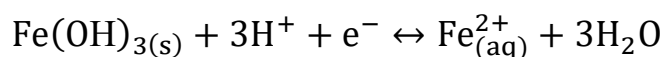


В теоретической электрохимии возможно обосновать устойчивость той или иной формы металлов в растворах в зависимости от рН среды. Для этих целей используют различные соотношения физико-химических характеристик в виде диаграмм Пурбэ. Диаграммы Пурбэ или диаграммы потенциал – рН представляют собой рассчитанные, исходя из уравнения Нернста, зависимости значений термодинамического потенциала от рН. Диаграммы позволяют определить различные состояния данного металла в зависимости от рН и электродного потенциала, а также области, отвечающие устойчивости этих состояний.

## 2.1 Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$

Диаграмма потенциал – рН (обозначается как  $E = f(\text{pH})$ ) показывает изменение потенциала  $E$  редокс - пары (например,  $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$ ) в зависимости от рН при заданной температуре (часто 25 °С). Обычно в уравнении полуреакции для редокс – пары участвуют ионы  $H^+$  или  $OH^-$ , что приводит в соответствии с уравнением Нернста к появлению рН – зависимости в выражении для равновесного потенциала. Например, полуреакция редокс пары  $Fe(OH)_{3(s)}/Fe_{(aq)}^{2+}$  запишется в виде:

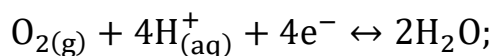


Необходимо ввести начальные условия для определения значений стандартных потенциалов основных пар.

-Условие №1: полная концентрация веществ в растворенном состоянии фиксирована и равна  $C_0$ . Ее называют еще рабочей концентрацией.

-Условие №2: предполагается, что все газы находятся под давлением 1 бар.

Например, полуреакция для редокс – пары  $O_{2(g)}/H_2O$  запишется как:



$$E = E^0 \left( \frac{O_{2(g)}}{H_2O} \right) + \frac{0.06}{4} \lg(P_{O_{2(g)}} * \frac{[H^+]^4}{p^{ref} * (C^{ref})^2})$$

где  $p^{ref} = 1$  бар,  $C^{ref} = 1$  моль/л.

Если подставить давление кислорода 1 бар и использовать значение стандартного потенциала пары (1,23 В), получим:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

-Условие №3: на границе раздела двух областей устойчивости растворенных веществ предполагается, что концентрация также равномерно