

对《亚稳态物质 φ -pH 图》的几点补充^①

张索林

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

李 英

(河北经贸管理干部学院, 石家庄 050000)

张光宁

(河北联合制药厂, 石家庄 050000)

摘 要 对《亚稳态物质 φ -pH 图》一文中的若干问题做出了进一步阐明: (1) 水中固态物(s) 的浓度值是由于利用热力学函数 $\Delta G_{f,i}^\ominus$ 统一讨论同系物多化学反应时的一种自然结果, 并不违背化学中对固体物浓度的规定; 在当它为非稳定物种时给出一个小于 1 的浓度数值。(2) 绘制水溶物(aq) 任意质量摩尔浓度条件下的 φ -pH 图时, 需对水溶物(aq) 的 D_{M_i} 函数式再附加一个质量摩尔浓度 ($m \neq 1$) 项。此外, 对于用同系物的稳定结构式演绎所得多种情况下的 φ -pH 图和相关热力学数据的功能特点也作了深入分析。

关键词 Pourbaix 图 亚稳态物的 φ -pH 图 热力学相对稳定性指数 D_{M_i}

中图分类号 O642.1

文献[1]发表后陆续收到了同行们的一些询问, 主要集中在“固态物(s) 浓度值”和“任意浓度条件下的 φ -pH 图形”等方面, 为了一起讨论并达成共识, 现就几个问题做进一步的阐述。

1 M-H₂O 化学反应体系作为一个整体的处理

1.1 $[M_i]^{1/a_i}/[M_1]$ 浓度比的含意

当前, 在化学热力学中讲授化学平衡时主要围绕单一化学反应的自发与平衡进行讨论, 其定量表达常用等温式 $\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$ 来说明, 对于水溶液中的化学反应则常把它推演成 Nernst 关系式:

$$\varphi = \varphi^\ominus - 2.303mRT/(xF) \cdot \text{pH} + 2.303RT/(xF) \cdot \lg[\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

化学中对于物质浓度的处理是水溶物(aq) 浓度由实验测定, 数值从 0 到某一正值之间连续; 但对于固体物(s) 则规定为“有则为 1, 无

则为 0”。Nernst 关系式对于浓度项就是按此处理的。Pourbaix M 学派依据一个个 Nernst 关系构筑了 M-H₂O 体系的 φ -pH 图, 初步揭示了 M 系列物质稳定性间的联系。

应该指出的是化合物的标准态热力学函数值 $\Delta G_{f,i}^\ominus$ 也是依前述浓度规定而确定的, 数据值与浓度定义之间是彼此配套的, 它们已经成为了化学家们处理热力学问题的得力工具。

文献[1-3] 中给出的

$$[M_i]^{1/a_i}/[M_1] = 10^{D_{M_i}} \quad (1a)$$

$$D_{M_i} = \Delta G_{i-1}^\ominus/(2.303RT) +$$

$$x_i F/(2.303RT) \cdot \varphi + m_i \text{pH}$$

$$(i = 1, 2, \dots, k) \quad (1b)$$

正是 Nernst 关系式的以 $[M_i]^{1/a_i}/[M_1]$ 为显函数的一种书写方法, 式中 $\Delta G_{i-1}^\ominus = (1/a_i) \Delta G_{f,i}^\ominus - (\Delta G_{f,1}^\ominus + z \Delta G_{f,H_2O}^\ominus)$ 。固态物(s) 浓度的出现是由于对多化学反应作为一个整体处理的结果, 因为这时不再允许人为地同时指定一种以上的固态物(s) 浓度为 1, 也就是

① 收稿日期: 1997-12-22; 修回日期: 1998-02-27 张索林, 男, 65 岁, 教授

说固态物(s) 浓度值随着水溶物(aq) 浓度的测定而衍生出来。但这种结果并不违背“有则为1”的规定, 却在0到1之间建立了固态物的浓度数值关系。

能够看出式(1) 是两种M 化合物浓度之比, 式右边的指数 D_{M_i} 是一个纯数值, 单从该式是不能求得任一物种的浓度值的, 因此我们称 D_{M_i} 为物种 M_i 相对于 M_1 的热力学相对稳定性指数。

1.2 由实验测定的物质的浓度值

以 $Mn-H_2O$ 体系在 298.15 K, $\varphi = 2.0$, pH = 0 条件下的情况为例^[2], 数据如表1。

表1 298.15 K, $\varphi = 2.0$ 且 pH = 0 时的 Mn 化合物及其稳定性指数

Table 1 Mn compounds and their stability exponent D

No.	Mn compound	D	No.	Mn compound	D
1	Mn(s)	0	8	$Mn^{3+}(aq)$	115.9
2	$Mn^{2+}(aq)$	107.7	9	$Mn(OH)_3(s)$	109.5
3	$MnOH^+(aq)$	97.1	10	$Mn_2O_3(s)$	116.4
4	$HMnO_2^-(aq)$	73.4	11	$MnO_2(s)$	133.7
5	$Mn(OH)_2(s)$	92.4	12	$MnO_4^{2-}(aq)$	124.5
6	$MnO(s)$	89.7	13	$MnO_4^-(aq)$	148.9
7	$Mn_3O_4(s)$	109.8			

另有

$$[MnO_4^-]:[MnO_2]:[MnO_4^{2-}]:\dots:[Mn] = 10^{148.9}:10^{133.7}:10^{124.5}:\dots:10^0 \quad (2')$$

MnO_4^- 等的浓度达 $10^{148.9}$ mol/kg, 这是令人无法接受的。该数值的产生是由于以单质 Mn 为稳定存在物种所造成的。如果通过实验确定体系中 $MnO_4^-(aq)$ 为稳定物种, 浓度为 1 mol/kg, 则可以把式(2')中各项的指数减去 148.9 得

$$[MnO_4^-]:[MnO_2]:[MnO_4^{2-}]:\dots:[Mn] = 10^0:10^{-15.9}:10^{-32.4}:\dots:10^{-148.9} \quad (2)$$

大家熟知化学分析法测得的是体系的总 Mn 量, 因此可写成

$$\begin{aligned} [Mn]_T &= [MnO_4^-] + [MnO_2] + \\ &\quad [MnO_4^{2-}] + \dots \\ &= 10^0 + 10^{-15.9} + 10^{-32.4} + \dots + \end{aligned}$$

$$10^{-148.9} \quad (3)$$

或

$$[MnO_4^-] = 1 \text{ mol/kg} \quad (4a)$$

$$[MnO_2] = [MnO_4^{2-}] = \dots = 0 \quad (4b)$$

于是实验值与式(1)的推论值一致。对于多物质体系来说, 测得的某物质的浓度值永远是一个接近真实值的相对值。这是分析化学家所熟知的, 他们十分注意控制分析条件, 使得氧化—还原法测定接近“单一”反应, 这样数值才具有重复性。

2 任意浓度条件下的 φ —pH 图

2.1 标准状态下的 φ —pH 图

文献[1, 2]获得 φ —pH 图的主要手段是用关系

$$D_{M_i} = D_{M_j} \quad (5)$$

或写成

$$[M_i]^{1/a_i}/[M_1] = [M_j]^{1/a_j}/[M_1] \quad (6)$$

或

$$[M_i]^{1/a_i} = [M_j]^{1/a_j} \quad (7)$$

式(7)永恒满足的条件是

$$[M_i] = [M_j] = 1 \quad (8)$$

因此依式(5)为根据得到的是标准状态下的 φ —pH 图。

2.2 任意浓度条件下的 φ —pH 图

当 $m \neq 1$ 时对于水溶物 D_{M_i} 可写为:

$$D_{M_i}(aq)' = D_{M_i} \pm \frac{2.303RT}{(x_i - x_j)F} \lg m \quad (9)$$

于是根据 $D_{M_i}(aq)' = D_{M_j}(s)$ 即可绘出新的 φ —pH 图, 此图中的固态物的稳定区将被侵蚀而缩小(见图1)。

获得这类图的电算方法并不困难, 只需在程序语句中加入一段判断句(如物质相态是“aq”?)即可。

当水溶物浓度稀释到一定程度时(依体系而定), 即会得到 Pourbaix 所称的与异相 φ —pH 图相嵌套的“背景图”(见图2)。

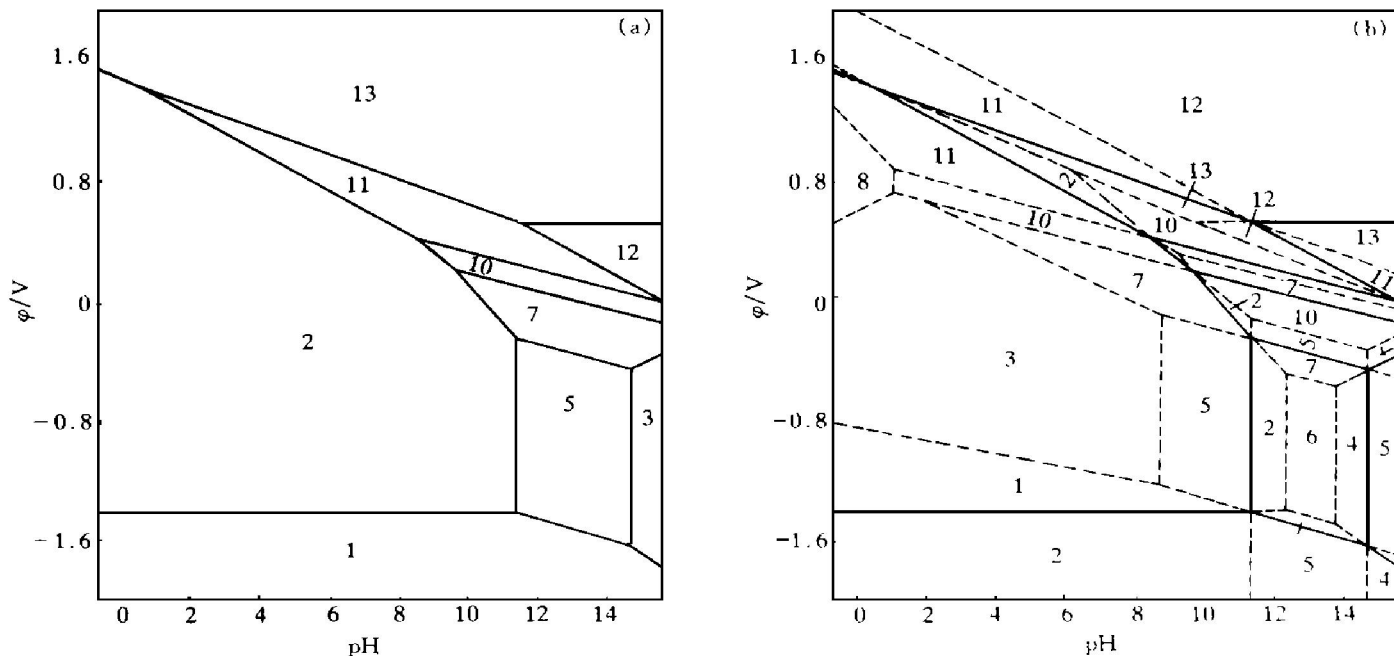


图1 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 体系在浓度为 10^{-10} mol/kg 时的 φ -pH 图

Fig. 1 φ -pH diagram of $\text{Mn-H}_2\text{O}$ system during $m = 10^{-10} \text{ mol/kg}$

(a) —Stable substances; (b) —Metastable substances

1— Mn(s) ; 2— $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; 3— $\text{MnOH}^+(\text{aq})$; 4— $\text{HMnO}_2^-(\text{aq})$; 5— $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$; 6— MnO(s) ; 7— $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})$;
8— $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$; 9— $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$; 10— $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$; 11— $\text{MnO}_2(\text{s})$; 12— $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$; 13— $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$

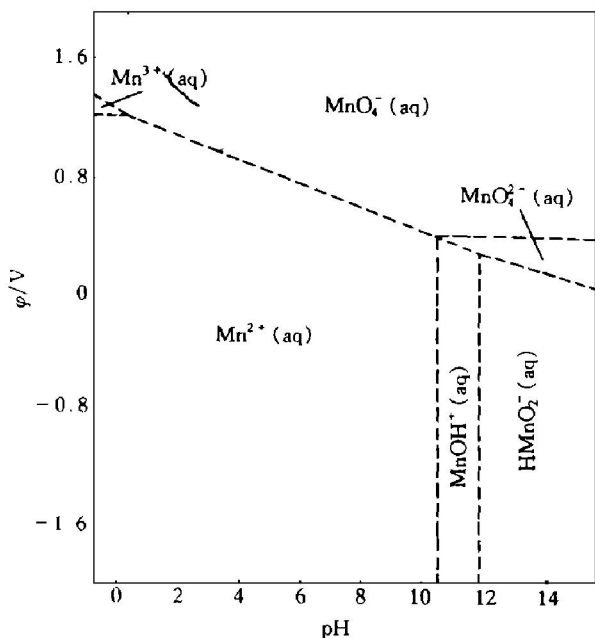


图2 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 体系在水溶物
浓度足够稀时的 φ -pH 图

Fig. 2 φ -pH diagram of $\text{Mn-H}_2\text{O}$
system at very small concentration

3.1 归纳法

Linkson^[5] 曾总结使用数字计算机绘制 φ -pH 图的成果, 他把电算程序分成三类: 削线法^[6]、凸多边形法和逐点计算法。目前已有方法远不止此, 新的编程方法仍不断出现^[7, 8]。只要是研究者能在不同 Redox 偶的 Nernst 平衡线间找到某种线条的削除或衍生规律特征, 都可以完成 φ -pH 图绘制。总之我们可以称该类从局部逐步到整体图的方法为“综合归纳法”。该方法的优点是在 Nernst 方程基础上的延伸, 易为初学者接受; 它的不足是单纯在 φ -pH 平面上做物种稳定性大小判断, 常令人感到困惑。当绘图者第一次选择的 Nernst 线包括了非稳定物种时, 则会造成绘图失败, 因此要求构图人员有较丰富的化学知识。

3.2 演绎法

文献[1, 2]所提供的方法则是从 $\text{M-H}_2\text{O}$ 体系这一多化学反应集合(Set)开始, 依热力

3 绘制 φ -pH 图的演绎方法简介

学原理建立起的一个描述体系物质相对稳定性的整体结构,使得稳定性这一抽象概念数量化。当 $T = \text{常数}$ 时,整个体系的稳定结构可表达为

$$\sum_{i=1}^k \text{稳定序} \{ D_{M_1}, D_{M_2}, \dots, D_{M_k} | D_{M_i} = D(\Delta G_{i-1}^\ominus, \varphi, \text{pH}) \} \quad (10)$$

根据式(10)绘制 φ —pH 图的过程是在 D — φ —pH 三维空间作业,令人对物质稳定性这个名词有了直观感。稳定结构式(10)的定温 D — φ —pH 图及其在 φ —pH 平面上的投影图如图3所示。

根据式(10)进行各种演绎处理可得到:

(1) 在 φ —pH 点阵图上取 D 值为最大者的集合可得到稳定物的 φ —pH 图。

(2) 在 φ —pH 点阵图上取 D 值为次大者的集合可得到亚稳定的 φ —pH 图,等等。

(3) 由 k 个 D_{M_i} 平面两两相交即可得到 $k(k-1)/2$ 组平衡偶的特征热力学数据 $\varphi^\ominus$ 、 $\text{pH}^\ominus$ 等,包括:

a. Redox 偶的 $\varphi_{i-j}^\ominus$ 和 $\text{pH}_{i-j}^\ominus$ 数据^[2];

b. A—B 偶的 $\text{pH}_{i-j}^\ominus$ 数据^[9];

c. 水合偶组合,如 MnO 与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 两物质,它们的 D 函数分别是

$$D_{\text{MnO}} = \frac{\Delta G_{6-1}^\ominus}{2.3RT} + 2 \frac{F}{2.3RT} \varphi + 2\text{pH} \quad (11)$$

$$D_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = \frac{\Delta G_{5-1}^\ominus}{2.3RT} + 2 \frac{F}{2.3RT} \varphi + 2\text{pH} \quad (12)$$

D_{MnO} 与 $D_{\text{Mn}(\text{OH})_2}$ 在 D — φ —pH 坐标系中是两个彼此平行的平面,因此稳定物种只能是其中二者之一。因此在 φ —pH 图上稳定物种常小于 k 值的事实就得到了合理说明。另外两者的稳定性比较也是有规律的,即活泼金属的氢氧化物较稳定,而惰性金属的氧化物较不稳定,过渡金属处于两者中间。

(4) 根据前面所提供的办法可以从 D_{M_i} 函数中估计非稳定物种的存在数量。

(5) 建立了稳定物种的 φ —pH 图与均相物质间 φ —pH 图之间的合理联系。

由此看来整体演绎方法有明显的优越性,它为一定物质范围系列物的热力学数据提供了

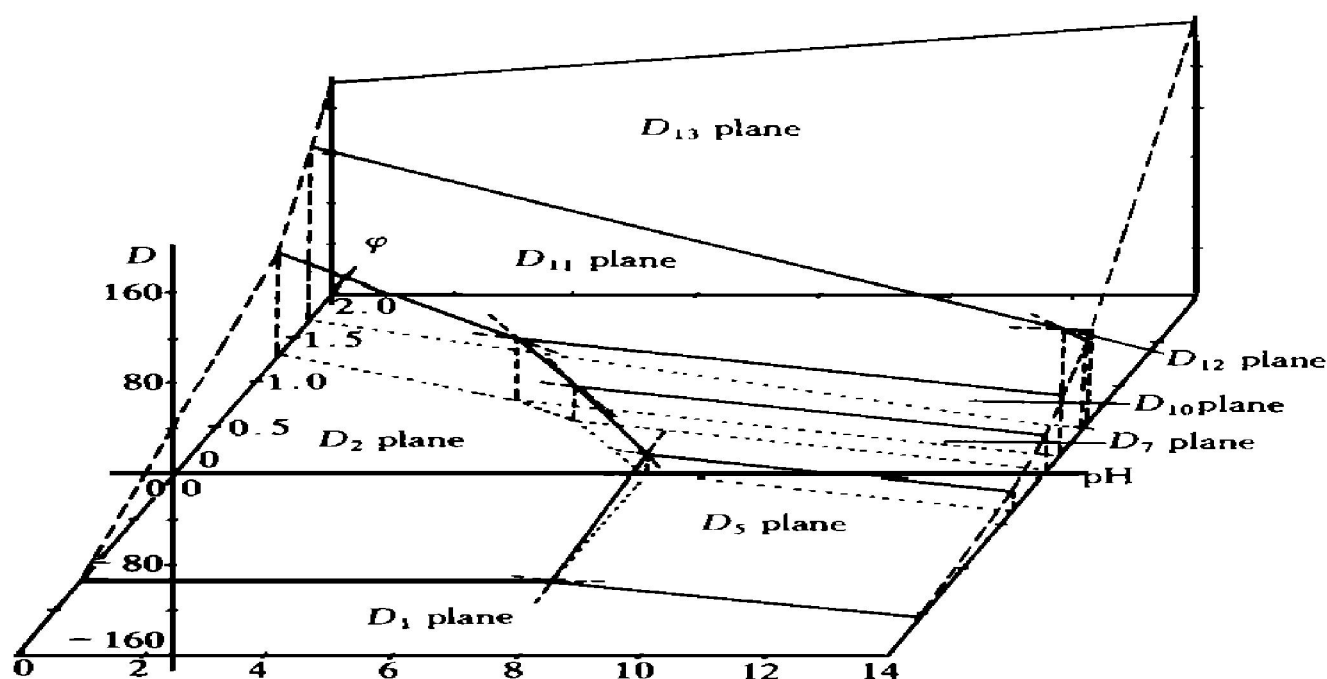


图3 Mn-H₂O 体系在 298.15 K 时的稳定结构与 φ —pH 图的关系

Fig. 3 Relation of D — φ —pH diagram and its φ —pH diagram for Mn-H₂O system

一种崭新的处理方法^[10, 11], 依它绘制 φ -pH 图绝无失败之虞, 并能依它衍生出许多有用的新信息。

REFERENCES

- 1 Zhang Suolin(张索林), Li Junsuo(李军锁) and Zhang Guangning(张光宁). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 50.
- 2 Zhang Suolin(张索林). Nonferrous Metals(有色金属), 1981, 11(4): 56.
- 3 Zhang Suolin(张索林) and Liang Zhilin(梁植林). Nonferrous Metals(有色金属), 1982, 5(2): 65.
- 4 Huang Peili(黄佩丽) and Cui Wei(崔巍). University Chemistry(大学化学), 1996, 8(4): 33.
- 5 Linkson P B and Philips B D. Minerals Sci Engng, 1979, 11(2): 65.
- 6 Brook P A. Corrosion Sci, 1971, 11: 389.
- 7 Li Danian(李大年), Wang Leshan(王乐珊) and Xu Zhihong(许志宏). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1984, 1(1): 36-46.
- 8 Mao Minghua(毛铭华) and Peters E. Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1984, 1(3): 161.
- 9 Zhang Suolin(张索林) and Wei Yu(魏雨). Rare Metals(稀有金属), 1990, (1): 85.
- 10 Zhang Suolin(张索林). Nonferrous Metals(有色金属), 1984, 36(1): 73.
- 11 Zhang Suolin(张索林), Li Junsuo(李军锁) and Liu Xiaodi(刘晓地). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1992, 9(3): 209.

SOME SUPPLEMENTS OF METASTABLE φ -pH DIAGRAM FOR M-H₂O SYSTEM

Zhang Suolin, Li Ying[†] and Zhang Guangning^{††}

Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China

[†] Hebei Economy & Trade Managing College, Shijiazhuang 050000, P. R. China

^{††} Hebei Unipharm. Co. Ltd., Shijiazhuang 050000, P. R. China

ABSTRACT The discussion on some problems of the φ -pH diagram of the metastable substances in M-H₂O system has gone a step further. The problems discussed were: 1) the concentration source of solid substances in water, 2) the way of drawing general φ -pH diagram for arbitrary concentration aqueous substance and 3) the functional characteristics of φ -pH diagram and thermodynamics quantities, obtained by using the stable structure of homogeneous system.

Key words Pourbaix diagram metastable φ -pH diagram relative stability exponent D_{M_i} of thermodynamics

(编辑 吴家泉)