

应用初等数学分析、绘制铁-水体系 简明的电位-pH 图

胡荣宗

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 应用初等数学的知识将铁-水体系中的电位-pH 曲线分类, 按电位由低到高、pH 由小到大的顺序绘制电位-pH 图, 应用线性方程确定图中曲线的交点, 使铁-水体系的电位-pH 图的绘制显得清晰、明了。

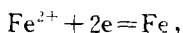
关键词 金属腐蚀, 电位-pH 图

铁-水体系的电位-pH 图的绘制是金属电化学腐蚀教学课程中的要点、难点, 探索一种新的、简单明了的分析、绘制铁-水体系的电位-pH 图的方法有利于课程内容的掌握和理解。

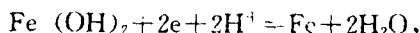
1 铁-水体系的电位-pH 图中曲线类型的划分

电位-pH 图是由电位、pH 和物相组成的热力学平衡相图。分析、绘制电位-pH 图, 通常是先列出体系中可能发生的化学反应, 电化学反应。以便确立体系中电位、pH 和物相三者之间的关系。在分析体系中可能发生的化学反应, 电化学反应可以遵循电位, 由低到高, pH 值由小至大两个方向(即纵、横两个方向)进行分析。例如, 对铁-水体系可先考虑, 在给定范围的电位下, 金属铁将氧化成正二价铁的各种可能反应。

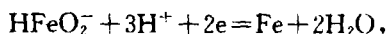
在 pH 值较小的酸性介质中, Fe 氧化成 Fe^{2+} 电化学反应式写为:



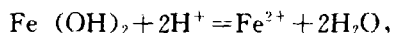
而在 Fe 弱碱介质中, 将氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 电化学反应式为:



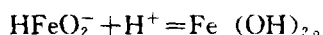
强碱介质中, Fe 则氧化成 HFeO_2^- 电化学反应式为:



二价态的铁在不同的 pH 值介质中能相互转化。即随着 pH 值增大, Fe^{2+} 将水解转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 化学反应式为:

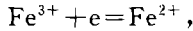


强碱介质中, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可溶解生成亚铁酸盐, 化学反应式为:

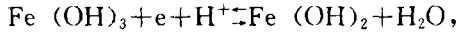
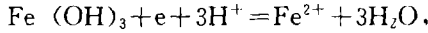


其次, 随着电位的升高, 二价铁将被氧化成三价铁, 在酸性介质中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 电化学反

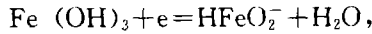
应式为:



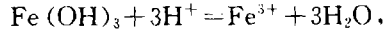
但在 pH 值较高的弱酸介质或弱碱介质中, Fe^{2+} 或 $Fe(OH)_2$ 均被氧化成 $Fe(OH)_3$, 电化学反应式分别为:



强碱介质中, 则 $HFeO_2^-$ 被氧化成 $Fe(OH)_3$ 电化学反应式为:



不同形态的三价铁亦能因 pH 值的变化而相互转化, 如 Fe^{3+} 水解生成 $Fe(OH)_3$, 化学反应式为



如上, 可列出铁—水体系在不同电位、pH 条件下主要发生的化学反应、电化学反应和体系中存在的各种形态的铁。

应用初等数学的知识将上述繁多的反应

方程式 (及相应的电位表达式) 分类可以使体系存在的物相与电位和 pH 的关系显得更加清晰、明了。

铁—水体系中发生的化学反应, 电化学反应可用方程式^[1]表示:



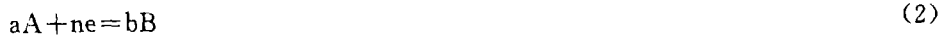
据奈斯特方程在 $T = 298K$ 下, 相应的电极电位为:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} [\lg a_A - \lg a_B] - \frac{0.059}{n} \times m \times pH \tag{1'}$$

(式中 A 为氧化态物质, B 为还原态物质), 由方程 (1) 可将体系中, 物质浓度、电极电位、溶液 pH 值之间的关系分为三种类型。

1) 电极电位 E 与 pH 无关 (只决定于物质的浓度)。

若方程 (1) 中 $n \neq 0, m = 0$ 即体系中发生的是一类与溶液 pH 值无关的电化学反应。方程 (1) 可简化为:



据此相应的电极电位表达式 ($T = 298K$) 可写为

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} [\lg a_A - \lg a_B] \tag{2'}$$

(式中 a_A 表示氧化态物质溶度, a_B 表示还原态物质的活度。) 即体系的电极电位, 只决定于体系中物质的浓度, 反映在电位—pH 值上是一组平行于 pH 轴的水平线, 如图 [1 (1)] 所示。铁—水体系中发生此类反应的有:



相应的电极电位表达式

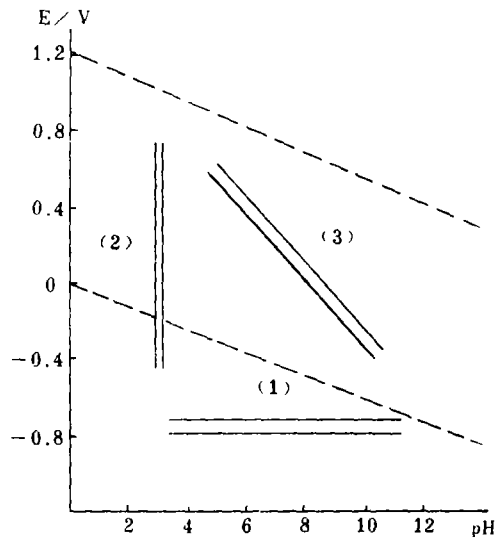


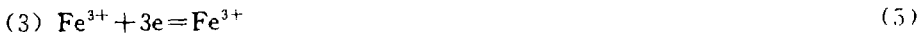
图 1 铁—水体系 E—pH 图上直线的几种类型

$$E = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (3')$$



相应的电极电位表达式

$$E = -0.81 - 0.059 \lg a_{\text{HFeO}_2^-} \quad (4')$$



相应的电极电位表达式

$$E = 0.77 + 0.059 (\lg a_{\text{Fe}^{3+}} - \lg a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (5')$$

2) 溶液的 pH 值与电极电位 E 无关, 只决定于物质的浓度。

若方程式 (1) 中 $n=0$, $m \neq 0$, 即体系中发生的是一类与体系电极电位无关的纯化学反应 (水解反应)。方程 (1) 可简化为:



(式中 A、B 为同一价态)

据反应平衡常数

$$K = \frac{a_{\text{B}}^b}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{H}^+}^m}$$

溶液的 pH 值表达式可以写为:

$$m\text{pH} = \lg K + [a \lg a_{\text{A}} - b \lg a_{\text{B}}] \quad (6')$$

此式表明, 溶液的 pH 值只决定于体系中物质的浓度, 与电极电位无关, 反映在 E-pH 图上是一组平行于 E 轴的垂直线。[如图 1 (2) 所示] 铁-水体系中属于此类反应的有:



相应的 pH 值表达式

$$3\text{pH} = 4.84 - \lg a_{\text{Fe}^{3+}} \quad (7')$$



相应的 pH 值表达式

$$2\text{pH} = 13.3 - \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (8')$$

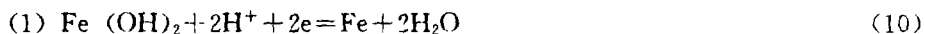


相应的 pH 值表达式

$$\text{pH} = 18.3 - \lg a_{\text{HFeO}_2^-} \quad (9')$$

3) 电极电位 E 与溶液 pH 成线性关系。

若方程 (1) 中 $n \neq 0$, $m \neq 0$ 即体系发生的是与溶液 pH 值有关的电化学反应, 其反应方程式如方程 (1) 表所, 相应的电极电位表达式如方程 (1') 所示。反映在电位-pH 图上是一组 E-pH 呈线性关系的斜线, 如图 [1 (3)] 所示。铁水体系中属于此类反应的有:



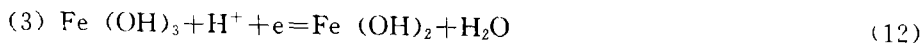
电极电位表达式

$$E = -0.046 - 0.059\text{pH} \quad (10')$$



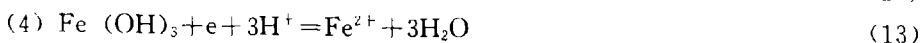
电极电位表达式

$$E = 0.493 - 0.0886\text{pH} + 0.0295 \lg a_{\text{HFeO}_2^-} \quad (11')$$



电极电位表达式

$$E = 0.27 - 0.059\text{pH} \quad (12')$$



电极电位表达式

$$E = 1.06 - 0.177\text{pH} - 0.0591 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (13')$$

综上所述可将铁—水体系的电位 (E) —pH 图划分为:

E 与 pH 无关, 在 E—pH 图中为一组水平线。

pH 与 E 无关, 在 E—pH 图中为一组垂直线。

E 与 pH 无关, 在 E—pH 图中为一组斜线。

2 应用初等数学的方法绘制铁—水体系简明电位 (E) —pH 图

按上述反应方程式, 电位表达式, pH 值表达式的分类应用初等数学方法作铁—水体系简明 E—pH 图显得清楚、容易。

(1) 据第一类反应方程式及电位表式在 E—pH 图上按电位由低至高画水平线:

据表达式 (3') 若 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$, $E = -0.62$ (V), 在 E—pH 图上是一条以 E 轴截距为 0.62 (V) 的水平线 [如图 2 (3) 所示]。

据表达式 (4') 若 $a_{\text{HF}_2\text{O}_2^-} = 10^{-6}$, $E = -0.46$ (V), 在 E—pH 图上是一条以 E 轴上截距为一 0.46 (V) 的水平线 [如图 2 (4) 所示]。

据表达式 (5') 若 $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$, $E = 0.77$ (V), 在 E—pH 图上是一条在 E 轴截距为 0.77 (V) 的水平线 [如图 2 (5) 所示]。

(2) 据第二类反应方程及 pH 值表达式, 在 E—pH 图上按 pH 值由小至大画垂直线

据表达式 (7') 若 $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$, $\text{pH} = 3.6$, 在 E—pH 图上是一条在 pH 轴上截距为 3.6 的垂直线 [如图 2 (7) 所示]。

据表达式 (8') 若 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$, $\text{pH} = 9.6$, 在 E—pH 图上是一条在 pH 轴上截距为 9.6 的垂直线 [如图 2 (8) 所示]。

据表达式 (9') 若 $a_{\text{HF}_2\text{O}_2^-} = 10^{-6}$, $\text{pH} = 12.3$, 在 E—pH 图上是一条在 pH 轴上截距为 12.3 的垂直线 [如图 2 (9) 所示]。

(3) 据第三类反应方程及 E—pH 表达式, 在 E—pH 图上按 E 由低至高, pH 由小至大的顺序画斜线

据表达式 (10') $E = -0.045 - 0.059\text{pH}$, 在 E—pH 图上是一条斜率为 -0.059 的斜线 [如图 2 (10) 所示]。

据表达式 (11') 若 $a_{\text{HF}_2\text{O}_2^-} = 10^{-6}$, $E = 0.316 - 0.0886\text{pH}$, 在 E—pH 图上是一条斜率为 -0.0886 的斜线, [如图 2 (11) 所示]。

据表达式 (12') $E = 0.27 - 0.059\text{pH}$, 在 E—pH 图上是一条斜率为 -0.059 的斜线 [如图 2 (12) 所示]。

据表达式 (13') 若 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$, $E = 1.06 - 0.177\text{pH}$, 在 E—pH 图上是一条斜率为 -0.177 的斜线, [如图 2 (13) 所示]。

至此铁—水体系简明的 E—pH 图就清楚地勾画了出来。

3 应用初等数学确定铁—水体系 E—pH 图中的交点

E—pH 图中的交点是三相的交点,按上述作图法,及直线相交原理在图中可以自然得到交点,也可以应用线性方程的原理确定,核准 E—pH 图中的交点,例如图 2 中 A 是直线 (3),直线 (10),直线 (8) 的交点,解直线 (3) 及直线 (10) 组成的线性方程组。

$$\begin{cases} E = -0.62 \\ E = -0.046 - 0.059\text{pH} \end{cases}$$

可得 $E = -0.62$ (V), $\text{pH} = 9.6$ 是直线 (3), (10) 的交点。

又直线 (8) 为 $\text{pH} = 9.6$, 所以 $E = -0.62$ (V), $\text{pH} = 9.6$ 是直线 (3), (10), (8) 的交点。

同理可以确定,核准 E—pH 图中各三相交点。

4 相图中线、点、区的意义

如前所述电位—pH 图是热力学平衡图,图中线、点、区都有它特定的含义:

(1) 线: 图中每条线表示两相平衡的电位—pH 值,如图 2 中线 3 表示,Fe 和 Fe^{2+} ($a = 10^{-6}$) 两相平衡的电位—pH 值。

(2) 点: 图中各点表示三相平衡的电位—pH 值如图 (2) 中,线 (8)、(12)、(13) 的交点表示 Fe^{2+} ($a = 10^{-6}$)、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 三相平衡的电位—pH 值。

(3) 区: 图中各线所包围的区表示铁—水体系中各物相稳定存在的电位—pH 范围,如图 (2) 中线 (8)、(10)、(11)、(12) 所包围的区为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 稳定存在的电位—pH 范围,从各物相稳定存在的电位—pH 范围进而分析铁在水中发生腐蚀的条件及如何防止铁在水中腐蚀。

5 结 论

应用初等数学的方法将铁—水体系可能发生的反应分类,按水平线、垂直线、斜线的分类作图,并用线性方程的方法确定、核准图中三相交点。使得铁—水体系简明的 E—pH 图课程的内容讲授得清楚、简单、易懂,应用该 E—pH 图还可估计自然环境或实验溶液中铁的存在形式。

参 考 文 献

[1] 张承忠主编. 金属的腐蚀与防护. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 79

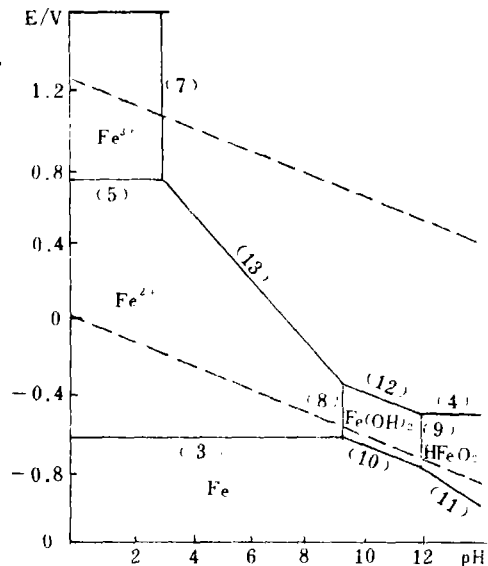


图 2 铁—水体系简明 E—pH 图