

电势-pH 图及其应用

一个电对的平衡电势的数值反映了电对物种的氧化还原能力。平衡电势的数值与反应物质的活度或逸度有关，对有 H^+ 离子或 OH^- 离子参与的反应来说，电极电势将随溶液 pH 值的变化而变化。因此，以电极电势为纵坐标，以 pH 值为横坐标，根据奈斯特方程式算出电极电势(φ)随 pH 值的变化并绘成图形，即得 φ -pH 图。 φ -pH 图首先由比利时学者鲍贝(Pourbaix)和他的同事们在 20 世纪 30 年代为研究金属腐蚀问题而提出来的，以后，在电化学、无机化学、化学分析、地质和冶金学等方面都有广泛的应用。

从 φ -pH 图上，我们可以看出一个电化学体系中，发生各种化学或电化学反应所必须具备的电极电势和溶液 pH 值条件，或者可以判断在给定条件下某化学反应或电化学反应进行的可能性。

1 电势-pH 图的建立

最简单的 φ -pH 图只涉及一个电对或一个元素，较复杂的 φ -pH 图包括多种元素和水等所组成的多元体系。

例如，反应 $H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$ 涉及两个半反应或两个电对。

其中氧化半反应 $2I^- - 2e = I_2$ ，其电势不受 pH 值的变化所影响，若相关物种均处于标准态，则 $\varphi = \varphi^\ominus = 0.544 \text{ V}$ 。

而还原半反应 $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$

$$\varphi(H_3AsO_4/H_3AsO_3) = \varphi^\ominus(H_3AsO_4/H_3AsO_3) + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[H_3AsO_3]}$$

假定 $[H_3AsO_4] = [H_3AsO_3] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $\varphi = \varphi^\ominus - 0.0591 \text{pH} = 0.56 - 0.0591 \text{pH}$ ，显然它与溶液的 pH 值有关。取 pH 从 0 到 14 间的若干值，分别代入上述方程进行计算，便得到电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的电势值。

于是，以 φ 对 pH 作图可以得到如图 1 所示的该反应所涉及到的 I_2/I^- 和 H_3AsO_4/H_3AsO_3 两个电对的 φ -pH 图。

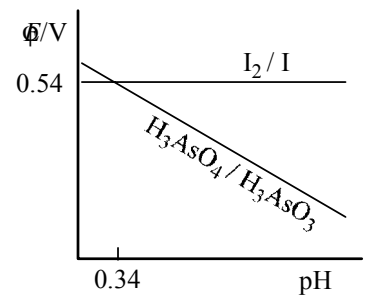


图 1 I_2/I^- 和 H_3AsO_4/H_3AsO_3 电对的 φ -pH 图

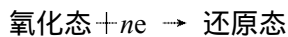
2 φ -pH 线

2.1 化学反应和电极反应的平衡条件

在一个较为复杂的电化学体系中，可以出现三种类型的反应，反映在 φ -pH 图中，他们是三种不同类型的线段。

1 电极电势与 pH 值无关的电极反应

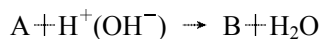
这类电极反应的通式为：



其 φ 值与 pH 值无关，反映在 φ -pH 图上是一条平行于横坐标的直线，即水平线。如 $I_2 + 2e = 2I^-$ ，在电对平衡式中没有 H^+ 或 OH^- 出现。

2 一种有 H^+ (或 OH^-) 参与但不涉及电子转移的化学反应

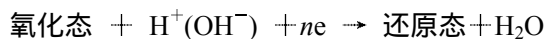
这类反应的通式为：



其化学平衡式中没有电子的得失，如 $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$ ，反应与电极电势无关，只与介质的 pH 值有关。反映在 φ -pH 图上是一条垂直于横坐标的直线，即垂线。一条垂线对应一个反应物或生成物的确定的活度或逸度。

3 电极电势与 pH 值有关的电极反应

这类电极反应的通式为：



如 $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$ ，其电极电势随 pH 值的变化而变化，反映在 φ -pH 图上为一斜

线。其斜率大小说明pH值对E的影响。

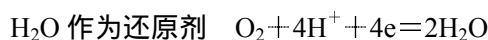
2.2 H₂O的φ-pH曲线

在一些较复杂的体系中，往往需要知道某种物质相对于H₂O的稳定性，所以需要画出H₂O作为氧化剂(水中的H⁺得电子被还原为H₂)和H₂O作为还原剂(H₂O失电子被氧化为O₂)的两条φ-pH曲线。



$$\varphi(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{p(\text{H}_2)[\text{OH}^-]^2}$$

令 $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ ，并代入 $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ 数值得： $\varphi(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.0591 \text{ pH}$



$$\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.0591}{4} \lg P(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4$$

令 $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ ，并代入 $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 数值得： $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 - 0.0591 \text{ pH}$

以E为纵坐标，pH为横坐标作图，就得到图2所示水的φ-pH图。图中 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ 线被称为氧线，因为它表示，凡电对的φ-pH线在此线段以上的物质，其氧化态都会氧化水，放出氧。任何一种氧化剂，若处于氧线之下，它就不可能把H₂O氧化为O₂。因此，线段以上部分为氧稳定区，线段下方为水稳定区，分别被称为氧区与水区。图中下方的线段是电极反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 的平衡线，称为氢线。它表示，凡电对的φ-pH线在此线段下方的电对，其还原态将会与H₂O反应放出氢。任何一种还原剂，若处于氢线之上，它就不可能把H₂O中的H⁺还原为H₂。因此氢线下方是H₂的稳定区，称为氢区，上方为H₂O的稳定区，即水区。凡电对的φ-pH图处于氧线和氢线之间(即水区)的电对，在水溶液中无论是氧化态或是还原态，他们都可以稳定存在。

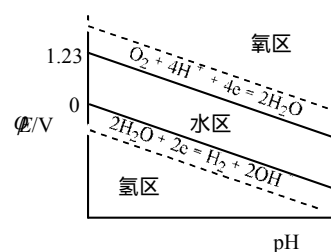
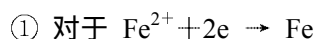


图 2 水的 φ-pH

实际上，由于电极过程放电速度缓慢，尤其是气体电极反应放电迟缓，实际析出氧气和氢气的电极反应所需电压分别比理论值要大0.5V和小0.5V左右。因此，实际上的 $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ -pH及 $\varphi(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ -pH线段是分别上移约0.5V单位和下移0.5V(图2虚线)。

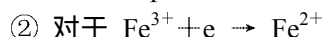
2.3 Fe-H₂O体系的φ-pH图

对水溶液中不同的Fe的物种，如果略去像桥氧二聚体那样的次要物种，我们可以写出下面方程：



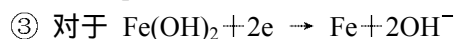
$$\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0.0591/2 \lg[\text{Fe}^{2+}]$$

显然它不受pH值的影响，令 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $\varphi = -0.44 - 0.0591 = -0.50 \text{ V}$



$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0591 \lg[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

它也不受pH值的影响，令 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则 $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$



$$\begin{aligned} \varphi[\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}] &= \varphi^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}] + 0.0591/2 \lg 1/[\text{OH}^-]^2 \\ &= \varphi^\ominus + 0.0591/2 \lg[\text{H}^+]^2/K_w^2 \\ &= -0.05 - 0.0591 \text{ pH} \end{aligned}$$

同理，④ 对于 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

$$\varphi[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2] = 0.27 - 0.0591 \text{ pH}$$

⑤ 对于 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ ，由于该反应无电子转移，因而与电势无关。

根据 $K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ ， $[\text{OH}^-] = (K_{\text{sp}}/[\text{Fe}^{2+}])^{1/2} = K_w/[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = K_w \times ([\text{Fe}^{2+}/K_{\text{sp}}])^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\lg K_w - 1/2 \lg[\text{Fe}^{2+}] + 1/2 \lg K_{\text{sp}}$$

$$= 14 - 1/2(\lg 0.01 - \lg 8.0 \times 10^{-16})$$

$$= 7.45$$

同理, ⑥ $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe} + 3\text{OH}^-$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg K_w - 1/3(\lg[\text{Fe}^{3+}] - \lg K_{\text{sp}}) \\ &= 14 - 1/2(\lg 0.01 - \lg 4.0 \times 10^{-38}) \\ &= 2.20 \end{aligned}$$

⑦ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\varphi[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}] = 1.18 - 0.18 \text{ pH}$$

对以上七个线性方程, 取 pH 的若干值, 分别代入方程进行计算, 便得到对应电对的电势值。然后以电势为纵坐标, 以 pH 为横坐标便可得到图 3 所示的 Fe-H₂O 体系的 φ -pH 图。其中①、②是没有 H⁺ 参加的电化学平衡体系, 在生成 Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 的范围内与溶液的 pH 值无关, 是两条水平线。⑤、⑥是没有电子参与的化学平衡体系, 只同溶液的 pH 值有关, 是两条垂直线。③、④、⑦是既有 H⁺ 参与反应, 又有电子得失的电化学平衡体系, 表现为有一定斜率的直线。

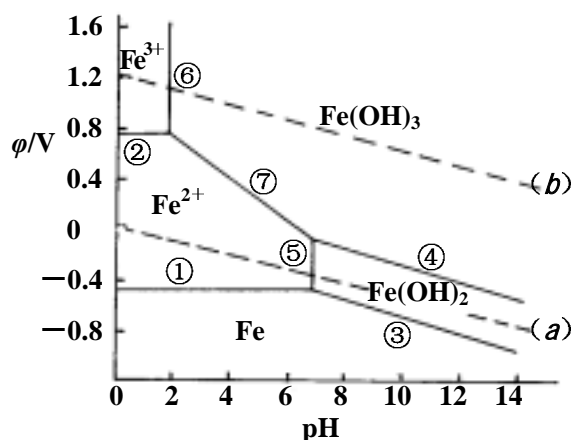


图 3 Fe-H₂O 体系的 φ -pH 图

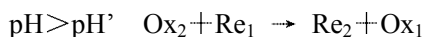
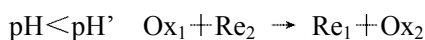
图中, 线(a)代表氢线 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.0591\text{pH}$

线(b)代表氧线 $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.0591\text{pH}$

3 φ -pH图的应用

3.1 审视 φ -pH图三条原则

1. 根据具有高电极电势电对的氧化型的氧化能力大, 具有低电极电势电对的还原型的还原能力大, 二者易起氧化还原反应的原理可以得出结论: 位于高位置曲线的氧化型易与低位置曲线的还原型反应, 两条直线之间的距离越大, 即两电对的电极电势差越大, 氧化还原反应的自发倾向就越大。若高位曲线与低位曲线有交点, 在交点处两电对的氧化能力和还原能力相等(设交点pH值为pH'), 则随着pH值的改变, 氧化还原反应的方向将发生逆转。



因此, 根据 φ -pH 图可以判断在不同 pH 条件下氧化还原进行的方向。

2. 对于电极反应



显然, 根据奈斯特方程

$$\varphi = \varphi^\ominus + 0.0591 \times \lg[\text{Ox}][\text{H}^+]/[\text{Re}]$$

若在一定的pH值时, φ 值大, 意味着Ox的浓度大; 相反, φ 值小, 意味着Re的浓度大。若 φ 一定, pH值大, 意味着Ox的浓度大; 相反, pH值小, Re的浓度大。

所以, 当电势和pH值较高时, 只允许氧化型存在; 相反, 当电势和pH值较低时, 则只允许还原型存在。由此可以得出结论: 对于一条 φ -pH线, 则线的上方为该直线所代表的电对的氧化型的稳定区, 线的下方电对的还原型的稳定区; 对于一个 φ -pH图, 则图的右上方为高氧化态的稳定区, 图的左下方为低氧化态的稳定区。

由图2水的 φ -pH图和图3铁的 φ -pH图可以看到这一点。

3. 横的、竖的和斜的 φ -pH线所围成的平面恰是某些物种稳定存在的区域。各曲线的交点所处的电势和pH值, 是各电极的氧化型和还原型共存的条件。

3.2 E-pH图的应用

3.2.1 判断氧化还原反应进行的方向

例如, 对于反应 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 根据 I_2/I^- 和 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ 两

个电对所组成的 φ -pH 图, 可见, 在 pH=0 时, 上线 H_3AsO_4 的氧化能力强于 I_2 , H_3AsO_3 的还原能力弱于 I^- , 所以反应正向进行, $E^\ominus = 0.02\text{V}$ 。当 pH=0.34 时两线相交, 两种氧化态的氧化能力相等, 两种还原态的还原能力相等, 两电对处于平衡状态。当 pH>0.34 时, I_2 的氧化能力强于 H_3AsO_4 , I^- 的还原能力弱于 H_3AsO_3 , 上述反应逆向进行。

3.2.2 推测氧化剂或还原剂在水溶液中的稳定性

例如, 如果某一电对的 φ -pH 线处于氧区, 其氧化态在水溶液中表现为不稳定, 会氧化水而放出氧气。

已知 $\varphi^\ominus(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2.87\text{V}$, 且其电势数值不随 pH 而变, 永远处于氧区, 因此反应 $\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{O}_2 \uparrow$ 会自发发生, F_2 在水溶液中可以强烈地分解水。 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$, Cl_2 在常温下与水反应(酸性时)反应速率很慢, 只有在光照下才缓缓地释放氧气。再如, KMnO_4 溶液, $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1.68\text{V}$, 电势数值位于氧区, 因此预期它在水溶液中会分解水, 本身不稳定。因此在实验室中, KMnO_4 溶液可以作氧化还原滴定的试剂, 但每次使用前必须标定, 并不能长期保留, 而且通常需保存于避光的棕色瓶内。

如果某电对的 φ -pH 线位于水区时, 该物质无论是氧化态或还原态, 都能在水溶液中稳定存在。如 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$, Cu^{2+} 及 Cu 在水溶液中都能稳定存在。

如果某一电对的 E -pH 线处于氢线的下方时, 可以预测该电对的还原态在水溶液中是不稳定的。例如 $\varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71\text{V}$, 事实上, 钠在酸性、中性、碱性溶液中都会从水中析出氢。对于 Fe 和 Sn , 虽然 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14\text{V}$, 都位于氢的理论线以下, 但又处于实际线(虚线)以上, 因此 Sn 和 Fe 在水中都难置换出 H_2 , 只有在热水、蒸气下才有可能。

3.2.3 利用 E -pH 图指导科学研究及生产实践

以某工厂生产铟及镉为例, 由于在原料液中含有少且 AsO_2^- , 对生产不利, 需要除去。设生产原料液 $[\text{H}^+] = 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了除去 As(III) , 可以根据 As 的 φ -pH 图对还原剂 Zn 、 In 、 Cd 、 Fe 进行筛选。图4是砷的 φ -pH 图, 由图可见, Zn 位于 AsH_3 区, 因此当用 Zn 粉还原 HAsO_2 溶液时, 会产生剧毒的 AsH_3 , 只有用 In , Cd , Fe 还原 HAsO_2 才能使 HAsO_2 还原成 As 。但是, 由于使用 Fe 时会带入杂质离子 Fe^{2+} 到体系中, 显然是不合适的。因此, 我们可以选用 In , Cd 作为还原剂从原料液中除去 HAsO_2 。

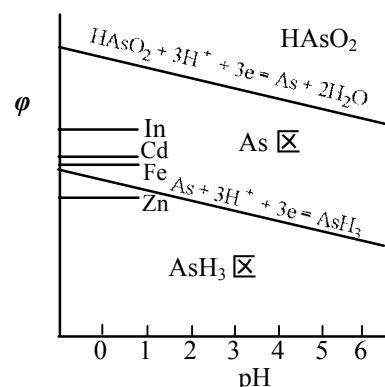


图4 As 的 φ -pH 图

3.2.4 系统学习元素及其化合物的知识

以金属元素 Fe 为例, 根据图3所示 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 φ -pH 图, 可见:

只有 Fe 处于 (a) 线之下, 即 Fe 处于水的不稳定区(氢区), 因而能自发地将水中的 H_2O 还原为 H_2 , 而其他各物种都处于水的稳定区, 因而能在水中稳定存在。

若向 Fe^{2+} 的溶液中加入 OH^- , 当 $\text{pH} \geq 7.45$ 时则生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 而在 Fe^{3+} 溶中加入 OH^- , 当 $\text{pH} \geq 2.2$, 就生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

由于 $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 低于 (b) 线进入 H_2O 的稳定区, 因而 Fe^{2+} 可把空气中的 O_2 还原为 H_2O , 而自己被氧化为 Fe^{3+} , 或换个说法是空气中的 O_2 可以把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的氧化线在 (b) 线下面很多, 所以空气中的 O_2 能完全氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。实际上, 当向 Fe^{2+} 中加入 OH^- , 就生成白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 随后迅速变为暗绿色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, 最后转变成成为红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

在酸性溶液中, Fe^{3+} 是较强的氧化剂, 随着 pH 的增加, Fe^{3+} 的氧化性下降, 而在碱性溶液中 Fe^{2+} 的还原性占优势。

4 电势-pH 图的局限性

电势-pH 图是根据热力学数据建立的, 为理论电势-pH 图。但是, 实际的电化学体系往往是复杂的, 与根据热力学数据建立的理论电势-pH 图有较大的差别。所以, 在应用理论电势-pH 图解决问题时, 必须注意到它的局限性。

1. 理论电势—pH图是一种热力学的电化学平衡图，因而只能给出电化学反应的方向和热力学可能性，而不能给出电化学反应的速率。

2. 建立理论电势—pH图时，是以金属与溶液中的离子和固相反应产物之间的平衡为先决条件，但实际体系中可能偏离这种平衡。

3. 理论电势—pH图中所表示的pH值是指平衡时整个溶液的pH值。而在实际的电化学体系中金属表面上各点的pH值可能是不同的。

主要参考书目：

1. 唐宗薰, 张逢星, 王建民, 房喻. 中级无机化学. 成都科技大学出版社, 成都, 1993
2. 武汉大学, 吉林大学等校编. 无机化学(第三版). 高等教育出版社, 北京, 1994
3. (美)D. F. Shriver 著, 高忆慈等译. 无机化学(第二版). 高等教育出版社., 北京, 1997