

Тема 6. Диаграммы рН-Eh (часть 1)

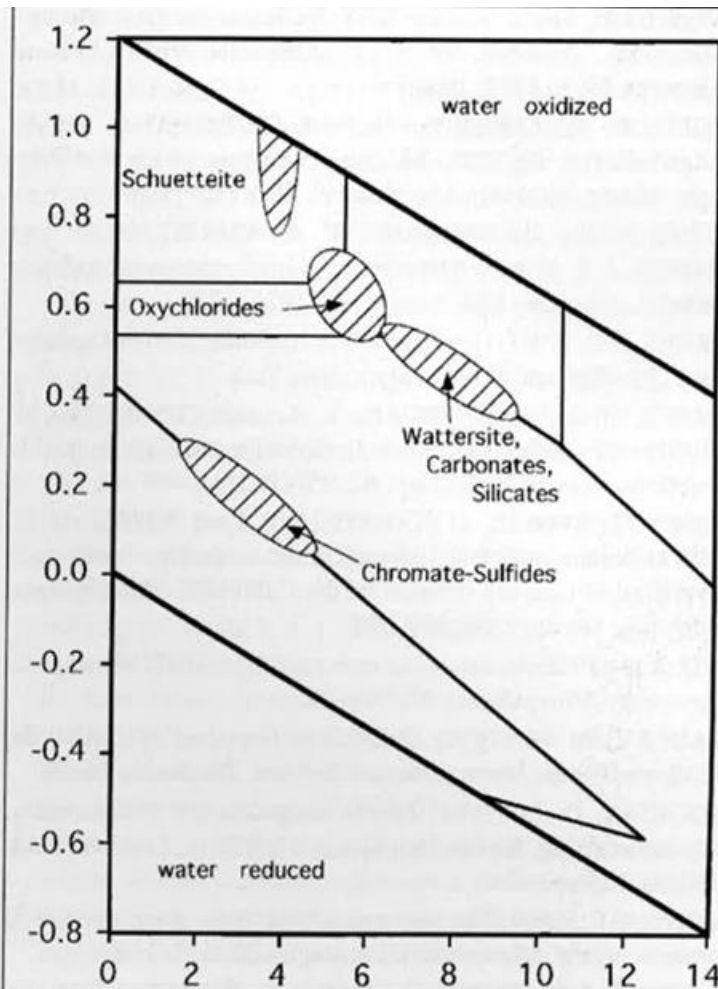
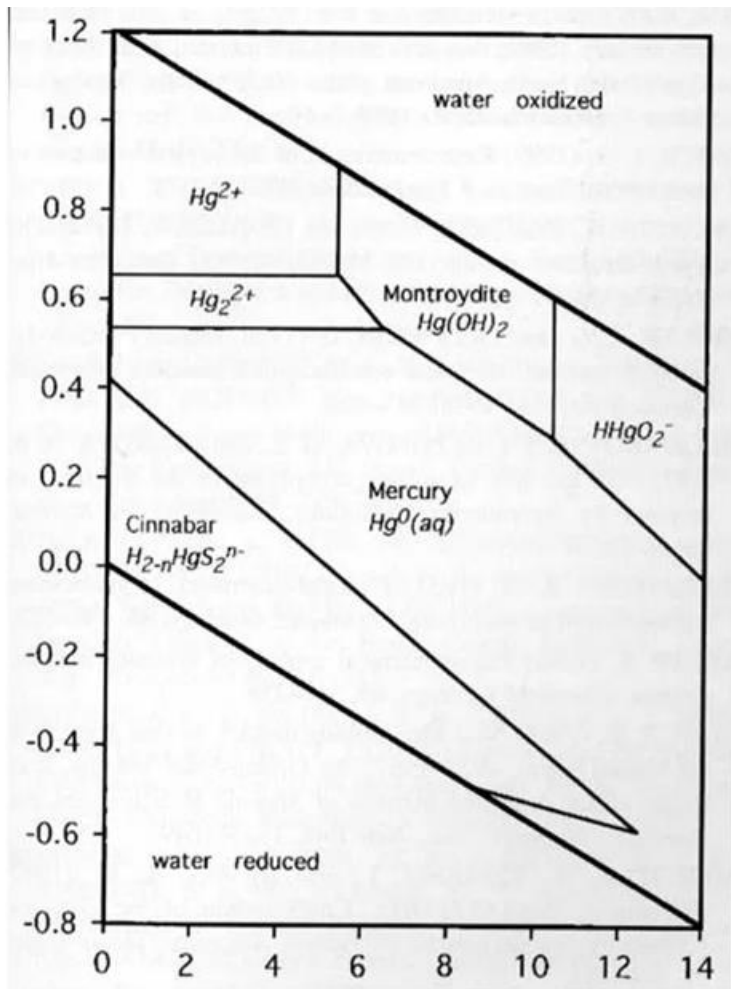
Использование диаграмм рН - Eh

Диаграммы в координатах рН – Eh были предложены М.Пурбэ. Это фазовые диаграммы в координатах интенсивных параметров, характеризующих кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия среды. В качестве последних используется потенциал относительно стандартного водородного электрода Eh.

Диаграммы позволяют визуализировать свойства соединений химических элементов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Диаграммы позволяют предсказывать устойчивые фазы и преобладающие формы растворенных веществ, устойчивые ассоциации твердых фаз, реконструировать условия образования минеральных ассоциаций в природе, а также решать ряд частных геохимических задач.

Вместе с тем, применение диаграмм ограничено в отношении сложности систем, и препятствий в изменении равновесных окислительно-восстановительных потенциалов в природных средах.



Пример использования диаграммы рН-Eh в геохимии. Условия образования гипергенных минералов ртути

Диаграммы рН-Eh характеризуют фазовый состав и концентрации растворенных соединений в заданных окислительно-восстановительных условиях безотносительно того, чем определяются эти условия.

Для этого используется подход, развитый в электрохимии – разделение окислительно-восстановительных реакций на две полуреакции. При этом в запись полуреакций вводится электрон, реально не существующий в водных растворах, но появляющийся в электрохимических процессах на поверхности инертного электрода.

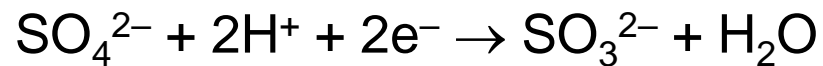
Разность двух полуреакций соответствует окислительно-восстановительной реакции. Физически такое разделение возможно в двух электрохимических ячейках, связанных между собой электродами с проводником между ними и электрохимическим мостиком, допускающим диффузионный перенос заряда ионами.

Проиллюстрируем подход к записи полуреакций (в европейской традиции) на примере реакции взаимодействия перманганата калия (окислителя) с сульфитом натрия (восстановителем) в кислой среде (среда взята для определенности продукта восстановления иона перманганата до иона Mn^{2+}).

Полная реакция выглядит сложно:



Запись происходящего с элементами переменной валентности через полуреакции существенно проще:



Получить полную реакцию можно, уравнив количество электронов, вычтя из первой полуреакции вторую и добавив катионы, не участвующие в окислении и восстановлении.

Важно: При записи полуреакций для совместимости с уравнением Нернста должны соблюдаться следующие правила:

А) Окисленная форма элемента записывается слева, восстановленная - справа (тогда электроны тоже оказываются слева):



Б) Баланс заряда в полуреакции уравнивается добавлением протонов (обычно – слева):

В) Материальный баланс по водороду уравнивается водой, при этом должен сойтись баланс по кислороду (контроль!).

Подход через полуреакции обладает важным преимуществом – возможностью абстрагироваться от конкретной пары веществ – окислителя и восстановителя, и охарактеризовать свойства одного из них, как функции обобщенных показателей среды.

При этом, однако возникает проблема – какими химическими реакциями задаются эти свойства среды [проблема потенциал-задающих реакций»].

Основой для построения диаграмм рН-Eh является уравнение Нернста

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ОКИСЛ.}}^l}{a_{\text{ВОССТ.}}^m}$$

где n – число электронов, участвующих в полуреакции;

T – температура (в Кельвинах);

$R = 8,3143$ Дж/моль – универсальная газовая постоянная;

$F = 96485$ Кл/моль – число Фарадея;

l, m – стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительной реакции;

E° - стандартный потенциал данной пары веществ (в Вольтах).

E° рассчитывается по уравнению:

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF}$$

где $\Delta_r G^\circ$ - свободная энергия Гиббса полуреакции.

Для стандартных условий ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$), и с учетом перехода к десятичным логарифмам, получим:

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 0.059$$

В этом случае уравнение Нернста примет вид:

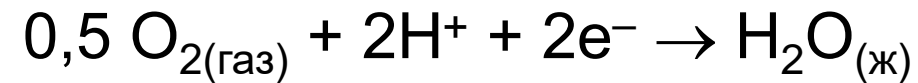
$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{ОКИСЛ.}}^l}{a_{\text{ВОССТ.}}^m}$$

На диаграммах рН – Eh множитель перед знаком логарифма соответствует тангенсу угла наклона линий. Наклон 0,059 В на 1 ед. рН для удобства часто именуют «нернстовский наклон».

Область устойчивости воды на диаграмме pH – Eh

Область устойчивости воды ограничена линиями равновесия полуреакций разложения/образования воды на составляющие газообразные кислород и водород при данных T и p. Запишем полуреакции и выведем соответствующие уравнения для Eh:

Для верхней границы, соответствующей равновесию воды с кислородом:



$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{0.5} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

С учетом того, что $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ и $p_{\text{O}_2}^{0.5} = 1$, а $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получим

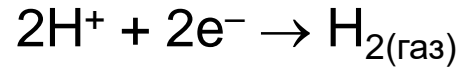
$$Eh = E^\circ - 0.059\text{pH}$$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 0.5\Delta_f G^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) = -237.15 \text{ кДж/моль}$, $E^\circ = 1.23 \text{ В}$,

и тогда уравнение верхней границы поля устойчивости воды примет вид:

$$Eh = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

Для нижней границы, соответствующей равновесию воды с водородом:



$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - 2\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) = 0$$

$$Eh = -0.059\text{pH}$$

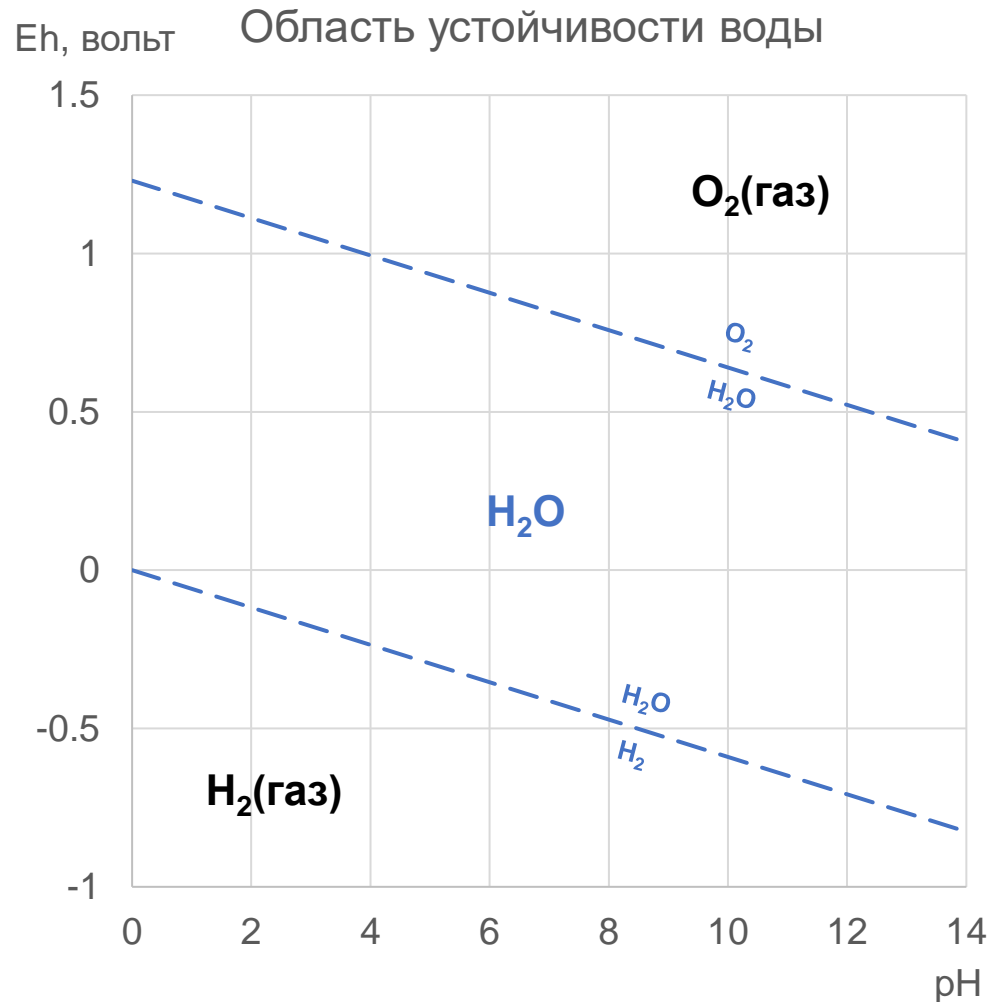


Диаграмма pH – Eh для системы
Н – О при температуре 25°C и давлении 1 бар.

Для удобства понимания диаграммы
границы полезно подписать – какое
вещество с какой стороны устойчиво.

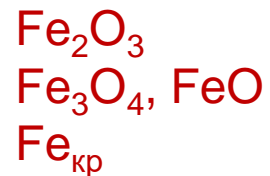
Диаграммы $pH - Eh$ для твердых фаз

Правило проведения границ: границы – линии совместного существования фаз, разделяющие области их устойчивости.

В качестве примера рассмотрим **систему минералов железа Fe – O – H** при 25°C и 1 бар общего давления.

В этой системе могут присутствовать 4 твердые фазы: Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит, FeO – вюстит и самородное $Fe_{кр}$.

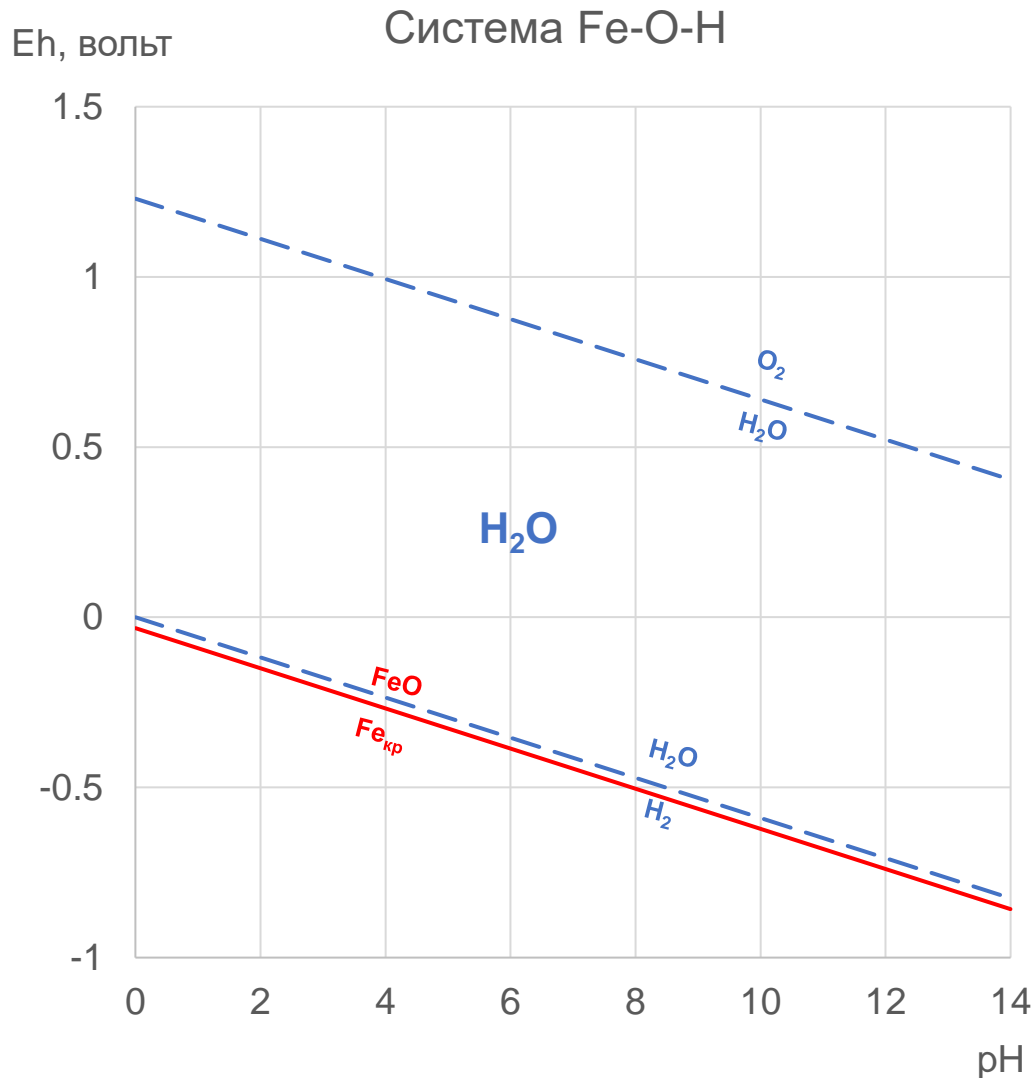
Для построения диаграммы полезно предварительно оценить ее «дизайн». В данном случае минералы содержат железо в разных степенях окисления – от 0 до +3. Если фазы расположить в порядке возрастания степени окисления, то самая восстановленная будет иметь поле устойчивости в нижней части диаграммы, самая окисленная – в верхней части, прочие между ними.



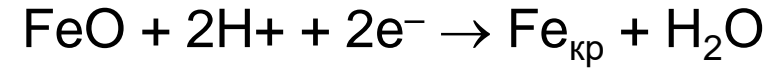
Построение удобно начинать снизу или сверху, последовательно отстраивая границы по этому перечню.

Особенность таких диаграмм – какие-то из фаз могут в данных условиях оказаться метастабильными, и не иметь собственного поля на диаграмме

На диаграммах рН – Eh, независимо от задачи, принято показывать область устойчивости воды в качестве универсального репера.



Рассчитаем положение границы FeO / Fe_{кр}



$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

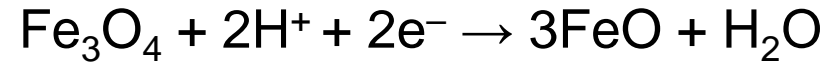
$$= E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = E^\circ - 0.059\text{pH}$$

$$\Delta_r G^\circ = 6.2 \text{ кДж/моль}$$

$$E^\circ = -0.032 \text{ В}$$

$$Eh = -0.032 - 0.059\text{pH}$$

Рассчитаем положение следующей границы
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{FeO}$



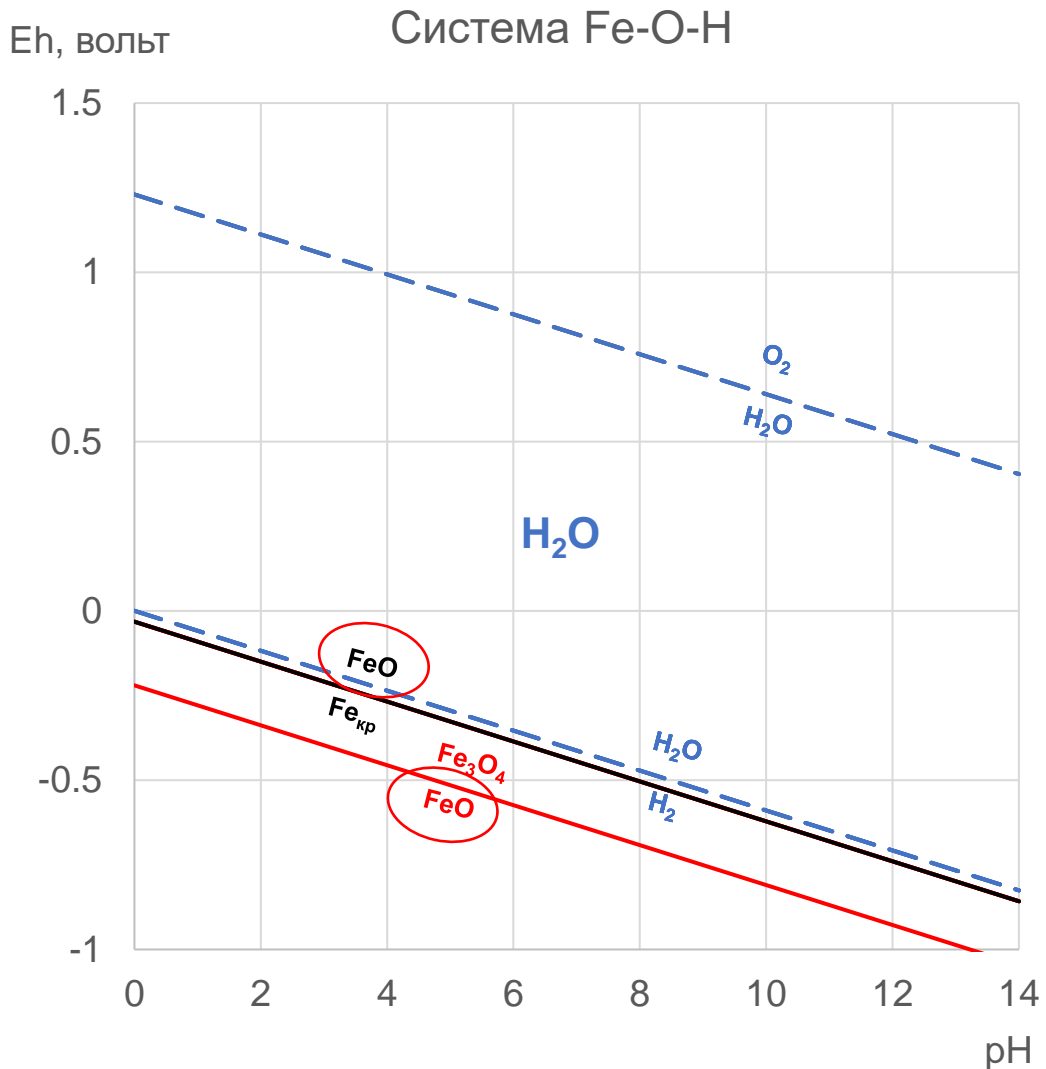
$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{FeO}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = E^\circ - 0.059pH$$

$$\Delta_r G^\circ = 42,48 \text{ кДж/моль}$$

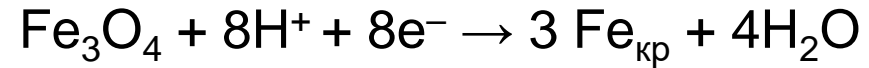
$$E^\circ = -0,22 \text{ В}$$

$$Eh = -0.22 - 0.059pH$$



Расчет показывает странный результат – при сравнении с ранее полученной границей фаза FeO оказывается ниже нижней границы и выше верхней. Это признак того, что фаза FeO может оказаться метастабильной.

Рассчитаем положение границы $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_{\text{кр}}$



$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{8} \lg \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

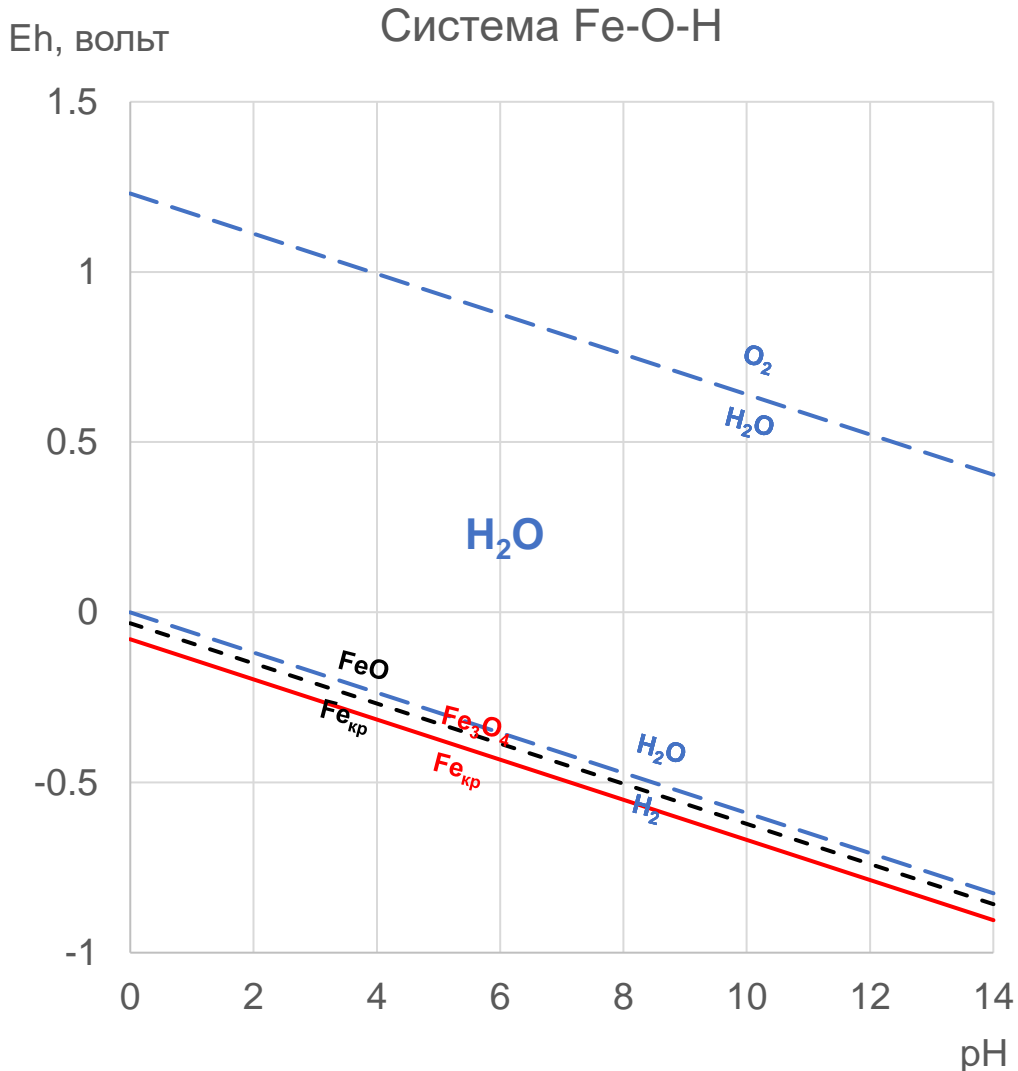
$$= E^\circ + \frac{0.059}{8} \lg a_{\text{H}^+}^8 = E^\circ - 0.059\text{pH}$$

$$\Delta_r G^\circ = 61,08 \text{ кДж/моль}$$

$$E^\circ = -0,079 \text{ В}$$

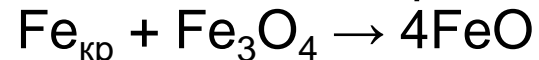
$$Eh = -0.079 - 0.059\text{pH}$$

Этот расчет показывает, что $\text{Fe}_{\text{кр}}$ окисляется до Fe_3O_4 раньше (при более восстановительных условиях), и FeO неустойчива.



Проверка устойчивости:

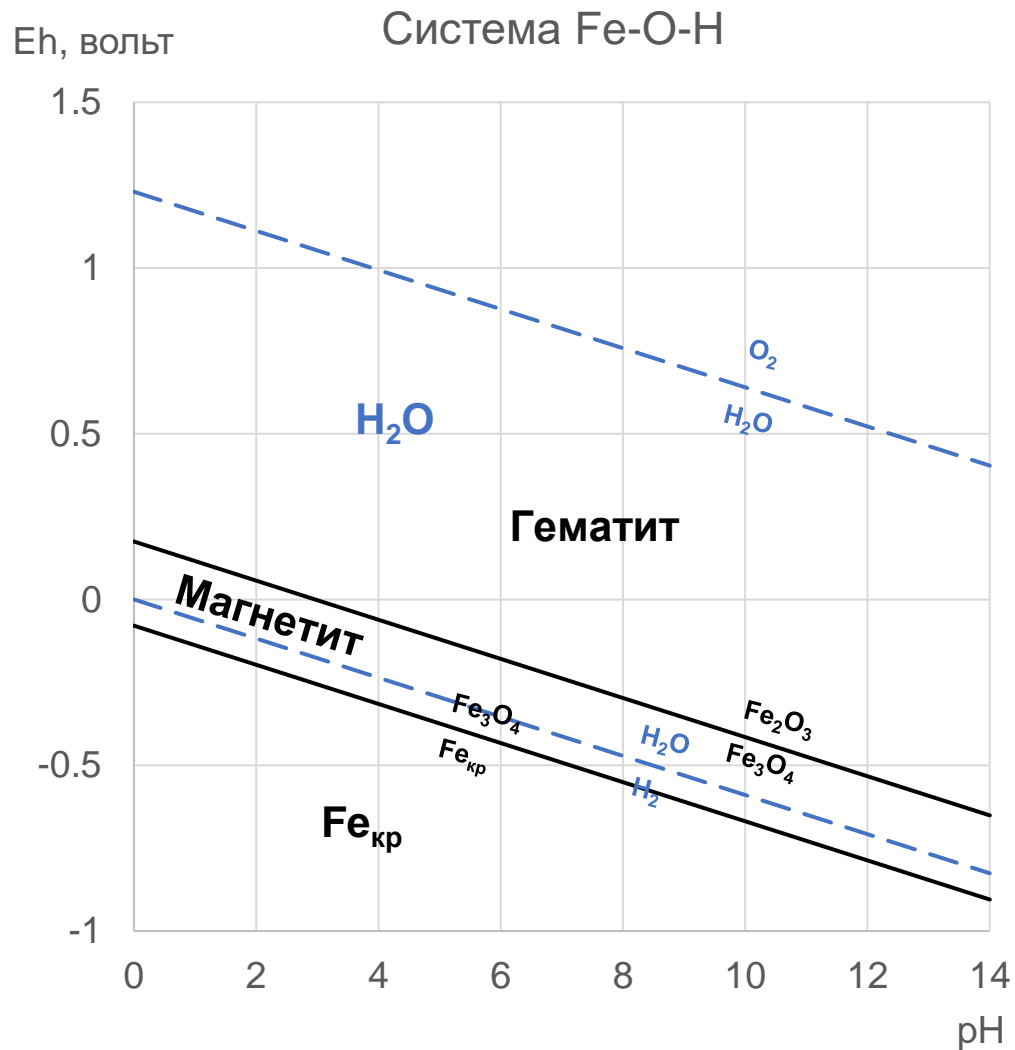
Рассчитаем энергетический эффект реакции:



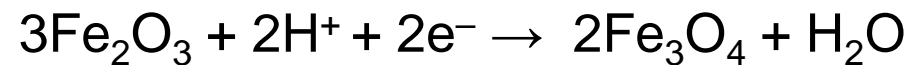
$$\Delta_r G^\circ = 36,28 \text{ кДж/моль}$$

Т.е. реакция идет с затратой энергии.

Самопроизвольно пойдет реакция обратная – разложение FeO . Вывод о метастабильности этой фазы подтвердился.



Рассчитаем положение границы Fe_2O_3 / Fe_3O_4

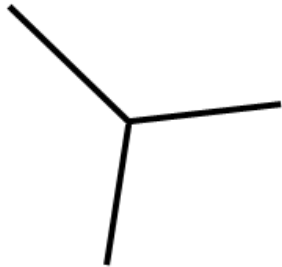


$$Eh = 0.175 - 0.059pH$$

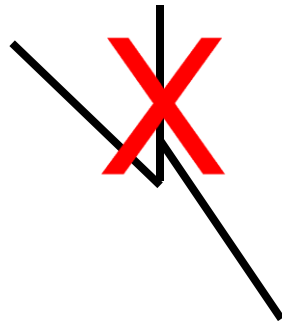
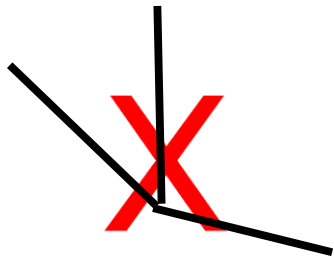
После этого диаграмма примет окончательный вид.

Область устойчивости $Fe_{кр}$ не перекрывается с областью устойчивости воды – вода восстанавливается железом с образованием магнетита и выделением водорода.

Топология фазовых диаграмм в координатах интенсивных параметров подчиняется четырем правилам Скрейнемакера.



Правильно



Неправильно

Следствие из 4-го правила Скрейнемакера для бинарных диаграмм:

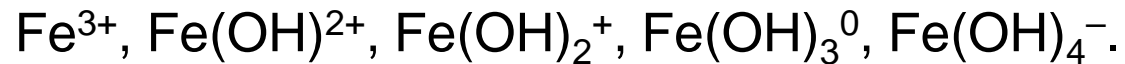
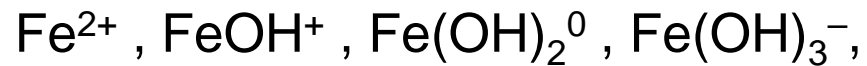
Углы, образованные границами, выходящими из узла (нонвариантной точки) диаграммы - меньше 180° .

Диаграммы $pH - Eh$ для растворенных соединений

Правило проведения границ: границы – линии равных содержаний (активностей) растворенных форм.

В качестве примера рассмотрим **систему растворенных форм железа Fe – O – H** при 25°C и 1 бар общего давления (при условии, что осаднения гидроксидов не происходит).

В этой системе могут присутствовать следующие ионы и молекулы:

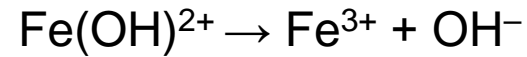


Построение такой диаграммы «в лобовую» технически трудоемко. Число возможных границ между формами определяется числом сочетаний: $C_2^9 = 9!/(7! \times 2!) = 36$.

При оценке «дизайна» диаграммы полезно выделить пары форм, реакции между которыми не сопровождаются изменением валентности («гидролитические») и наметить их положение на диаграмме в порядке увеличения числа лигандов OH^- , а затем переходить к окислительно-восстановительным реакциям, отстраивая их границы от узла к узлу.

Расчет гидролитических границ

Рассмотрим этот расчет на примере двух форм: Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Соотношение их активностей определяется реакцией диссоциации:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{FeOH}^{2+}}}$$

$$\frac{a_{\text{FeOH}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{дисс}}}$$

Граница между полями частиц проводится по условию $\frac{a_{\text{FeOH}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} = 1$, соответственно, $\frac{a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{дисс}}} = 1$.

Прологарифмировав это условие, и приняв во внимание, что $\text{p}K_{\text{w}} = \text{pH} + \text{pOH}$, получим уравнение для границы:

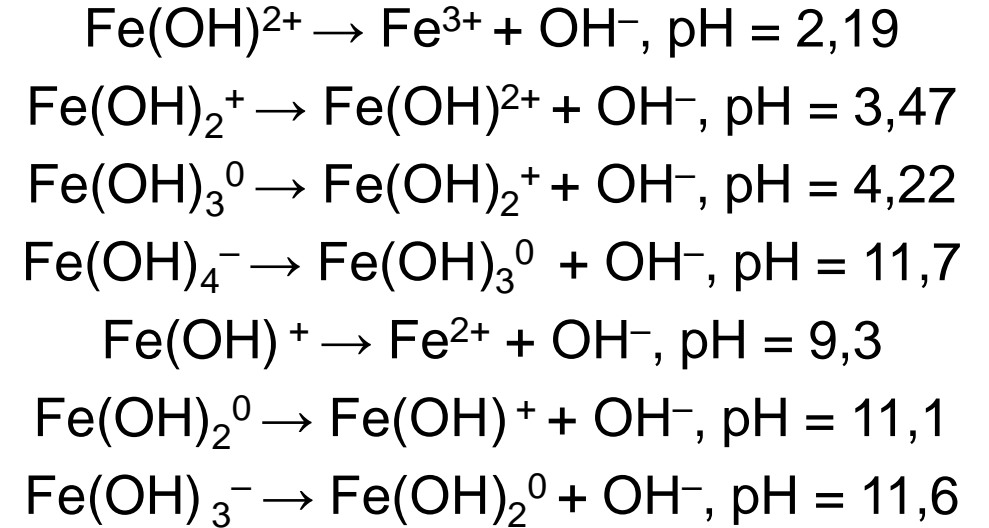
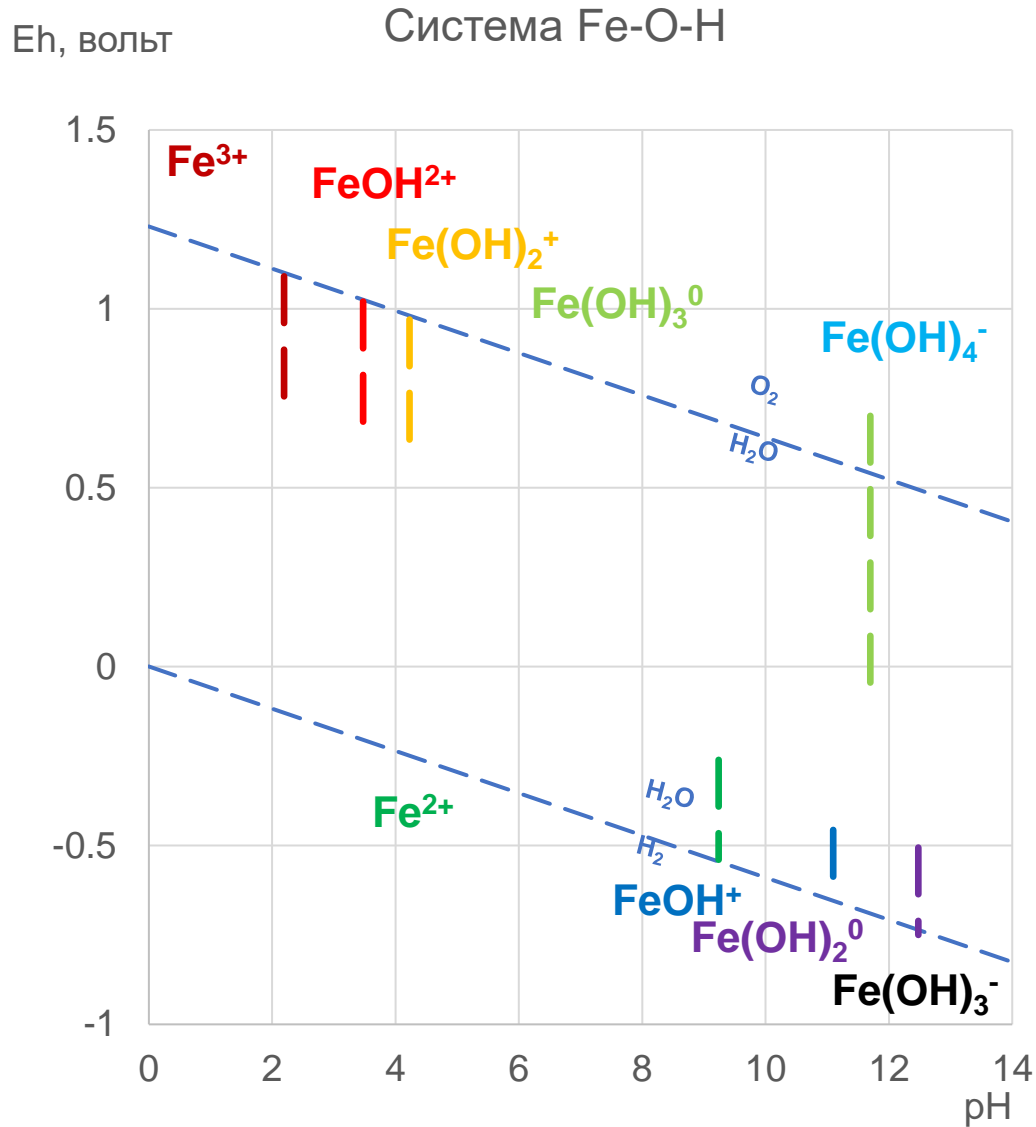
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{дисс}}$$

Из вида уравнения следует, что оно не зависит от Eh, и на диаграмме pH – Eh граница идет вертикально. Расчет $\text{p}K_{\text{дисс}}$ проводится через свободные энергии образования участвующих веществ, и для положения границы вышеуказанных форм, учитывая, что $\text{p}K_{\text{w}}(25^\circ\text{C})=14$, получаем:

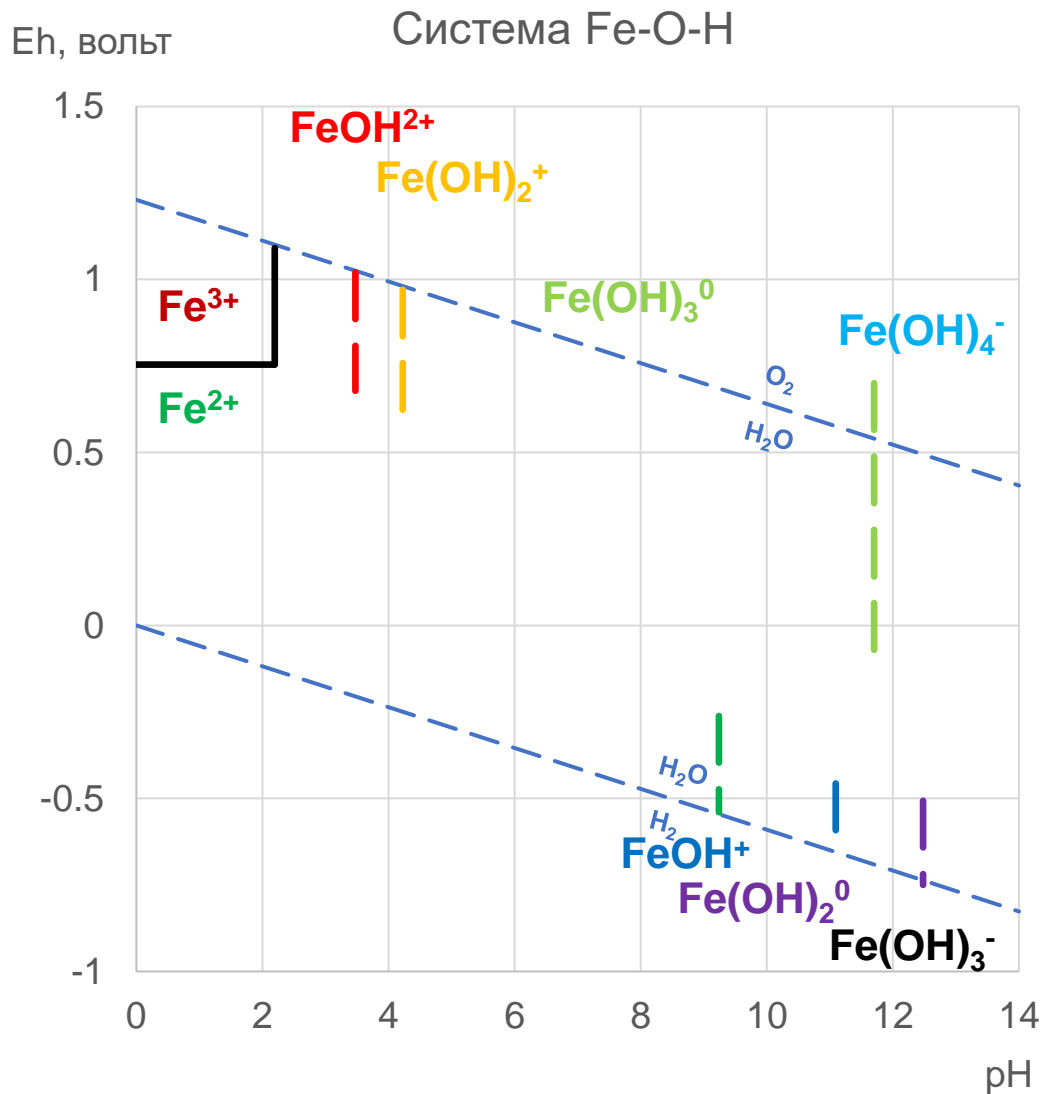
$$\text{pH} = 2,19$$

Для того, чтобы определить, с какой стороны границы какая частица, есть простой способ: из приведенного выше уравнения реакции по правилу Ле-Шателье следует, что добавка OH^- смещает реакцию влево. Поэтому на диаграмме поле $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ лежит в «щелочной» стороне от границы.

Рассчитаем и нанесем на диаграмму примерное положение границ растворенных форм



Примем во внимание, что формы Fe(III) должны проявляться в окислительных условиях – вверху диаграммы. Формы Fe(II) должны размещаться в нижней части области устойчивости воды.



Начнем строить границы форм с разными валентностями Fe, двигаясь последовательно слева. По предварительному дизайну диаграммы, первая граница – это полуреакция

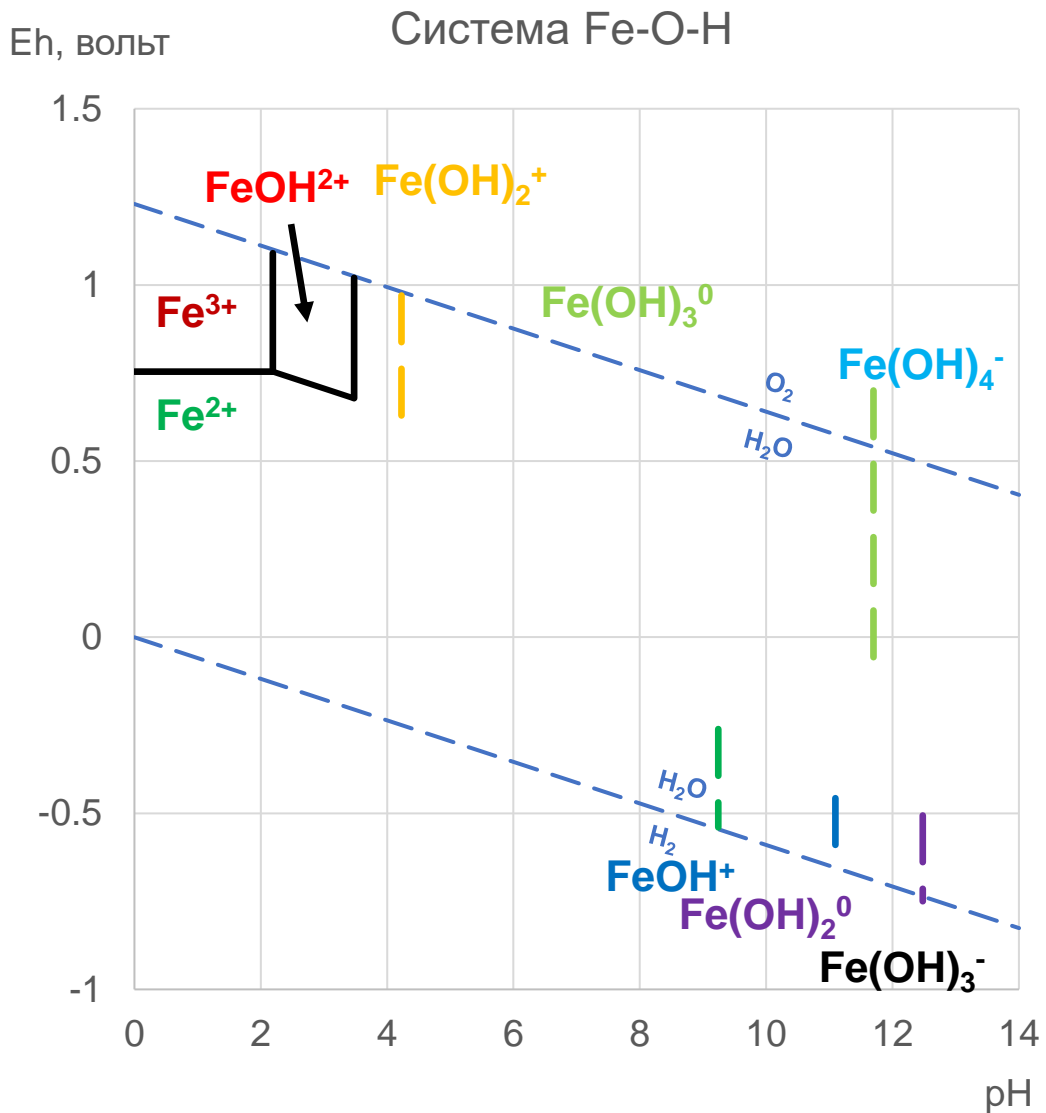
$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$$

$$Eh = E^\circ + \frac{0.059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

При условии на границе: $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$ выражение под логарифмом в уравнении Нернста обращается в 0, и уравнение границы:

$$Eh = E^\circ = 0,754$$

Ионы водорода в полуреакции не участвуют, уравнение для Eh не зависит от рН и на диаграмме представляет собой горизонтальную линию, идущую от ее края до пересечения с гидролитической границей $\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}$. Это пересечение дает первый невариантный узел на диаграмме.



Следующая граница, в соответствии с предварительным «дизайном» – для полуреакции:

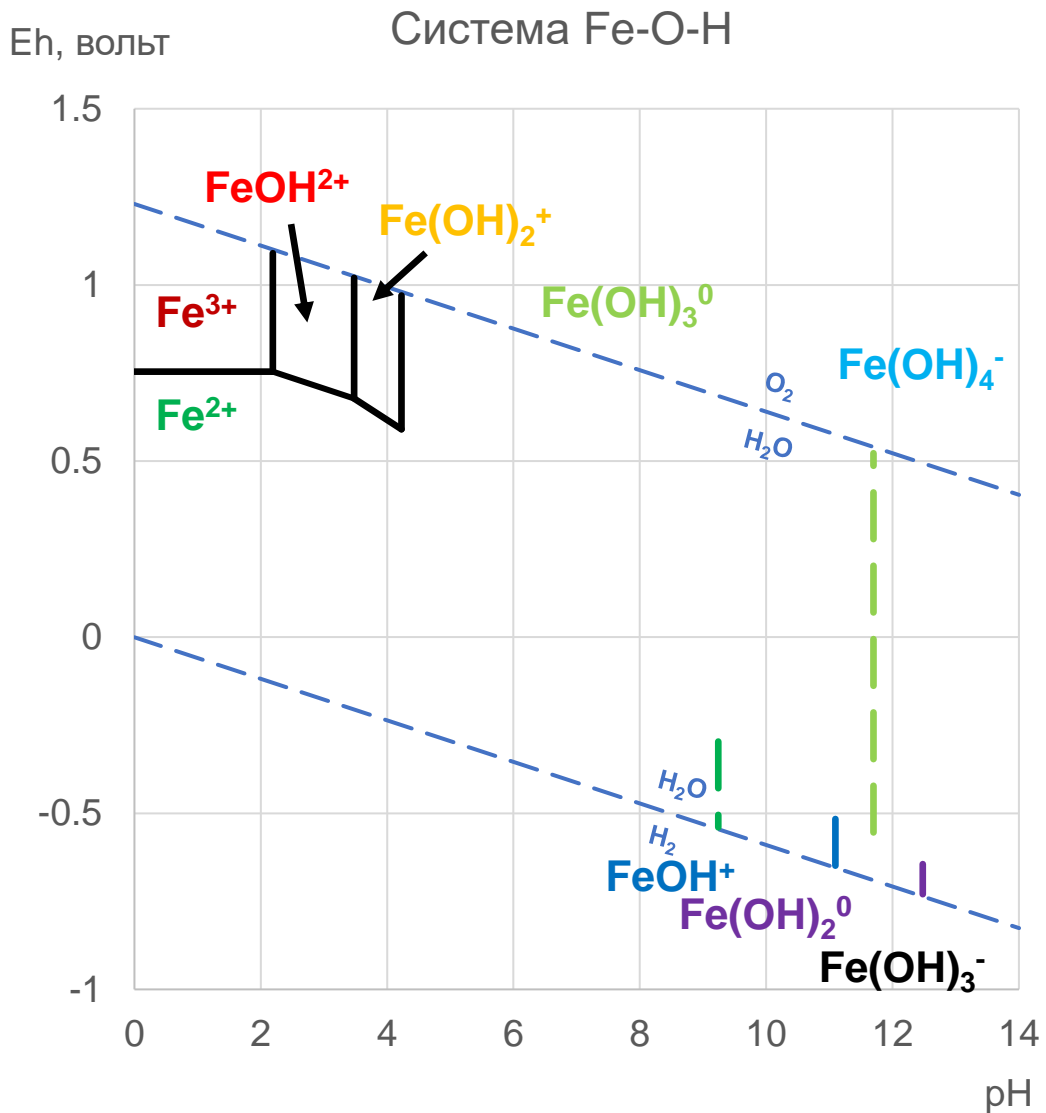


Подставив численные величины в уравнение Нернста, получим:

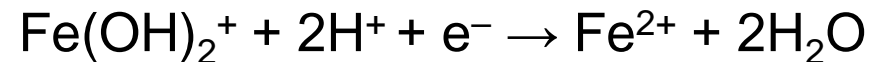
$$Eh = 0.883 + \frac{0.059}{1} \lg a_{\text{H}^+} = 0.883 - 0.059 \text{pH}$$

Важно: Прямая линия этой границы должна точно пройти через ранее полученную тройную точку, иначе будет нарушено следствие из правила Скрейнемакера.

Пересечение этой границы со следующей гидролитической даст следующую тройную точку.



Очередным шагом построения будет граница для полуреакции:



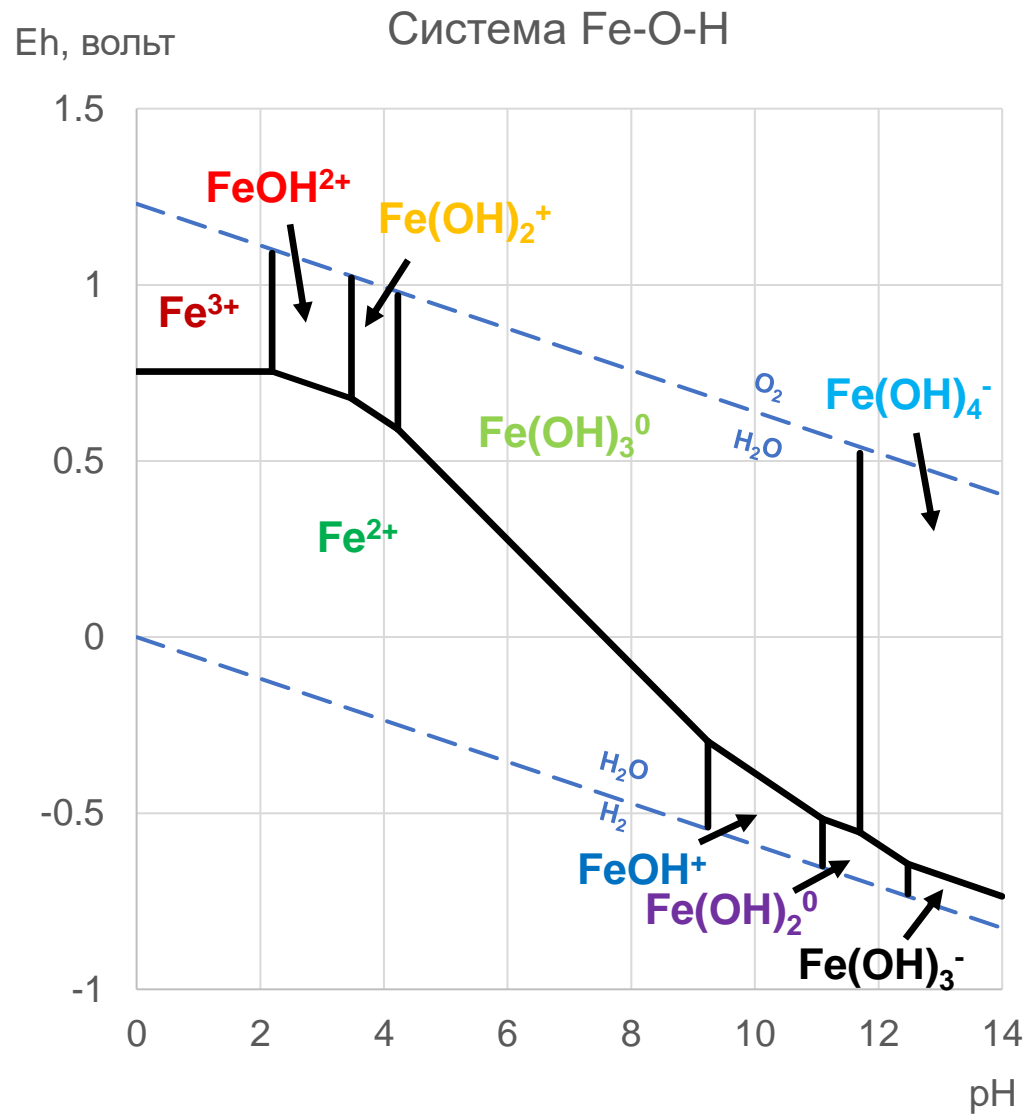
Уравнение Нернста для нее:

$$Eh = 1.089 + \frac{0.059}{1} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 1.089 - 0.118\text{pH}$$

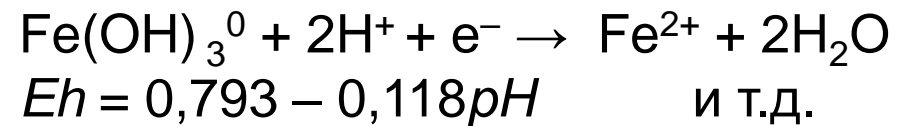
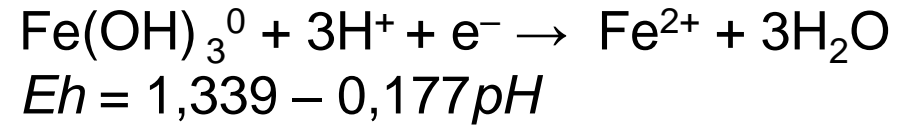
Важно: коэффициент наклона для границы – удвоенный «нернстовский». Этот коэффициент легко определяется для любой полуреакции непосредственно из ее записи, поскольку уравнение Нернста можно представить в виде:

$$Eh = E^\circ - 0.059 \frac{p}{n} \text{pH} ,$$

где p – число протонов, n – число электронов. В приведенной выше полуреакции участвуют 2 протона и 1 электрон, поэтому наклон – удвоенный «нернстовский».



Продолжая действовать по вышеописанному алгоритму, построим границы для полуреакций, руководствуясь соотношениями «гидролитических» границ:



Отметим, что для построения диаграммы таким способом потребовалось рассчитать уравнения 7 «гидролитических» границ и 8 окислительно-восстановительных границ (вместо 36 возможных, при этом не требовалась проверка границ на метастабильность).

Важно: конфигурацию каждого узла надо проверить на выполнения следствия из правила Скрейнмакера. Несоответствие указывает на ошибки расчетов и/или построения диаграммы.

