

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

Н. В. Мокрицька

Конспект лекцій
з дисципліни

ХІМІЯ

*для студентів 1 – 2 курсів денної та заочної форм навчання
напряму 6.070101 “Транспортні технології (за видами транспорту)”*

Харків – ХНАМГ – 2012

Мокрицька Н. В. Конспект лекцій з дисципліни “Хімія” (для студентів 1 – 2 курсів денної та заочної форм навчання напряму 6.070101 “Транспортні технології (за видами транспорту)”) / Н. В. Мокрицька; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2012. – 66 с.

Автор: Н. В. Мокрицька

Рецензент: доцент кафедри хімії, к.т.н. С. В. Нестеренко

Затверджено на засіданні кафедри хімії. Протокол №1 від 01.09.2010 р.

© Н. В. Мокрицька, ХНАМГ, 2012

Вступ

Хімія належить до фундаментальних загальноосвітніх дисциплін, засвоєння яких повинне бути базою для вивчення основних дисциплін відповідно до програми навчання студентів, які спеціалізуються у галузі транспортних технологій, а також для сприяння розвитку хімічного світогляду студента.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни "Хімія", включає 7 тем: *Тема 1.* Основні поняття та закони хімії; *Тема 2.* Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва; *Тема 3.* Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага; *Тема 4.* Електрохімічні процеси; *Тема 5.* Органічна хімія. Класифікація органічних сполук. Будова органічних сполук (теорія Бутлерова); *Тема 6.* Хімічні властивості основних класів органічних сполук. Насичені та ненасичені вуглеводні; *Тема 7.* Шкідливі та токсичні речовини на транспортних системах. Конспект лекцій має на меті допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт і складання заліку. Автор має надію, що конспект допоможе студенту у надбанні базових знань, зокрема в галузі електрохімії, які стануть основою вивчення спецдисциплін. А також допоможе виховати спеціаліста в галузі електрохімічної та транспортної технології. Останнім часом суттєво зростає кількість наукових досліджень, присвячених такому напрямку як електрохімічна енергетика, що включає в себе розробку хімічних джерел струму, електрохімічні генератори.

У зв'язку з цим у цьому курсі хімії акцентовано увагу саме на електрохімічні проблеми. Вивчення майбутніми спеціалістами з транспортних технологій та електротехнологій фундаментальних основ хімії та електрохімії, а також знання шкідливих та токсичних речовин і вплив їх на оточуюче середовище, дозволять суттєво підвищити їх загальноосвітній рівень та розширити професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень.

Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси – безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Отже, *хімія* – наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення (хімічні реакції), які супроводжуються зміною їхнього складу і структури.

Тема 1. Основні поняття та закони хімії

У розвитку хімії велику роль відіграло атомно-молекулярне вчення, яке відрізнялося від попередніх теорій своєю логікою. Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В.Ломоносовим (1741р.) у праці „Елементи математичної хімії”. В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовлена відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин – різні.

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин – з атомів різних елементів.

Атом – це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різна кількість атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) головним чином, складаються з двох атомів, а молекули білків – з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів визначаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважчих елементів – Плюмбуму – $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому у розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

У 1960р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а у 1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) прийняли єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із 1/12 маси атома Карбону ^{12}C .

Відносна атомна маса елемента ($A_r(\text{X})$) дорівнює відношенню маси атома елемента до 1/12 маси атома Карбону – 12. Маса атома ^{12}C дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна дванадцята маси атома Карбону – 12, дорівнює: $\frac{19,93 \cdot 10^{-27}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, і прийнята за одну атомну одиницю маси (а.о.м.).

Відносна атомна маса елемента – це маса його атома, виражена в атомних одиницях маси: $A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\frac{1}{12}m(\text{C})}$,

де $m(\text{X})$ – маса атома елемента X, $m(\text{C})$ – маса атома Карбону.

Наприклад, відносна атомна маса Гідрогену $A_r(\text{H}) = \frac{1,67 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1$ а.о.м.

Відносна молекулярна маса речовини (M_r) – це маса його молекули, виражена в атомних одиницях маси: $M_r(\text{XY}) = \frac{m(\text{XY})}{\frac{1}{12}m(\text{C})} = A_r(\text{X}) + A_r(\text{Y})$;

$$M_r(\text{X}_a\text{Y}_b) = \frac{m(\text{X}_a\text{Y}_b)}{\frac{1}{12}m(\text{C})} = aA_r(\text{X}) + bA_r(\text{Y}), \text{ де}$$

$M_r(\text{XY})$ – відносна молекулярна маса речовини XY;

$A_r(\text{X}), A_r(\text{Y})$ – відносні атомні маси елементів X і Y.

Наприклад, $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 18$.

Кількість молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велика, тому прийнято зазначати не абсолютну кількість атомів і молекул, а відносну. Кількість молекул або атомів у певній речовині прийнято порівнювати з кількістю атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносна кількість атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яку називають **кількістю речовини (n)**. Кількість речовини виражається в молях.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг атома Карбону ^{12}C .

Кількість структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають **числом Авогадро (N_A)**. Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Тоді кількість речовини можна розрахувати наступним чином:

$$n = N / N_A$$

Крім відносної молекулярної маси M_r , у хімії та фізиці широко застосовують поняття „молярна маса M ”.

Молярною масою (M) називають масу речовини, взятої у кількості один моль, її виражають в грамах на моль (г/моль):

$$M = m/n.$$

Треба зауважити, що кількісно молекулярна і молярна маса однакові, але відносна молекулярна маса – безрозмірна величина, а молярна маса має розмірність г/моль).

Один з основних законів хімії – **закон збереження маси** – відкритий і експериментально підтверджений великим російським вченим М.В.Ломоносовим у 1748 р. Цей закон можна сформулювати так:

Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовини, що утворилися внаслідок реакції.

В 1789 р. закон збереження маси незалежно від М.В.Ломоносова відкрив французький хімік А.Л.Лавуазьє, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, які взаємодіють.

Закон збереження маси став науковою основою для створення перших понять хімії, для відкриття нових законів. Завдяки цьому закону М.В. Ломоносов і А.Л. Лавуазьє стали першими вченими, які окреслили перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин.

Видатний російський фізик П.М. Лебедев експериментально довів, що світло здатне створювати тиск, його можна розглядати як один із видів матерії. Подібні досліди наштовхнули великого німецького фізика А.Ейнштейна на думку, що між масою тіла m і його енергією E існує зв'язок:

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла.

Отже, рівняння Ейнштейна є математичним виразом **закону збереження маси й енергії** – одного з основних законів сучасної фізики, який іноді називають законом еквівалентності маси й енергії. Згідно з цим законом,

Зміні маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії.

Невеликі зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти, оскільки множник c дорівнює $9 \cdot 10^{16}$ (швидкість світла становить $3 \cdot 10^8$ м/с). Невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин, тому під час перевірки закону збереження маси на хімічних реакціях завжди підтверджувалася його справедливість.

Завдяки відкриттю закону збереження маси в кінці XVIII ст. у хімії міцно укорінилися кількісні методи дослідження, було вивчено кількісний склад багатьох речовин, відомий французький хімік Ж. Пруст відкрив **закон сталості складу**, який формулюється наступним чином:

Кожна індивідуальна молекулярна сполука має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її отримання.

З відкриттям цього закону хімічною сполукою почали називати будь-яку індивідуальну складну речовину, що має сталий склад.

Видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними й тими ж елементами, відкрив у 1803 р. **закон кратних відношень**:

Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Завдяки відкриттю цього закону виявлено дискретну будову речовин.

Ідеальний газ – це математична модель газу, молекули якого не взаємодіють одна з одною, їхню потенційну енергію можна не враховувати, порівняно з кінетичною енергією, а зіткнення молекул зі стінками сосуда та одної з іншою абсолютно пружні.

Рівняння стану ідеального газу – рівняння **Менделєєва – Клапейрона**

$$PV = (m/M)RT,$$

де P – тиск, Па;

V – об'єм, м³;

m – маса, г;

M – молярна маса, г/моль;

T – температура, К;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/ (моль К).

У деяких випадках зручно користуватися об'єднаним газовим законом:

$$PV/T = \text{const (для певної маси газу), або } P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2.$$

Якщо $T = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то добуток $PV = \text{const}$ (закон Бойля – Маріотта) або $P_1V_1 = P_2V_2$. Процеси, які відбуваються за сталої температури, називають **ізотермічними**.

Якщо $V = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $P/T = \text{const}$ (закон Шарля), або $P_1/T_1 = P_2/T_2$, або $P_1/P_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого об'єму, називають **ізохорними**.

Якщо $P = \text{const}$ та не змінюється маса газу, то відношення $V/T = \text{const}$ (закон Гей-Люсака), або $V_1/T_1 = V_2/T_2$, або $V_1/V_2 = T_1/T_2$. Процеси, які відбуваються за сталого тиску, називають **ізобарними**.

Закон Авогадро: В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури і тиску) міститься однакова кількість молекул.

Закон Авогадро діє, коли мова йде про **гази**, і **не діє**, коли маємо справу з **твердими і рідкими речовинами**.

Можна розрахувати об'єм, що займають $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (або 1 моль) будь-якого газу за нормальних умов (н.у.). Нормальними умовами вважають температуру 0°C і тиск 101325 Па .

Розрахований об'єм для будь-якого газу за н.у. дорівнює $22,4 \text{ л}$.

Наслідок із закону Авогадро: за однакових умов один моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм, який називають молярним об'ємом.

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

де V_M – молярний об'єм газу л/моль або $\text{м}^3/\text{моль}$;

V – об'єм певного газу, л або м^3 ;

n – кількість речовини в об'ємі V , моль.

Тема 2. Періодичний закон і періодична система Д. І. Менделєєва

Будова атома

Атом – це електронейтральна частинка, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. До складу ядра входять протони і нейтрони. Ядро оточене електронною хмарою, яка займає більшу частину об'єму.

Протон – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює +1.

Нейтрон – це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює –1.

Заряд ядра дорівнює кількості протонів. Кількість протонів в атомі завжди дорівнює кількості електронів, а також порядковому номеру елемента в періодичній системі. Отже, порядковий номер елемента вказує на заряд ядра (тобто, на кількість протонів і на кількість електронів у атомі).

Маса атомів різних елементів складає $10^{-27} - 10^{-25}$ кг. Тому переходять до відносних атомних мас (A_r). $1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Розмір атома $\approx 10^{-10}$ м, розмір ядер – $10^{-14} \div 10^{-16}$ м.

Маса атома A (інакше масове число) дорівнює сумі мас усіх частинок, які входять до складу атома. Враховуючи, що маса електронів порівняно з масою протонів і нейтронів незрівнянно мала, можна вважати, що маса атома визначається масою його протонів і нейтронів. Таким чином:

$$A = Z + N,$$

де A – масове число

Z – кількість протонів (порядковий номер елемента);

N – кількість нейтронів.

Заряд ядра атома – головна характеристика елемента. **Хімічний елемент** – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра.

Тому **періодичний закон Менделєєва** формулюють наступним чином: **Властивості елементів, а також утворених ними простих і складних сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер їхніх атомів.**

Періодична система хімічних елементів

Періодична система елементів розроблена російським хіміком Д. І. Менделєєвим на підставі відкритого ним у 1869 році періодичного закону залежності властивостей елементів від атомної маси і є його графічним вираженням. Таблиця Менделєєва є класифікацією хімічних елементів, що дозволяє виявити залежність їхніх властивостей від кількості протонів у атомному ядрі.

Періодична система складається з періодів і груп.

Період – це горизонтальний рядок. Усього в таблиці 7 періодів. Перший, другий і третій періоди (1, 2, 3) складаються з одного ряду й називаються малими. 4, 5 і 6 періоди складаються із двох рядів і називаються великими. 7 період складається з одного ряду (незакінчений).

Група – це вертикальний стовпець. Усього вісім груп. Номер групи позначено римськими цифрами (I, II, III ...). Кожна група складається із двох підгруп: головної (A) і побічної (B).

У головну підгрупу (A) входять елементи малих і великих періодів.

У побічну підгрупу (B) входять елементи тільки великих періодів.

Наприклад, у першому періоді розташовані тільки два елементи: Гідроген і Гелій. У першій групі (I)

головна підгрупа (I A): H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

побічна підгрупа (I B): Cu, Ag, Au.

Розташування хімічного елемента в періодичній системі визначається будовою атома і його властивостями.

Порядковий номер елемента – визначає заряд ядра атома й кількість електронів.

Номер періоду – кількість енергетичних рівнів.

Номер групи визначає максимальну кількість валентних (неспарених) електронів, тобто максимальну валентність.

Усього груп вісім. Кількість валентних електронів всіх атомів не більше восьми.

У залежності від того, який підрівень заповнюється електронами останнім, елементи поділяють на: *s-елементи*, *p-елементи*, *d-елементи*, і *f-елементи* (електронні сімейства).

Максимальна кількість електронів на *s*-орбіталі – два. Тому в кожному періоді є два *s-елементи*. Максимальна кількість електронів на *p*-орбіталі – шість. Тому в кожному періоді (крім першого й сьомого) є шість *p-елементів*. Максимальна кількість *d-елементів* – десять, *f-елементів* – чотирнадцять.

У хімічних реакціях приймають участь лише **валентні електрони**. Для *s*- і *p-елементів* валентними є електрони останнього (зовнішнього) енергетичного рівня. Для *d-елементів* валентними є також *d*-електрони передостаннього рівня енергії.

Структура періодичної системи елементів визначається електронною будовою атомів.

Оскільки властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів, то це означає, що **властивості елементів повторюються при переході від одного періоду до іншого. Елементи ж однієї підгрупи мають подібні хімічні властивості** і часто утворюють аналогічні сполуки. Наприклад, елементи VII групи головної підгрупи утворюють кислоти HF, HCl, HBr, HI.

Розглянемо зміну найбільш важливих властивостей хімічних елементів у підгрупах і періодах.

Періодичність зміни властивостей елементів у періодах.

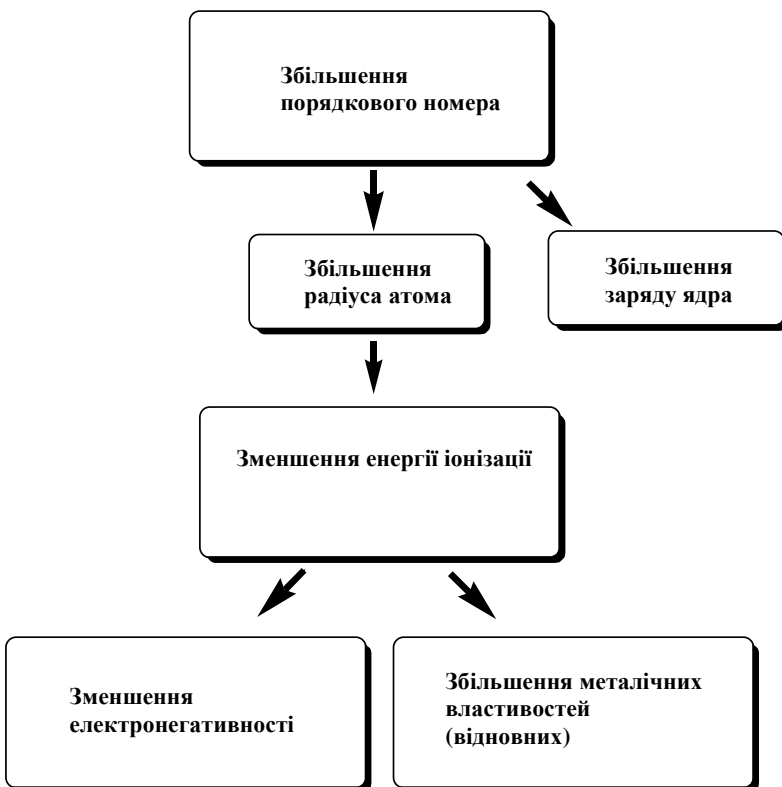
Металічні властивості – здатність віддавати валентні електрони.

Енергія іонізації – енергія, потрібна для відриву електрона від атома.

Електронегативність – здатність атомів притягувати валентні електрони.



Періодичність зміни властивостей елементів у головних підгрупах.



Тема 3. Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага

Поняття про швидкість хімічних реакцій

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі

(гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Швидкість реакції характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції можна записати наступним чином:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \text{ [моль/(л·с)]},$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Знаки "+" і "-" вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак "-" (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак "+".

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності *каталізатора* (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або *інгібітора* (речовина, яка сповільнює реакцію).

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати наступним чином:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

де $[A]$ і $[B]$ – молярні концентрації речовин A і B ;

a і b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

Для гетерогенних реакцій у вираз швидкості концентрація твердих речовин не входить.

Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2]$$

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

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно із **правилом Вант - Гоффа: при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази, або математично:**

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} и V_{t_1} – швидкості реакції відповідно за початкової t_1 і кінцевої t_2 температур;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, кількісне значення якого може бути цілим або дробовим.

Хімічна рівновага

Хімічна рівновага в оборотних реакціях. Оборотна реакція відбуваються як у прямому, так і в зворотному напрямку.



$$V_{пр.} = k_{пр.}[A]^a[B]^b; V_{зв.} = k_{зв.}[C]^c[D]^d.$$

Хімічна рівновага – це такий стан системи, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими ($V_{\text{пр.}} = V_{\text{зв.}}$). Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції

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

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву принципу *Ле Шательє*: **якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, які послаблюють зовнішній вплив.**

На стан хімічної рівноваги впливають наступні чинники: концентрація реагуючих речовин, температура, тиск (тільки для газових систем).

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно із принципом Ле Шательє, додавання до системи однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції, тобто вправо ($V_{\text{пр.}} > V_{\text{зв.}}$). Додавання продуктів реакції зміщує рівновагу у бік утворення вихідних речовин, тобто вліво ($V_{\text{зв.}} > V_{\text{пр.}}$).

Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває у стані рівноваги, остання зміщується у бік того з двох протилежно спрямованих процесів, який супроводжується

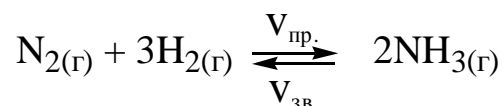
поглинанням теплоти (у бік *ендотермічної реакції*). Охолодження сприяє зміщенню рівноваги у бік реакції, яка супроводжується виділенням теплоти (*екзотермічна реакція*).

$A + B \rightarrow C; +Q (-\Delta H)$ – екзотермічна реакція;

$A + B \rightarrow C; -Q (+\Delta H)$ – ендотермічна реакція

Вплив тиску на стан рівноваги. Тиск впливає на стан рівноваги тільки у газових системах, у разі якщо реакція перебігає із зміною об'ємів реагуючих речовин у газоподібному стані. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги у напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму (зменшенням кількості молекул газів), а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Наприклад, для реакції



у разі підвищення тиску рівновага зміщується у бік зменшення кількості молекул газів, тобто в бік прямої реакції.

Хімічний зв'язок

Однією з причин, з якої атоми з'єднуються один з одним є існування електростатичних сил, які спроможні утримувати атоми один біля іншого, внаслідок чого виникає хімічний зв'язок. При утворенні молекул, внаслідок хімічної взаємодії, атоми прагнуть утворити стійку восьмиелектронну або двоелектронну оболонку. Таке утворення може здійснюватись різними типами хімічного зв'язку, а саме: іонний, ковалентний(полярний, неполярний, донорно-акцепторний), водневий та металічний.

Валентність – це здатність атома утворювати різну кількість хімічних зв'язків з іншими атомами. Валентність атома визначається числом його неспарованих електронів, здатних брати участь в утворенні хімічних зв'язків з іншими атомами.

Іонний зв'язок – це зв'язок, що виникає в результаті електростатичної взаємодії між іонами, що мають заряди протилежного знака.

Ковалентний зв'язок – це зв'язок, що здійснюється за рахунок усуспільнення електронної пари двома атомами. Ковалентний зв'язок може виникати як між однаковими атомами, наприклад H_2 , F_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , так і між різними, як наприклад NF , HCl , H_2O . Перший тип зв'язку зветься неполярним, а другий – полярним.

Для оцінки ступеня полярності зв'язку користуються значеннями електронегативності елементів.

Значення електронегативностей за шкалою Полінга

Li	Be	B		H	C	N	O	F
1,0	2,0	2,0		2,1	2,5	3,0	3,5	4,0

Na	Mg	Al			Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5			1,8	2,1	2,5	3,0

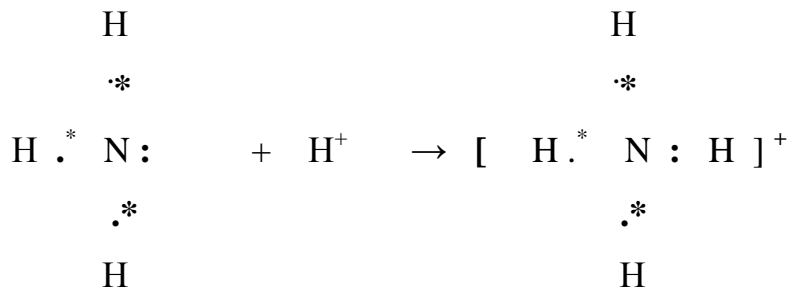
K	Ca	Sc	Ti	Fe	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	1,8	2,0	2,4	2,8

Rb	Sr	Y	Zr	Ru	Sn	Sb	Te	J
0,8	1,0	1,2	1,4	2,2	1,8	1,9	2,1	2,5

Електронегативність – це здатність атома притягати до себе валентні електрони інших атомів.

Донорно-акцепторний механізм – полягає в тому, що ковалентний зв'язок утворюється внаслідок переходу вже існуючої електронної пари, тобто неподіленої електронної пари **донора** (постачальника електронів) у загальне користування донора та **акцептора** (атома, що не має валентних електронів).

Розглянемо цей механізм на схемі утворення іона амонію з молекули аміаку та протону(крапками позначені валентні електрони атома Нітрогена, а зірочками – атома Гідрогену).



Атом Нітрогену є донором електронної пари, а іон Гідрогену (протон) акцептор.

Водневий зв'язок – це зв'язок між атомом Гідрогену однієї молекули і значно більш електронегативним атомом іншої молекули.

Тема 4 Електрохімічні процеси.

Розчини

Водні розчини відіграють величезну роль у природі і практичній діяльності людини. Більшість хімічних процесів у промисловості проводять у розчинах.

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох і більшої кількості компонентів.

Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, у якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів. Компонент, кількість якого переважає, прийнято вважати **розчинником**.

Процес утворення розчину є фізико-хімічним процесом. Склад розчинів у певному інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна

застосовувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'ємні й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин наближають розчини до хімічних сполук.

Перші роботи з вивчення властивостей розчинів належать М.В.Ломоносову.

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називають розчиненням. Розчинення відбувається згідно із законами дифузії, цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини із розчинником. Це було встановлено у 80-ті роки минулого століття Д.І.Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси:

- зв'язок між частинками (молекулами, атомами, іонами) у речовині, яка розчиняється, руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти;
- одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота;
- далі відбувається розподіл сольватованих частинок розчиненої речовини, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним залежно від того, що переважатиме: тепловий ефект сольватації частинок, чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками розчиненої речовини.

Розчин, у якому дана речовина більше не розчинюється за даної температури, називають ***насиченим***.

Розчинність речовини за даної температури визначають як масу цієї речовини, яка розчинюється в 100г розчинника, з утворенням насиченого розчину за даної

температури. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18°C дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Одним з основних параметрів розчину є його склад.

Способи вираження складу розчинів

Склад розчину можна виразити концентрацією або часткою розчиненої речовини.

Концентрація розчиненої речовини – це кількісна міра складу розчину. Вона визначає вміст речовини в одиниці маси або об'єму розчину (іноді розчинника) і є найважливішою характеристикою будь-якого розчину.

Позначення:

X – розчинена речовина;

Y – розчинник;

$m(X)$ – маса речовини, г;

$m_{\text{розч.}}$ – маса розчину, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$V_{\text{розч.}}$ – об'єм розчину, л;

$\rho_{\text{розч.}}$ – густина розчину, г/см³;

$n(X)$ – кількість речовини, моль;

$M(X)$ – молярна маса речовини, г/моль.

ЮПАК рекомендує використовувати кілька способів вираження кількісного складу розчинів, які ґрунтуються на сталості маси розчину, розчиненої речовини, розчинника чи об'єму розчину.

Способи вираження кількісного складу розчинів

1. Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині до загальної маси цього розчину $m_{\text{розч.}}$.

Форма запису:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{розч.}}} \cdot 100\%$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. Відсоткова концентрація показує масу речовини, яка міститься в 100 г розчину.

Наприклад, масова частка речовини H_2SO_4 у розчині сульфатної кислоти дорівнює 20 %. Це означає, що у розчині сульфатної кислоти масою 100 г міститься речовина H_2SO_4 масою 20 г.

2. Молярна або мольна частка розчиненої речовини X у розчині дорівнює відношенню кількості речовини X (в молях), що міститься у цьому розчині, до загальної кількості речовин у розчині (в молях).

Форма запису:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} = \frac{m(X)/M(X)}{m(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

де $\chi(X)$ - молярна або мольна частка розчиненої речовини X ;

$n(X)$ – кількість молів розчиненої речовини X;

$n(Y)$ – кількість молів розчинника Y.

Одиниця вимірювання відносна. Мольна частка розчиненої речовини показує частку кількості молів розчиненої речовини від загальної кількості молів у розчині.

Допускається виражати молярну або мольну частку в таких же одиницях, як і масову частку розчиненої речовини у розчині.

3. Молярна концентрація речовини X у розчині показує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 дм^3 розчину. Вона дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься у розчині, до об'єму ($V_{\text{розч.}}$) цього розчину.

Молярна концентрація речовини показує скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 дм³ розчину.

В СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Форма запису:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}$$

Наприклад, молярна концентрація речовини натрій хлориду (NaCl) у розчині записується наступним чином:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{розч.}}} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}}, \text{ моль/дм}^3.$$

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, яка дорівнює 1 моль/дм³, називається одномолярним розчином і позначається 1 М розчин; 0,1 моль/дм³ називається децимолярним розчином (0,1 М розчин); 0,01 моль/дм³, називається сантимольярним (0,01 М розчин); 0,001 моль/дм³ називається мілімолярним (0,001 М розчин).

4. **Моляльність розчиненої речовини в розчині** показує кількість моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника. Вона дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (в молях), що міститься у розчині, до маси m розчинника Y (в кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X) \cdot 1000}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}$$

Одиниця вимірювання моль/кг.

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl}) \cdot 1000}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/кг.}$$

Електролітична дисоціація

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші не проводять. Цей факт пояснила теорія електролітичної дисоціації.

Електролітами називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму в розчинах є позитивно заряджені (катіони) і негативно заряджені (аніони) частинки – іони. Вони утворюються внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту. **До електролітів належать розчини солей, кислот, гідроксидів.**

Неелектролітами називають речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація – процес розпаду молекул електроліту на іони під впливом полярних молекул розчинника.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М.М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточно теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887-1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на – позитивно і негативно заряджені частинки, які називають **іонами**.

Багато доповнень і змін до початкового варіанта теорії С. Арреніуса вніс Д.І. Менделєєв; створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В.О. Кістяківському та відомому російському вченому І.О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

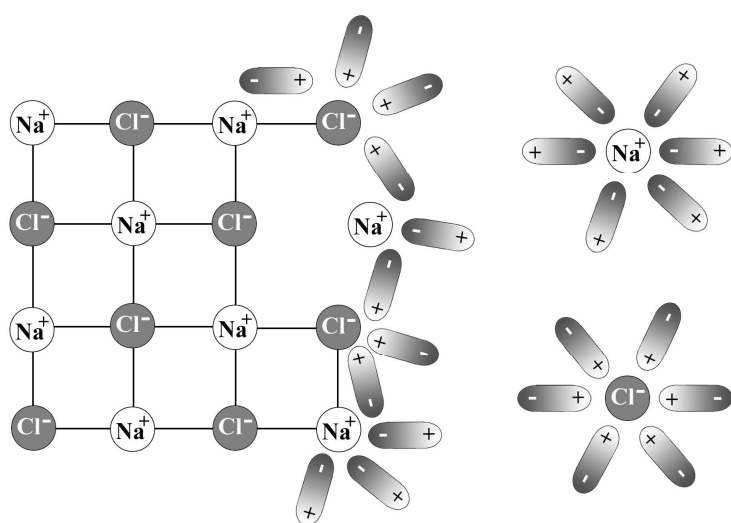


Рис. 1 – Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію NaCl у водному розчині.

Молекули води полярні, тобто мають два полюси – 

Коли кристал солі, наприклад хлориду натрію, потрапляє у воду, то іони, які містяться на його поверхні, притягують до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знаку (Рис. 1). Молекули води оточують кожен іон електроліту. Зв'язок між іонами при цьому настільки послаблюється, що вони відділяються від кристалу й переходять у розчин. Отже, під впливом молекул полярного розчинника кристалічна гратка руйнується й утворюються окремі іони. Ці іони утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку, коли розчинник вода – гідрати).

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліти, який містить полярні молекули (Рис. 2). Молекули води, які притягуються до різних боків полярної молекули, спричиняють розходження полюсів цієї молекули – поляризацію. Поляризація у сукупності з коливальним тепловим рухом спричиняє розпад полярної молекули на іони. Як і в попередньому випадку, ці іони гідратуються.

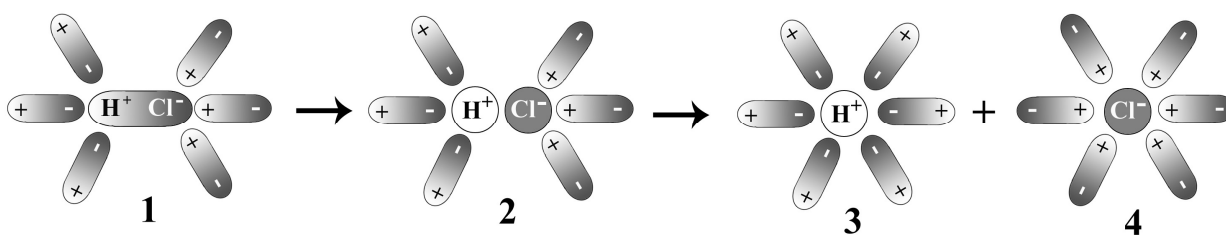


Рис. 2 – Схема електролітичної дисоціації хлороводню HCl у водному розчині.

- 1 – полярна молекула HCl, оточена молекулами води;
- 2 – розпад полярної молекули HCl на іони;
- 3 – гідратований катіон (катіон, оточений молекулами води);
- 4 – гідратований аніон (аніон, оточений молекулами води).

Сила електролітів. Константи та ступінь дисоціації

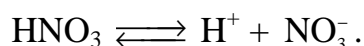
Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісно повноту перебігу процесу дисоціації характеризують **константою дисоціації** (K_d) і **ступенем дисоціації** α , який дорівнює відношенню кількості молекул електроліту, що розпалися на іони у розчині, до загальної кількості молекул. Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і природи розчинника, від температури та концентрації розчину. $0 \leq \alpha \leq 1$ або $0\% \leq \alpha \leq 100\%$. За величиною ступеня дисоціації у розчинах з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л електроліти поділяють на сильні ($\alpha > 30\%$) і слабкі ($\alpha < 3\%$).

Електроліти	Сильні $\alpha > 30\%$	Слабкі та середньої сили $\alpha < 30\%$
Вода	–	H ₂ O
Солі	усі розчинні	нерозчинні солі
Основи:		
розчинні (луги)	гідроксиди лужних і лужноземельних металів	водний розчин аміаку
нерозчинні	–	всі
амфотерні	–	всі
Кислоти:		
безоксигенові	HI, HBr, HCl	HF, H ₂ S

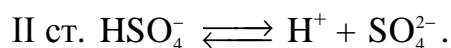
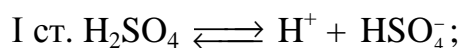
окиснені	HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃	H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₃ BO ₃ , CH ₃ COOH та інші органічні кислоти
----------	---	--

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислоти** – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як катіон** утворюють тільки іони Гідрогену.

Наприклад:

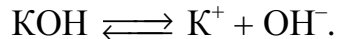


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

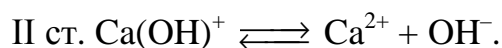
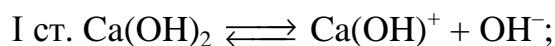


За першим ступенем дисоціація відбувається більш повно.

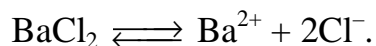
Основи – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як аніон** утворюють тільки гідроксид-іони OH⁻. Наприклад:



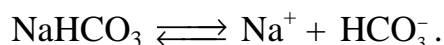
Багатоосновні основи дисоціюють ступінчасто:



Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

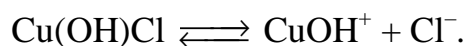


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація іону HCO₃⁻ (HCO₃⁻ ⇌ H⁺ + CO₃²⁻) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні іонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

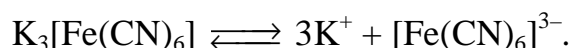
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



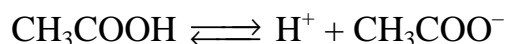
Подвійні солі при дисоціації утворюють прості іони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) іону:



Процес дисоціації є зворотним. Тому для нього, як і для будь-якого зворотного процесу, можна записати константу рівноваги, яка в цьому випадку називається константою дисоціації K_d . Наприклад:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Величина K_d залежить тільки від природи речовин і температури.

Для **слабких електролітів** зв'язок між молярною концентрацією (c), ступенем дисоціації (α) і константою дисоціації (K_d) має вигляд:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де c – молярна концентрація електроліту, моль/л;

α – ступінь дисоціації.

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації (із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту

зменшується). Підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації.

Для **розчинів сильних електролітів** рівняння Оствальда застосовувати **не можна**. Для характеристики властивостей цих розчинів користуються поняттям **активності** a (замість концентрації).

$$a = fc,$$

де a – активність іона;

c – фактична концентрація;

f – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного іона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$ і $a = c$.

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

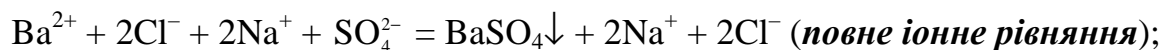
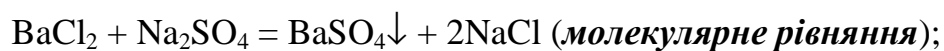
де z – заряд іона;

I – іонна сила розчину, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів іонів на їхню концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i^2 z_i^2.$$

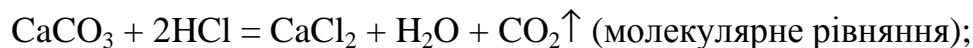
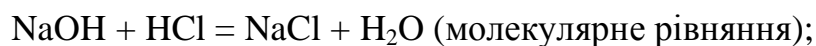
Хімічні реакції, що відбуваються між розчинами електролітів, можна зображувати у вигляді молекулярних та іонних рівнянь.

Наприклад:



При складанні іонного рівняння в молекулярному стані залишають осад, слабкий електроліт і летку сполуку.

Наприклад:



Колігативні властивості розчинів електролітів.

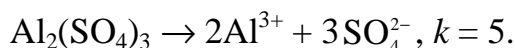
У розчинах електролітів ці властивості будуть виражені більш яскраво. У формулах для розрахунків з'явиться **ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i)**:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де α – ступінь дисоціації;

k – кількість іонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



1. Зниження тиску насиченої пари над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

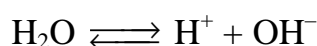
2. Криоскопія: $\Delta t_{\text{кр.}} = t_0 - t = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$

3. Ебуліоскопія: $\Delta t_{\text{кип.}} = t - t_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$

4. Осмотичний тиск: $P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT,$

Дисоціація води. Водневий показник

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює згідно з рівнянням:



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ залишається сталою величиною.

Тому $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 10^{-14}$.

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ – іонний добуток води.

У чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л – нейтральне середовище.

Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-4}$ моль/л) – кисле середовище.

Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ (наприклад, $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-10}$ моль/л) – лужне середовище.

Зручніше оперувати не концентраціями іонів (дуже малі дробові числа), а логарифмами цих величин.

pH – водневий показник – від'ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроген-іонів:

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

Аналогічно використовують від'ємний десятковий логарифм рівноважної концентрації гідроксид-іонів:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

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

Якщо $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Тому в нейтральному водному розчині $\text{pH} = 7$, в кислому – $\text{pH} < 7$, в лужному – $\text{pH} > 7$



Рис. 3 – Водна шкала рН

Окисно-відновні реакції

Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.

Окисно-відновні реакції мають велике значення у природі – як у живій, так і у неживій. Наприклад, процес горіння – це окисно-відновна реакція, в якій кисень повітря виступає в якості окисника. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це є окисно-відновні реакції.

За зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві великі групи. До першої належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються окисно-відновними.

Таким чином, **Окисно-відновні реакції** – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

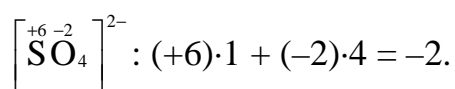
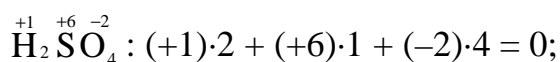
Ступінь окиснення – це умовний заряд, якого набув би атом у молекулі, за умови, що всі електронні пари його хімічних зв'язків змістилися б до більш електронегативного атома.

Наприклад, електронегативність Літію 1, а Флуору – 4, тому в молекулі фториду літію Флуор вважають негативно зарядженим, а Літій – позитивно $\overset{+1}{\text{Li}} \overset{-1}{\text{F}}$.

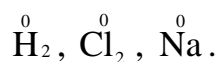
Під *ступенем окиснення* можна також розуміти умовний заряд атома елемента в сполучі, виходячи з припущення, що сполука складається з іонів.

Ступені окиснення обчислюють за певними правилами:

1. Сума ступенів окиснення всіх атомів сполуки дорівнює 0, а складного іона – заряду іона:



2. Ступень окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю:



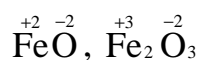
3. Ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають *сталий ступень окиснення*:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступень окиснення **+1**;

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra та Zn мають ступень окиснення **+2**; у Al **+3**.

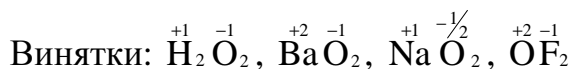
Інші метали мають змінний ступень окиснення:



4. Гідроген дуже часто має ступень окиснення **+1**. Винятки – гідриди металів, де Гідроген має ступень окиснення **-1**: $\overset{+1}{\text{Na}} \overset{-1}{\text{H}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}} \overset{-1}{\text{H}}_2$

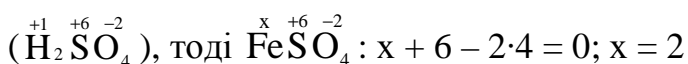
5. Ступень окиснення Флуора – завжди **-1**.

6. Оксиген, дуже часто має ступень окиснення **-2**.



7. У молекулах солей ступені окиснення елементів кислотного залишка такі ж самі, як і в молекулах відповідних кислот.

Наприклад: FeSO_4 – сульфат феруму (II), сіль сульфатної кислоти



8. Ступень окиснення атома, який утворює простий іон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього іона:

Ca^{2+} – (заряд іона позначають праворуч від символу, а ступень окиснення над символом) Кальцій проявляє ступень окиснення +2.

Поняття ступінь окиснення має у певній мірі формальний характер; він не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Але це поняття є зручним при кваліфікації речовин, а особливо – при складанні рівнянь реакцій.

Найвищий ступень окиснення елемента часто співпадає з номером групи, у якій розташовано елемент у періодичній системі елементів.

Найнижчий ступень окиснення елемента для неметалів можна розрахувати наступним чином: номер групи відняти вісім.

Наприклад, у Нітрогену може бути різний ступень окиснення в сполуках: $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}$, $\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$, $\overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3$, $\overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2$, $\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. Найвищий ступень окиснення – +5, а найнижчий – (-3).

Процес віддавання електронів називають **процесом окиснення**. Частинки, які віддають електрони, є **відновниками**, у процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Процес приєднання електронів називають **процесом відновлення**. Частинки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окиснює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони.

Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

• Важливіші окисники і відновники

До *окисників* належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення. Насамперед, окисниками є речовини, в яких є елементи в найвищому ступені окиснення.

Найбільш *важливими окисниками* є такі прості речовини: кисень (O_2), галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2). В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} . Найбільш поширеними окисниками серед складних речовин є: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2O_2 , $HClO_4$.

До *відновників* належать речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення. Насамперед це речовини, які містять атоми елементу в найнижчому ступені окиснення.

З простих речовин в якості *відновників* можуть виступати метали, а також деякі неметали – водень (H_2), вугілля (C). Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , N^{-3} , а також позитивні іони металів, що знаходяться у низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} . Найбільш важливішими відновниками серед складних речовин є: NH_3 , H_2S , CO , H_2SO_3 , $NaNO_2$, Na_2SO_3 .

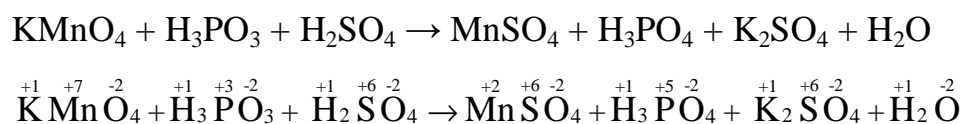
Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Одним з методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій є *метод електронного балансу*. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. *Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.*

Правила складання рівнянь електронного балансу.

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:

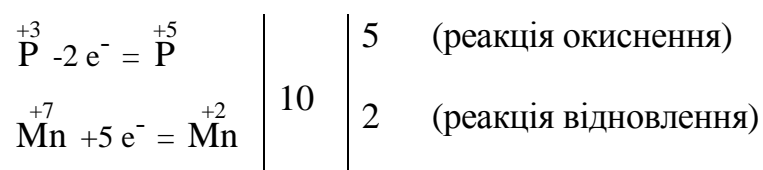


2) Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення.

Ступінь окиснення змінюється у атомів **Mn** і **P**.

3) Записують рівняння електронного балансу, в яких розраховується кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5) Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах.



6) Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції.



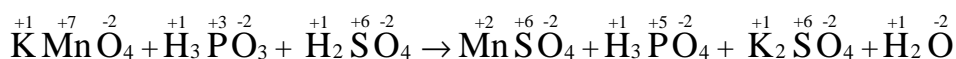
Метод напівреакцій ґрунтується на складанні іонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції протікають не між окремими елементами, а між іонами.

Правила складання окисно-відновних реакцій методом напівреакцій

1) Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:





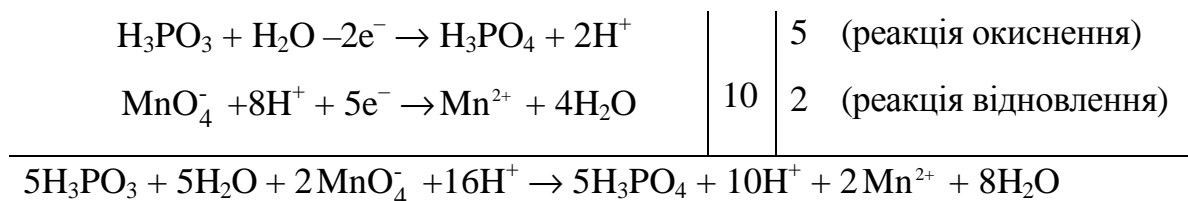
2) Записують реакцію у вигляді іонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (іонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



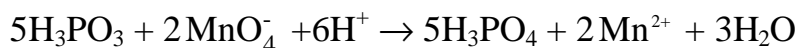
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу MnO_4^- та Mn^{2+} .

3) Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4) Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. *Слід пам'ятати*, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У *кислому середовищі* надлишок кисню в іоні забирається іонами H^+ , недолік - компенсується H_2O ; у *лужному і нейтральному середовищі* надлишок кисню в іоні забирається H_2O , недолік - компенсується OH^- іонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



5) Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:

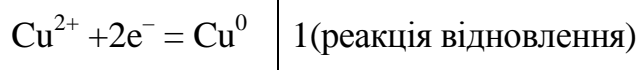
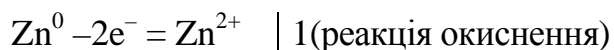
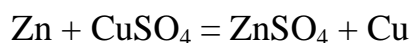


Хімічні джерела електричного струму

Ряд стандартних електродних потенціалів

Переважає більшість елементів періодичної системи – метали. Як зазначалося в попередньому розділі, ступень окиснення металів у сполуках завжди позитивний. Тобто, усі метали відносно легко віддають валентні електрони і виявляють відновні властивості. Але відновні властивості виявляються у різних металів по-різному. Чим легше метал віддає свої електрони, тим він активніший, тим енергійніше він вступає у взаємодію з іншими речовинами. Кількісною мірою металічної активності у водних розчинах можна вважати **стандартний електродний потенціал** (φ_0).

Розглянемо окисно-відновну реакцію між шматочком цинку і розчином сульфату купруму:

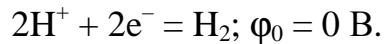


Атоми цинку віддають свої валентні електрони іонам Cu^{2+} і перетворюються на іони цинку Zn^{2+} , а іони купруму відновлюються і виділяються у вигляді металеві міді. Якщо діяти навпаки, тобто занурити шматочок міді в розчин солі цинку, то ніякої реакції не відбудеться. Це показує, що цинк більш активний метал, ніж мідь, тобто його атоми легше віддають електрони, ніж атоми міді.

Витіснення одних металів із розчинів їхніх солей іншими металами вперше було докладно вивчене російським ученим О.М.Бекетовим, який згрупував метали за зменшенням їх хімічної активності в так званий “**ряд витіснення**”. У наш час ряд витіснення О.М.Бекетова має назву ряду напруг, або **ряду стандартних електродних потенціалів**.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Виміряти потенціал окремого електроду неможливо. Щоб побудувати чисельну шкалу електродних потенціалів, необхідно потенціал певного окисно-відновного процесу прийняти за нуль. В якості еталона, з метою створення такої шкали, прийнятий наступний процес:



Значення стандартних електродних потенціалів (φ_0) – це значення потенціалів металів визначені відносно *нормального водневого електрода* за *стандартних умов* ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $c(\text{Me}^{z+}) = 1 \text{ моль/л}$)

Значення стандартних електродних потенціалів наведені у ряді напруг металів.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb
$\varphi_0, \text{ В}$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13

	H	Cu	Ag	Hg	Au
$\varphi_0, \text{ В}$	0	0.34	0.80	0.85	1.50

Більш активні метали мають нижчі значення φ_0 . Із зростанням φ_0 відновна властивість металу зменшується.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах, за кімнатної температури і концентрації іонів металу 1 моль/л. Окрім того, потрібно зауважити, що висока електрохімічна активність металів не завжди означає його високу хімічну активність.

Значення потенціалу за умов, що відрізняються від стандартних, обчислюють за рівнянням **Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$ – електродний потенціал металу;

$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/(К·моль);

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

z – кількість електронів, які беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $\text{Me}^{z+} + ze^{-} \rightarrow \text{Me}$);

$c(\text{Me}^{z+})$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298\text{К}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$) множник перед логарифмом $\frac{2,3RT}{F} = 0,059\text{В}$.

Тому маємо:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+})$$

Гальванічні елементи

У сучасній літературі хімічні джерела струму зазвичай називають *гальванічними елементами*. Розрізняють первинні елементи (батарейки) та вторинні елементи (акумулятори).

Принцип дії будь-якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну, причому у випадку *первинного гальванічного елемента*, або елемента разового використання, хімічні процеси є незворотними, тобто після витрати реагентів таке ХДС більше не зможе працювати. *Вторинні елементи*, або елементи багаторазового використання, використовують зворотні реакції. У режимі роботи (розрядження) акумулятор є джерелом струму, у режимі зарядження він споживає енергію зовнішнього джерела.

Для створення ХДС необхідно мати два *електроди*, з'єднаних провідником, один з яких має бути здатним віддавати електрони, а інший – приймати. Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених з різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами), один з яких

(з меншим стандартним електродним потенціалом) буде окиснюватися ($\text{Me} - \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}^{z+}$), інший – відновлюватися ($\text{Me}^{z+} + \text{ze}^- \rightarrow \text{Me}$). Обидві пластини мають бути занурені у розчин електроліту, який виконуватиме функцію переносу заряду від одного металу до іншого. Тобто в цій конструкції електрони від відновника до окисника передаються не у процесі безпосереднього контакту, а за допомогою металічного провідника.

Електрод (активна маса) або напівелемент – це система, яка містить електропровідні матеріали в контакті з електролітом.

Електрод, на якому іде окиснення, називають **анодом (А)**. Електрод, на якому іде відновлення, називають **катодом (К)**. При роботі хімічних джерел струму анод вважають негативно зарядженим електродом, а катод – позитивно зарядженим електродом.

Для роздільного перебігу процесів окиснення та відновлення дві пластини (тобто електроди) потрібно розділити просторово. З цією метою використовують так звану **діафрагму** (або **сепаратор**).

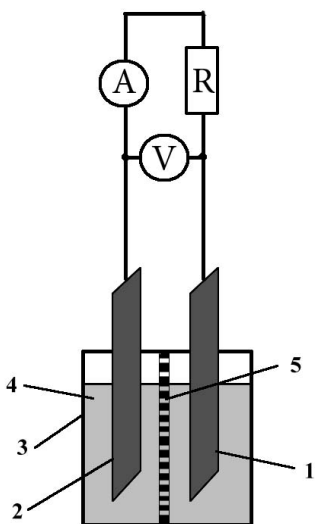


Рис. 4 – ХДС: позитивний електрод (катод) (1), негативний електрод (анод) (2), корпус (3), електроліт (4) та діафрагма або сепаратор (5).

До речі, найпростіший гальванічний елемент можна створити навіть з підручних матеріалів, наприклад, якщо зібрати стовпчик з монет, чергуючи монети з жовтого та білого металу, проклавши між ними папір, змочений у розчині солі. При цьому ЕРС такого елемента буде пропорційна кількості монет.

Хімічні джерела струму винайдені на основі досліджень Л.Гальвані та А.Вольта наприкінці 18 ст. Фізіолог Луїджі Гальвані під час дослідів випадково помітив, якщо провідником з'єднати два метали, наприклад мідь і залізо, і накласти на м'язи мертвої тварини, то м'язи починають скорочуватися. Однак, Гальвані пояснив це явище властивостями живої тканини, а не властивостями металів. Дослідження продовжив фізик Александро Вольта, зібравши електричне коло з двох металів, між якими був прошарок сукна, змоченого розчином присоленої води, Вольта запропонував перший гальванічний елемент. Перші варіанти конструкції мали позитивні електроди з міді або срібла, а негативні – з цинку або олова. Створивши вперше в світі ХДС, сам А.Вольта ніколи не пов'язував його дію з хімічними процесами між електродами та електролітом, а природу виникнення електрорушійної сили пояснював контактом між металами. Ця теорія була піддана критиці прихильниками хімічної та термодинамічної теорії ЕРС гальванічних елементів у першій половині 19 ст.

В історичному розвитку ХДС одним з головних досягнень був елемент Даніеля, удосконалений російським ученим Б.С.Якобі (1836 р.).

Цей гальванічний елемент мав цинковий негативний електрод (анод), занурений у розчин $ZnSO_4$, а позитивний мідний (катод) – занурений у $CuSO_4$. Між розчинами була пориста перегородка (межа). Елемент Даніеля-Якобі мав порівняно просту конструкцію, але за його допомогою можна було отримувати відчутну ємність. І тому він знайшов практичне використання в телеграфному зв'язку, електротехніці та у військовій справі. Елемент Даніеля-Якобі був яскравим доказом виникнення ЕРС за рахунок хімічних реакцій на межі метал-розчин.

У першій половині 19 ст. у різних країнах було розроблено низку гальванічних елементів, у яких використовували розчини кислот та лугів. Такі елементи мали порівняно великі розрядні характеристики, але термін їх дії був малим через значну хімічну активність робочих електролітів.

Новим потужним імпульсом у розвитку ХДС було відкриття елемента Лекланше, в якому позитивним електродом використано твердий деполяризатор – діоксид мангану. Цей елемент у різних конструктивних модифікаціях використовують і останнім часом. Порівняна простота конструкції, доступність активних матеріалів та великий попит дали змогу виготовляти декілька мільярдів елементів на рік.

Новим досягненням у розвитку джерел струму було створення Г.Планте в 1860р. ХДС багаторазової дії – свинцевого акумулятора. Акумулятор становив собою два листи свинцю, розділені сепаратором з губчастої резини. Електролітом була 10% -ва сульфатна кислота.

Важливим етапом розвитку ХДС було створення елементів та акумуляторів з літійєвим та натрієвим негативними електродами. Використання лужних металів у джерелах струму стало можливим завдяки апротонним неводним електролітам, в яких ці метали хімічно стійкі і мають високий негативний потенціал.

У зв'язку з тим, що ХДС набули надзвичайно широкого розповсюдження в техніці, в наш час розроблено безліч матеріалів для вироблення різних складових ХДС, сформульовано основні вимоги до цих матеріалів для досягнення оптимальної якості.

Так, в якості матеріалу для **ано́ду** переважно використовують метали з високим негативним потенціалом (цинк, кадмій, свинець та ін.), для **като́ду** – сполуки, метали або суміші з позитивним потенціалом (Ag_2O , NiOOH , MnO_2 , AgCl , CuCl та ін.).

В якості **електролітів** використовують розчини кислот, лугів, солей, розплави або тверді речовини, які **забезпечують проходження електричного струму і беруть участь в електродних реакціях**. Природа та склад електроліту

значною мірою залежать від вимог щодо експлуатації ХДС. Найбільш поширеними електролітами є розчини H_2SO_4 (свинцеві акумулятори), KOH (лужні ХДС), солей у воді та органічних розчинниках. **Вимоги до електролітів ХДС:** досить висока питома електропровідність, іони електроліту не повинні активно реагувати з електродами, мала агресивність відносно деталей джерела струму.

Для виготовлення **діафрагми (сепаратора)** використовують хімічно стійкі пористі діелектричні матеріали, які **запобігають контакту між електродами**. У сепараторах електроліт заповнює пори і забезпечує електропровідність простору між електродами. Залежно від типу ХДС та особливостей електролізних реакцій, сепаратор повинен механічно утримувати активну масу, протидіяти деформації електродів, появі дендритів, проникненню продуктів розряду електродних матеріалів до протилежних електродів, а також мати газопроникність. Якщо електроліт знаходиться тільки в сепараторі, його називають **матричним**. У цьому разі сепаратор є електролітоносієм, а електроліт у ньому утримується капілярними силами біля поверхні електродів. В окремих ХДС сепаратори виготовляють з ультра-мікропористих мембран, що становлять собою високомолекулярні сполуки (матриці) з іоноелектронними властивостями.

Корпус джерела струму становить собою герметичну або напівгерметичну посудину з металу, полімеру, скла. Вибір матеріалу корпусу визначається властивостями електроліту, активних мас та продуктів реакцій. Струмівідводи (перемички) виготовляють з металевих провідників корозійностійких до електроліту, активних мас та з якнайменшим електричним опором.

Особливу групу хімічних джерел струму (ХДС) утворюють **паливні елементи (електрохімічні генератори)**, що використовують звичайні компоненти палив. На аноді паливних елементів окиснюються паливні (H_2 , CO , CH_4 , спирти, бензин, керосин), а на катоді відновлюються окисники (O_2 повітря, H_2O_2 , Cl_2 і т. д.). Порівняно з іншими джерелами електроенергії на борту літальних

апаратів, паливні елементи мають дуже високий коефіцієнт корисної дії і високу потужність на одиницю маси та об'єму.

Щоб більш детально зрозуміти хімічні процеси, на яких ґрунтується дія гальванічного елемента, розглянемо конкретний приклад – мідно-цинковий гальванічний елемент (Рис. 5).

Він складається з двох пластин, виготовлених із цинку та міді, які занурено у розчини сульфату цинку та сульфату купруму, відповідно, з'єднаних провідником. Склянки з розчинами з'єднані "сольовим мостом" (вигнута скляна трубка, заповнена зазвичай розчином KCl або NH_4NO_3) Така система дає можливість просторового розділення окисно-відновної реакції: процес окиснення перебігає на одному металі (цинку), а процес відновлення – на іншому металі (міді). Таким чином, електрони передаються від відновника до окисника зовнішнім електричним колом.

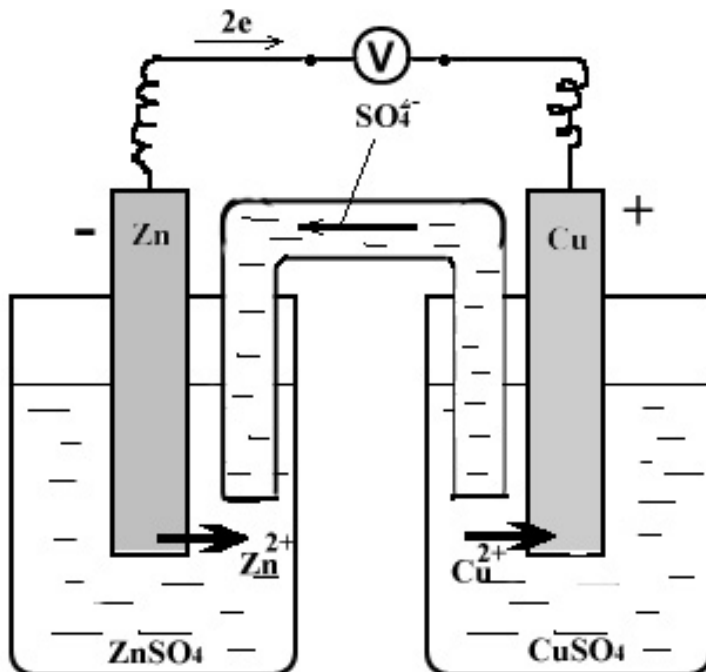
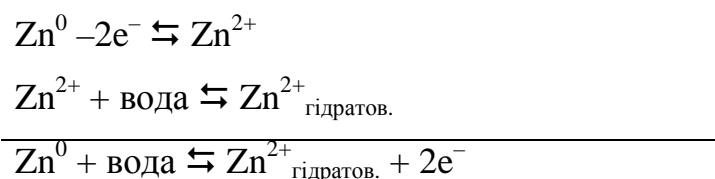


Рис. 5 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

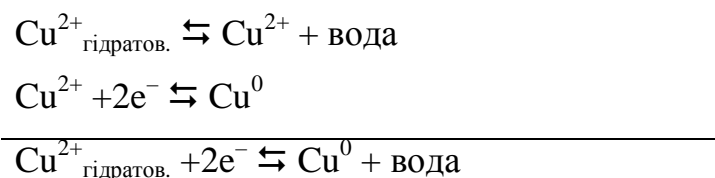
Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно-відновної хімічної реакції у мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

На границі цинка з розчином сульфату цинка відбувається процес перетворення атомів цинку на іони, які гідратуються і переходять у розчин. При цьому вивільняються електрони. Ці процеси можна зобразити схематично:



Під час роботи мідно-цинкового гальванічного елемента, тобто при замиканні кола, вивільнені електрони рухаються зовнішнім колом у напрямку мідного електроду.

На границі міді з розчином сульфату міді відбувається процес переходу іонів купруму з розчину на поверхню металу. При цьому відбувається процес відновлення іонів міді. Електрони, які перейшли від цинкового електроду, з'єднуються з катіонами міді з розчину й утворюють атоми міді, які виділяються у вигляді металу. Ці процеси можна зобразити схематично:

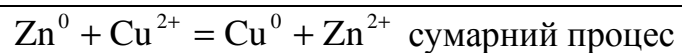


У той же час позитивні іони цинку переходять "сольовим мостом" до мідної пластинки, щоб компенсувати зменшення позитивних частинок біля мідної пластинки. Так само негативно заряджені сульфат-іони переходять до цинкової пластинки, щоб компенсувати надлишок позитивного заряду біля цинкової пластинки.

У гальванічному елементі анодом є той електрод, потенціал якого менший. На ньому відбувається процес окиснення, при цьому метал-відновник

розчинюється. **Катод** – метал з більшим значенням електродного потенціалу. Метал катоду відновлюється.

Процеси, які відбуваються у мідно-цинковому гальванічному елементі можна спрощено відобразити такими рівняннями:



Важлива характеристика гальванічного елемента – **електрорушійна сила (ЕРС) E (В) елемента** – дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де φ_K – потенціал катоду (правий півелемент)

φ_A – потенціал (лівий півелемент). Або

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}.$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$).

Схему гальванічного елемента можна записати так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст. У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення, і він залишається сталим під час вимірювань.

Акумулятори

Свинцеві кислотні акумулятори

Акумулятори належать до вторинних гальванічних елементів, тобто елементів багаторазового використання, які характеризуються оборотністю процесів окиснення-відновлення, що лежать у їх основі.

Винахід гальванічних елементів багаторазового використання належить французькому вченому Гастону Планте (1859 рік). На дві свинцеві пластини, покриті плівкою оксиду плюмбуму, занурені у розведену сульфатну кислоту, подавали деякий час електричний струм. Після підключення до пластин гальванометра з'ясувалося, що акумулятор почав самостійно виробляти електричний струм і при цьому виділяти майже всю енергію, яку на нього подали. Процес зарядки можна було повторювати багато разів: елемент незмінно працював справно і не руйнувався (рис. 6).

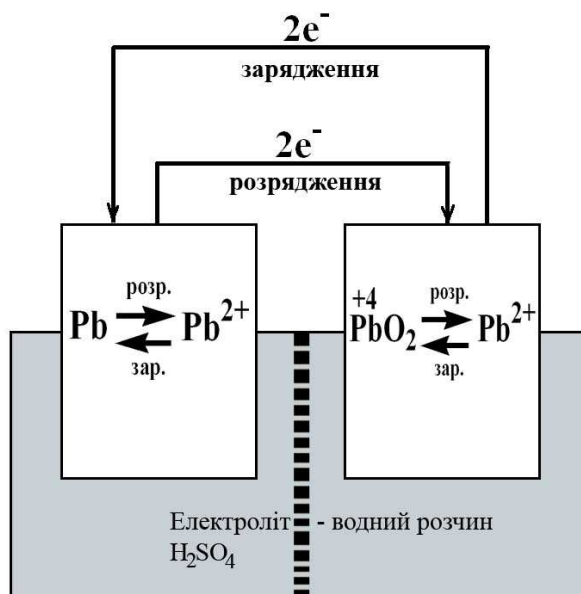


Рис. 6 – Схема процесів, які відбуваються на електродах свинцевого кислотного акумулятора

Сучасний свинцевий кислотний акумулятор складається з пластмасового корпусу, позитивних (покритих PbO_2) і негативних (губчатим свинцем) пластин,

сепаратора, який розділяє ці пластини і пропускає електроліт, та електроліту – водний розчин сульфатної кислоти (32–36 %-вий, $\rho = 1,23 - 1,27\text{г/см}^3$). У свинцевому кислотному акумуляторі кількість негативних пластин завжди на одну більша, ніж позитивних. Негативні пластини завжди розташовані скраю.

У конструкціях автомобільних свинцево-кислотних акумуляторів учені намагалися якомога збільшити поверхню електродів, не порушуючи при цьому їхньої міцності. Адже саме від величини поверхні залежить енергоємність акумулятора. На сьогодні пластини акумулятора виготовляють у формі свинцевих решіток, покритих оксидом плюмбуму (IV) і губчатим свинцем. Заряджений акумулятор має напругу на клеммах 2-2,2В. Термін служби 200-500 циклів заряду-розряду.

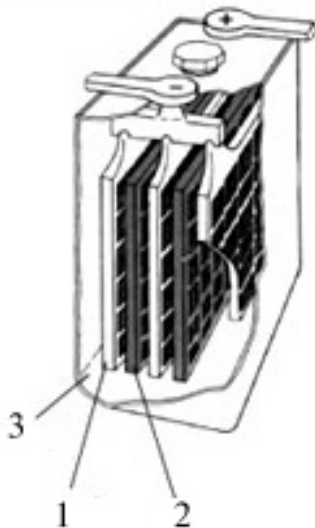


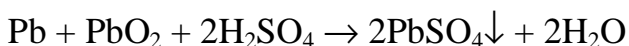
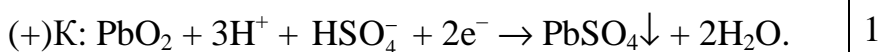
Рис. 7 – Свинцевий кислотний акумулятор:

1 – негативна пластина (свинцева); 2 – позитивна пластина (PbO_2); 3 – корпус

Схему електрохімічної системи, яка лежить в основі дії свинцевого елемента можна записати наступним чином:



Розрядження:



При з'єднанні електродів провідником зі споживачем енергії ми розряджаємо акумулятор. Позитивно заряджена пластина (катод) буде відновлюватися, а негативна (анод) – окислюватися.

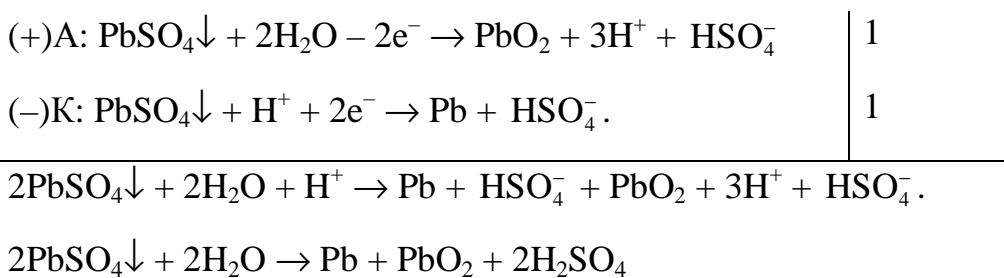
Зі схеми (рис. 7) видно, що на аноді відбувається окиснення атомів свинцю гідроген-іонами, які містить розчин сульфатної кислоти. Атоми свинцю втрачають валентні електрони, перетворюються на іони Pb^{2+} , а вивільнені електрони йдуть зовнішнім провідником до катоду. Позитивні іони Pb^{2+} переходять зі свинцевої пластинки у розчин, де їх нейтралізують негативні гідросульфат іони (HSO_4^-) з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму.

Вивільнені електрони відновлюють на катоді оксид плюмбуму (PbO_2) до катіонів Pb^{2+} , які переходять з катоду у розчин і нейтралізуються негативними гідросульфат-іонами з утворенням малорозчинного сульфату плюмбуму. Тобто у процесі роботи акумулятора і на аноді, і на катоді утворюється малорозчинний сульфат плюмбуму, а сульфатна кислота – витрачається, перетворюючись на воду. Концентрацію кислоти необхідно контролювати під час розрядження акумулятора, густина електроліту не повинна бути меншою за $1,7 \text{ г/см}^3$. Тобто вимірювання густини електроліту є точним показником, який визначає ступінь зарядженості акумулятора.

Як тільки пластини вкриваються шаром малорозчинного сульфату плюмбуму, питома електрична провідність якого дуже низька (10^{-6} см/м), акумулятор припинить давати струм. Через деякий час на електродах може початися процес сульфатації – поступового перетворення дрібнокристалічного сульфату плюмбуму

на твердий шар крупнокристалічного осаду. Акумулятор із засульфатованими електродами дуже важко заряджати. Тому розряджати менше певної напруги (1,7 – 1,8В), зберігати в розрядженому стані, а також систематично недозаряджати свинцевий кислотний акумулятор не можна. До того ж, за цих умов на аноді решітка зі свинцю може занадто потоншати у процесі реакції, і пластини, втративши міцність, розсиплюються.

Зарядження:



У процесі пропущення струму через електроліт із сульфатної кислоти на свинцевій пластині, яка з'єднана з негативним полюсом джерела струму — катодом, відновлюється свинець. На електроді, з'єднаному з позитивним полюсом — анодом, виділяється PbO_2 . Акумулятор зарядиться на той момент, коли катод цілком стане чистим свинцем, а анод – оксидом плюмбуму (IV). Тоді між електродами фіксується найбільша напруга. Процес зарядження акумулятора з погляду теоретичної хімії – це процес електролізу, теоретичні засади якого будуть описані у наступному розділі.

Розряджають і заряджають акумулятори (це стосується практично всіх видів електрохімічних акумуляторів) зазвичай із досить малим навантаженням, невеликими струмами і досить тривалий час - кілька годин.

Свинцеві кислотні акумулятори випускають стартерні або пускові (ємністю від 5 до 200 А·год., напругою 6В та 12В, використовують в автомобілях); тягові (від 40 до 1200 А·год., використовують на залізничному транспорті); стаціонарні батареї (від 40 до 5000 А·год.).

Свинцеві кислотні акумулятори досить економічні. Вони надають можливість одержувати досить великі значення сили струму.

Однак вони й примхливі, часто псуються, недовговічні, схильні до саморозряду. До того ж свинець — порівняно рідкий і дорогий метал, до чистоти електроліту висувають великі вимоги (не повинно бути домішок іонів металів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та інших, тому що ці іони можуть спричинити утворення "містків" (дендритів) між електродами, коротке замикання і саморозряд). Кислота небезпечна у використанні.

Тема 5. Органічна хімія. Будова органічних сполук (теорія О.М. Бутлерова). Класифікація органічних сполук.

Органічна хімія – це хімія сполук Карбону. Крім Карбону, до складу органічних сполук можуть входити елементи Гідроген, Оксиген, Галогени, Нітроген, Сульфур та інші. Особливості сполук карбону:

1. Атоми Карбону здатні послідовно сполучатися між собою, утворюючи молекули різноманітної форми: лінійні і розгалужені, довгі і короткі, ланцюги і кільця;
2. Якісний склад органічних сполук обмежений, проте кількісний – значно багатший від неорганічних речовин;
3. Органічні речовини утворюються переважно завдяки ковалентним зв'язкам, але серед них є і йонні сполуки;
4. Органічні речовини згоряють з утворенням води й вуглекислого газу і виділенням теплоти або розкладаються при нагріванні до 300-400 °С.
5. Органічні речовини здебільшого не розчиняються у воді.

Теорія хімічної будови органічних сполук О.М. Бутлерова

Поняття "хімічна будова" вперше ввів О.М. Бутлеров у 1861 р. Він зауважив, що властивості речовин визначаються не тільки їхнім складом (якісним і кількісним), як вважалося раніш, а і внутрішньою структурою молекули, тобто

порядком з'єднання атомів один з одним, які входять до складу молекули. Цей порядок і є хімічною будовою молекули. Наприклад, гідроген і оксиген, утворивши воду, настільки змінилися від взаємного впливу, що вода вже не має властивостей ні гідрогену ні оксигену, хоча й містить ці елементи у своєму складі.

Хімічну будову молекул виражають за допомогою структурних формул. Структурні формули передають порядок зв'язку атомів у молекулі, але не показують взаємного розміщення їх у просторі. Порядок сполучення атомів у молекулі впливає на властивості речовини.

Ізомерія – це явище існування речовин з однаковим якісним і кількісним складом, але, з різною хімічною будовою, а тому й різними властивостями.

Основні положення теорії:

- 1) в хімічних сполуках атоми з'єднуються між собою у певному порядку відповідно до їх валентності, що і визначає хімічну будову молекул;
- 2) хімічні і фізичні властивості органічних сполук залежать як від природи і кількості атомів, що входять до їх складу, так і від хімічної будови молекул;
- 3) для кожної емпіричної формули можна навести певну кількість теоретично можливих структур (ізомерів);
- 4) кожна органічна речовина має лише одну формулу, яка дає уявлення про властивості цієї сполуки;
- 5) у молекулах існує взаємний вплив атомів як безпосередньо зв'язаних, так і безпосередньо незв'язаних один з одним.

Теорія О.М. Бутлерова має фундаментальне значення для розвитку хімії, оскільки визначає основні особливості хімічної будови молекул. На основі теорії О.М. Бутлерова розроблено сучасну номенклатуру і класифікацію органічних сполук.

Класифікація і номенклатура органічних сполук

Вуглеводні C_xH_y поділяють на класи: вуглеводні з відкритим ланцюгом С атомів (ациклічні) та вуглеводні, що мають системи С-атомів, замкнених у цикли (циклічні). Розглянемо класи ациклічних вуглеводнів.

1. Алк-ан-и (насичені) загальна формула – C_nH_{2n+2} ;
2. Алк-ен-и (ненасичені) – C_nH_{2n} ;
3. Алк-діен-и (ненасичені) – C_nH_{2n-2} ;
4. Алк-ін-и (ненасичені) – C_nH_{2n-2} ;
5. Класи функціональних похідних від вуглеводнів, коли один чи кілька атомів у їхній структурі заміщені іншими атомами чи атомними групами.

5.1. Галагенопохідні: $R - Cl$, $R - Br$ тощо, де R – радикал (ланцюги чи цикли вуглеводнів: моно-, ді-, полі заміщені).

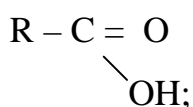
5.2. Спирти і феноли $R - OH$;

5.3. Карбонільні (або оксо-) сполуки: $R - C - H$, $R - C - R$, моно- і діальдегіди

та кетони.

$$\begin{array}{ccc} & \parallel & \parallel \\ & O & O \end{array}$$

5.4. Карбоксильні сполуки (карбонові кислоти) та їхні похідні:

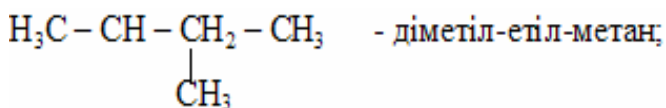


5.5. Нітрогеновмісні сполуки: нітросполуки $R - NO_2$; аміносполуки $R - NH_2$.

Номенклатури органічних сполук.

Тривіальна – ґрунтується на випадкових або історично виниклих назвах.

У раціональній – за основу назв сполук беруть назву одного з членів відповідного гомологічного ряду (як правило, першого) і сполуку розглядають як результат заміщення атомів гідрогену в її молекулі вуглеводневими радикалами, наприклад:



У міжнародній (IUPAC) – за основу назв береться карбон-карбоновий ланцюг, який містить головну характеристичну функціональну групу. Всі інші групи в ланцюзі розглядають як замісники і перелічують у назві за алфавітом. Замісники, які містять тільки карбонові атоми, називають *радикалами*. Положення замісників у ланцюзі карбонових атомів позначають числами, а кількість їх – префіксами-грецькими числівниками: ди-, три-, тетра- тощо. Первинними називають атоми, сполучені з одним сусіднім С – атомом, вторинними- атоми, сполучені з двома сусідськими С – атомами, третинними, якщо С – атом, сполучений з трьома сусідськими С – атомами. Нумерація ланцюга починається з того його кінця, до якого ближче знаходиться головна характеристична група або більша кількість радикалів, або найближче знаходяться кратні зв'язки.

За кінцевим результатом реакції поділяють на такі типи:

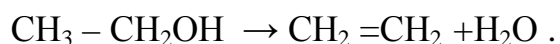
Реакції заміщення, наприклад:



Реакції приєднання є характернішими для сполук, що мають подвійний чи потрійний зв'язок, наприклад:



Реакції відщеплення пов'язані з перетворенням деяких функціональних похідних насичених вуглеводнів на ненасичені, наприклад:



Реакції розкладання: $CH_4 \rightarrow C + 2 H_2 .$

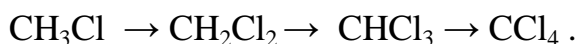
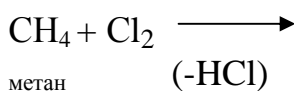
Тема 6. Хімічні властивості основних класів органічних сполук.

Насичені та ненасичені вуглеводні

Алкани містяться в нафтах і газах різних родовищ. Нафта суміш вуглеводнів з різними органічними сполуками. За вмістом вуглеводнів різних класів (жирного та ароматичного) нафти різних родовищ різняться між собою. У природному газі здебільшого переважає метан, тоді як у супутніх газах крім метан, є ще певна кількість етану, пропану, бутану. Алкани легше води, тому погано розчиняються у воді, але добрі розчинники жирів та масел.

Характерні реакції алканів: радикальне заміщення (галогенування, нітрування, сульфохлорування) реакції протікають тільки при високій температурі, при дії каталізаторів чи опромінюванні. Реакції окислення: а) при звичайних умовах алкани стійкі до дії кисню і окислювачів; б) при підпалюванні в повітрі алкани згоряють до CO_2 і H_2O з виділенням великої кількості тепла (метан – 891 кДж/моль); в) окислення алканів при $t > 150^\circ\text{C}$ у присутності каталізаторів призводить до утворення кисеньвміщуючих речовин – спиртів, альдегідів, кетонів, кислот.

Метан – сировина для добування багатьох промислово важливих продуктів:



Алкани (насичені вуглеводні) – основні компоненти палива (природного і супутніх газів, нафти і нафтопродуктів). Метан - CH_4 використовують для добування ацетилену, синильної (ціанідної) кислоти, розчинників: CHCl_3 , CCl_4 , сажі, формальдегіду.

Алкени (ненасичені вуглеводні) – мають нижче температури кипіння та плавлення ніж відповідні алкани. Легше води, погано розчиняються в ній, але краще ніж алкани. В наслідок наявності в будові алкенів подвійного зв'язку (π – зв'язку) вони значно більш реакційно здатні, ніж алкани. Для них найбільш характерною реакцією є приєднання за подвійним зв'язком, також вони вступають у реакцію окислення і полімеризації.

Тема 7. Шкідливі та токсичні речовини на транспортних системах

Основні поняття

Фізичний стан людини і її поведінка залежать від багатьох факторів. Серед них: хімічний склад і фізичні параметри атмосфери. Під дією забруднювачів повітря змінюються біохімічні процеси в організмі людини. Пристосування до певних змін якого-небудь компонента повітря приводить до послаблення пристосування до інших компонентів. Наприклад, токсична дія карбон оксиду **СО** проявляється при концентрації 1000 млн^{-1} втратою свідомості через одну годину, через чотири години – смертю.

Встановлення величини граничного значення вмісту хімічного компонента повітря, що не визиває зміни поведінки і здоров'я людини – це довготривалий і трудомісткий етап роботи. Але саме на основі таких даних розробляються гранично-допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі. До шкідливих речовин відносять хімічні речовини природного чи штучного походження, дія яких на людину може привести до негативних наслідків.

Гранично-допустима концентрація - норматив, що встановлює концентрацію шкідливої речовини в одиниці об'єму повітря, які при дії на організм людини протягом певного проміжку часу, практично не впливає на здоров'я людини і не визиває негативних наслідків у її потомків. Вимірюються **ГДК** в мг/м^3 або мкг/м^3 .

Гранично-допустима концентрація шкідливої речовини в повітрі робочої зони (ГДК_{р.з.}) – концентрація, яка при щоденній роботі протягом 8 годин (не більш 40 годин у тиждень) і всього робочого стажу не повинна визивати захворювання чи відхилення в стані здоров'я робітника.

Робочою зоною вважається простір висотою до 2 метрів над рівнем підлоги чи площадки, на якій працює людина.

Гранично-допустима концентрація середньодобова (ГДК_{с.д.}) – це концентрація шкідливої речовини в повітрі населених пунктів, яка не повинна визивати пряму чи непряму дію на людину при необмежено довгому вдиханні.

Гранично-допустимі концентрації деяких шкідливих речовин у повітрі (мг/м³)

Речовина	ГДК _{р.з.}	ГДК _{с.д.}	ГДК _{м.р.}
Аміак	20	0,04	0,2
Бензен	5	0,1	1,5
Нітроген діоксид	5	0,04	0,085
Сульфур діоксид	10	0,05	0,5
Карбон (II) оксид	20	3	5
Метаналь	0,5	0,012	0,055
Гідроген хлорид	5	0,2	0,2

В Україні встановлено ГДК більш ніж для 500 речовин.

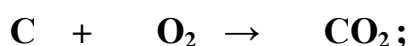
Класи шкідливості речовин об'єднують всі речовини в 4 групи залежно від їх токсичності.

Показники	1 клас Дуже шкідливі	2 клас Високо-шкідливі-	3 клас Помірно шкідливі	4 клас Мало шкідливі
ГДК _{р.с.} мг/м ³	Менше 0,1	0,1-1,0	1-10	Більше 10
ЛД ₅₀ при введенні в шлунок, мг/кг маси тіла	Менше 15	15-150	150-5000	Більше 5000

Величина ЛД₅₀ – середньо смертельна доза шкідливої речовини, що визиває смерть половини підслідних тварин.

Спалювання палива

З метою одержання енергії використовують природні джерела , наприклад, вугілля, деревина, мазут, природний газ. Для двигунів внутрішнього згорання використовують продукти переробки нафти - бензини. Основною складовою частиною палива є органічна речовина, яка складається з елементів:**С,Н,О,N**. При горінні палива відбувається окиснення сполук Гідрогену і Карбону:



Органічні сполуки (у першу чергу вуглеводні) при високотемпературному окисненні утворюють альдегіди, карбонові кислоти, меркаптани.

Найбільша кількість викидів у атмосферу при спалюванні палива припадає на карбон діоксид, рівень концентрації якого в атмосфері невинно зростає. В атмосфері Землі знаходиться $2,5 \times 10^{12}$ т карбон діоксиду. При спалюванні палива щорічно витрачається 23% кисню, що утворюється при фотосинтезі. Таким чином, газові викиди при згорянні палива включають: карбон діоксид, карбон оксид,

нітроген оксиди (NO , NO_2), сульфур оксиди (SO_2 , SO_3), вуглеводні насичені та ненасичені, альдегіди, карбонові кислоти, меркаптани, водяну пару та ін.

Викиди на транспорті

Для забезпечення життєдіяльності людство широко використовує транспорт. Біля 70% пасажирських і вантажних перевезень приходить на дорожній транспорт, який використовує різні види палива:

автомобільне паливо	-57%
дизельне паливо	-22%
авіаційне паливо	-12%
інші види палива	-9%

З відпрацьованими газами двигунів та турбін в атмосферу надходить до 200 різноманітних речовин.

Усі газові викиди в атмосферу від транспортних засобів можна розподілити на шість груп за їх небезпекою для людини.

Перша група – динітроген, діоксиген, дігідроген, карбон діоксид, водяна пара.

Друга група – карбон оксид.

Третя група - нітроген оксиди (N_2O , NO , NO_2).

Четверта - вуглеводні (етен, етин, метан, пропан, толуен, бензпірен і т.д.).

П'ята - альдегіди (метаналь, етаналь, бутаналь і т.д.)

Шоста група -сажа, оксиди металів (у тому числі важкі метали), сполуки плюмбуму.

Один літак ТУ-154 при злеті й посадці викидає в атмосферу в 100 разів більш шкідливих речовин ніж автомобіль.

Шкідливі речовини	Бензиновий двигун	Дизельний двигун
CO	37,8	20,8
NO _x	21,0	41,0
C _n H _m	30,0	10,5
Тверді часточки	1,5	7,6
SO _x	1,5	5,6
Альдегіди	0,93	0,78
Свинець	0,5	-

Викиди речовин двигунами транспорту (г на кг пального).

Усі речовини, що потрапляють в атмосферу в результаті життєдіяльності людини називають **первинними забруднювачами**. У результаті змінюється хімічний склад атмосфери і її фізичні параметри. Ця зміна призводить до порушення рівноваги встановленої природою протягом віків. Відновлення цієї рівноваги проходить досить складно, так як кількість "порушників " рівноваги велика. Відновлення відбувається шляхом хімічних , радіаційно-хімічних процесів у атмосфері і їх впливом в процеси, які відбуваються на Землі, включаючи і біологічні, в т.ч. і людину.

МЕТОДИ АНАЛІЗУ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АТМОСФЕРИ

Екологічний моніторинг атмосфери є одним із важливих етапів забезпечення якісних умов проживання людини. Хімічний склад атмосфери визначається з використанням методів аналітичної хімії. Методи хімічного аналізу ділять на гравіметричні, титриметричні і волюмометричні.

Гравіметричні (масові) методи базуються на точному визначенні маси осаду, в який перетворилась досліджувана речовина в ході аналітичної реакції.

Титриметричні (об'ємні) методи полягають у вимірюванні об'єму розчину реагента з відомою концентрацією, який затрачений на реакцію з певним об'ємом досліджуваного розчину.

Волюмометричні (газові об'ємні) методи базуються на вимірюванні об'ємів компонентів газової суміші.

Фізико -хімічні методи базуються на вимірюванні фізичних властивостей речовин, які змінюються в ході аналітичної реакції, таких як: інтенсивність забарвлення розчину, потенціал електрода, електропровідність та ін.

Методи очищення газів від шкідливих компонентів.

Абсорбція – це процес поглинання газів або парів з газових сумішей рідкими поглиначами (абсорбентами). У більшості випадків фізична абсорбція оборотна. Зворотний процес називають десорбцією.

Адсорбція – це процес поглинання одного або декількох компонентів газової суміші твердою речовиною –адсорбентом. Адсорбцію поділяють на фізичну і хімічну (хемосорбція).

Токсична дія Рв (плюмбум) на організм людини.

В останні десятиріччя важливим джерелом потрапляння в навколишнє середовище, головним чином у природні водосховища та в атмосферу, є етілірований бензин, згорання якого у карбюраторних двигунах супроводжується надходженням у водосховища та почву до 20 % металу плюмбума (свинець). Токсикологічна загроза цієї речовини поглиблюється ефективним всмоктуванням в шляхи травлення людини і тварин та накопиченням у кістках організму. Депонирований у кістках свинець спроможний потрапляти до крові. В середньому до організму дорослої людини з водою та продуктами живлення за добу потрапляє біля 0,3 мг свинця. ГДК у питній воді для Рв становить 0,1 мг/л. Виведення свинцю з організму людини до 70 % приходиться на нирки і тільки 10% на шляхи травлення. Велику роль в накопиченні свинцю в екосистемах мають рослини, які накопичують метал з почви.. Нервова система як центральна , так і периферійна, є найбільшою мішенню ураження свинцом в умовах хронічного отруєння. Клінічно це проявляється у роздратованості, головної болі, порушення сну, а у тяжких

випадках появи - тремора, галюцинацій та порушення пам'яті. Ураження нирок є характерним варіантом отруєння свинцем.

Свинець входить до складу автомобільних акумуляторів (пластини) як антидетонатор у складі бензинів тетраетілсвинець $Pb(C_2H_5)_4$. Сполуки свинця, оксиди свинця PbO_2 застосовують у свинцевих акумуляторах, PbO – у виробництві спеціальних хрусталів та скла. $Pb(NO_3)_2$ добре розчинені у воді кристали використовують у піротехниці та у сільському господарстві як гербіцид.

Список джерел

1. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Хімія, 1987. – 704с.
2. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст]: підручник / Н.В. Романова. – К.: Ірпінськ і ВТФ “Перун”, 1998. – 480 с.
3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока [Текст]. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360с.
4. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія. Ч.2. Хімічні джерела струму [Текст]: підручник / Б.І. Байрачний. – Харків: НТУ“ХП”, 2003. – 174с.
5. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів [Текст] /М.Д.Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок. – Харків, 2005. – 240с.
6. Курс общей химии [Текст]: учебник. /под ред. Н.В.Коровина. – М.:Высшая школа, 1990. – 446с.
7. Органічна хімія. [Текст].: підручник / під ред. Ю.О.Ластухін, С.А.Воронов. –Львів:ЦентрЄвропи, 2000.–864с.
8. Экология города. [Текст].: учебник./под ред.Ф.В.Стольберга.– К: Либра, 2000,–464с.
9. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны . [Текст].:Справочноеиздание.–М.:Химия, –1991.–368с.
10. Экологическая экспертиза и экологическая инспекция. [Текст].: учебное пособие для вузов / под ред.Кораблева А.И. – Днепропетровск:Из-во ООО "Днепррост", 2004.–232с.

Зміст

Вступ.....	3
Тема 1. Основні поняття та закони хімії	4.
Тема 2. Періодичний закон і періодична система	
Д. І. Менделєєва.....	9
Тема 3. Кінетика хімічних реакцій. Хімічна рівновага.....	13
Тема 4. Електрохімічні процеси.....	19
Тема 5. Органічна хімія. Класифікація органічних сполук. Будова органічних сполук(теорія Бутлерова).....	52
Тема 6. Хімічні властивості основних класів органічних сполук.насичені та ненасичені вуглеводні.....	56
Тема 7. Шкідливі та токсичні речовини на транспортних системах.....	57
Список джерел.....	64

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

МОКРИЦЬКА Наталя Володимирівна

Конспект лекцій

з дисципліни

"Хімія"

*для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання
напряму 6.070101 "Транспортні технології (за видами транспорту)"*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *З. І. Зайцева*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2010, поз. 62 Л

Підп. до друку 28.04.2011

Друк на ризографі.

Тираж 50 пр.

Формат 60×84/16

Ум. друк. арк. 3,0

Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4064 від 12.05.2011р.