

# M-H<sub>2</sub>O 体系亚稳定态物质的 $\varphi$ -pH 图<sup>①</sup>

张索林 李军锁

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

张光宁

(河北联合制药厂, 石家庄 050021)

**摘要** 给出了 M-H<sub>2</sub>O 体系中 M 化合物 M<sub>i</sub> 的热力学相对稳定性指数 D<sub>M<sub>i</sub></sub> 变量, 提供了在三维空间分析 Pourbaix 图结构的可能性, 进而给出了亚稳定态物质在  $\varphi$ -pH 面上的分布方程。采用“两步法”步骤编制了绘制常温条件下亚稳定态物质的  $\varphi$ -pH 图的通用电算程序, 给出了计算示例和应用分析。

**关键词** Pourbaix 图 热力学稳定性指数 亚稳定态物质  $\varphi$ -pH 图

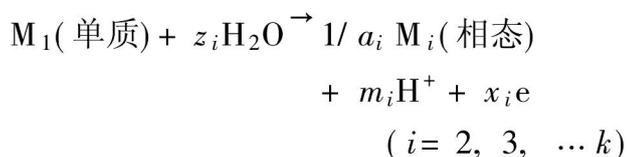
从 40 年代 Pourbaix M 绘制化学元素 M-H<sub>2</sub>O 体系的  $\varphi$ -pH 图以来, 其表达内容已扩展到包括配位体(L)的和考虑较高温度条件下的图解等。绘图手段也从手工方法发展到用电子计算机来完成<sup>[1-4]</sup>, 但图中所显示的依然是热力学稳定物种。

众所周知, 在一个复杂的反应体系中, 一种物质的生成除了应该不违背热力学规律外, 还要受到化学动力学因素的限制。因此, 实验(或生产)中现实存在的物种不一定是热力学稳定的, 即亚稳定态、次亚稳定态在化学过程中出现是完全可能的。如果能建立起所考察体系中 M 化合物各物质的热力学稳定序, 对于我们讨论丰富多彩的自然现象会更加中肯有力。

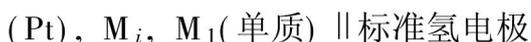
## 1 M 化合物的热力学稳定序

### 1.1 M 化合物的热力学相对稳定性指数 D<sub>M<sub>i</sub></sub>

如果把 M-H<sub>2</sub>O 体系处理成 M<sub>i</sub>/M<sub>1</sub> 电极反应方程组<sup>[5]</sup>:



其电池符号为:



式中 a<sub>i</sub> 为 M<sub>i</sub> 化合物中 M 元素的原子个数。

根据化学反应等温式可得到:

$$\begin{cases} \frac{[M_i]^{1/a_i}}{[M_1]} = 10^{D_{M_i}} & (1a) \\ D_{M_i} = \frac{\Delta G_{i-1}^0}{2.303RT} + \frac{x_i F}{2.303RT} m_i \text{pH} & (1b) \end{cases}$$

式中 D<sub>M<sub>i</sub></sub> 为物质 M<sub>i</sub> 的热力学相对稳定性指数(Stability Exponent), 其数值由上述电极反应的  $\Delta G_{i-1}^0$  和环境条件来决定。式(1a)中的左侧是一个比例项, 并且基准物质 M<sub>1</sub> 是我们任意选定的, 因此 D<sub>M<sub>i</sub></sub> 值具有相对的含义。在指定 M-H<sub>2</sub>O 系列中, 同一环境条件下不同 M 化合物 D<sub>M<sub>1</sub></sub>, D<sub>M<sub>2</sub></sub> ... D<sub>M<sub>k</sub></sub> 由大到小的排序就体现了 [M<sub>i</sub>]<sup>1/a<sub>i</sub></sup> 的大小序列。

体系中各 M 化合物浓度的绝对值只有在实验测定了一种物质的浓度值后才能逐一地计算出来。这种由  $\Delta G_r^0$  推算浓度的过程恰好是建立物质 M<sub>i</sub> 热力学生成函数  $\Delta G_{f,i}^0$  的逆过程。应指出, 一系列物质的热力学稳定序仅在该 M-H<sub>2</sub>O 体系中有效; 同一物质处于 M-X<sub>2</sub>(气)-Y<sub>2</sub>(气) 体系中其 D<sub>M<sub>i</sub></sub> 将有所变化<sup>[6]</sup>。

### 1.2 一个计算实例

根据 25 °C 各 Mn 化物的  $\Delta G_{f,i}^0$  不难求得各 Mn 化物的 D<sub>M<sub>i</sub></sub> 方程。指定 pH 条件下的 D<sub>M<sub>i</sub></sub> -  $\varphi$  图见图 1。

① 收稿日期: 1996-02-13; 修回日期: 1996-06-05 张索林, 男, 64 岁, 教授

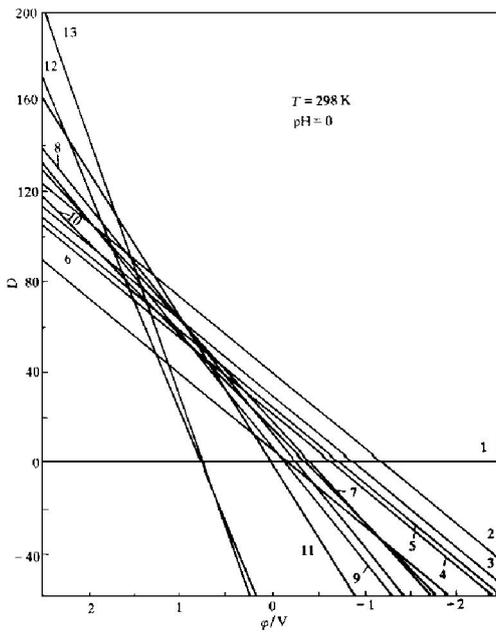


图1 Mn-H<sub>2</sub>O 体系的  $D-\varphi$  图  
(25 °C, pH=0)

- 1—Mn(s); 2—Mn<sup>2+</sup>(aq); 3—MnOH<sup>+</sup>(aq);  
4—HMnO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq); 5—Mn(OH)<sub>2</sub>(s); 6—MnO(s);  
7—Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s); 8—Mn<sup>3+</sup>(aq); 9—Mn(OH)<sub>3</sub>(s);  
10—Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s); 11—MnO<sub>2</sub>(s);  
12—MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq); 13—MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)

## 2 亚稳定态物质在 $\varphi$ -pH 面上的分布

2.1 亚稳定态物质沿  $\varphi$ 、pH 坐标的分布方程  
仿文献[5]的原则, 取在同一  $\varphi$  和 pH 条件下  $D$  值取值为次大的物质的集合为亚稳定态物质分布区。则亚稳定态物种的分布方程可写为

$$\text{MetSDE} = \sum_{i=1}^k \text{Second Max}\{D_{M_1}, D_{M_2}, \dots, D_{M_i} = D(\Delta G_{i-1}^0, \varphi, \text{pH})\} \quad (2)$$

2.2 绘制  $\varphi$ -pH 图的“两步法”的编程原则

70年代以来, 文献中不乏关于绘制  $\varphi$ -pH 图的电算程序报导<sup>[7, 8]</sup>, 且大多关注的是“出图速度”问题。根据我们的经验, 无论是“削线法”、“凸多边形法”还是传统的“逐点法”, 对于出一张  $\varphi$ -pH 图的计算量都是极其有限

的。我们采用了“两步法”, 其要点是: 第一, 选择适宜的  $\varphi \times \text{pH}$  范围, 稀疏取点(阵), 求算各点上各物质的  $D_{M_i}$  值、排序存贮。“稀疏”的目的在于不浪费机时, 对于一般元素来说,  $\varphi$  和 pH 的精度分别在 0.2 V 和 0.4 就够了。第二, 在存贮的数据中对相邻四个点上物质的异同进行比较以确定该处有无物种的分界线 ( $D_{M_i} = D_{M_j}$ ) 和三相点 ( $D_{M_i} = D_{M_j} = D_{M_h}$ ), 遁线完成线状  $\varphi$ -pH 图。一种物质只要在  $\varphi$ -pH 点阵中有一个点出现, 就会构成它的稳定(或亚稳定)区域。

如果在给出的  $\varphi$ -pH 图中有“分界欠清”存在, 可在该区附近, 在较小的  $\varphi \times \text{pH}$  范围内, 缩小  $\varphi$ 、pH 步长, 重复上述操作, 我们称之为“局部放大”。对于多价态元(如 V、S 等), 常需进行“局部放大”才能完善构图。

2.3 计算实例及亚稳定态物质  $\varphi$ -pH 图的特点  
以 25 °C 条件下 Mn-H<sub>2</sub>O 系及 Cu-H<sub>2</sub>O 系为例进行程序运行, 见图 2、3。

亚稳定态物质  $\varphi$ -pH 图的特点为: (1) 同一种物质的亚稳定态会在图中多处出现, 其分布位置总是在稳定物质区(或稳定的三相点)的对称的两侧。这一结果与 Schrenemarkers 所总结的异相平衡图法则<sup>[9]</sup>相一致。(2) 任何一种稳定物质  $D$  面的下方潜在地分布着多种亚稳定物质, 它们的  $D$  面构成一个多面凹陷体。(3) 亚稳物质的分布区总是小于稳定物质的分布区的。不难想象, 次亚稳定态的分布区将更为细碎。

## 3 实例分析

在图 3 中, pH > 4 的区域属于 CuO(s) 的稳定存在区, 而 Cu(OH)<sub>2</sub>(s) 则是该区域的主要亚稳定态物种。由反应式(1)计算亦可得到:

$$[\text{CuO}]/[\text{Cu(OH)}_2] = 10^{\Delta D} = 10^{1.31}$$

所以, 由理论上推测, 在混合物体系中 CuO 也应远远优于 Cu(OH)<sub>2</sub> 而存在。

但是, 如果在实验操作中向 Cu<sup>2+</sup> 溶液中

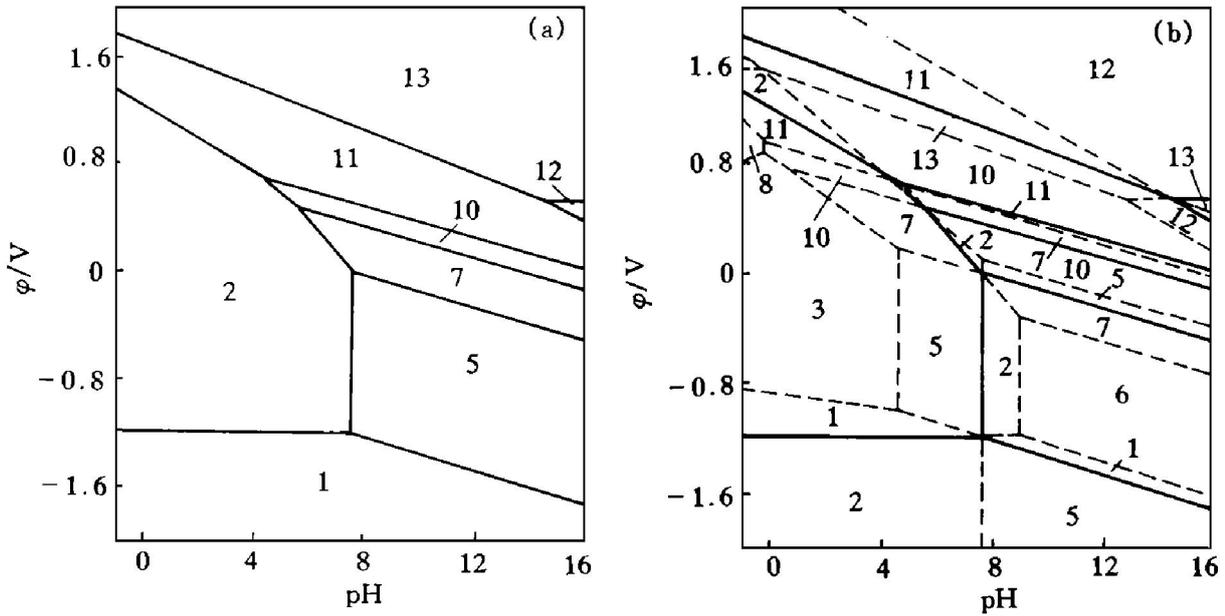


图 2 25 °C, Mir-H<sub>2</sub>O 体系的  $\phi$ -pH 图

(a) 一稳定物质; (b) 一亚稳定物质

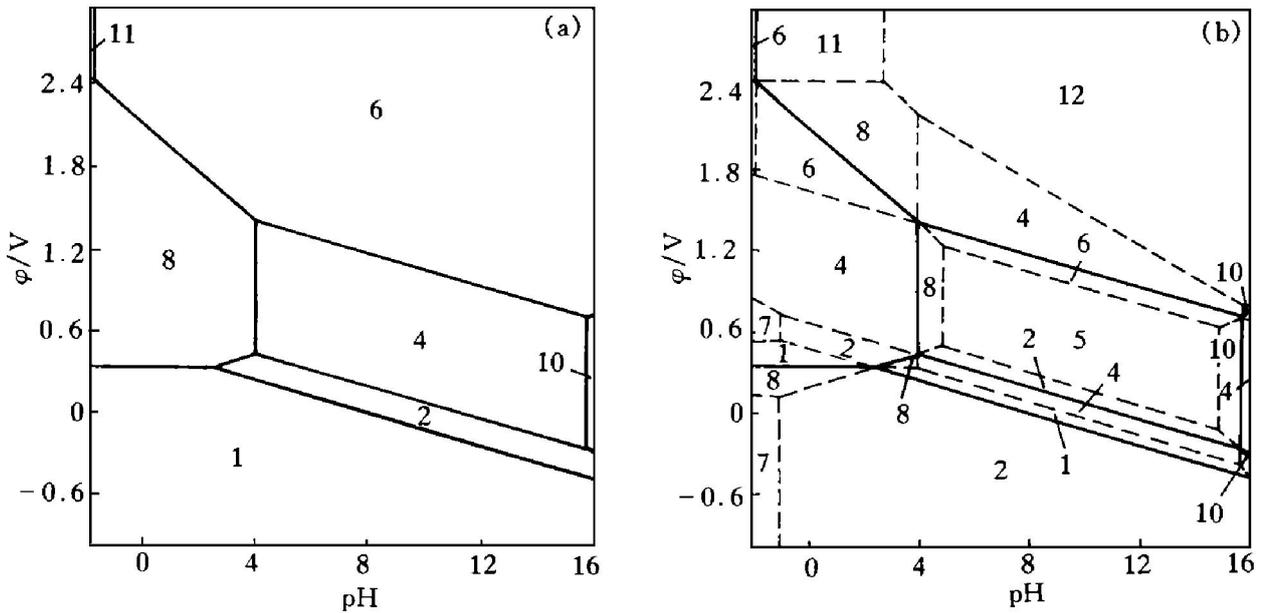


图 3 25 °C, Cur-H<sub>2</sub>O 体系的  $\phi$ -pH 图

(a) 一稳定态物质; (b) 一亚稳定态物质

1—Cu(s); 2—Cu<sub>2</sub>O(s); 3—CuOH(s); 4—CuO(s); 5—Cu(OH)<sub>2</sub>(s);

6—Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s); 7—Cu<sup>+</sup>(aq); 8—Cu<sup>2+</sup>(aq); 9—HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq);

10—CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>(aq); 11—Cu<sup>3+</sup>(aq); 12—CuO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq)

滴加碱液使 pH 值逐渐升高, 烧杯中会逐渐出现淡兰色的 Cu(OH)<sub>2</sub> 悬浊物。在 pH=5 的条

件下, Cu(OH)<sub>2</sub> 可保持数十天而不见状态有明显的变化; 只有在几个月以后(或加热时)

Cu(OH)<sub>2</sub>才脱水生成稳定的黑色 CuO(s) 细粒。

从图 2(a) 中找不到 Mn<sup>3+</sup> (aq) 的存在区, 但在亚稳定态物质的  $\varphi$ -pH 图(图 2(b)) 中可以发现, 强酸条件下确有 Mn<sup>3+</sup> (aq) 的潜分布。如前所述, 亚稳定的 Mn<sup>3+</sup> (aq) 在一定条件下会暂优势于 Mn<sup>2+</sup> (aq) 和 MnO<sub>2</sub>(s) 出现, 这可能与操作方法有关。

## 4 结论

在热力学基本原理的基础上, 我们为 M-H<sub>2</sub>O 体系中的 M 化合物建立了一个稳定性标度, 使得我们可沿 D 轴及在  $\varphi \times \text{pH}$  点阵范围内取  $D_{M_i}$  为极大的集合、 $D_{M_i}$  为次大的集合, 依次类推, 从而得到各个稳定层次的  $\varphi$ -pH 图。

Pourbaix M 给出的稳定物质的  $\varphi$ -pH 图是体系处理整体平衡的结果, 是一种理想状况。而实际的实验室工作及化工生产都是在有限的时间内完成, 不可能都达到化学平衡。因

此, 相同条件下亚稳定态物质的  $\varphi$ -pH 图无疑能加强我们对现象的说服力。另外, 从图 1 中各物质的  $D = D(\varphi)$  直线的相互交错来看, 各 Mn 化物的稳定序基本上反映了 Mn 元素的氧化价态序, 说明 Mn 原子的电子得失和离子的水合程度是逐一的、有规律的。

本原则同样适用于火法冶金和地质成岩分析中广泛使用的 Kellogg 图<sup>[6]</sup>。

## 参考文献

- 1 Pourbaix M *et al.* Atlas of Electrochemistry Equilibria in Aqueous Solution. London: Pergaman, 1966.
- 2 Pourbaix M. J Electrochem Soc, 1976, 123(2): 25c.
- 3 Linkson P B *et al.* Mineral Sci Engng, 1979, 11(2): 65.
- 4 许志宏等. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987: 50-117.
- 5 张索林, 梁植林. 有色金属, 1981, 4: 56; 1982, 2: 265.
- 6 张索林. 稀有金属, 1983, 2: 216; 1985, 1: 37.
- 7 李大年, 王乐珊, 许志宏. 计算机与应用化学. 1984: 36.
- 8 Wang C R, Zhao Z B *et al.* CALPHAD, 1990, 14(3): 257-264.
- 9 涂光识等. 地球化学. 上海: 科技出版社, 1984: 415.

# $\varphi$ -pH DIAGRAM OF METASTABLE SUBSTANCES IN M-H<sub>2</sub>O SYSTEM

Zhang Suolin, Li Junsuo

Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016

Zhang Guangning

Hebei Unipharm Co. Ltd., Shijiazhuang 050021

**ABSTRACT** The thermodynamical stability order of  $M_i$  in M-H<sub>2</sub>O system was discussed. A distributing equation of metastable substances was given. The  $\varphi$ -pH diagrams for Mn-H<sub>2</sub>O and Cu-H<sub>2</sub>O systems were described as examples.

**Key words** Pourbaix diagram thermodynamical stability order distributing equation of metastable substances

(编辑 李 军)