум, Кадмію, Плутонію та інших важких металів величезну кількість. З ґрунтів вони поглинаються рослинами, особливо картоплею, морквою, буряком. В деяких місцях важкі метали проникли у кристалічні ґратки ґрунтових мінералів і вразили гумус, товщина його в Росії – 10 см, в Україні – 40.

Загальний фонд земель України складає 60,36 млн. га, із них 57% чорноземи. Невміле господарювання призвело до того, що за 30 років площа ріллі на одну людину зменшилась з 0,8 га до 0,64 га. Вміст гумусу в ґрунті зменшився з 3,5% до 3,2%.

В порівнянні з цілиною вміст гумусу в наших ґрунтах менше на 12–62%, при цьому потрібно враховувати, що 55% земель розорані.

Україна займає перше місце у світі по розораності сільськогосподарських земель (в США – 20%, в Англії – 28%, Болгарії – 34%), порушений баланс між сільськогосподарськими угіддями та лісами. За підрахунками екологів рілля повинна складати 15–40% від загальної площі земель. Унаслідок невмілого користування, надмірного перевантаження щорічна кількість еродованих земель в Україні збільшується на 80 тис. га, на сучасний момент 33% ріллі вже еродовані (приблизно 10 млн. га). За останні 5 років збільшилась площа засолених земель з 2,2% до 3,4%, зменшилась площа підтоплених земель з 6,6% до 2,9%, а також пестицидне навантаження – з 3,0 кг/га до 2,2 кг/га.

#### **4. Жива речовина**

Суша маса живої речовини на Землі оцінюється у 2–3 трлн. т. Це порівняно з основними сферами планети дуже мала величина.

Вона в 1000 разів менша за масу тропосфери, в  $10^7$  разів – земної кори і в  $10^9$  – за масу Землі.

Та все ж ця найтонша плівка живого володіє унікальними, властивими їй формами руху. Це перш за все самовідтворення й розмноження. Життя характеризується як комплекс реакцій, здатних до самопідтримання. Живі організми однобічно поглинають енергію з навколишнього середовища, насамперед сонячну. Це всього декілька відсотків від сумарного потоку, та біосфера залучила в кругообіг та видозмінила всю атмосферу планети, а також її гідросферу та літосферу на глибину до 3 км. Жива речовина – посередник між Землею і космосом – акумулює енергію Сонця у собі і продуктах розкладу, є однією з основних рушійних сил у геології. Сутність життя зводиться до боротьби за речовину, простір та енергію. Уся жива маса біосфери оновлюється за 33 доби, а фітомаса, на яку припадає 90% біомаси біосфери щодня.

Найбільшою є біомаса тропічних лісів (до 1700 т/га), а найменшою – тропічних і субтропічних пустель (близько 2,5 т/га). Біомаса лучних степів становить 250 ц/га (наземна), лісової смуги – до 3500–4000 ц/га (наземна) і 960 ц/га (підземна) (рис. 64).

Антропогенна діяльність впливає на живу речовину через:

- безпосереднє знищення окремих видів;
- створення незвичних зовнішніх умов існування організмів (в тому числі незвичних по концентраціях і формах знаходження хімічних елементів, що призводить до мутації й знищення окремих видів);
- штучне виведення й переселення нових видів живих організмів.

Рослинність – надзвичайно важлива складова частина біосфери. Рослини за допомогою біосинтезу засвоюють сонячну енергію та забезпечують існування всього живого на Землі, поглинають вуглекислий газ, пил, аерозолі та виробляють кисень; захищають поверхню Землі від ерозії, є місцем проживання багатьох звірів, птахів, комах тощо.

Але саме по лісовому та трав'янистому покриву планети людина і завдала нищівного удару. За останні 100 років площа лісів на Землі скоротилася на 40–50%, трав'янистої флори на 35–40%.

Майже 11 млн. га вологих тропічних лісів, “легенів планети”, щорічно зникає.

За антропогенний період втрачена велика кількість цінних для біосфери видів живих організмів: повністю зникли 36 видів ссавців та 94 види птахів.

Під загрозою зникнення знаходиться 236 видів тварин та 287 видів птахів. За підрахунками екологів, в середньому за 1 рік, зникає один вид живих організмів (тварин, птахів або рослин), що приводить до послаблення потоків біогенної енергії та зменшення запасів біомаси в екосистемах.

За останні 100 років антропогенна діяльність завдала великої шкоди і тваринному, і рослинному світові України. Лише в повенні роки в Донеччині та Криму зникло близько 40 видів рослин, в Карпатах – 20 видів. У «Червону книгу» України сьогодні занесено більше 800 видів рослин і тварин, яким серйозно загрожує вимирання або знищення.

На території України існує приблизно 44 тис. 800 видів тварин, серед них: 17 видів земноводних, 20 видів – плазунів, 344 види – птахів, 111 видів – ссавців, майже 200 видів риби, решта – безхребетні, серед яких майже 35 тисяч видів – комах. Через антропогенний вплив відбувається зменшення чисельності багатьох видів тварин, порушені процеси відтворення запасів мисливських та рибогосподарських ресурсів.

Загальна площа лісів в Україні – 9,94 млн. га (14,3% від загальної території України), а оптимальний рівень лісистості, за підрахунками екологів, складає 20%. При цьому ліси розподілені нерівномірно по зонах:

- в Карпатах – 29%;
- в лісостепу – 31%;
- у степу та Криму – 7%;
- на Поліссі – 33%.

Річний приріст лісів – 4,2 м<sup>3</sup>/га. Загальні запаси біомаси – 1 млрд. м<sup>3</sup>. У зв'язку з аварією на ЧАЕС 25% лісів – радіоактивно забруднені.

Сумарні збитки України в 1990 р. за рахунок недобору корисної біомаси (через скорочення сільгоспугідь, зниження врожайності, вирубування й загибель лісів від кислотних дощів пожеж, радіа-

ції) становили, за даними спеціалістів статуправління, близько 7 млрд. крб. (за цінами 1990 р.).

Сьогодні в Україні швидко розвивається демографічна криза. Починаючи з 1991 р., в Україні спостерігається від'ємний приріст населення.

Медико-генетичними дослідженнями встановлено, що від тривалого забруднення природного середовища в апараті спадковості людини поступово накопичуються негативні генетичні зміни. Відомо, що коли зміни досягають 30%, згідно з біологічними законами нація починає зникати (у Донецько-Придніпровському регіоні цей показник вже досяг рівня 19–24%).

Медичні статистичні дані свідчать, що хворих серед дорослого населення в середньому близько 70%, серед дітей – 60%. Середня тривалість життя жителів України знизилася в середньому до 60 років у чоловіків і 75 років у жінок.

## **5. Шляхи виходу з екологічної кризи**

Нині постала загроза загибелі цивілізації та повної деградації біосфери, що, зокрема констатується в рішеннях Всесвітньої конференції ООН із навколишнього середовища й розвитку (Ріо-де-Жанейро, 1992 р.).

Чи є вихід із цієї кризи, яку переживає людство? Чи має воно шанс на виживання. Одним із варіантів виживання є виконання декількох головних завдань:

1. Перехід до енергоспоживання винятково за рахунок відновлених ресурсів і використання найбільш екологічно чистих технологій. Якщо внаслідок цього антропогенне навантаження на біосферу впаде нижче порогового рівня, вона повернеться до природного стану, відновивши здатність компенсувати вплив людства. Оскільки сучасне енергоспоживання на 90% базується на невідновних ресурсах, то відмова від них і перехід на відновні спричинить зниження енергоспоживання приблизно в 10 разів. А щоб це не призвело до катастрофи, слід виконати наступне завдання.

2. Скорочення чисельності населення Землі в 10 разів порівняно з нинішнім рівнем. Скорочення має бути пропорційним кількості населення кожної країни при безумовному збереженні малих на-



родів і відбуватися шляхом впровадження програм регулювання сім'ї тощо. Цю програму слід поєднати з програмою обмеження енерго- та ресурсоспоживання.

3. Активізація екологічної освіти в школах, у вищих навчальних закладах і екологічного виховання населення за допомогою телебачення, преси, кіно, природоохоронних товариств тощо.

4. Збільшення витрат на охорону природи та прискорення темпів будівництва природоохоронних об'єктів, пристроїв, устаткування.

5. Заборона будь-яких відхилень від проектів, на шкоду довкіллю, суворе дотримання рекомендації ОВНС (оцінка впливу на навколишнє середовище).

6. Проведення незалежних наукових комплексних екологічних експертиз з метою складання екологічного прогнозу й вироблення рекомендацій глобального масштабу (в усіх регіонах силами місцевих екологів).

Велика роль у вирішенні екологічних проблем належить:

- науці;
- суспільству (організації «зелених», різні спілки при ООН (ЮНЕП, ФАО, ВОЗ, МСОП);
- державі (законодавчі акти);
- кожній людині окремо.

Людина в майбутньому повинна максимально збільшити форми використання екологічно чистої енергії, науково-організованих, антропогенно-екологічних виробничих систем з безвідходною технологією. Для цього людина вже достатньо озброєна технічно та науково. При цьому є всі передумови зберегти розвинуту цивілізацію, зовнішнє середовище та ліквідувати голод та убогість.

Наприклад, біологічні методи захисту рослин із точки зору направленості впливу на довкілля та наслідків застосування є найбільш екологічними. Їх використання, зв'язане з такими передумовами:

- географічними;
- метеорологічними;
- економічними;
- технологічними;
- екологічними.

Географічні та метеорологічні передумови використання біологічних методів пов'язані з тим, що абіотичні фактори довкілля можуть бути обмежувачими факторами для впровадження багатьох видів-антагоністів. Наприклад, температура, вологість, кількість сонячної радіації.

Економічні передумови, пов'язані зі значною собівартістю біопрепаратів. Такі препарати (продукти життєдіяльності організмів або самі живі організми), як правило, набагато дорожчі, ніж отрутохімікати. Промислова технологія вирощування будь-якого живого організму досить складна. Мікроорганізми, комахи та інші види-антагоністи а також продукти їх життєдіяльності потребують дотримання особливих умов зберігання та обмежені строками використання.

Екологічні вимоги при впровадженні біологічних методів захисту повинні бути дуже жорсткими. Нерозважливе застосування видів-антагоністів, порушення рівноваги в екосистемах може викликати важкі, часто непоправні наслідки. Так, наприклад, загальновідома користь від мурах у лісі. Але для мурах виду *Formica rufa* було відмічено, що поблизу їх мурашників інтенсивно розмножуються трав'яні воші. При створенні штучних мурашників кількість цих комах-супутників зростає настільки, що вони почнуть пригнічувати ріст сосни. Класичним прикладом порушення біологічної рівноваги були досліді з акліматизацією ссавців в Австралії. Спочатку були завезені кролі, які настільки розмножилися, що стали справжнім стихійним лихом. Для того щоб стримати їх чисельність, спробували акліматизувати лисиць – природних ворогів кролів. Це ледве не привело до знищення місцевих видів – кенгуру. На чисельність кролів, до речі, лисиці не вплинули. Ще одним прикладом нехтування екологічними законами було завезення у 1815 р. на о. Вознесіння кішок для боротьби з пацюками. Це призвело до практично повного винищення морських птахів.

Форми біологічного захисту дуже різноманітні. Виділимо лише деякі з них:

- **класична** – введення у доповнення до природної фауни специфічного паразита (чи хижака), який сам відновлюється і здатен самостійно знайти хазяїна (чи жертву). Такий

введений вид буде автоматично підтримувати чисельність шкідника на необхідному рівні;

- **підсилений біологічний контроль** – вибіркове введення і штучна підтримка на постійному рівні біологічних агентів для пригнічення шкідника;
- **метод стерильних мутантів** – введення у популяцію особин, не здатних до розмноження, які конкурують із нормальними особинами за їжу, місце та інше.

Класичний приклад біологічного методу боротьби зі шкідливими тваринами – це одомашнення кішки. Саме вони були тим фактором, який стримував популяції домових мишей і пацюків, які не лише псують речі й продукти, але і переносять велику кількість хвороб. Ще один біологічний метод боротьби зі шкідниками застосовувався у древньому Китаї. Там у зерносховища поміщали фараонових мурах.

Головним методом класичного біологічного захисту є інтродукція видів, які вступають у конкурентні, паразитичні, хижацькі чи інші види відносин із видами-шкідниками.

При вдалому приживанні вида-конкурента класичний біологічний захист дає дуже добрі результати. Вони чисті з екологічної точки зору і потребують лише разових фінансових затрат.

Завдяки біологічним антагоністам вдалося відтіснити приблизно 100 видів шкідників сільського господарства. Класичним прикладом є повне винищення у 1880 р. у Каліфорнії жолобчатого червця за допомогою завезеного з Австралії жука родолія. Проблема з австралійськими кролями була вирішена лише після зараження їх вірусом міксоматозу.

У зв'язку з різкою критикою застосування ДДТ для боротьби з інфекційними захворюваннями, для боротьби з малярійними комарами використовували рибу гамбузію (*Gambusia affinis*). Цей метод боротьби з малярією показав себе досить добре на невеликих територіях у Греції, Ірані, Італії.

У Великій Британії у 70–80-ті рр. приблизно 80% огірків і 50% помідорів вироблялося під захистом протикліщового павутинного кліщика. Хімічні препарати для боротьби з комахами-шкідниками потрібно було б використовувати 20–25 разів на рік.

Біологічні методи застосовуються не лише для боротьби зі шкідливими тваринами, але і для боротьби з бур'янами. В Австралії на площі 10 млн. га знищили опунцію (*Opuntia* sp.) за допомогою кактусової вогнівки (*Cactollastis cactorum*). У США на пасовиськах загальною площею більше 1 млн. га був зведений звіробій продірявлений (*Hypericum perforatum*) за допомогою завезеного листоїда (*Chysolina quadrigemina*, *C. hyperici*).

Особливо вдалим і ефективним виявилось застосування класичного біологічного методу захисту замість хімічних у меліорації. Через те що вода в осушувальних і зрошувальних каналах містить надлишок поживних речовин спостерігається заростання водойм. Для очистки каналів від бур'янистої водної рослинності використовують рослиноїдних риб. Це дозволяє сполучати відразу три корисних фактори:

- споживання рибами рослинності й очистка води;
- утворення осаду з твердих екскрементів риб;
- відчуження надлишкової біомаси шляхом вилову риби.

Для біологічної боротьби з евтрифікацією прісних водойм використовують товстолобика (*Aristichthys nobilis*, *Hypophthalmichthys molitrix*) і білого амура (*Stenopharyngodon idella*).

Для того, щоб звести до мінімуму негативні наслідки інтродукції й отримати практичні результати, найбільш вигідно акліматизувати чужоземні, вузькоспеціалізовані види. Нажаль, кількість таких видів обмежена. Прикладом такого виду є трихограма. Це яйцевий паразит, який знищує рослиноїдних комах до початку їх шкідливої діяльності. Трихограма може заражати яйця біля 200 видів-хазяїв, що значно розширює її застосування. В 70–80-х рр. трихограма широко використовувалася на території колишнього Радянського Союзу для боротьби більш ніж із 80-ти видами шкідників. Серед них такі, як шкідники озимих зернових, цукрового буряка, капусти, картоплі. Хороші результати дало також застосування трихограми у лісовому господарстві. Критичним у застосуванні цього методу є висока видова мінливість і специфічність трихограми та значні затрати ручної праці.

Враховуючи наведені факти, можна зробити висновок, що біологічний метод боротьби із шкідниками можна вважати екологічно чистим лише при умові повного врахування всіх можливих наслід-

ків його застосування. Іноді передбачити всі наслідки дуже важко, це потребує прискіпливих досліджень і експериментів. Потрібно як можна повніше визначити наслідки внесення в екосистему нового компоненту. При оцінці таких заходів активно використовують математичне моделювання.

За даними ООН, світ сьогодні втрачає 1 трлн. доларів щорічно на розробку та виготовлення зброї, утримання армій і фінансування воєнних конфліктів. Ці витрати в 2,5 рази переважають витрати на охорону здоров'я, в 1,5 рази – на освіту і в сотні – на екологію. Хоча, за підрахунками екологів, щоб ліквідувати проблему кислотності дощів, необхідно всього 5 млрд. доларів, що не складає і 0,1% від загальної суми воєнних витрат. Тому деякі дії людей повинні бути заборонені. До них належать насамперед продовження гонки озброєнь, накопичення смертоносною ядерної, хімічної та бактеріологічної зброї, нерозумне втручання в рівновагу природних процесів. Величезну роль у цьому належить різноманітним міжнародним організаціям екологічного напрямку.

Аналіз динаміки екологічного стану України за останні п'ять років переконливо показав, що екологічна криза в державі продовжує розростатись, охоплюючи все більші території й поглиблюючись. Україна має надзвичайно вигідне географічне положення, відносно багатий природний, економічний та людський потенціал, значні трудові ресурси, потужні наукові сили, розвинену транспортну мережу. Ці фактори мають сприяти тому, щоб у найближчі роки Україна змогла вийти з надзвичайно тяжкої еколого-економічної кризи і на початку XXI ст. піднятися до рівня розвинених європейських країн.

До найнеобхідніших термінових заходів для оздоровлення екологічної ситуації в Україні належать такі:

- активізація екологічної освіти у школах, вузах і екологічного виховання населення;
- проведення незалежних наукових комплексних екологічних експертиз з метою складення екологічного прогнозу й вироблення рекомендацій локального масштабу;
- збільшення витрат на охорону природи та прискорення темпів будівництва природоохоронних об'єктів, пристроїв, устаткування;

- заборона будь-яких відхилень від проектів на шкоду довкіллю;
- негайне створення економічних стимулів для проведення екологічних заходів;
- врахування громадської думки при вирішенні питань будівництва промислових, енергетичних, військових об'єктів тощо;
- активізація правоохоронних і природоохоронних органів, захист і підвищення прав останніх, перегляд розмірів штрафів і характеру покарань за екологічні злочини;
- активна пропаганда передового екологічного досвіду в центральній і місцевій пресі, по телебаченню.

Велике значення для збереження біологічної різноманітності матиме прийняття дієвих законів України “Про охорону тваринного світу” та “Про охорону рослинного світу”, а також активність комісії з Червоної книги України.

Червона книга – це добірка фактів про унікальних мешканців країни, над якими нависла загроза зникнення. У 1980 р. вийшла у світ невеликим тиражем «Червона книга Української РСР», яка містила дані про 85 видів тварин і 151 вид рослин. Протягом наступних років завдяки праці вчених вона була доповнена багатьма відомостями. У 1988 р. з'явився довідник «Редкие и исчезающие растения и животные Украины», в якому розглянуто поширення, чисельність та деякі екологічні особливості набагато більшої кількості рідкісних та зникаючих видів рослин (213) і тварин (131). У довіднику розглянуто також шляхи й форми їх охорони.

При Мінприроди України постійно діє комісія з Червоної книги, яка, враховуючи пропозиції фахівців, вносить зміни до неї. Розроблене й затверджене Верховною Радою України Положення про Червону книгу України.

Велике значення для уточнення відомостей, наведених у цій книзі, мають так звані кадастрові роботи, тобто цілеспрямовані дослідження поширення й чисельності окремих видів рослин і тварин. Мінприроди працює над розробкою наукових основ охорони й відтворення рідкісних і зникаючих рослин, а також над створенням комп'ютерної бази даних про види рослин і тварин, які занесені до Червоної книги України.

Новий підхід сучасної екополітики до проблеми збереження біосфери й стабільного розвитку суспільства базується на нових етичних принципах людської діяльності. Нова людина мусить знищити в собі насамперед такі риси характеру, як жорстокість, жадібність, заздрість, ненависть і невігластво.

Відомий німецький філософ та еколог Е. Калленбан запропонував низку етичних правил поведінки людини на Землі:

- люби й шануй Землю, яка благословляє життя й управляє ним;
- вважай кожний твій день на Землі священним і святкуй зміну пір року;
- не вважай себе вищим за інші живі істоти й не поведься так, щоб вони зникали;
- будь вдячним тваринам і рослинам за їжу, яку вони тобі дають;
- обмежуй кількість своїх нащадків, бо велике число людей обтяжливе для Землі;
- не занепадай і не забруднюй багатств Землі зброєю війни;
- не ганяйся за прибутками від багатств Землі, а намагайся відновлювати її виснажені сили;
- не приховуй від себе й від інших наслідки твоєї діяльності на Землі;
- не обкрадай майбутніх поколінь, виснажуючи й забруднюючи Землю;
- споживай дари Землі помірно, бо всі її мешканці мають однакове право на її багатство.

В узагальненому вигляді ці правила подано відомим американським ученим-екологом Д. Чирасом (1992 р.):

- *людство має обмежені запаси природних ресурсів, які необхідно розподіляти між усіма живими істотами планети;*
- *людство – частинка Природи й суб'єкт, на який поширюються всі її Закони. Ми не маємо права гвалтувати*

*Природу й нехтувати її Законами, бо це згубить цивілізацію;*

- *людство не повинне керувати Природою, воно має навчитися співпрацювати та існувати в гармонії з нею.*

### **Рекомендована література**

1. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна та біонеорганічна хімія. К.: Фенікс, 2001.- 578 с.
2. Романова Н.В. Загальна і неорганічна хімія. К.:Ірпінь, ВТФ “Перун”,1998.- 480с.
3. Скопенко В.В., Григор’єва В.В. Найважливіші класи неорганічних сполук. К.: Либідь, 1996. - 152 с.
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: В 2ч. — К.: Пед. преса, 2000. — Ч.2.-784с.
5. Глінка М.Л. Загальна хімія. К.: Вища шк., 1982.– 608 с.
6. Хомченко Г.П., Цитович І.К. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1987.
7. Цитович І.К. Курс аналитической химии. М.: Высш. шк., 1985.–400с.
8. Федішин Б.М., Дорохов В.І., Павлюк Г.В. Загальна хімія. Житомир: Видавн. Державного агроекологічного університету, 2001. – 276 с.
9. Химия окружающей среды.- Пер. с англ./ Под ред. А.П. Цыганкова, – М.: Химия, 1982.- 672 с.
10. Э.Н. Ремсен. Начала современной химии: Справ. изд. Пер. с англ. /Под ред.В.И. Барановского, А.А. Белюстина, А.И. Ефимова, А.А. Потехина – Л.: Химия, 1989.–784 с.
11. Корнілов М.Ю., Білодід О.І., Голуб О.А. Термінологічний словник з хімії. К.: ІЗМН, 1998.
12. Кумачов А.И., Кузьменок Н.М. Глобальная экология и химия /Науч. ред. В.В.Свиридова. – Мн.: Университетское, 1991.– 184 с.
13. Агроекологія. Навч. посібник. / За ред. Городнього, – К.: Вища шк., 1993.- 416 с.
14. Никитин Д.Н., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек.– М.: Высшая школа, 1980.- 424 с.
15. Б.Т. Камінський, Д.Б. Камінський, Б.М. Федішин. Хімія води і водних розчинів. / За ред. Б.Т. Камінського, – Житомир, ЖГПІ, 2000.– 419с.
16. Радиация. Дозы, эффекты, риск: Пер. с англ.– М.: Мир, 1988.–79с.
17. Сельскохозяйственная радиоэкология. /Алексахин Р.М., Васильев А.В., Дикарев В.Г. и др. Под ред. Алексахина Р.М., Корнеева Н.А. – М.: Экология, 1992.– 400 с.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. М.: Химия, 1989.– 448 с.
19. Биогеохимический круговорот веществ в биосфере / Под ред. В.А. Ковда. – М.: Наука, 1987. – 142 с.
20. Методы и достижения бионеорганической химии / Ред. К. Мак Олифф. Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 416 с.



21. Дорохов В.І., Шелест З.М., Скиба Г.В., Барабаш О.М. Біогеохімія: Навчальний посібник. - Житомир: ЖДТУ, 2004. – 272с.
22. Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федішин Б.М. Біогеохімія: Навчальний посібник. – Житомир: Полісся, 2004. - 144с.
23. Ивлев А.М. Биогеохимия. М.: Высшая школа, 1986. – 126с.
24. Микроэлементы в окружающей среде / Под общ. ред. В.А. Власюка. – К.: Наукова думка, 1980 – 268 с.
25. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 414 с.
26. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук: В 2-х частях. Пер. с англ.– М.: Мир, 1983.– 520 с. Ч. 2.
27. Перегуд Е.А., Быковская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия.- 1970.- 359с.
28. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы). Л.: Химия.-1976.- 328с.
29. Цитович И.К. Курс аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1985. - 400 с.
30. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. -М.: Мир, - 1989. - 608 с.
31. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии./ Перевод с англ. Под ред. Золотова Ю.А. -М.:Мир.- 1979. 440 с.
32. Толстоусов В.Н., Эфос С.М. Задачник по количественному анализу. Учебн. пособие для вузов.-Л.: Химия.1986. - 160 с.
33. Селезнев К.А. Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ.-М.:Высшая школа -1963
34. Практикум по физико - химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. - 248 с.
35. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды.-М.:Химия.-1990. - 184 с.
36. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов.- М.:Высшая школа, - 1981. - 256 с.
37. Пилипенко А.Т.,Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух книгах. М.: Химия.-1990. 481-846с.
38. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа - М.: Высшая школа, - 1991. - 256 с.
39. Посыпайко В.И.,Козырева Н.А.,Логачева Ю.П. Химические методы анализа.- М.: Высшая школа, -1989. - 448 с.
40. Чернобаев И.П. Химия окружающей среды. - К.: Вища школа, 1990. - 191 с.
41. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха (новые и усовершенствованные методы /Л.: Химия, 1976. - 328 с.
42. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. - Пер. с нем. Под ред. А.П. Коузова. - Л.: Химия, 1988. - 344с.
43. Василечко В., Чихрій С. Курс лекцій: Попередження забруднень та хімічний контроль промислових стічних вод. Львівський держ. університет ім. І. Франка, Львів- 1997. - 188 с.

44. Полложин І. Фізико - хімічні методи аналізу стану об'єктів навколишнього середовища. Матеріали до лекційного курсу та практичних занять. Держ. університет "Львівська політехніка". Львів- 1997. - 345 с.
45. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно - химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде; Справ. изд. - М.: Химия, 1987. - 304 с.
46. Дж. Фритц, Г. Шенк. Количественный анализ. Пер. с англ. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1978. - 560 с.
47. Кононський О.І. Органічна хімія.- К., "Сільгоспосвіта", 1994.- 528с.
48. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия.- М., Просвещение, 1987.- 815с.
49. Грандберг И.И. Органическая химия.- М., "Высшая школа", 1980.- 416с.
50. Терней А. Современная органическая химия.- М., "Мир", 1981.- Т. 1,2, 1329с.
51. Маковецкий П.С. Курс органічної хімії.- К., Вища школа, 1987.- 472с.
52. Степаненко Б.Н. Курс органической химии.- М., "Высшая школа", 1979.- 452с.
53. Федисин Б.М., Кравченко С.М., Дорохов В.І., Павлюк Г.В.(за ред. Федисина Б.М.) Хімія. Частина II. Органічна хімія. Практикум для студентів за спеціальністю "Екологія та охорона навколишнього середовища". - Житомир: ДАУ, 2005 - 287 с.
54. Органічна хімія (лабораторно-практичні заняття). Укладачі Д.О. Мельничук та ін. К.: Видавництво УААН. 1997.-111с.
55. Кумачов А.П., Кузьменко М.М. Глобальна екологія і хімія.- Мн., "Університетське", 1991.- 134с.
56. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.- М., "Химия", 1969-1970.- Кн. 1,2, 1223с.
57. Робертс Дж, Касерио М. Основы органической химии.- М., "Мир", 1978.-Т.1,2, 1348с.
58. Быков Г.В. История органической химии.- М., "Наука", 1978.- 346с.
59. Бобрівник Л.Д. та ін. Органічна хімія. - К: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2002.-544с.
60. Биосфера. Сб. под ред. чл-корр. АН СССР М.С.Гилярова. М.: "Мир", 1972, 182 с.
61. Білявський Г.О., Фурдуй Р.С. Основы екологічних знань. К.: "Либідь", 1997, 287 с.
62. Бокрис Дж.О.М.. Химия окружающей среды. М.: "Химия", 1982, 663 с.
63. Вернадский В.И. Биосфера. Л.:1926.
64. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии .В кн.-Труды биогеохимической лаборатории, 1980, т.16, 456 с.
65. Власюк П.А. Биологические элементы в жизнедеятельности растений. Киев:1969, 130 с.
66. Global Biogeochemical Cycles/Edited by S.S.Butcher, R.J.Charlson, G.H.Orians, G.V.Wolfe. Academic Press, 1998, 380 p.
67. Ивлев А.М. Биогеохимия. М.: "Высшая школа", 1986, 126 с.
68. Ковда В.А. Проблемы защиты почвенного покрова и биосферы планеты. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1989, 156 с.
69. Кумачов А.И., Кузьменок Н.М. Глобальная экология и химия /Науч. ред. В.В.Свиридова. - Мн.: Университетское, 1991.- 184 с.
70. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод М.:Химия", 1984, 447 с.

71. Микроэлементы в окружающей среде / Под общ. ред. В.А. Власюка. – К.: Наукова думка, 1980 – 268 с.
72. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні. Київ, 1994, 298 с.
73. Никитин Д.Н., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек. – М.: Высшая школа, 1980. - 424 с.
74. Одум Ю. Экология: в 2 т. М.: 1986, Т.1. 200 с., Т.2. 220 с.
75. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: “Высшая школа”, 1975. – 320с.
76. Реймерс Н.Ф. Природопользование. М.: 1990, 638 с.
77. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник .М.: “Химия”, 1989, 368 с.
78. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: “Химия”, 1988, 320 с.
79. Сытник К.М., Брайон А.В., Гордецкий А.В. Биосфера. Экология. Охрана природы. – Справоч. пос./ Под ред. К.М. Сытника, - К.: Наукова думка, 1987. – 524 с.

## Додатки

### Фізико-хімічні сталі

Гравітаційна стала	$G = 6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{ м} / \text{ кг}^2$
Швидкість поширення електромагнітних хвиль в вакуумі	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{ с}$
Магнітна проникливість вакууму	$\mu_0 = 1,256637061 \cdot 10^{-6} \text{ Гн} / \text{ м}$
Електрична проникливість вакууму	$\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{ м}$
Стала Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} / \text{ Гц}$
Атомна одиниця маси	$\text{а.о.м.} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Маса електрона	$m_e = 9,109584 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Маса протону	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Маса нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Елементарний електричний заряд	$e = 1,6021892 \cdot 10^{19} \text{ Кл}$
Класичний радіус електрона	$r_e = 2,817938 \cdot 10^{-15} \text{ м}$
Стала Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Стала Фарадея	$F = 9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл} / \text{ моль}$
Стала Лошмідта	$N_L = 2,686754 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$
Універсальна газова стала	$R = 8,31441 \text{ Дж} / (\text{ К} \cdot \text{ моль})$
Нормальні умови:	
тиск	$p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
температура	$T = 273,15 \text{ } ^\circ\text{К}$
Молярний об'єм газу	$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 / \text{ моль}$
Стала Больцмана	$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{ К}$
Магнітний момент електрона	$\mu_e = 9,284832 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{ м}^2$

## Назви хімічних елементів

Елементи		Назви		
Символ	№	Рекомендовані	Традиційні, історичні	Латинські
Ac	89	Актиній	Актиній	Actinium
Ag	47	Аргентум, Аргент	Срібло	Argentum
Al	13	Алюміній	Алюміній	Aluminium
As	33	Арсен	Миш'як	Arsenicum
At	85	Астат	Астатин	Astatium
Au	79	Аурум, Аур	Золото	Aurum
B	5	Бор	Бор	Borum
Ba	56	Барій	Барій	Barium
Be	4	Берилій	Берилій	Beryllium
Bi	83	Бісмут	Бісмут	Bismuthum
Br	35	Бром	Бром	Bromum
C	6	Карбон	Вуглець	Carboneum
Ca	20	Кальцій	Кальцій	Calcium
Cd	48	Кадмій	Кадмій	Cadmium
Cl	17	Хлор	Хлор	Chlorum
Co	27	Кобальт	Кобальт	Cobaltum
Cu	29	Купрум, Купр	Мідь	Cuprum
F	9	Флюор, Флуор	Фтор	Fluorum
Fe	28	Ферум, Фер	Залізо	Ferrum
H	1	Гідроген	Гідроген, водень	Hydrogenium
Hg	80	Меркурій, Гідраргірум	Ртуть, Живе срібло	Mercurius, Hydrargyrum

Елементи		Назви		
Символ	№	Рекомендовані	Традиційні, історичні	Латинські
<b>J</b>	53	Іод, Йод	Йод	Jodum
<b>K</b>	19	Калій	Калій	Kalium
<b>Li</b>	3	Літій	Літій	Litium
<b>Mg</b>	12	Магній	Магній	Magnium
<b>Mn</b>	25	Манган	Марганець	Manganum
<b>N</b>	7	Нітроген, Нітр	Азот	Nitrogenium
<b>Na</b>	11	Натрій	Натрій	Natrium
<b>O</b>	8	Оксиген	Кисень	Oxygenium
<b>P</b>	15	Фосфор	Фосфор	Phosphorus
<b>Pb</b>	82	Плюмбум, Плюмб	Оливо, Сви- нець	Plumbum
<b>Pt</b>	78	Платин, Пла- тина	Платина	Platinum
<b>S</b>	16	Сульфур, Су- лфур	Сірка	Sulfur
<b>Sb</b>	51	Стибій	Стибій, Сур- ма	Stibium
<b>Sc</b>	21	Скандій	Скандій	Scandium
<b>Sn</b>	50	Станум, Стан	Цина, Олово	Stanium
<b>Sr</b>	38	Стронцій	Стронцій	Stroncium
<b>Ta</b>	73	Тантал	Тантал	Tantalum
<b>Te</b>	52	Телур	Телур	Tellurium
<b>Tl</b>	81	Талій	Талій	Thallium
<b>Ti</b>	22	Титан, Тітан	Титан	Titanium
<b>U</b>	92	Уран	Уран	Uranium
<b>Zn</b>	30	Цинк	Цинк	Zincum
<b>Zr</b>	40	Цирконій	Цирконій	Zirconium

### Приставки для утворення кратних і ділених одиниць

Приставка	Множник	Приставка	Множник
Тера, Т	$10^{12}$	Деци, д	$10^{-1}$
Гіга, Г	$10^9$	Санти, с	$10^{-2}$
Мега, М	$10^6$	Мілі, м	$10^{-3}$
Кіло, к	$10^3$	Мікро, мк	$10^{-6}$
Гекто, г	$10^2$	Нано, н	$10^{-9}$
Дека, да	$10^1$	Піко, п	$10^{-12}$

### Типові значення деяких факторів обміну між компонентами біосфери

Фактор обміну	Значення
Швидкість висоти коливання рівнів морської поверхні та атмосфери	5 м/добу
Швидкість атмосферних відкладень на поверхню Землі	0,1–1,0 см/с
Швидкість осадження твердих речовин у гідросфері	0,006–6,0 кг/м <sup>2</sup> /рік
Кількість дощових опадів на поверхню Землі	$9,9 \times 10^{16}$ кг/рік

### Маса і первинний приріст рослинної біоти Землі

Зона	Маса рослин (враховано тільки Карбон)	Приріст (враховано тільки Карбон)
Суша	$5,6 \times 10^{14}$ кг	$6,0 \times 10^{13}$ кг/рік
Океан	$3,0 \times 10^{12}$ кг	$5,0 \times 10^{13}$ кг/рік

## Середній вміст основних речовин у морській воді

Речовина	Вміст, г/кг	Речовина	Вміст, г/кг
Cl <sup>-</sup>	19,353	Na <sup>+</sup>	10,781
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2,712	Mg <sup>+2</sup>	1,28
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,97	Ca <sup>+2</sup>	0,415
Br <sup>-</sup>	0,067	K <sup>+</sup>	0,399

## Основні чисельні параметри планети Земля

Параметр	Значення
Середня відстань між Сонцем і Землею	$1,495 \times 10^{11}$ м
Середній радіус Землі	$6,37 \times 10^6$ м
Середня глибина океану	3730 м
Середня висота поверхні суші над рівнем моря	840 м
Загальна площа поверхні Землі	$5,10 \times 10^{14}$ м <sup>2</sup>
Загальна площа поверхні суші	$1,49 \times 10^{14}$ м <sup>2</sup>
Загальна площа поверхні суші північної напівкулі	$1,03 \times 10^{14}$ м <sup>2</sup>
Загальна площа поверхні суші південної напівкулі	$0,46 \times 10^{14}$ м <sup>2</sup>
Загальна площа морської поверхні	$3,61 \times 10^{14}$ м <sup>2</sup>
Маса Землі	$5,98 \times 10^{24}$ кг
Маса океанів	$1,3 \times 10^{21}$ кг
Маса атмосфери	$5,14 \times 10^{18}$ кг
Потужність потоку сонячного світла, що падає на верхній шар атмосфери Землі	1370 Дж/м <sup>2</sup> ·с
Середня температура повітря на поверхні Землі	288 К (+14,85 °С)

## Площа і продуктивність основних природних зон Землі

Зона	Площа (n × 10 <sup>6</sup> км <sup>2</sup> )	Продуктивність (10 <sup>12</sup> кг С/рік)
<b>Суша</b>		
Ліса	48,5	31,4
Савана	32,0	7,2
Сільськогосподарські землі	14,0	4,1
Болота, озера, ріки	4,5	2,8
Тундра, лісотундра	8,0	2,2
Пустелі, гори, льодовики, піски	42,0	0,64
Всього суша	149	48,3
<b>Море</b>		
Відкритий океан	332	18,9
Континентальний шельф	26,6	4,3
Рифи, естуарії	2,0	1,6
Зона припливів	0,4	0,1
Всього море	361	24,9
Всього	510	73,2



## **ЗМІСТ**

<b>ПЕРЕДМОВА .....</b>	<b>3</b>
<b>ЧАСТИНА I. ....</b>	<b>4</b>
Загальна та аналітична хімія .....	4
<b>ТЕМА 1. ВСТУП ДО КУРСУ. ОСНОВНІ ТЕРМІНИ ТА ПОНЯТТЯ.....</b>	<b>4</b>
1. Хімія як наука. Хімічні аспекти охорони навколишнього середовища .....	4
2. Основні терміни та поняття хімії.....	9
3. Основні хімічні теорії та закони хімії.....	11
4. Назви хімічних елементів .....	13
5. Класифікація неорганічних речовин.....	15
6. Класифікація хімічних реакцій неорганічних речовин .....	17
<b>ТЕМА 2. БУДОВА АТОМА .....</b>	<b>18</b>
1. Електрон - складова частина атома. Ядерна модель атома .....	18
2. Енергетичний стан електронів у атомі .....	22
3. Будова атомних ядер .....	29
4. Властивості атомів .....	31
<b>ТЕМА 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. УТВОРЕННЯ МОЛЕКУЛИ.....</b>	<b>32</b>
1. Метод валентних зв'язків.....	32
2. Одинарність і кратність зв'язку .....	34
3. Метод молекулярних орбіталей .....	36
4. Йонний зв'язок .....	38
5. Водневий (гідрогенний) зв'язок.....	40
6. Металічний зв'язок.....	41
<b>ТЕМА 4. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.....</b>	<b>43</b>
1. Загальна характеристика розчинів .....	43
2. Осмос та його роль .....	46
3. Тиск пари над розчином .....	49
4. Ебулоскопія й криоскопія.....	51
<b>ТЕМА 5. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....</b>	<b>52</b>

1. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ .....	52
2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕЧОВИН .....	54
3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ.....	57
3. ВПЛИВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ .....	58
4. ХІМІЧНА РІВНОВАГА .....	60
<b>ТЕМА 6. ДИСОЦІАЦІЯ Й РІВНОВАГА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....</b>	<b>62</b>
1. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ С. АРРЕНІУСА.....	62
2. ВИКОРИСТАННЯ ЗАКОНУ ДІЮЧИХ МАС ДО ПРОЦЕСІВ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....	63
3. ЙОННІ РІВНЯННЯ РЕАКЦІЙ.....	65
4. СИЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ. ПОНЯТТЯ ПРО АКТИВНІСТЬ.....	65
5. РОЛЬ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМІВ .....	66
<b>ТЕМА 7. ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ. ....</b>	<b>68</b>
1. ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ГІДРОКСИДІВ.....	68
2. ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ.....	69
3. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.....	71
4. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ .....	74
5. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ .....	75
<b>ТЕМА 8. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ .....</b>	<b>77</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ ЕЛЕМЕНТА .....	77
2. ОКИСНЕННЯ Й ВІДНОВЛЕННЯ, ВІДНОВНИКИ Й ОКИСНИКИ .....	78
3. ПРАВИЛА СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ .....	79
4. КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ. ОБЧИСЛЕННЯ ЕКВІВАЛЕНТІВ ОКИСНИКА Й ВІДНОВНИКА.....	82
5. ОКИСНО - ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В ПРИРОДІ Й В ТЕХНІЦІ.....	83
<b>ТЕМА 9. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>86</b>
1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ.....	86
2. ОСНОВНІ ТИПИ Й НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК .....	88
3. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ .....	89
4. СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ .....	92
5. ВПЛИВ КООРДИНАЦІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ ЛІГАНДІВ І ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА.....	94
<b>ТЕМА 10. ХІМІЯ S-ЕЛЕМЕНТІВ.....</b>	<b>95</b>

1. ГІДРОГЕН. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ, ВЛАСТИВОСТІ, СПОЛУКИ .....	95
2. ЛУЖНІ МЕТАЛИ. СПОЛУКИ, ВЛАСТИВОСТІ. БІОЛОГІЧНА РОЛЬ .....	96
3. ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНІ МЕТАЛИ .....	99
4. ВОДА. ТВЕРДІСТЬ ВОДИ ТА ШЛЯХИ ЇЇ УСУНЕННЯ .....	104
<b>ТЕМА 11. P - ЕЛЕМЕНТИ .....</b>	<b>107</b>
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА P-ЕЛЕМЕНТІВ .....	107
2. АЛЮМІНІЙ .....	113
3. КАРБОН .....	114
4. НІТРОГЕН .....	115
5. ОКСИГЕН .....	117
6. ФЛУОР .....	118
<b>ТЕМА 12. ХІМІЯ D-ЕЛЕМЕНТІВ .....</b>	<b>119</b>
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА D- ЕЛЕМЕНТІВ I-IV ГРУП .....	119
2. ВАНАДІЙ .....	122
3. ХРОМ .....	125
4. МАНГАН .....	127
5. ФЕРУМ .....	129
<b>АМАЛЬГАМА ЗУБНА .....</b>	<b>132</b>
<b>SU-30, HG-70 .....</b>	<b>132</b>
<b>ЗУБНІ ПЛОМБИ .....</b>	<b>132</b>
<b>БРОНЗА ЗВИЧАЙНА .....</b>	<b>132</b>
<b>SU-90, SN-10 .....</b>	<b>132</b>
<b>ДЕКОРАТИВНІ ВИРОБИ, МАШИНОБУДУВАННЯ .....</b>	<b>132</b>
<b>ЗОЛОТО МОНЕТНЕ .....</b>	<b>132</b>
<b>AU-90, CU-10 .....</b>	<b>132</b>
<b>КАРБУВАННЯ ЦІННИХ МОНЕТ .....</b>	<b>132</b>
<b>ЛАТУНЬ .....</b>	<b>132</b>
<b>SU-60, ZN-40 .....</b>	<b>132</b>
<b>МАШИНОБУДУВАННЯ, ДЕКОРАТИВНІ ВИРОБИ .....</b>	<b>132</b>
<b>МЕЛЬХІОР .....</b>	<b>132</b>
<b>SU-80, NI-20 .....</b>	<b>132</b>

ПОСУД, ПРИКРАСИ.....	132
НІХРОМ .....	132
NI-60, CR-20, FE-14-18.....	132
НАГРІВНІ ЕЛЕМЕНТИ, ПРОВІДНИКИ .....	132
ПРИПІЙ ЗВИЧАЙНИЙ.....	132
SN-50, PB -50 .....	132
ПРИПАЮВАННЯ ЗАЛІЗНИХ ПРЕДМЕТІВ.....	132
СВИНЕЦЬ АКУМУЛЯТОРНИЙ.....	132
PB-94, SN-6 .....	132
ПЛАСТИНИ АКУМУЛЯТОРІВ.....	132
СТАЛЬ ІНСТРУМЕНТАЛЬНА .....	132
FE-95-90, MO-5-7, CR-10-20.....	132
ІНСТРУМЕНТИ .....	132
ЧАВУН.....	132
FE-95, C-2 (MN, SI, P) .....	132
КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ .....	132
СРІБЛО МОНЕТНЕ.....	132
AG-90, CU-10.....	132
КАРБУВАННЯ МОНЕТ .....	132
ІНВАР.....	132
NI-36, 64-СТАЛЬ .....	132
ВИМІРНІ ПРИЛАДИ.....	132
МОНЕЛЬ.....	132
NI-67, CU-33 .....	132
ХІМІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ.....	132
ЛАТУНЬ.....	132
CU-60, ZN-40 .....	132

<b>МАШИНОБУДУВАННЯ, ПРИЛАДОБУДУВАННЯ .....</b>	<b>132</b>
<b>ІНКОНЕЛЬ .....</b>	<b>132</b>
<b>NI-78, CR-15, FE-6 .....</b>	<b>132</b>
<b>ТЕРМОСТІЙКЕ ОБЛАДНАННЯ.....</b>	<b>132</b>
<b>ТЕМА 13. РАДІОАКТИВНІСТЬ І РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.....</b>	<b>133</b>
1. РАДІОАКТИВНІСТЬ. БУДОВА АТОМНОГО ЯДРА. ІЗОТОПИ.....	133
2. РАДІОАКТИВНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ .....	136
3. РАДІОЛІЗ ВОДИ .....	141
4. РАДІОЛІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ .....	153
<b>ТЕМА 14. ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ. ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.....</b>	<b>159</b>
1. ІСТОРИЯ РОЗВИТКУ, ПРЕДМЕТ ТА ЗАВДАННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ, ЇЇ ЗВ'ЯЗОК З ІНШИМИ НАУКАМИ .....	159
2. ТЕОРІЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН О.М.БУТЛЕРОВА .....	161
3. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	162
4. СТАНИ ГІБРИДИЗАЦІЇ АТОМА КАРБОНУ, $\sigma$ - і $\pi$ - зв'язки, ПЕРВИННИЙ, ВТОРИННИЙ, ТРЕТИННИЙ ТА ЧЕТВЕРТИННИЙ АТОМИ КАРБОНУ .....	165
5. РОЗРИВ ЗВ'ЯЗКУ ТА ТИПИ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН .....	168
6. ПРАВИЛА НАЙМЕНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН .....	170
<b>ТЕМА 14. ВУГЛЕВОДНІ .....</b>	<b>174</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ВУГЛЕВОДНІ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	174
2. ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВОДНІВ.....	183
3. НАЙВАЖЛИВІШІ ПРЕДСТАВНИКИ ВУГЛЕВОДНІВ, ЇХ ЗНАЧЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ .....	195
<b>ТЕМА 15. ОКСИ- ТА ОКСООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>197</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ОКСИСПОЛУКИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ .....	197
2. СПИРТИ, БУДОВА, ІЗОМЕРІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА .....	199
3. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПИРТІВ .....	201
4. ПОНЯТТЯ ПРО ФЕНОЛИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ .....	205
4. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛІВ .....	208
5. ПОНЯТТЯ ПРО ОКСОСПОЛУКИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ .....	213
6. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЬДЕГІДІВ І КЕТОНІВ.....	217
<b>ТЕМА 16. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ.....</b>	<b>222</b>

1. ПОНЯТТЯ ПРО КАРБОНОВІ КИСЛОТИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	222
2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНООСНОВНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ .....	227
3. ПОНЯТТЯ ПРО БІФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	233
4. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ КИСЛОТ.	240
5. ПОНЯТТЯ ПРО ПОХІДНІ КИСЛОТ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	245
6. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ТИПІВ ПОХІДНИХ КИСЛОТ .....	251
<b>ТЕМА 17. НІТРОГЕНОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>256</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО АМІНИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ .....	256
2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМІНІВ .....	260
3. ПОНЯТТЯ ПРО АМІНОСПИРТИ, БУДОВА, НОМЕНКЛАТУРА, ВЛАСТИВОСТІ .....	263
4. ПОНЯТТЯ ПРО АМІНОКИСЛОТИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	267
5. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМІНОКИСЛОТ .....	273
<b>ТЕМА 18. ОРГАНІЧНІ ПРИРОДНІ СПОЛУКИ.....</b>	<b>277</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ВУГЛЕВОДИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ.....	277
2. МОНОСАХАРИДИ, БУДОВА, ІЗОМЕРІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА .....	279
3. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСАХАРИДІВ.....	285
4. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИ- Й ПОЛІСАХАРИДІВ .....	291
5. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИ- Й ПОЛІСАХАРИДІВ.....	298
<b>ТЕМА 19. ОРГАНІЧНІ ПРИРОДНІ СПОЛУКИ (ПЕПТИДИ ТА БІЛКИ).....</b>	<b>302</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ПЕПТИДИ Й БІЛКИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ, БУДОВА Й ВЛАСТИВОСТІ .....	302
2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ .....	307
3. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ БІЛКІВ .....	308
4. НАЙВАЖЛИВІШІ ПРЕДСТАВНИКИ АМІНОКИСЛОТ, ПЕПТИДІВ І БІЛКІВ, ЇХ ЗНАЧЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ.....	309
<b>ТЕМА 20. ОРГАНІЧНІ ПРИРОДНІ СПОЛУКИ. (ГЕТЕРОЦИКЛИ, НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ) .....</b>	<b>311</b>
1. ПОНЯТТЯ ПРО ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ, ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ, НОМЕНКЛАТУРА, ІЗОМЕРІЯ .....	311
2. АРОМАТИЧНІСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛІВ. П'ЯТИЧЛЕННІ ГЕТЕРОЦИКЛИ З ОДНИМ ТА ДВОМА АТОМАМИ НІТРОГЕНУ, БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ .....	314

3. ШЕСТИЧЛЕННІ АРОМАТИЧНІ ГЕТЕРОЦИКЛИ З ОДНИМ ТА ДВОМА АТОМАМИ НІТРОГЕНУ, БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ.....	319
4. ПОНЯТТЯ ПРО НУКЛЕІНОВІ КИСЛОТИ, ЇХ БУДОВА, БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ .....	323
<b>ЧАСТИНА II.....</b>	<b>328</b>
ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА БІОГЕОХІМІЇ.....	328
<b>ТЕМА 21. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ .....</b>	<b>328</b>
1. МЕТА ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ .....	328
2. ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ .....	329
3. ДРОБНИЙ І СИСТЕМАТИЧНИЙ МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ .....	332
4. АНАЛІЗ СУМІШІ ЙОНІВ .....	333
5. ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	334
<b>ТЕМА 22. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ .....</b>	<b>337</b>
1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	337
2. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	338
3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ .....	341
<b>ТЕМА 23. БІОГЕОХІМІЯ ЯК НАВЧАЛЬНА ДИСЦИПЛІНА ..</b>	<b>347</b>
1. ПЕРЕДУМОВИ ВИНИКНЕННЯ БІОГЕОХІМІЇ.....	347
2. В. І. ВЕРНАДСЬКИЙ – ОСНОВОПОЛОЖНИК ВЧЕННЯ ПРО БІОСФЕРУ ТА ЇЇ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НООСФЕРУ .....	351
3. СУЧАСНІ НАПРЯМКИ Й ЗАВДАННЯ БІОГЕОХІМІЇ.....	356
<b>ТЕМА 24. БІОСФЕРА ТА ЇЇ МЕЖІ .....</b>	<b>358</b>
1. ХАРАКТЕРИСТИКА БІОСФЕРИ .....	358
2. ТЕРМОДИНАМІКА БІОСФЕРИ .....	360
3. ОРГАНІЗАЦІЯ БІОСФЕРИ.....	362
<b>АВТОТРОФНІ.....</b>	<b>364</b>
<b>ТЕМА 25. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЯК ОСНОВА ЖИВОЇ ТА НЕЖИВОЇ ПРИРОДИ .....</b>	<b>365</b>
1. КЛАСИФІКАЦІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ .....	365
2. БІОГЕОХІМІЧНІ МІГРАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ, ЇХ РУШІЙНА СИЛА ТА ХАРАКТЕРНІ РИСИ .....	373
3. ПОНЯТТЯ ПРО ТОКСИЧНІСТЬ РЕЧОВИН, ЇХ ТОКСИКОЛОГІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ.....	379

**ТЕМА 26. БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ ТА ЗНАЧЕННЯ МАКРО-ЕЛЕМЕНТІВ. .... 387**

1. БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ НАЙВАЖЛИВІШИХ БІОФІЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ..... 387
2. КРУГООБІГ КАРБОНУ, НІТРОГЕНУ ТА ОКСИГЕНУ ..... 390
3. КРУГООБІГ ГІДРОГЕНУ (ВОДИ), ФОСФОРУ, СУЛЬФУРУ ТА КАЛЬЦІЮ ..... **ПОМИЛКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.**

**ТЕМА 27. БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ ТА ЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ..... 412**

1. ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ..... 412
2. ОСОБЛИВОСТІ КРУГООБІГУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ..... 417
3. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ БІОГЕОХІМІЧНОЇ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ ..... 421

**ТЕМА 28. ГЕОХІМІЯ ТА ФІЗІОЛОГІЧНА РОЛЬ НАЙВАЖЛИВІШИХ ЕЛЕМЕНТІВ ..... 428**

1. ГЕОХІМІЯ ТА ФІЗІОЛОГІЧНА РОЛЬ ОСНОВНИХ МАКРОЕЛЕМЕНТІВ.. 428
2. ГЕОХІМІЯ ТА ФІЗІОЛОГІЧНА РОЛЬ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ..... 445
3. БІОГЕОХІМІЧНІ ЕНДЕМІЇ ТА ПРИНЦИПИ БІОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ ..... 454
4. ПРИНЦИПИ БІОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ, ЛАНДШАФТНО-ГЕОХІМІЧНЕ РАЙОНУВАННЯ УКРАЇНИ ..... 458
5. ВПЛИВ ГЕОХІМІЧНОГО СЕРЕДОВИЩА НА РОЗВИТОК ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД РОСЛИН..... 460
6. ЗАЛЕЖНІСТЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ РОСЛИН ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В СЕРЕДОВИЩІ ІСНУВАННЯ ..... 463
7. БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОСЛИН ТА ЇХ ХІМІЧНИЙ СКЛАД ..... 471

**ТЕМА 29. НООСФЕРА І ТЕХНОГЕНЕЗ..... 473**

1. НООСФЕРА, ЇЇ ХАРАКТЕРНІ РИСИ ..... 473
2. ТЕХНОГЕННА ДІЯЛЬНІСТЬ ЛЮДИНИ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА БІОСФЕРУ ..... 476
3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ І ТОКСИКАНТІВ..... 479
4. ДЖЕРЕЛА НАДХОДЖЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВІДХОДІВ ..... 482
5. КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЖИВІ ОРГАНІЗМИ ..... 486
6. ВПЛИВ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН НА ЖИВІ ОРГАНІЗМИ..... 490



<b>ТЕМА 30. ГЛОБАЛЬНІ АНОМАЛІЇ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ БІОСФЕРИ ТА СТАН НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА В УКРАЇНІ.....</b>		<b>496</b>
1. АТМОСФЕРА .....		496
2. ГІДРОСФЕРА .....		505
3. ПЕДОСФЕРА.....		513
4. ЖИВА РЕЧОВИНА .....		517
5. ШЛЯХИ ВИХОДУ З ЕКОЛОГІЧНОЇ КРИЗИ .....		520
<b>ЗМІСТ .....</b>		<b>537</b>