

Применение диаграммы Пурбе для оценки реакционной способности химических соединений

Сделал: студент гр. 4301-51

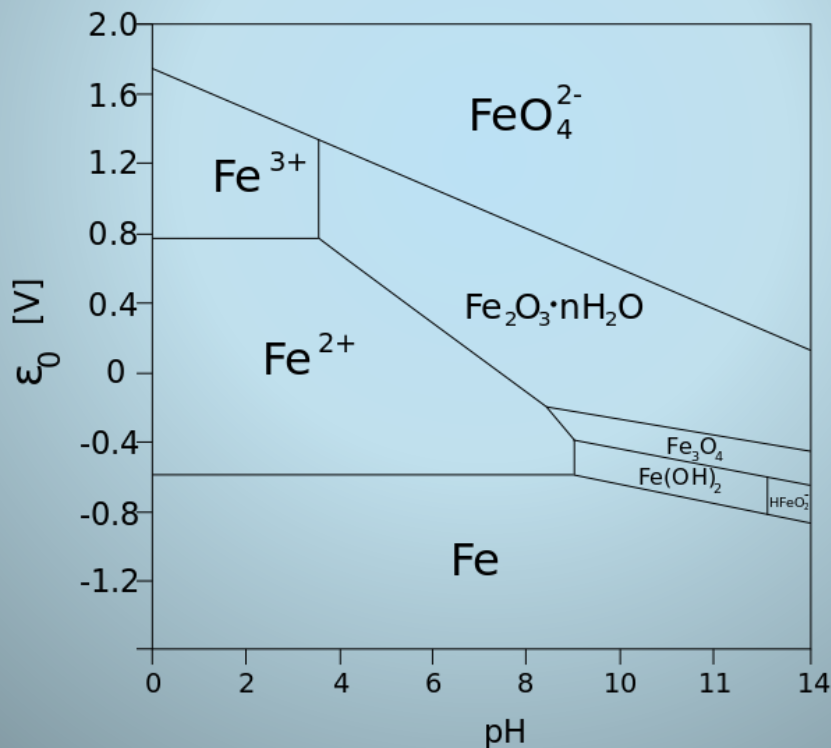
Ганиев Д. И.

Проверил: Исхакова И. О.

- **Марсель Пурбе** родился 16 сентября 1904 года в Мышега (Алексинский, Тульская область, Россия) бельгийский химик русского происхождения. Его отец был консультантом по вопросам инженерных проектов. Блестящий химик, он сделал свои самые известные открытия в ходе исследовательских работ в Открытом университете Брюсселя. Изучал коррозию и способы её предотвращения. Его самым большим достижением является определение потенциала рН, более известный как «**Диаграмма Пурбе**».
- Диаграммы Пурбе это термодинамические диаграммы построены с помощью уравнения Нернста, визуализирующие взаимосвязи между возможными фазами системы, ограниченными линиями, представляющими реакции между ними. Диаграммы известны, как фазовые диаграммы.
- В 1963 году Пурбе издал «Атлас электрохимических равновесий», который содержит потенциал-рН-диаграммы для всех элементов, известных на то время. Пурбе и его коллеги начали над ним работать ещё в начале 1950-х.
- В честь заслуг и достижений Марсея Пурбе его именем названа награда которая вручается За содействие международному сотрудничеству на Международном коррозионном конгрессе раз в три года.

Диаграмма Пурбе (диаграмма преобладающих форм, E-pH диаграмма) - диаграмма, наглядно отображающая термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул, атомных кристаллов и металлов) в растворах при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала E. Предложена Марселем Пурбе.

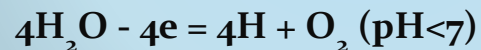
Для каждого элемента можно построить свою диаграмму Пурбе. Диаграммы Пурбе для одного элемента могут отличаться в зависимости от температуры, растворителя и присутствия лигандов в растворе. Однако как правило приводятся диаграммы Пурбе для водных растворов при 25С. Диаграммы Пурбе строятся на основании уравнения Нернста и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



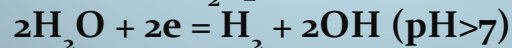
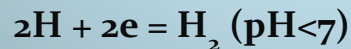
КАК УСТРОЕНА ДИАГРАММА ПУРБЕ

● Диаграмма Пурбе строится в координатах E (ордината) - pH (абсцисса). Она отражает формы, которые термодинамически устойчивы при данном значении pH и окислительно-восстановительного потенциала среды. При меньшем потенциале соответствующая форма может быть восстановлена до нижележащей (если таковая существует), при более высоком - окислена до вышележащей (если таковая существует). Границы между формами существования раствор-твёрдое или раствор-газ обычно зависят от концентрации растворенных форм; границы между формами существования растворённых форм от их концентрации, как правило, не зависят.

● Часто на диаграмму Пурбе наносят границы области существования воды. Верхняя из них ($E=1.23-0.059\text{pH}$) соответствует выделению кислорода (то есть при более высоких потенциалах возможно окисление воды до кислорода):



● Нижняя граница ($E=-0.059\text{pH}$) соответствует выделению водорода (то есть при меньших потенциалах возможно восстановление воды до водорода):



Что может предсказать диаграмма Пурбе

- Диаграмма Пурбе - мощнейшее средство предсказания направления химических реакций соединений данного элемента. Из неё можно определить условия большинства кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций соединений данного элемента без учета взаимодействия с посторонними ионами. По ней можно предсказать процессы диспропорционирования и конпропорционирования разных форм, возможность выделения ими водорода и кислорода. Сопоставляя диаграммы Пурбе для двух элементов можно предсказать окислительно-восстановительные реакции между их соединениями. Таким образом, диаграмма Пурбе для некоего элемента в сжатой форме отображает его неорганическую химию.

Ограничения применимости диаграммы Пурбе

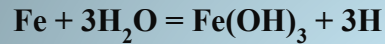
- Диаграмма Пурбе отображает только термодинамически устойчивые формы. Кинетически устойчивые (они же метастабильные) формы на ней не отображаются. Поэтому она неприменима для предсказания образования метастабильных форм. Например такая форма, как гипохлорит-ион OCl метастабильна (неустойчива термодинамически, но диспропорционирует крайне медленно). Поэтому на диаграмме Пурбе для хлора её нет и предсказать её образование (в частности, при диспропорционировании хлора) по диаграмме Пурбе невозможно:



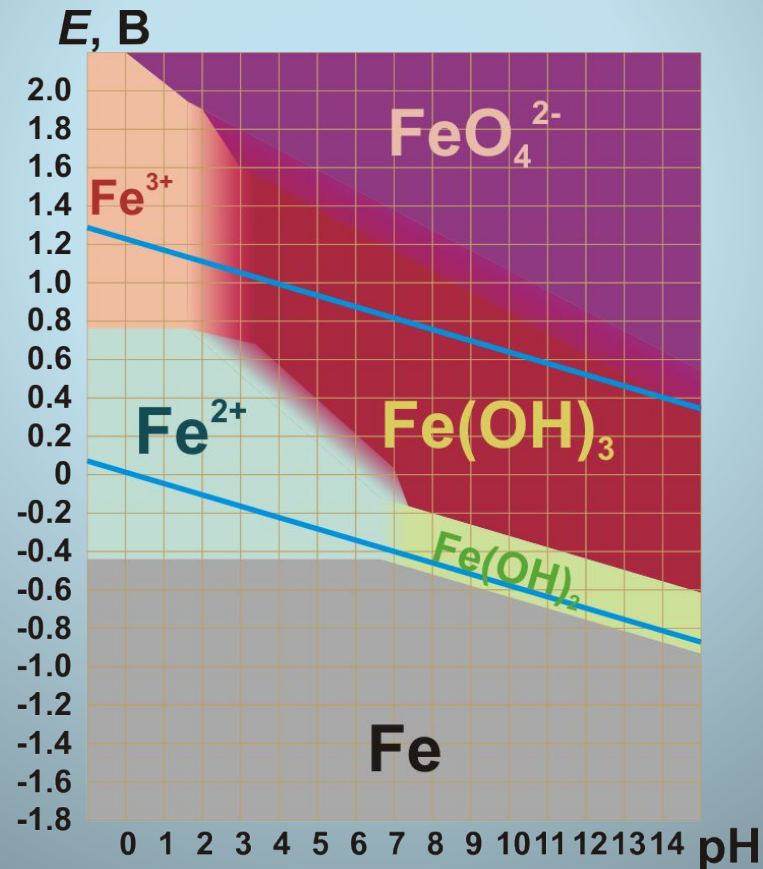
Кроме того, далеко не все процессы, предсказанные по диаграмме Пурбе имеют достаточно большую скорость, чтобы быть заметными.

Предсказание гидролиза

- Если при каком-то значении pH существует гидроксид, значит, свободный ион при этом значении pH гидролизуется. Пример 1. На диаграмме Пурбе для железа при pH>4 устойчив Fe(OH)₃, а Fe неустойчив. Значит, при pH>4 ион Fe будет полностью гидролизываться:



Гидролиз иона Fe идёт при pH<4. Точное значение pH зависит от концентрации иона Fe (размазанная граница).



Предсказание конпропорционирования

- Если при данном значении pH две формы разделены третьей, то эти две формы будут конпропорционировать с образованием третьей.

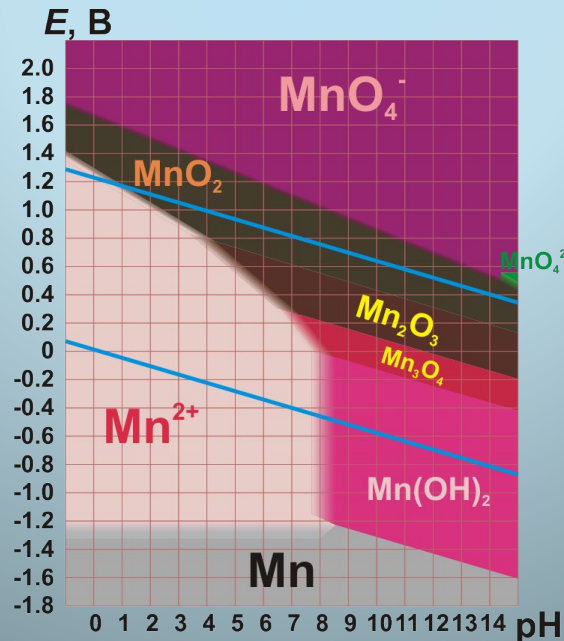
Пример 1. На диаграмме Пурбе для марганца при pH 0-3 Mn и MnO_4^- разделены MnO_2 . Значит, Mn и MnO_4^- будут конпропорционировать:



Пример 2. На диаграмме Пурбе для марганца при pH 4-7 Mn и MnO_4^- разделены двумя формами (MnO_2 , Mn_2O_3). Это значит, что Mn и MnO_4^- будут конпропорционировать. При этом возможно два продукта, причем преобладающий продукт зависит от соотношения реагентов или взаимной скорости двух конкурирующих реакций:



Пример 3. На диаграмме Пурбе для марганца в диапазоне pH 0-14 между MnO_2 и MnO_4^- промежуточных форм нет. Значит, в этом диапазоне pH MnO_2 и MnO_4^- конпропорционировать не будут.

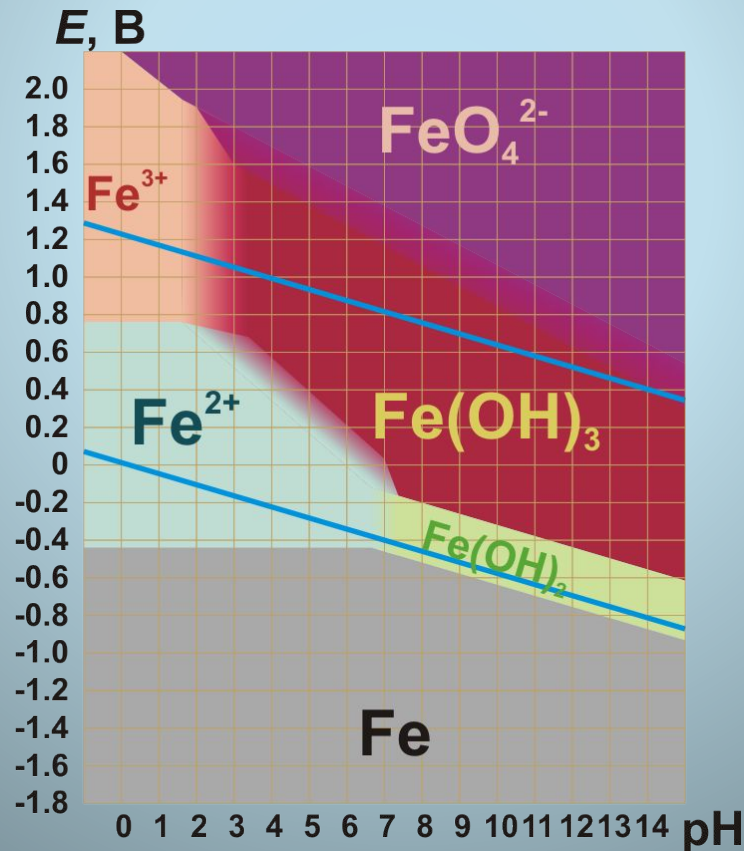


ПРЕДСКАЗАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

- Если некая форма целиком лежит выше области существования воды, она может разлагаться с выделением кислорода. Пример. На диаграмме Пурбе для железа область существования ферратов FeO_4 лежит гораздо выше области существования воды (особенно в кислой области). Поэтому при подкислении ферраты разлагаются с выделением кислорода:



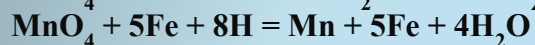
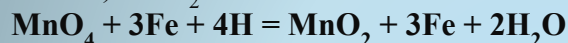
- Окисление металлов кислородом происходит далеко не всегда за счёт эффекта пассивирования.



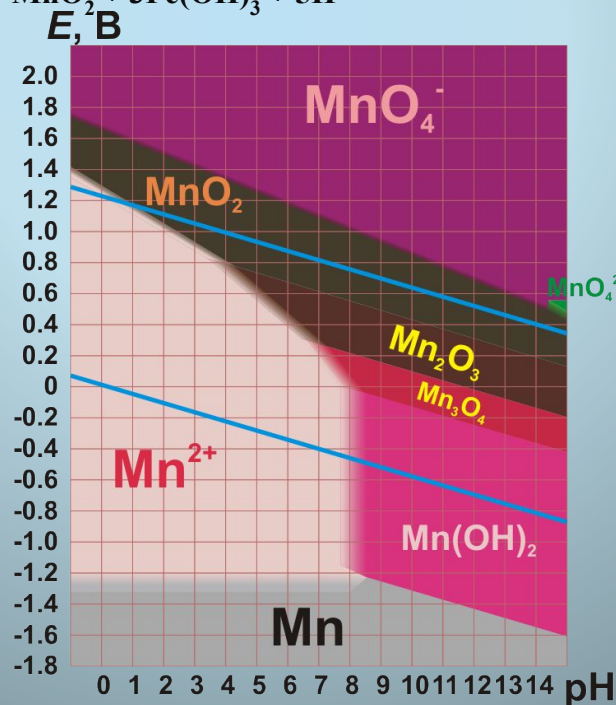
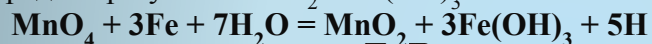
Предсказание окислительно-восстановительных реакций между соединениями двух элементов

- Если при некотором pH форма существования одного элемента лежит заметно (хотя бы на 0.2 В) выше формы существования другого элемента, то вышележащая форма окислит нижележащую. При этом образуются формы, область устойчивости которых лежит между ними.

Пример. Область существования MnO_4^- (диаграмма для марганца) лежит выше, чем область существования Fe (диаграмма для железа). Значит, MnO_4^- может окислять Fe. В кислой среде при этом образуется Fe и (в зависимости от соотношения реагентов) MnO_2 или Mn:



В нейтральной среде образуются MnO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Конец!!!

Спасибо за внимание!!!

