# Задача 808

$$ZnSO_4$$
  $m(ZnSO_4) = 4,1\Gamma$   $m(H_2O) = 250\Gamma = 0,25 \text{ K}\Gamma$   $T_{\text{кип}} = 100,068^{\circ}\text{C}$   $K_{\Im} = 0,52 \text{ K}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}$   $\alpha - ?$ 

Уравнение диссоциации:  $ZnSO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ 

Молекула диссоциирует на 2 иона: k = 2

Повышение температуры кипения:

$$\Delta T_{\kappa un} = T_{\kappa un} - T_{\kappa un}(H_2O) = 100,068^{\circ}C - 100^{\circ}C = 0,068^{\circ}C$$

Моляльная концентрация раствора:

$$C_{\scriptscriptstyle m} = rac{
u(ZnSO_4)}{m(H_2O)} = rac{m(ZnSO_4)}{M\,(ZnSO_4) \cdot m(H_2O)} =$$
 $= rac{4.1 \; \Gamma}{161 \; \Gamma/{
m MOJIb} \cdot 0,25 \; {
m K}\Gamma} = 0,102 \; {
m MOJIb}/{
m K}\Gamma$ 

Изотонический коэффициент раствора:

$$i = \frac{\Delta T_{\kappa un}}{C_m \cdot K_{\Im}} = \frac{0,068^{\circ}C}{0,102 \text{ моль/кг} \cdot 0,52 \text{ K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}} = 1,284$$

Рассчитаем степень диссоциации электролита:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} = \frac{1,284-1}{2-1} = 0,284(28,4\%)$$

### Задача 850

HF C = 0.02 моль/л  $K_{\mathcal{A}} = 6.61 \cdot 10^{-4}$  pH--?

HF – слабый электролит, является слабой кислотой

Уравнение диссоциации:  $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ 

Рассчитаем степень диссоциации, исходя из строгой формулы закона разбавления

Оствальда:

$$K_{A} = \frac{C \cdot \alpha^{2}}{1 - \alpha}$$

$$C \cdot \alpha^{2} = K_{A} (1 - \alpha)$$

$$C\alpha^{2} + K_{A}\alpha - K_{A} = 0$$

$$0.02\alpha^{2} + 6.61 \cdot 10^{-4} \alpha - 6.61 \cdot 10^{-4} = 0$$

Решив данное квадратное уравнение, получим:  $\alpha = 0.166$ 

Рассчитаем концентрацию ионов Н<sup>+</sup>, а затем рН раствора.

$$\begin{bmatrix} H^+ \end{bmatrix} = C \cdot \alpha = 0,02 \text{ моль/л} \cdot 0,166 = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg \left[ H^+ \right] = -\lg \left( 3,32 \cdot 10^{-3} \right) = 2,48$$

## Задача 980

$$2MnO_4^{2-} + Cl_2 \rightarrow 2MnO_4^{-} + 2Cl^{-}$$

Стандартные потенциалы:

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 = 1,36B$$

$$\varphi_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}^0 = 0,56B$$

ЭДС:

$$E=\varphi(o$$
кислителя $)-\varphi(soccmaнoвителя)=\varphi_{Cl_7/Cl^-}^0-\varphi_{MnO_4^-/MnO_4^{2^-}}^0=1,36B-0,56B=0,8B$ 

Стандартная энергия Гиббса:

$$\Delta_{r}G_{298}^{0} = -Z \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \mathit{K}\text{л} / \mathit{моль} \cdot 0, 8B = -154400 \mathit{Дэж} = -154, 4 \mathit{к} \mathit{Дэж}$$

#### Задача 1039

Электрод Tl<sup>+</sup>/Tl

$$\varphi_{TI^+/TI}^0 = -0.336B$$

 $C_1 = 0,008$  моль/л

 $C_2 = 0,005$  моль/л

$$\alpha_1 = 0.88$$

$$\alpha_2 = 0.92$$

Концентрации ионов TI<sup>+</sup> в растворах:

$$\begin{bmatrix} Tl^+ \end{bmatrix}_1 = C_1 \cdot \alpha_1 = 0,008 \text{ моль/л} \cdot 0,88 = 0,00704 \text{ моль/л}$$
 
$$\begin{bmatrix} Tl^+ \end{bmatrix}_2 = C_2 \cdot \alpha_2 = 0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,92 = 0,0046 \text{ моль/л}$$

Катодом в этом случае будет являться электрод с наибольшей концентрацией ионов металла, а анодом – электрод с наименьшей концентрацией.

Анодом является 2ой электрод, а катодом – 1ый электрод.

Схема гальванического элемента:

(-) 
$$T1 \mid T1^{+}(0,0046M) \mid T1^{+}(0,00704M) \mid T1 (+)$$

Уравнения электродных процессов:

$$A(-)$$
:  $Tl - 1\bar{e} \rightarrow Tl^+$ 

$$K(+): Tl^+ + 1\bar{e} \rightarrow Tl$$

ЭДС концентрационного гальванического элемента рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{0,059}{Z} \lg \frac{\left[Tl^{+}\right]_{1}}{\left[Tl^{+}\right]_{2}}$$

$$E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,00704}{0.0046} = 0,0109B$$

Стандартная энергия Гиббса:

$$\Delta_{r}G_{298}^{0} = -Z \cdot F \cdot E = -1 \cdot 96500 \mathit{K}$$
л / моль  $\cdot 0,0109B = -1052 \mathit{Джc} \approx -1,1$ к $\mathit{Джc}$ 

#### Задача 1129

Металл – Mn

$$pH = 7$$

$$\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^{0} = -1,17B$$

$$a_{M_{2}^{2+}} = 10^{-6}$$
 моль/л

В аэрированном растворе может протекать коррозия, преимущественно, с кислородной деполяризацией. Окислители – молекулы О2. Рассчитаем потенциалы: марганцевый и кислородный.

$$\varphi_{Mn^{2+}/Mn} = \varphi_{Mn^{2+}/Mn}^{0} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Mn^{2+}} = -1,17 + \frac{0,059}{2} \lg \left(10^{-6}\right) = -1,347B$$

$$\varphi_{O_{3}/OH^{-}} = 1,229 - 0,059 pH + 0,0147 \lg p(O_{2}) = 1,229 - 0,059 \cdot 7 + 0,0147 \lg 0,21 = 0,806B$$

Уравнения анодного и катодного процессов:

Уравнения анодного и катодного процессов: 
$$A(-): \qquad Mn - 2\bar{e} \to Mn^{2+} \begin{vmatrix} 2 \\ 4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 2 \\ 1 \end{vmatrix}$$
 
$$K(+): \ 2H_2O + O_2 + 4\bar{e} \to 4OH^- \begin{vmatrix} 4 \\ 4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$
 
$$Z = 4$$

Токообразующая реакция (ТОР):

$$2Mn + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4OH^-$$

ЭДС коррозионного элемента:

$$E = \varphi_{O_2/OH^-} - \varphi_{Mn^{2+}/Mn} = 0,806B - (-1,347B) = 2,153B$$

Стандартная энергия Гиббса коррозионного процесса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -Z \cdot F \cdot E = -4 \cdot 96500 \text{ Кл/моль} \cdot 2,153\text{B} = -831058 \text{ Дж} \approx -831,1 \text{ кДж}$$

 $E>0,\ \Delta_{r}G_{298}^{0}<0;$  реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Электрохимическая коррозия марганца возможна.

Чтобы составить схему коррозионного элемента, необходимо взять катод. В качестве катода возьмем железо, так как потенциал железа больше потенциала марганца.  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^{0} = -0,44B$ 

Схема коррозионного элемента:

(-) Mn 
$$\mid$$
 H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>  $\mid$  Fe (+)