

# **ДИАГРАММЫ ПУРБЕ**

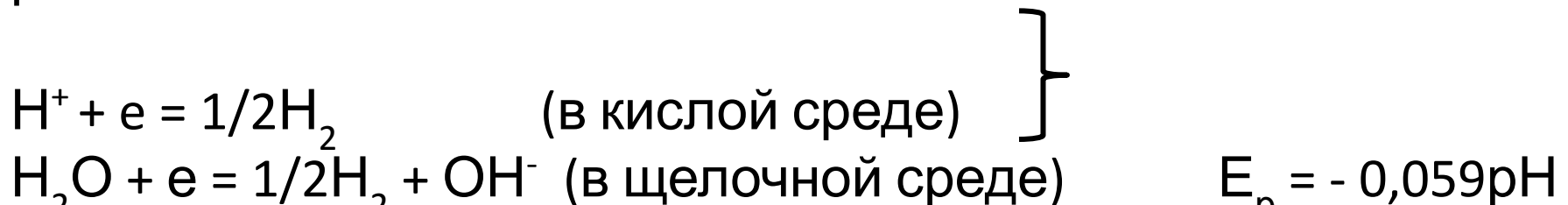
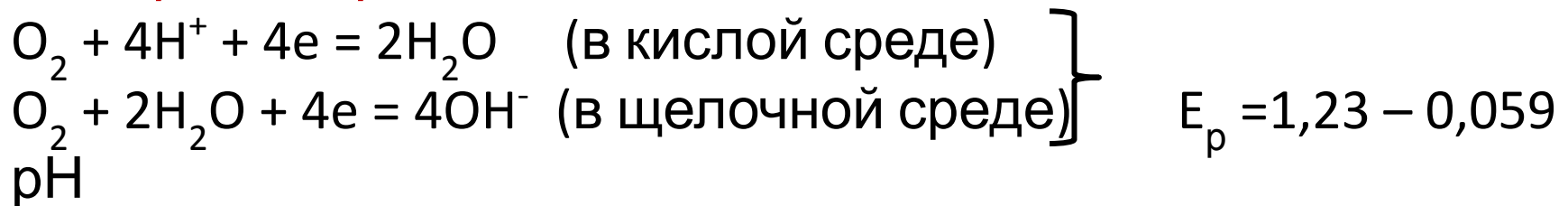
# Термодинамическая устойчивость электродов

## в водных растворах

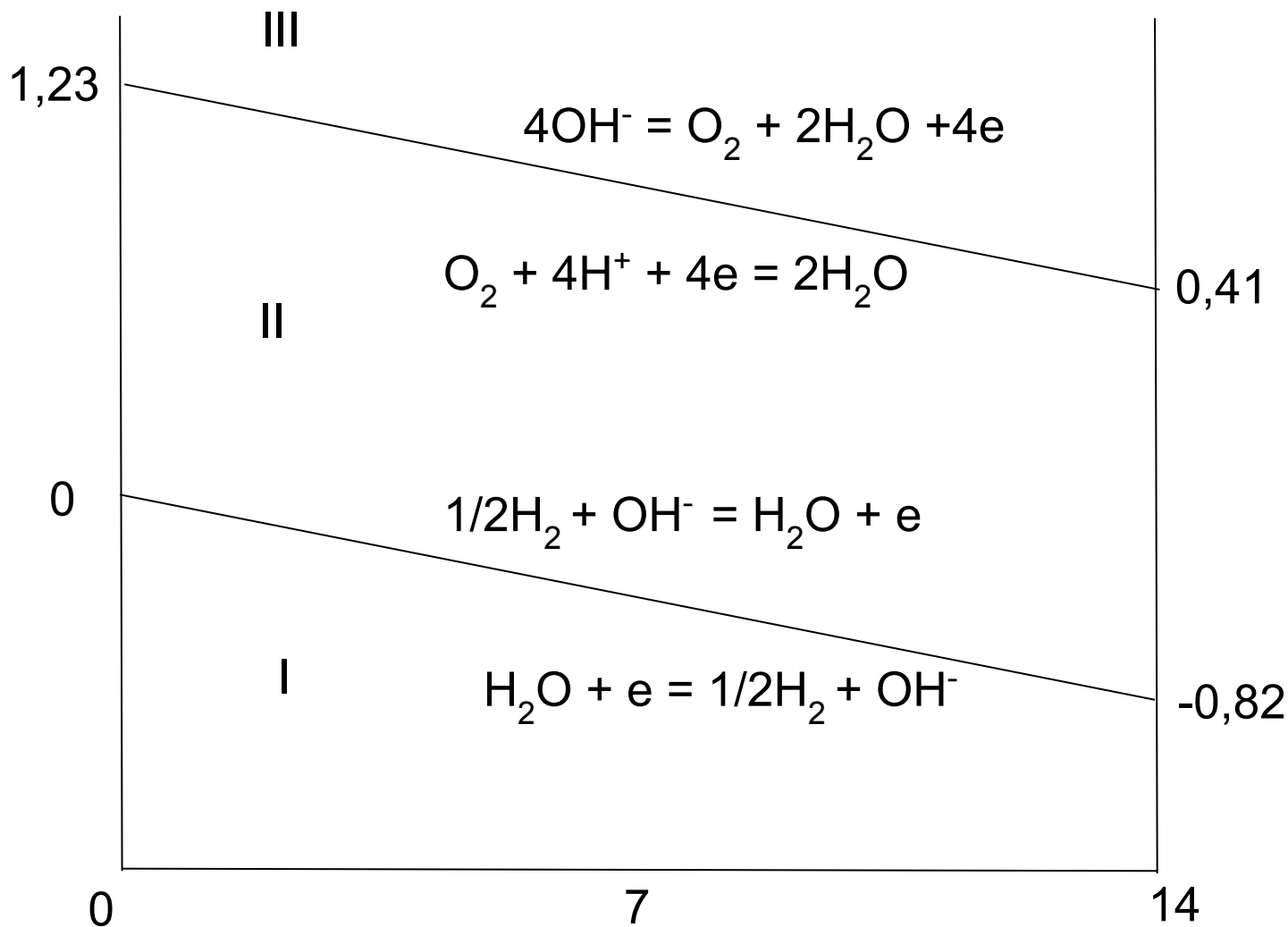
Большинство электрохимических процессов протекает в контакте с водой и воздухом. Для того, чтобы на электроде установился равновесный потенциал, необходимо отсутствие всех видов побочных реакций.

Возможность получения равновесного потенциала какого-либо электрода определяется соотношением равновесных потенциалов этого электрода и электрохимической реакции с участием растворителя.

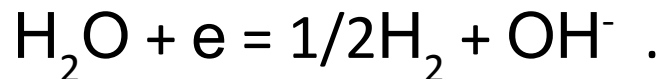
Если *растворитель – вода*:



Построим *диаграмму устойчивого состояния воды*, по оси ординат отложим равновесные потенциалы, а на оси абсцисс – значения pH.



**Область I.** Электроды в этой области имеют потенциал отрицательнее  $E_p$  водородного электрода, следовательно, на данном электроде идет реакция окисления, а на водородном электроде – реакция восстановления:



Следовательно, данный электрод в водном растворе термодинамически неустойчив: электрод окисляется, а вода разлагается с выделением водорода.

**Область II.** Электроды в этой области имеют потенциал положительнее  $E_p$  водородного электрода и отрицательнее  $E_p$  кислородного электрода.

Рассмотрим сначала пару  $H_2 | H_2O, M^{z+} | M$ .

На правом электроде этого элемента идет реакция восстановления:  $M^{z+} + ze = M$ ,

а на левом – окисления:  $1/2H_2 + OH^- = H_2O + e$ .

Так как в электролите нет растворенного водорода, эти реакции невозможны.

на правом электроде идет восстановление кислорода, а на левом – окисление металла:  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$  и  $M - ze = M^{z+}$ .

Таким образом, в области II электроды термодинамически неустойчивы, если в электролите есть растворенный кислород.

Если продувкой инертным газом (азотом или гелием) удалить растворенный кислород, то в области II электроды будут термодинамически устойчивыми.

В этой области на кислородном и водородном электродах реакции идут с образованием воды (разложения воды нет), поэтому она называется *зоной устойчивого состояния воды*.

*Область III.* Потенциалы электродов в этой области положительнее  $E_p$  кислородного электрода:  $O_2 | H_2O, M^{z+} | M$ .

На правом электроде элемента идет реакция восстановления  $M^{z+} + ze = M$ , а на левом – окисление  $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ .

Таким образом, электроды в области III термодинамически неустойчивы, они выделяют воду с

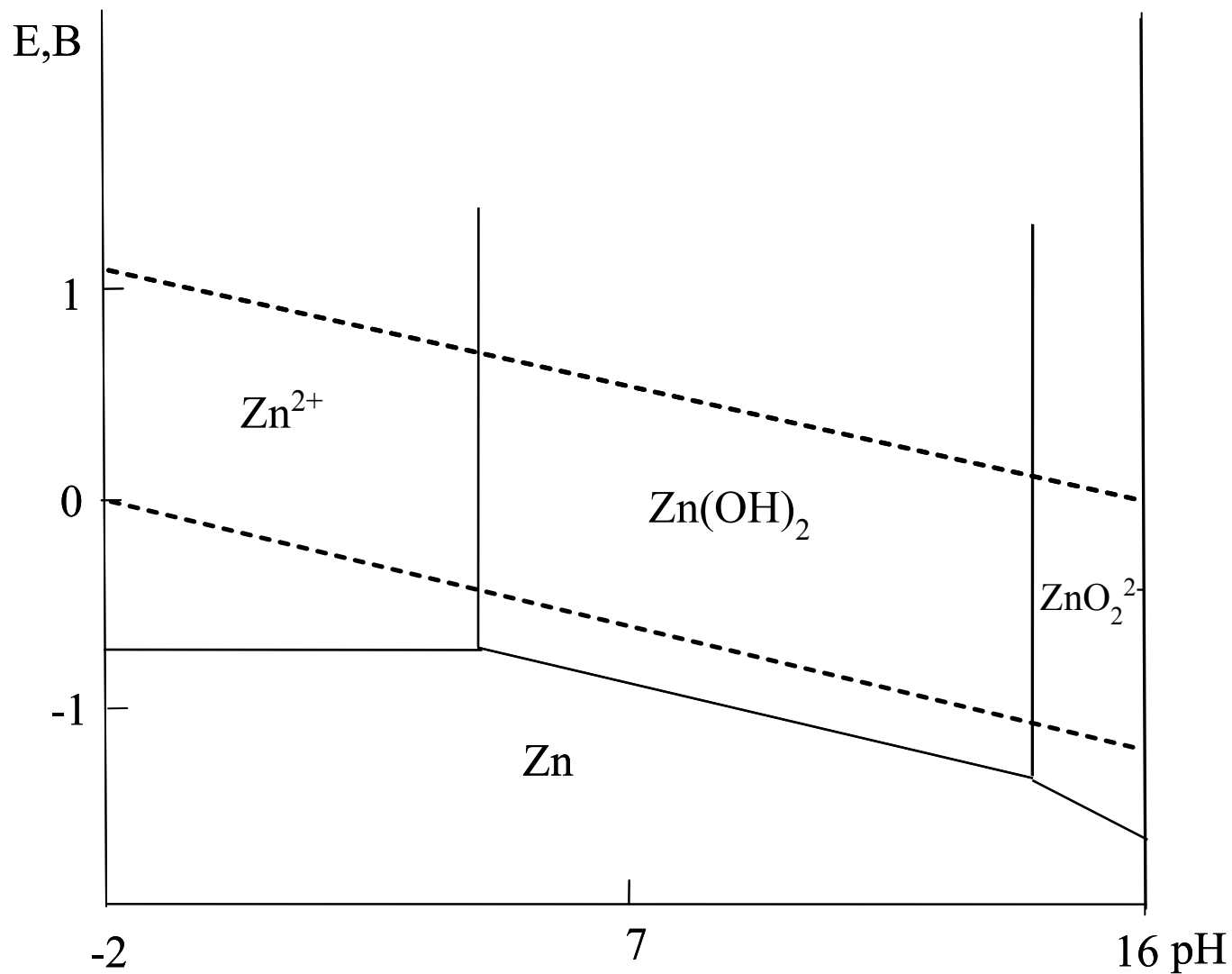
Таким образом, *область термодинамической устойчивости электродов* в водных растворах находится между линиями равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов.

Если вместо воды взять другой растворитель, например, апротонный растворитель – диметилформамид, то область термодинамической устойчивости будет шире. В таком растворителе термодинамически устойчивы даже щелочные металлы.

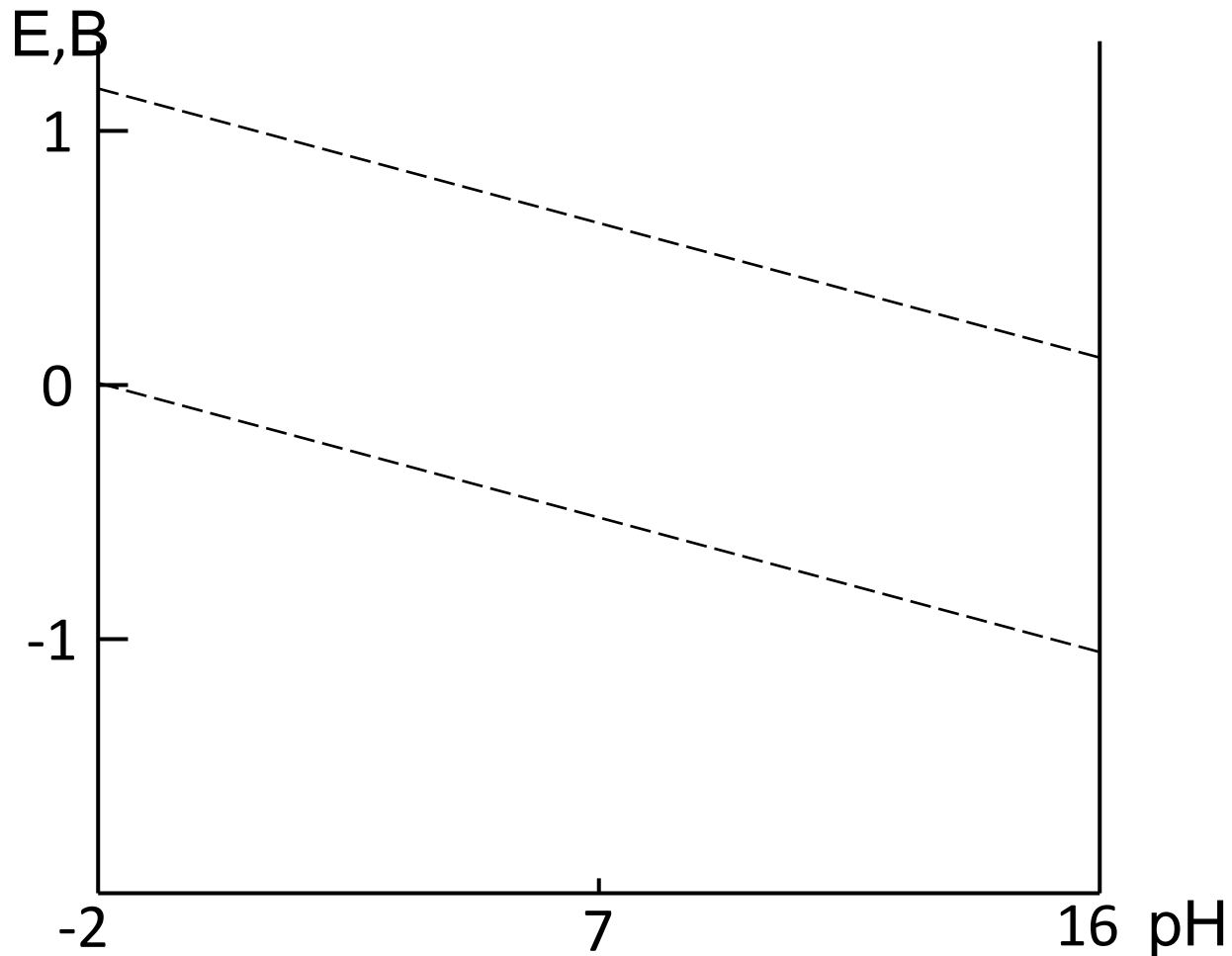
Рассмотренные выше простейшие примеры не исчерпывают всех особенностей равновесий с растворителем. Возможность образования комплексных ионов, состав которых изменяется с величиной рН, гидроксидов и основных солей значительно усложняет взаимодействие с растворителем. Это было учтено бельгийским ученым Пурбе и отражено на диаграммах, которые получили название диаграммы Пурбе.

# Диаграммы Пурбе.

## Построение диаграммы Пурбе для цинка



# Построение диаграммы Пурбе для цинка



Рассмотрим взаимодействия между металлическим цинком, его ионами и водой при разных значениях pH.



Для построения диаграмм необходимо:

- знать основные реакции (окисления, восстановления, комплексообразования, осаждения);
- знать их количественные характеристики (ПР, изобарно-изотермические потенциалы);
- графически оформлять в координатах  $E - pH$ .

Диаграмму Пурбе строят для четырех значений концентрации, отличающихся на два порядка:  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^0$ .

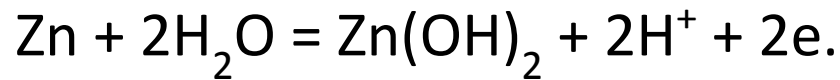
1) В кислых растворах при анодной поляризации на цинковом электроде идет реакция с образованием простых гидратированных ионов цинка:  $Zn = Zn^{2+} + 2e$ .

Равновесный потенциал этой реакции не зависит от pH:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

и на диаграмме Пурбе изобразится прямой линией параллельной оси pH.

2) При увеличении pH природа анодной реакции изменяется:



Равновесный потенциал этой реакции не зависит от концентрации ионов цинка и зависит от pH раствора.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = E^0 - 0,059 \text{ pH}$$

На диаграмме линия равновесных потенциалов этой реакции имеет угол наклона 59 мВ/1рН.

3) Гидроксид цинка может быть получен из ионов цинка при увеличении pH:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ . Константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad K = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad \lg K = \frac{2 \lg a_{\text{H}^+}}{\lg a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad \lg K = -11,26$$

$$\text{pH} = \frac{11,26 - \lg a_{\text{Zn}^{2+}}}{2}. \quad \text{При } a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \quad \text{pH} = 5,63.$$

На диаграмме Пурбе линия, отражающая равновесие между ионами цинка и гидроксидом цинка при активности ионов цинка равной 1 – вертикальная линия при  $pH = 5,63$ . При уменьшении активности ионов цинка эта линия будет смещаться в область более высоких значений  $pH$ .

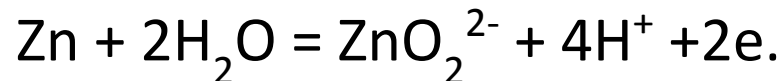
4) В сильнощелочных растворах  $Zn(OH)_2$  растворяется с образованием цинкатов:  $Zn(OH)_2 = ZnO_2^{2-} + 2H^+$ . Константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{a_{ZnO_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Zn(OH)_2}} \quad \lg K = -29,48 \quad pH = \frac{29,48 + \lg a_{ZnO_2^{2-}}}{2}$$

При  $a_{ZnO_2^{2-}} = 1$ ,  $pH = 14,74$ .

На диаграмме Пурбе линия, отражающая равновесие между гидроксидом цинка и цинкат-ионами – вертикальная линия при  $pH = 14,74$ . При уменьшении активности цинкат-ионов эта линия смещается в область меньших значений  $pH$ .

5) Образование цинката может происходить при анодной поляризации цинка в сильнощелочных растворах по реакции:



Равновесный потенциал этой реакции:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ZnO}_2^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnO}_2^{2-}} - 0,118 \text{pH}$$

Равновесный потенциал этой реакции зависит от концентрации ионов цинка и pH раствора и изображается на диаграмме Пурбе наклонной линией с угловым коэффициентом 118 мВ/1рН.