

金属腐蚀电化学热力学

电位-pH图及其应用

杨熙珍 杨 武 编著

化学工业出版社

射
0
0
2

金属腐蚀电化学热力学

电位-pH图及其应用

杨熙珍 杨 武 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

该书第一章至第三章分别介绍了室温、升温、较浓水溶液中电位-pH平衡图的制作方法；第四章至第五章则介绍了电位-pH图在全面腐蚀、局部腐蚀及其防护中的应用，并对其应用原理作了系统扼要的介绍，从而指导选择相应的防护措施。在附录中，还收录了较多的已正式发表的二元系和三元系在常温（25℃）以及升温时的电位-pH平衡图，以供选用。

本书可供金属腐蚀与防护、电化学、分析化学、材料科学等专业的科研工作者、工程技术人员和有关院校师生参考。

该书由徐克薰审稿。

金属腐蚀电化学热力学

电位-pH图及其应用

杨熙珍 杨 武 编写

责任编辑：李志清

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₁₆印张17¹/₄字数428千字

1991年4月第1版 1991年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,170

ISBN 7-5025-0782-5/TQ·448

定 价9.90元

序

M. Pourbaix教授所创建的有关电位-pH平衡图及其应用方面的理论已在世界范围内受到重视。1979年,作者曾以访问学者身分赴比利时腐蚀研究中心工作了两年,在这一期间,还参加过几次有关这一专题的国际学术交流会,会见了不少在此领域中工作的专家和学者,并与他们广泛地进行过接触和讨论。当时就存在着一个愿望,希望能多收集一些资料,特别是近期发展的新资料,以便整理成册,介绍给我国广大的腐蚀科学工作者。

自从第一幅电位-pH平衡图^[1]问世以来(作者M. Pourbaix,完成于1938年,正式发表于第二次世界大战结束之后),已得到不少腐蚀学者的赞赏和肯定,特别是英国剑桥大学的U. R. Evans,他将电位-pH平衡图对腐蚀学科的贡献比做微分方程的创立对数学的贡献。由于Pourbaix教授的努力,于50年代,由他领导的一支专门队伍集中地绘制了90种元素与水的二元系电位-pH平衡图并发表在一本图集^[2]中。不久,Pourbaix教授又出版了一本教程^[3],专门介绍和推广电位-pH平衡图的制作原理和应用。到目前为止,据不完全统计,已有20余门学科领域接受并采用电位-pH平衡图来指导研究工作。

作者尽力将Pourbaix教授原书中的精华编写到本书中,并增加了60年代以来新发展的内容,此外,还尽可能地将电位-pH图在金属腐蚀电化学及其防护中的典型应用实例收在本书中,并对其应用原理做了系统扼要的介绍。在附录中,收录了较多的已经正式发表的二元系和三元系在常温(25℃)以及升温时的电位-pH平衡图,以供腐蚀以及其它有关学科的读者查阅参考。希望此书能早日与广大读者见面,并能听到读者的反映和对改进本书的宝贵意见。

本书承蒙国家机械工业委员会上海材料研究所吴民达和徐克薰同志的支持和推荐,徐克薰同志并对此书做了认真的审阅,提出了不少宝贵的意见,在此表示衷心的感谢。

本书第一、二、三章由杨熙珍主编,第四、五章由杨武主编。

作者

一九八七年七月

目 录

绪言	1
第一章 电解质(稀)水溶液中的化学平衡与电化学平衡	2
1-1 化学平衡的一般表达式	2
1-2 化学平衡的计算	3
1-3 pH对化学平衡常数的影响	4
1-3-1 pH对均相体系平衡的影响	5
1-3-2 pH对非均相体系——固体与溶液平衡的影响	11
1-3-3 pH对非均相体系——气体与溶液平衡的影响	14
1-4 电解质(稀)水溶液中的电化学平衡	16
1-4-1 电化学反应的平衡电位	17
1-4-2 可逆电极与不可逆电极	18
1-4-3 (平衡)电极电位对电化学平衡的影响	21
第二章 电位-pH平衡图(25℃)	23
2-1 水的电位-pH平衡图	23
2-2 金属和非金属的电位-pH平衡图(二元系)	27
2-2-1 考虑的物质及其化学位数据	27
2-2-2 溶液中各溶解态物质之间的反应及其平衡条件	27
2-2-3 溶液中各溶解态物质之间的电位-pH平衡图	28
2-2-4 两种凝聚物质(一般为固体)参加的非均相反应及其平衡条件	28
2-2-5 固态物质之间的非均相电位-pH平衡图	29
2-2-6 仅有一种凝聚物质(一般为固体)参加的非均相反应及其平衡条件	29
2-2-7 固体与溶解离子之间的非均相电位-pH平衡图	31
2-2-8 应用解析法校正固体溶解曲线的例子	31
2-2-9 几种常见金属和非金属的电位-pH平衡图	34
2-3 三元系电位-pH平衡图	35
2-3-1 考虑的物质及其热力学参数	35
2-3-2 溶液中各溶解态离子(或分子)之间的反应及其平衡条件(均相)	35
2-3-3 溶液中各溶解态离子(或分子)之间的电位-pH平衡图	38
2-3-4 固态物质之间的反应及其平衡条件(非均相)	39
2-3-5 固态物质之间的电位-pH平衡图	40
2-3-6 Cu-Cl-H ₂ O系的电位-pH平衡图	41
第三章 升温时或非理想溶液的电位-pH平衡图及实验电位-pH图	43
3-1 非室温时物质的标准生成自由能(ΔG_f°)或标准化学位(μ°)	43
3-1-1 单质及化合物的标准生成自由能(ΔG_f°)	43
3-1-2 离子的标准生成自由能(ΔG_f°)	43

3-2 高温时的电位-pH平衡图	53
3-2-1 考虑的物质	53
3-2-2 上列各物质在升高温度时的 μ^* 值	53
3-2-3 铁-水系统的化学反应、电化学反应以及它们在不同温度下的平衡条件	56
3-2-4 高温铁-水系电位-pH平衡图	56
3-3 实际溶液中的平衡	58
3-3-1 活度的概念	59
3-3-2 电解质的平均活度和平均活度系数	59
3-3-3 电解质混合物的活度系数	60
3-3-4 实际溶液的电位-pH平衡图	62
3-4 腐蚀电化学热力学与动力学的关系	65
3-4-1 电极电位与电化学反应的方向	66
3-4-2 反应电流与腐蚀速度	67
3-4-3 极化曲线	67
3-4-4 实验电位-pH图与极化曲线的关系	70
3-4-5 腐蚀-免蚀-钝化图	73
3-4-6 电位-pH平衡图与极化曲线的关系	75
第四章 电位-pH图在金属的全面腐蚀及其防护中的应用	78
4-1 引言	78
4-1-1 腐蚀现象的复杂性	78
4-1-2 实验现象的热力学解释——电位-pH图的初步应用	81
4-2 金属的贵重性分类	82
4-2-1 热力学基础——免蚀产生的贵金属性以及免蚀加钝化产生的贵金属性	82
4-2-2 金属腐蚀与不腐蚀的实际条件——热力学上的贵金属性与实践中的 贵金属性	85
4-3 电化学保护	89
4-3-1 阳极保护——钝化保护	90
4-3-2 阴极保护	91
4-4 金属在纯水中的耐蚀性	92
4-5 金属的钝化和活化	92
4-6 金属在实际应用的电解质溶液中腐蚀行为的预测	94
4-7 氧化性缓蚀剂与电位-pH图	96
4-7-1 氧化性缓蚀剂的定义	96
4-7-2 电位-pH图叠加法预测氧化性缓蚀剂的缓蚀效应	96
4-7-3 12种氧化性缓蚀剂的作用	97
4-8 几种常见金属及非金属的腐蚀-免蚀-钝化行为及其平衡图	100
4-8-1 铁	100
4-8-2 铜	105
4-8-3 锌	106
4-8-4 镁	109

4-8-5	铝	111
4-8-6	铬	112
4-8-7	钛	114
4-8-8	镍	117
4-8-9	铅	118
4-8-10	锡	122
4-8-11	砷	122
4-9	金属的大气腐蚀与电位-pH图	123
4-9-1	铁、锌、铝、铜的大气腐蚀行为及其热力学基础	123
4-9-2	大气腐蚀电化学加速试验方法	132
4-10	电位-pH平衡图的局限性	136
第五章	电位-pH图在金属局部腐蚀研究中的应用	138
5-1	引言	138
5-2	闭塞腐蚀电池或闭塞腐蚀孔穴 (OCC)	138
5-2-1	闭塞腐蚀孔穴的基本特征	138
5-2-2	研究闭塞腐蚀孔穴内化学及电化学条件的方法	140
5-3	金属离子的水解作用	141
5-3-1	铁离子的水解	141
5-3-2	铬离子的水解	143
5-3-3	铜离子的水解	144
5-3-4	钛离子的水解	144
5-3-5	铝离子的水解	144
5-4	铜和铜合金的孔蚀	144
5-4-1	铜孔蚀的一些特征	144
5-4-2	Cu-Cl-H ₂ O三元系电位-pH平衡图及其应用	145
5-4-3	铜的孔蚀模型	146
5-4-4	铜的孔蚀的防护措施	148
5-5	铁和普通碳钢的局部腐蚀	148
5-5-1	铁在含氯化物水溶液中的电位-pH图与局部腐蚀	148
5-5-2	铁的局部腐蚀与铜的局部腐蚀的基本差别	148
5-5-3	铁的孔蚀模型	150
5-5-4	铁的局部腐蚀的阴极保护	150
5-6	合金元素铬和钼在钢的局部腐蚀发展过程中的作用	153
5-6-1	研究方法	153
5-6-2	铬的电位-pH图与铬在钢的局部腐蚀发展过程中的行为	153
5-6-3	钼的电位-pH图与钼在钢的局部腐蚀发展过程中的行为	154
5-6-4	含铬、含钼不锈钢的抗局部腐蚀性	157
5-6-5	铬和钼对钢的局部腐蚀发展过程的影响	158
5-7	不锈钢的孔蚀和缝隙腐蚀	159
5-7-1	Fe-Cr合金	159

5-7-2 Fe-Cr-Mo合金	161
5-7-3 标有腐蚀电流等高线的实验电位-pH图	165
5-8 应力腐蚀开裂	167
5-8-1 概述	167
5-8-2 应力腐蚀裂纹扩展的基本条件与电位-pH图	167
5-8-3 黄铜在含氨水溶液中的应力腐蚀开裂	169
5-8-4 碳钢的应力腐蚀开裂	171
5-8-5 钢铁的碱脆——Fe-H ₂ O系升温时的电位-pH图的应用	177
5-9 脱合金元素和相选择腐蚀	180
5-9-1 单相黄铜的脱锌腐蚀 (元素选择性腐蚀)	180
5-9-2 铝锌合金脱富锌相腐蚀 (相选择腐蚀)	183
5-10 其他	187
5-11 结束语	191
参考文献	192
附录 I 常用元素与H ₂ O的二元体系电位-pH平衡图 (25℃)	197
附录 II 某些元素的三元系电位-pH平衡图 (25℃)	240
附录 III Fe-H ₂ O二元系升高温度时化学及电化学的平衡条件	249
附录 IV 某些元素在升温时的电位-pH平衡图	253

绪 言

金属腐蚀与其它所有的物理变化和化学变化相同，遵守热力学规律。除了少数贵金属如铂、金和银以外，所有的金属在自然界都以矿石存在，如氧化物、硫化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等。应用不同的冶炼方法，可将金属从它们的矿石中提炼出来。然而，这些金属在使用中，通过水、氧、太阳辐射、温度变化和大气中某些污染成分以及化工介质等的作用，逐渐遭到腐蚀破坏，又回到它们的热力学上更为稳定的状态——化合物状态。这就是热力学的普遍规律，即一系统，不论它处于什么状态，总是存在着向其更为稳定的状态变化的趋势。

金属的腐蚀过程按其周围介质作用的机制的不同，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。化学腐蚀是金属表面由于同外部介质发生直接的化学作用而遭到的破坏，如金属在干燥气体（干燥空气、二氧化硫、硫化氢等）和非电解质液体（汽油、焦油等）中所发生的腐蚀，它们遵循复相化学反应所服从的规律。电化学腐蚀是金属在电解质水溶液中或在金属表面上有凝聚水膜存在时发生的破坏，如金属在天然水、海水、工业用水和酸、碱、盐的水溶液中以及在大气中和潮湿土壤中所发生的腐蚀等，它们遵循电化学反应所服从的规律。本书主要阐述对金属电化学腐蚀过程的热力学研究，即金属在电解质水溶液中的腐蚀热力学。

金属电化学腐蚀热力学的研究范围是应用热力学的基本定律来研究电解质溶液中所发生的与金属腐蚀过程有关的化学和电化学过程。其结果集中地表现在电位-pH平衡图中。第一幅电位-pH平衡图是在1938年由比利时腐蚀科学家M. Pourbaix创立的^[1]。水溶液中电位-pH图的建立是基于选择电位和pH值作为坐标参数而绘制的。由于在金属腐蚀过程中，电位是控制金属离子化过程的因素，pH值是控制膜稳定性的因素，应用这两个因素，可以将金属与水溶液之间大量的复杂均相和非均相化学反应及电化学反应在给定条件下的平衡关系简明地表示在平面图上。在五十年代，以M. Pourbaix为首的比利时腐蚀研究中心（简称CE-BELCOR）集中力量研制了几乎所有重要元素在稀水溶液中的电位-pH平衡图，共包括90种元素，发表在《水溶液中的电化学平衡图图集》一书中^[2]。

自电位-pH平衡图问世以来，得到了国际上腐蚀工作者的重视，并逐渐成为腐蚀研究工作者的得力研究工具之一。在孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂等局部腐蚀研究方面已成功地获得应用，并用于讨论氧化性缓蚀剂、合金元素对钢的钝化性能的影响、电化学保护的条件和合金的成分选择、相选择腐蚀等方面^[3,4,5,5a]。

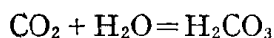
由于金属腐蚀系统的复杂性，纯金属与水的二元系电位-pH平衡图已远不能满足讨论问题的需要，因此，近年来有不少学者研制三元、四元等多元体系的电位-pH平衡图，以及在溶液升高温度时（60℃、100℃、150℃、200℃、250℃以至300℃）的电位-pH平衡图^[6~9]。少数作者还试制了浓溶液的电位-pH平衡图^[10]。

各种类型的平衡图均属热力学研究范畴，即它们能提供被研究体系的化学及电化学反应的平衡条件、反应在不同条件下可能进行的方向以及体系中的各种物质在不同条件下的相对稳定性等方面的信息。但它也与热力学方法所受到的限制相同，即不能确定反应是否真实发生，以及反应进行的速度和机理如何。

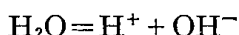
第一章 电解质(稀)水溶液中的化学平衡与电化学平衡^[3,11,12]

金属在电解质溶液中的腐蚀过程属于电化学过程,但由于金属离子化后有可能与水溶液中存在的离子或分子再反应生成新的离子或分子,而这些新生成的物质有时会影响到腐蚀过程的发展,因此,研究电解质水溶液中的化学过程及其平衡对研究金属的电化学腐蚀是必要的。

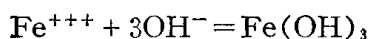
电解质溶液发生的反应中,参加反应的物质的各组成元素在反应前和反应后均无价态变化者叫化学反应。例如:



气态CO₂的溶解



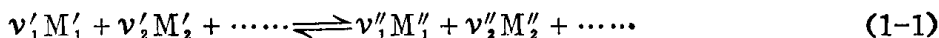
水的电离



氢氧化铁的沉积等均属化学反应。

1-1 化学平衡的一般表达式^[3]

对于任意一个化学反应,可以用下面这种一般方程式来表示:



在恒温恒压条件下,这一化学反应建立平衡的条件为:

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_{i(p,T)} = 0 \quad (1-2)$$

(1-2) 式中 ΔG 为恒温恒压下化学反应的自由能变化, ν_i 为参加反应各物质的化学计量系数,生成物的 ν_i 取正号,反应物的 ν_i 取负号, μ_i 为参加反应某物质 j 的化学位,若 n_j 代表参加反应某物质 j 的克分子数,则

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} \quad (1-3)$$

已知,在任意温度下,某物质的化学位为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1-4)$$

式中 μ_i^0 是当 $a_i = 1$ 时,即标准状态时的化学位; a_i 为物质 M_i 的活度,若为气态物质时则采用逸度 f_i 。

将 (1-4) 式代入 (1-2) 式,经整理后得:

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{M_1''}^{\nu_1''} \cdot a_{M_2''}^{\nu_2''} \dots}{a_{M_1'}^{\nu_1'} \cdot a_{M_2'}^{\nu_2'} \dots} \right)_{\text{平衡}} \quad (1-5)$$

(1-5) 式是在给定温度和压力下,化学平衡的条件。由于在一定的温度下, μ_i^0 是个常数(即上式左方为常数),故上式右方必须为常数,即:

$$\left(\frac{a_{M_1''}^{\nu_1''} \cdot a_{M_2''}^{\nu_2''} \dots}{a_{M_1'}^{\nu_1'} \cdot a_{M_2'}^{\nu_2'} \dots} \right)_{\text{平衡}} = \prod (a_i^{\nu_i})_{\text{平衡}} = K_e \quad (1-6)$$

式(1-6)中的 K_a 叫平衡常数,它只与温度有关。若参加反应的物质为气体时,可用逸度 f_i 代替活度 a_i ,对于稀溶液和低压气体,可近似地用浓度 c_i 和压力 p_i (分压)分别代替活度 a_i 和逸度 f_i ,则得到的平衡常数分别用 K_f 、 K_c 和 K_p 表示。

由上面的讨论可知,化学反应的自由能变化为:

$$\Delta G = \sum \nu_j \mu_j = \sum \nu_j \mu_j^\circ + RT \ln \left(\prod a_j^{\nu_j} \right) \quad (1-7)$$

根据(1-5)、(1-6)两式

$$\sum \nu_j \mu_j^\circ = -RT \ln K_a$$

代入(1-7)式,得:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \left(\prod a_j^{\nu_j} \right) \quad (1-8)$$

(1-8)式叫做化学反应的等温方程式。在给定的温度和压力下, $\Delta G=0$ 为化学平衡状态; $\Delta G \neq 0$ 为非平衡状态;若 $\Delta G < 0$,则反应向正向进行(即向生成物方向进行);若 $\Delta G > 0$,则反应向反向进行(即向反应物方向进行)。

1-2 化学平衡的计算

25℃(298K)时,由化学位计算化学平衡常数的关系式可表示成:

$$\log K_a = -\frac{\sum \nu_j \mu_j^\circ}{1363} \quad (1-9)$$

若已知参加反应各物质的 μ_j° ,即可算出 K_a , μ_j° 可自各种热力学数据表查出或推出(已知其它有关数据时),它等于物质 j 的标准生成自由能(ΔG_f°) _{j} 。

例 1 计算25℃时方解石和文石的溶度积常数之差。已知: $\mu_{\text{方解石}}^\circ = -269780 \text{ cal}^\circ = -64479 \text{ J}$; $\mu_{\text{文石}}^\circ = -269530 \text{ cal} = -64419 \text{ J}$

解: 反应方程式为:



其溶度积常数关系式为:

$$\log [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = -\frac{\mu_{\text{Ca}^{++}}^\circ + \mu_{\text{CO}_3^{--}}^\circ - \mu_{\text{CaCO}_3}^\circ}{1363} = \log K_{sp}$$

方解石与文石溶度积常数的对数值之差等于:

$$\log K_{sp \text{ 方解石}} - \log K_{sp \text{ 文石}} = -0.183$$

两者溶度积之比为 $10^{-0.183} = 0.656$,由此可见方解石的溶解度较文石低。

某些氢氧化物沉淀,如Zn、Fe、Al等,经过一段时间“老化”后,溶解度会降低。它们对应着转向更稳定状态的变化过程(即转向 μ° 值更低的状态)。

例 2 试求25℃时,(稀)溶液中水的化学位与纯水的化学位的差别。已知:纯水的 $\mu^\circ = -56690 \text{ cal} = -13549 \text{ J}$;水蒸汽的 $\mu^\circ = -54635 \text{ cal} = -13058 \text{ J}$

解: 相变过程 $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ 存在关系式:

$$\sum \nu_j \mu_j^\circ = -RT \ln K_{a(\text{或}f)}$$

即

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ - \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -RT \ln K_{a(\text{或}f)}$$

对25℃时的纯水和稀溶液有 $f_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$,故上述关系可写成:

① $1 \text{ kJ} = 239.0 \text{ cal}$; $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。

或

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}(\text{纯水})}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}^0 = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^0 + RT \ln p'_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}$$

所以

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = RT \ln \left(\frac{p'_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{纯水})}} \right)$$

当 $p'_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}/p_{\text{H}_2\text{O}(\text{纯水})} = 0.99$ 时 (即溶液的水蒸汽压力下降至纯水的 99% 时), $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}^0 = -56690 + 1363 \log 0.99 = -56696 \text{ cal} = -13551 \text{ J}$; 当 $p'_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}/p_{\text{H}_2\text{O}(\text{纯水})} = 0.90$ 时, 则 $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{溶液})}^0 = -56690 + 1363 \log 0.90 = -56752 \text{ cal} = -13564 \text{ J}$

实际上, 各物质的 μ^0 值并不常能精确地获得, 所以平衡常数的准确计算是困难的。但一般所做的如上的近似计算对研究实际问题却仍然是有用的, 对其计算结果尽可能用实际情况来进行验证。

表1-1列出了几种反应 (均相气体的分解、均相溶液中的分解或电离、气体的溶解、凝聚物的蒸气压和溶解度等) 的平衡计算结果。

表 1-1 物理状态转变或化学反应的平衡条件

物理状态转变或化学反应	25℃时的平衡常数 (K_a 或 K_f)
1. $2\text{H}_2\text{O}(\text{汽}) = 2\text{H}_2(\text{气}) + \text{O}_2(\text{气})$	$\frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{汽})}^2} = 10^{-30.16}$
2. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$
3. $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.37}$
4. $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.34}$
5. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ ①	$\frac{p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{1.49}$
6. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ①	$\frac{p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]} = 10^{7.30}$
7. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ①	$\frac{p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{13.14}$
8. $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) = \text{H}_2\text{O}(\text{气})$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-1.507} = 0.0313$
9. $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^-$	$[\text{Ca}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-5.10}$
10. $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.35}$

① 5, 6, 7三个方程式的K值是按反向表示并计算的。

注: 表中[]号中的项代表该物质的浓度, 严格地讲应采用活度, 对于气体应以逸度代替压力。若讨论的是稀溶液, 则可通用。

1-3 pH对化学平衡常数的影响

凡一反应可以被写成下列形式时:



式中A和B分别是同一物质的相对的酸的形式和碱的形式, 它们之间以 $m\text{H}^+$ 离子发生联系, 其平衡关系为:

$$\log \frac{[\text{B}]^b [\text{H}^+]^m}{[\text{A}]^a} = \log K$$

或

$$\log \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} = \log K + m\text{pH} \quad (1-11)$$

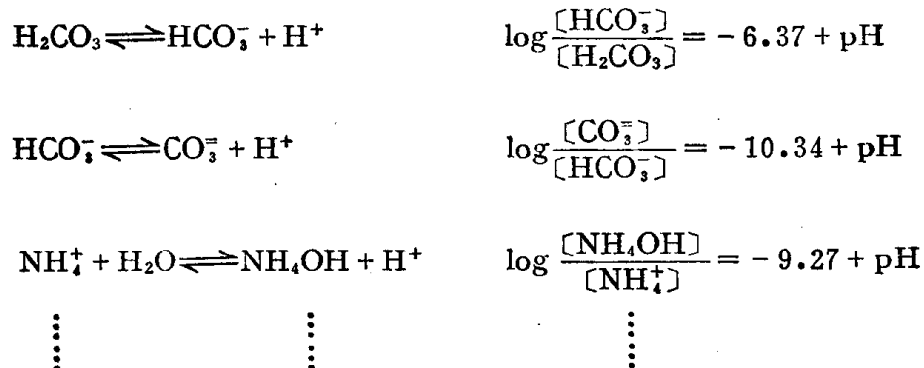
下面将按不同的典型体系对上述关系进行讨论。

1-3-1 pH对均相体系平衡的影响

反应的各物质均处于溶液中的溶解状态（离子或分子）。

1. 弱酸或弱碱的电离

对于下列各弱酸或弱碱的电离过程，分别可用（1-11）式来表示：



将上述诸平衡关系式以图象表示时，可得图1-1（a）和1-1（b）。图1-1（a）的纵坐标 c 代表B物质占A + B物质的克分子浓度百分数（ $c = \{c_B / (c_A + c_B)\} \cdot 100\%$ ）；而图1-1（b）的纵坐标为 $\log \frac{c_B}{c_A}$ ，两者的横坐标均为pH。图1-1（a）为S型曲线，而图1-1（b）为直线。

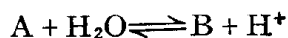
应用图1-1可以判断：

（1）怎样选用合适的pH指示剂：可变颜色的酸碱指示剂通常本身也是一种弱酸（或弱碱），它的酸式状态A与碱式状态B具有不同的颜色，因此，这样的指示剂与其它弱酸（或弱碱）一样，具有一S型曲线〔见图1-1（a）最上方的一排〕。例如甲基橙，A为红色，B为黄色。通常情况下，10%的一种形式的存在能影响到另一种形式的颜色。指示剂的S曲线跨越两个pH值。从图1-1（a）可看出在不同的pH区应选用哪种指示剂最为合适。

（2）缓冲溶液及其特征pH值：缓冲物在溶液中的存在可将溶液的pH值稳定在一定范围之内。它是由一种弱酸（或是一种弱碱）的两种相对形式（相对的酸式和碱式）所组成的。一混合物的缓冲能力最佳的pH范围是S型曲线的中间转弯处。由图1-1（a）可见，下列几种缓冲混合物的特征pH值为：

醋酸-醋酸盐	4.8	碳酸氢盐-碳酸盐	10.4
磷酸一氢盐-磷酸二氢盐	6.8	磷酸二氢盐-磷酸盐	12.4
铵盐-氨	9.2		

（3）弱酸和弱碱溶液的pH值：弱酸或弱碱在溶液中可以两种形式共同存在，且彼此有平衡关系：



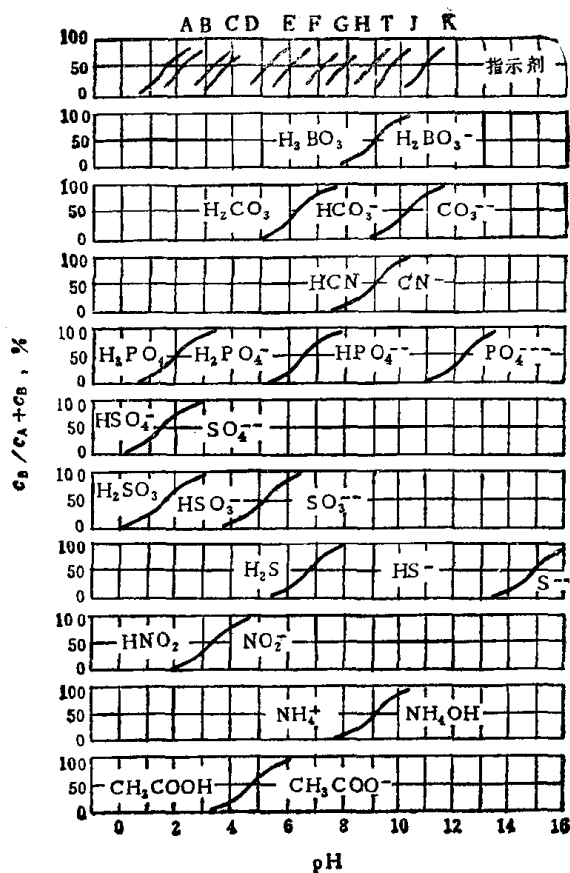
或



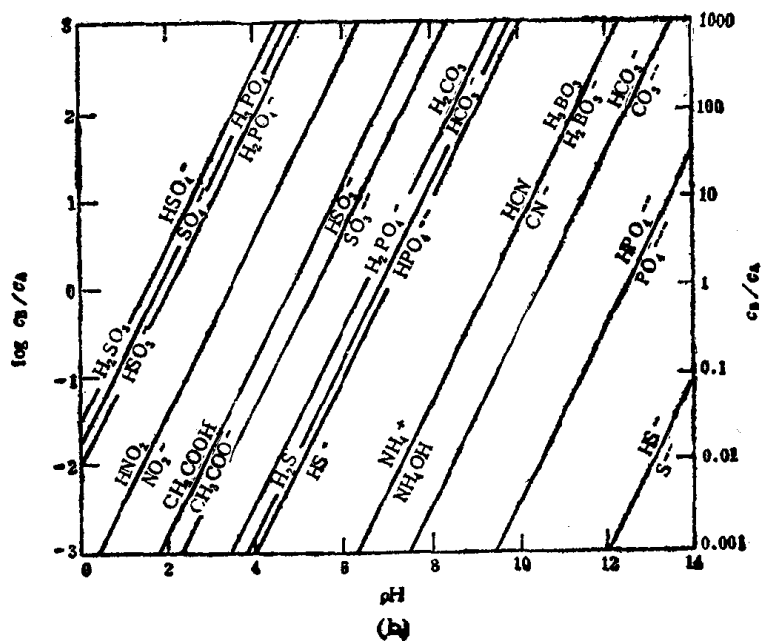
其平衡条件为：

$$\log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \text{pH} - \text{pK} \text{ (根据式 (1-11), 但此时 } a = b = 1, m = 1)$$

下面讨论几种弱酸和弱碱溶液的情况。



(a)



(b)

图 1-1 pH对弱酸和弱碱电离的影响

a

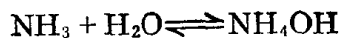
A—甲基紫; B
金莲橙OO; C—二甲基
黄; D—甲基橙; E—甲
基红; F—*p*硝基酚;
G—中性红; H— α 萘酚
酞; I—酚酞; J—麝香
草酚蓝; K—茜素黄

b

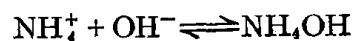
- 1— $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$
- 2— $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$
- 3— $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- 4— $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$
- 5— $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- 6— $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$
- 7— $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$
- 8— $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- 9— $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$
- 10— $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$
- 11— $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
- 12— $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
- 13— $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$

例 1 氨的水溶液

由于氨溶于纯水后形成下列反应:



和



$$\text{pK} = 9.27$$

按后一方程, 有平衡关系:

$$\log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pH} - 9.27$$

设溶液中 NH_4^+ 的浓度为 $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + 10^{-7}$, 即溶液中总 $[\text{OH}^-]$ 浓度减去纯水中的 $[\text{OH}^-]$ 浓度(即 10^{-7})。表1-2中给出了25℃时, 当溶液的pH不同时, $\log([\text{OH}^-])$ 和 $\log([\text{OH}^-] - 10^{-7})$ 的值。图1-2(a)右侧给出了pH值与 $\log([\text{OH}^-] - 10^{-7})$ 的关系曲线。同理, 对于弱酸可得出图1-2(a)左侧的pH值与 $\log([\text{H}^+] - 10^{-7})$ 的关系曲线。图中的两条曲线对称于

表 1-2 不同pH值时 $\log([\text{OH}^-])$ 和 $\log([\text{OH}^-] - 10^{-7})$ 的值

pH	$\log([\text{OH}^-])$	$\log([\text{OH}^-] - 10^{-7})$	pH	$\log([\text{OH}^-])$	$\log([\text{OH}^-] - 10^{-7})$
7.00	-7.00	—	8.04	-5.96	-6.00
6.04	-6.96	-8.00	8.14	-5.86	-5.89
7.14	-6.86	-7.42	8.24	-5.76	-5.77
7.24	-6.76	-7.13	8.34	-5.66	-5.68
7.34	-6.66	-6.92	8.44	-5.56	-5.57
7.44	-6.56	-6.75	9.00	-5.00	-5.00
7.54	-6.46	-6.60	10.00	-4.00	-4.00
7.64	-6.36	-6.47	11.00	-3.00	-3.00
7.74	-6.26	-6.35	12.00	-2.00	-2.00
7.84	-6.16	-6.23	13.00	-1.00	-1.00
7.94	-6.06	-6.11	14.00	0.00	0.00

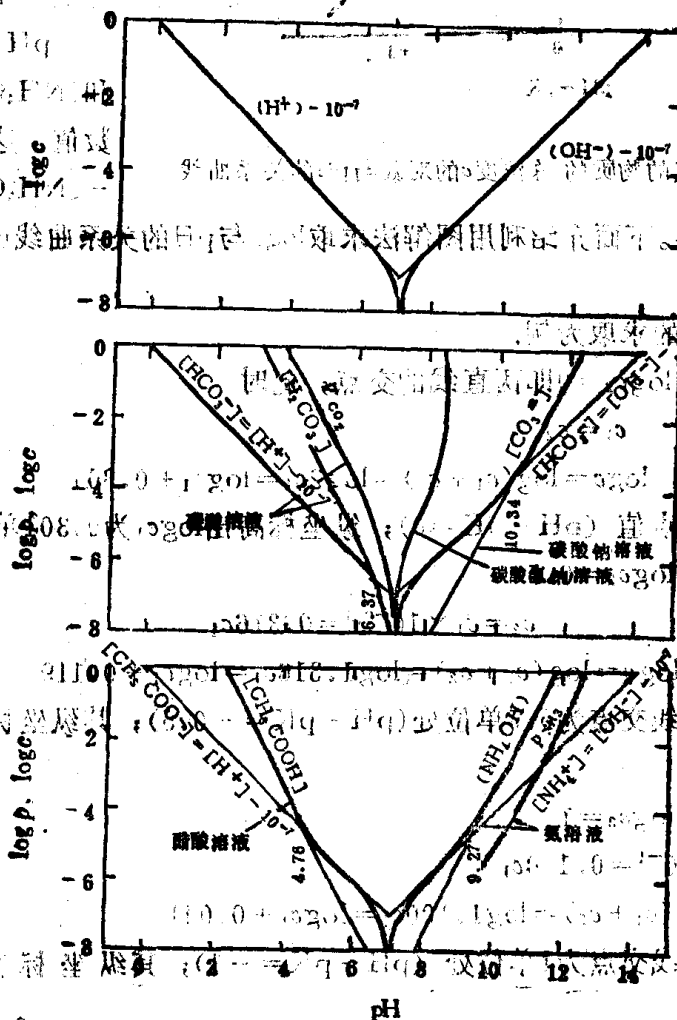


图 1-2 弱酸和弱碱及其它酸性物或碱性物在纯水中的 pH 值

图 1-2 弱酸和弱碱及其它酸性物或碱性物在纯水中的 pH 值

pH=7.0时的垂直于横坐标的一根直线。这两条曲线在除pH接近7.0时以外均为直线。对于氨的水溶液，由于有关系

$$\log \frac{[B]}{[A]} = \text{pH} - \text{pK}$$

或

$$\log [B] = \log [A] + \text{pH} - \text{pK}$$

故有

$$\log [\text{NH}_4\text{OH}] = \log [\text{NH}_4^+] + \text{pH} - 9.27 \quad (1-12)$$

即 $\log [\text{NH}_4\text{OH}]$ 与pH值亦呈直线关系。见图1-2 (c) 右侧。它等于 $\log [\text{NH}_4^+]$ 直线的值再加上 $(\text{pH} - 9.27)$ ，此两直线将相交于pH=9.27处（即 $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{OH}]$ 处）。而直线 $\log [\text{NH}_4^+] = \log ([\text{OH}^-] - 10^{-7})$ 的斜率为+1，直线 $\log [\text{NH}_4\text{OH}] = \log [\text{NH}_4^+] + \text{pH} - 9.27$ 的斜率为+2。

pH=9.27附近， $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{NH}_4\text{OH}]$ 有近于相等的数值，这时溶液中 $([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}])$ 的总浓度c与

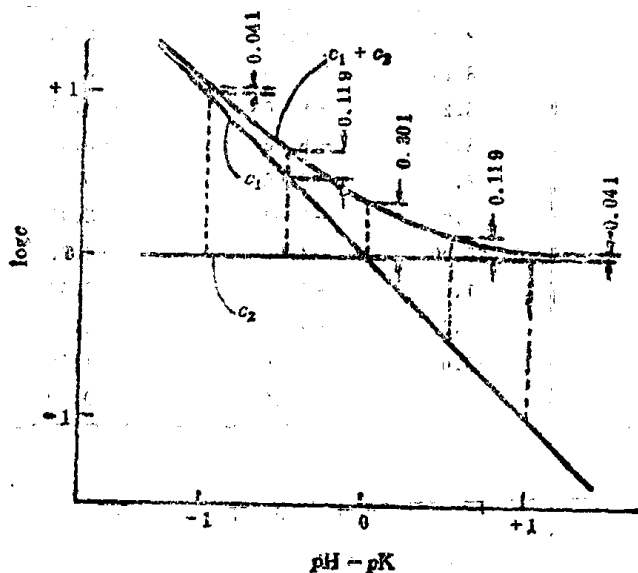


图 1-3 具有两种溶解形式的物质的总浓度c的对数与pH的关系曲线

pH的关系曲线也可求得。下面介绍利用图解法求取 $\log c$ 与pH的关系曲线的简单方法（见图1-3）。

现以五个点的坐标的求取为例：

第一个点： $\log c_1 - \log c_2 = 0$ 即两直线的交点；此时

$$c_1 = c_2$$

$$\log c = \log (c_1 + c_2) = \log 2c_1 = \log c_1 + 0.301$$

此点的横坐标为两线交点值（ $\text{pH} - \text{pK} = 0$ ）；纵坐标高出 $\log c_1$ 为0.301单位。

第二个点： $\log c_1 - \log c_2 = 0.5$

$$c_2 = c_1 \times 10^{-0.5} = 0.316c_1$$

$$\log c = \log (c_1 + c_2) = \log 1.316c_1 = \log c_1 + 0.119$$

此点的横坐标为相距两线交点为0.5单位处（ $\text{pH} - \text{pK} = -0.5$ ）；其纵坐标高出 $\log c_1$ 为0.119单位。

第三个点： $\log c_1 - \log c_2 = 1$

$$c_2 = c_1 \times 10^{-1} = 0.100c_1$$

$$\log c = \log (c_1 + c_2) = \log 1.100c_1 = \log c_1 + 0.041$$

此点的横坐标为相距两线交点为1单位处（ $\text{pH} - \text{pK} = -1$ ）；其纵坐标高出 $\log c_1$ 为0.041单位。

第四及第五个点：分别为 $\log c_1 - \log c_2 = -0.5$ 和 $\log c_1 - \log c_2 = -1$ ，其结果与第二、第三点对应，但符号相反，即横坐标分别为距两线交点为（ $\text{pH} - \text{pK}$ ）=0.5和1处；纵坐标分

别为较log*c*₂高0.119和0.041单位处。

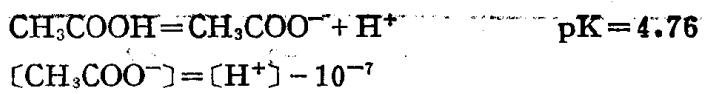
氨溶液中log*c*与pH的这种关系曲线示于图1-2(c)中的右侧,并给出了在不同pH值下与溶液相平衡的氨的分压曲线。与不同分压的氨气相平衡的溶液的浓度及其pH值可由曲线一一对应求得,见表1-3。

表 1-3 氨溶解达平衡时氨的分压与溶液浓度及pH的关系

log <i>p</i> _{NH₃} , atm	0	-1	-2	-3	-4	-5
<i>p</i> _{NH₃} , atm	1	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
log <i>c</i> , mol/l	?	?	-0.25	-1.25	-2.23	-3.18
<i>c</i> , mg/l	?	?	9593	959	100.5	11.2
pH	12.5	12.0	11.5	11.0	10.5	10.0

例 2 醋酸溶液

如果醋酸溶于纯水,它将按下式电离



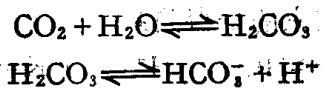
log[CH₃COO⁻] = log([H⁺] - 10⁻⁷)关系式代表一条斜率为-1的直线;而log[CH₃COOH]与pH的关系线的斜率则为-2,它与上条直线相交于pH=4.76处。具有不同浓度*c*的醋酸溶液的pH值则可自log*c* = log([CH₃COOH] + [CH₃COO⁻])与pH的关系曲线对应求得,图1-2(c)的左侧给出了这一曲线。下面是由图推出的不同浓度醋酸溶液的pH值(表1-4)。

表 1-4 不同浓度醋酸溶液的pH值

log <i>c</i> , mol/l	0	-1	-2	-3	-4	-5
<i>c</i> , mg/l	60000	6000	600	60	6	0.6
pH	2.4	2.7	3.4	3.9	4.4	5.2

例 3 二氧化碳水溶液

图1-2(b)给出CO₂溶于纯水中的平衡情况,由于此时有下列反应:



和

其平衡条件为: [HCO₃⁻] = ([H⁺] - 10⁻⁷) pK = 6.37

式log[HCO₃⁻] = log([H⁺] - 10⁻⁷)为一条斜率等于-1的直线,它与表示log[H₂CO₃]与pH关系的另一条直线(斜率为-2)相交于6.37。图中同时给出了另一条斜率为-2的溶液与气体CO₂的平衡线,此线的平衡条件为:

$$\log p_{\text{CO}_2} = \log [\text{H}_2\text{CO}_3] + 1.43$$

即比log[H₂CO₃]与pH的关系线提高了1.43单位。由图中可绘出log*c*与pH的关系曲线(*c* = [H₂CO₃] + [HCO₃⁻])。从这条曲线可求得与CO₂气体相平衡的在不同pH值时对应的溶解CO₂的总含量(即*c* = [H₂CO₃] + [HCO₃⁻])。见表1-5。

2. 盐的水解

某些弱酸或弱碱的盐溶于纯水中时,会发生水解反应,现举例讨论。

例 1 碳酸钠溶液

碳酸钠溶于纯水中时,会发生下列反应: