

动力设备的腐蚀与防护

窦照英

华北电力试验研究所

动力设备的腐蚀与防护

奚照英

当今世界的困扰问题是资源消耗过快，能源短缺，缺乏淡水和水体污染。我们的水处理工作恰巧与这几个问题有密切关系，搞好水处理工作不仅有利于国计民生，且能造福人类，对子孙后代有益。

金属是地球上的主要自然资源，是人类生产活动与生活中不可缺乏的物质，在金属资源中钢铁是最主要结构用金属。七十年代初期全世界的钢产量为6亿吨，到1979年达到7.46亿吨。十年间净增长1.46亿吨，表明了对钢铁需求量的日益增加。在增加的产量中，一部份是由于制造新的设备和部件，另外一部分则是为了抵消腐蚀造成的损失。

腐蚀是金属资源的最大消费者。据估计全世界每年有30%以上的钢铁制品因腐蚀而报废，其中有10%的钢铁因腐蚀成为铁锈而完全损失掉。因此，防腐蚀工作越来越成为重要的课题。

蒸汽动力设备的腐蚀，除造成设备损坏外，还给人身安全构成威胁，影响到国民经济的各个部门。搞好蒸汽动力设备的防蚀工作，就是为四化直接作出贡献。

内 容 提 要

本书是关于蒸汽动力设备腐蚀与保护的基础性研究资料。内容是发电厂常见的腐蚀现象及成因；和防止腐蚀的措施。本书从实际出发，着重于实用，深入浅出，适于对电厂化学，锅炉和汽机专业的人员进行培训之用，可供一般技术人员参考。

本书引用的数据多系作者的试验结果，对许多腐蚀现象提出了新的见解，其中许多见解已在实践中得到证实，并在国内受到重视。

目 录

(一) 有关腐蚀的基本知识.....	1
一、由事实看防蚀工作的必要性.....	1
二、腐蚀的基本原理.....	3
三、腐蚀的分类及分级.....	16
四、腐蚀事故的分析与判断.....	33
(二) 氧腐蚀及其防止.....	39
一、氧腐蚀的部位及特点.....	39
二、热力除氧器及其运行调整.....	42
三、化学除氧.....	66
(三) 锅炉受热面的腐蚀及防护.....	72
一、腐蚀穿孔(孔蚀).....	72
二、碱性腐蚀与酸性腐蚀.....	81
三、苛性脆化及应力腐蚀破裂.....	85
(四) 停炉保护法.....	106
一、短期停炉保护法.....	106
二、中长期停炉保护方法.....	109
三、采暖系统的保护方法.....	113
(五) 其他设备的腐蚀.....	115
一、供水设备的腐蚀与防蚀.....	115
二、防止水汽系统的二氧化碳腐蚀.....	117
三、过热引起的水蒸汽腐蚀.....	122
(六) 凝汽器与热交换器的腐蚀与防护.....	126
一、凝汽器管(包括热交换器管).....	127
二、凝汽器铜管的腐蚀现象.....	131
三、延长凝汽器管寿命的措施.....	155

(一) 有关腐蚀的基本知识

有关腐蚀方面的知识理论性较强，对于初学者来说，有些概不易理解。在本书中尽量用比较浅近的解释加以说明。这些解释有时不很确切，但是却比较直观、浅显易懂，容易为工业锅炉的运行人员和一般的电厂化学工人所接受。

一、由事实看防蚀工作的必要性

在一般的工业国家中，防腐蚀工作比较受重视，因为在各项经济损失中，腐蚀损失居于首位。

1922年，英国学者海德费尔德指出，由于钢铁的锈蚀和对付腐蚀，全世界每年要损失7亿英镑。

四十年代末期，美国的尤尔格教授指出，由于腐蚀美国每年损失55亿美元。六十年代美国的腐蚀损失上升到150—200亿美元。到1976年，美国的腐蚀损失达到700亿美元。其中直接损失为100—150亿美元；用于防蚀的涂料费用、金属表面处理费用和耐蚀材料费用等开支，因腐蚀造成的设备停止运行、传热效率降低、爆炸和其他灾害等损失为500余亿美元。这一数字达到美国国家生产总值的4.2%，超过了美国全年的科研经费。美国的腐蚀损失额超过了汽车、火灾、风灾、洪水和地震等灾害损失金额的总和；直接损失额相当于火灾造成损失的总额。

英国在五十年代中期的腐蚀损失为6亿英镑，六十年代末期达到13.65亿英镑。占英国国民经济产值的3%，也超过该国全年的科研费用。其他如日本和西德的腐蚀损失为90余亿美元，由于腐蚀事故造成的经济损失，占该国国民经济总值的2~3%。

据美国标准局估计，如果充分运用现有的知识，可以降低100亿美元的腐蚀损失；英国也同样指出，若是有效地运用已经掌握的防腐蚀技术，可使腐蚀损失减少3.1亿英镑。西德估计搞

好防蚀工作，可使腐蚀损失减少23%。

日本的统计资料表明：在腐蚀损失中，能源部门的损失为2.3亿美元，占2.5%。我国没有进行过大规模的腐蚀调查，难以了解整个国民经济和动力部门中腐蚀损失的全貌。如果以2%估计，则总损失可达120亿人民币，动力工业中约计为1.5亿元。按照国外的统计资料估计，如果我们搞好动力工业的防蚀工作，每年可为国家减少三千万元的损失。这是科学技术知识可以转化为物质财富的有力证明。

以发电厂为例，某电网自1961年到1980年的20年当中，有18台锅炉发生过40余次炉管穿孔和爆破。发生事故的设备总容量为134万千瓦，共损失8亿多度电，合五千余万元。如果按全国平均每度电产值为2.5元计算，则腐蚀造成的间接损失为20亿元，平均每年1亿元。

供热锅炉的腐蚀损失更大，因为这类锅炉水处理工艺简单，绝大多数没有采取专门的防腐措施。例如某市焦化厂一台容量相当大的中参数供热锅炉，由于防蚀工作没跟上去，仅运行一年就由于大量炉管腐蚀穿孔而无法运行。

搞好防蚀工作，就能保证锅炉安全运行。例如北京木材厂南厂的锅炉腐蚀比较严重，腐蚀坑深4-5毫米。四台5吨/时拔伯葛锅炉的炉水呈黑红色。腐蚀严重的两台炉对流管穿孔。在该厂重视了防腐工作之后，加强停用保护，提高了除氧器的合格率，经过两三年的努力，彻底扭转了设备腐蚀损坏的被动局面。

据调查，北京市有许多不进行任何水处理的锅炉，约经3-4年就因结垢与腐蚀而报废。在总数约十九万台（热水锅炉和蒸汽锅炉）工业锅炉和生活锅炉中，每年全国因结垢腐蚀而造成报废的锅炉超过1000台，北京市超过200台。由于锅炉损坏而造成的各种工业部门减产，由于蒸汽中含锈污染产品而造成的间接损失更大。

二、腐蚀的基本原理

金属腐蚀是一门涉及面很广的学科。在不同的介质中不同的材料发生着不同形式的腐蚀，腐蚀形式的差异，表征着腐蚀历程不同。防蚀方法也有很大差异。

动力锅炉使用的材料主要是钢铁，工业锅炉使用的材料只有碳钢一种。锅炉金属接触的工作介质是含有不同杂质成分的水，及不同温度的蒸汽。这样一来，讨论的范围就大为缩小了。

化工介质恶劣，但设备较小，可从材质或添加剂方面解决。锅炉则主要靠提高介质来解决。

1. 阐述腐蚀原理的方法：

事物的表面现象是内在本质的反映，对于实质的解释构成了理论。对于人体的疾患、中医与西医从不同的理论加以解释。在各自的理论指导下，构成了不同的治疗途径。对腐蚀现象也有不同的解释，对于供热锅炉操作人员，取最容易理解的即可。

1) 由金属表面膜方面理解：

金属在空气中或水中可以形成一层具有保护性的薄膜。在空气中形成的膜以氧化物为主，在水中则以氢氧化物为主。保护膜在腐蚀介质中的化学稳定性，决定着金属是否耐蚀。氧化膜或氢氧化物膜本身的致密程度及是否完整对于金属耐蚀程度有很大影响。

在研究钢铁在水汽系统中发生腐蚀的过程时，可以用表面膜的建立或破坏来解释。这种解释方法容易为具有初中文化水平的初学者接受。

2) 由金属腐蚀过程中的电化学行为作解释。

具有高中化学知识的工人，根据化学反应当中电子得失的关系可以理解腐蚀电池的工作原理。因为在高中化学课中已不再把氧化和还原单纯地看作得到氧和失去氧的反应，而是看作原子或离子失去电子或得到电子的过程。

因此可以用原电池的工作原理解释腐蚀过程。最常见的方法是用铜锌原电池为例，锌失去电子，发生氧化反应，由原子变成离子转入溶液，这是阳极反应，也是原电池中的负极；铜则作为阴极，使氢离子在它上面得到电子而还原，铜是原电池中的正极。

钢铁的电化学腐蚀可以由试验得到证实；也能在电化学腐蚀理论的指导下，利用通电的办法减缓腐蚀速度，以至完全制止腐蚀。

3) 由热力学角度进行讨论：

物质力图保持其能量最低的状态。物体处于重心最低时，最为稳定；水往低处流动。金属倾向于变化到自由能最低的状态，反应向着自由能降低的方向发展。

对于任何自发的化学变化过程，自由能应是负值。氧化亚铁的标准生成自由能为-59千卡/克分子，氧化铁的标准生成自由能为-177.1千卡/克分子。这就表明，在腐蚀介质中，钢铁腐蚀变成氧化亚铁，以及低价的腐蚀产物进而转化为氧化铁是自发的倾向。也就是说，钢铁对于自己的本来面目怀有强烈的感情，力图通过腐蚀恢复到原来磁铁矿和赤铁矿的形式，重新回到大自然的怀抱中。

热力学提供了金属腐蚀的倾向和可能性。下面的方程将热力学和电化学联结起来，并推导出能斯特方程：

$$\Delta Z^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad 4-1$$

式中： ΔZ° —标准自由能的变化，千卡/克分子；

n —进行反应物质的克当量数；

F —法拉第常数，等于96500绝对库仑/克当量，

E° —原电池的标准电动势，伏。

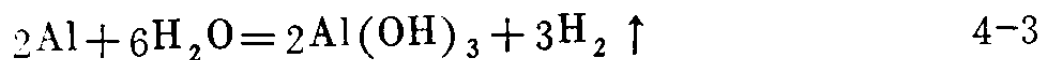
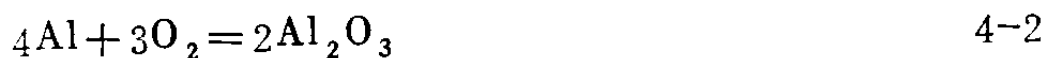
这种解释方法是腐蚀工作者常用的方法。

2. 保护膜对金属耐蚀性的影响：

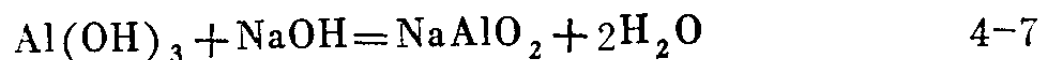
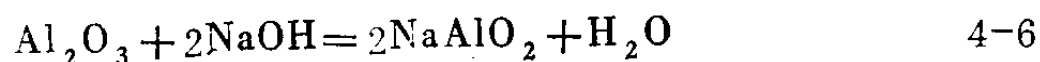
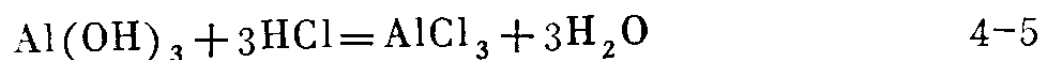
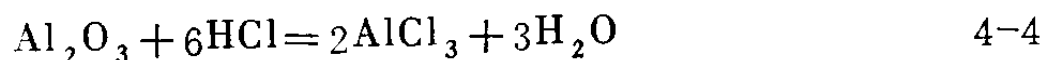
金属在空气中或水中可以形成一层覆盖着整个金属的薄膜。

例如铝制品在空气中可以很快地生成一层约5毫微米厚的氧化铝膜，它牢固地附着于铝的表面上，阻碍了金属铝与空气中其他腐蚀物质的接触，这层保护膜在水中表现得相当稳定，它阻止了水中腐蚀性离子或气体对铝的侵蚀。但是当水中有游离的氢离子或氢氧根时，将与铝表面的氧化铝起作用，使其溶解。暴露出金属表面的铝将受到氢离子和氢氧根的腐蚀。当然也可能是在铝表面立即又与氧起作用生成氧化铝，随之氧化铝发生溶解，如此循环不已，造成铝的腐蚀溶解，其反应为：

在空气中和水中，铝形成保护性能良好的氧化膜：



在酸或碱的作用下，氧化膜发生溶解：



由此可知，在金属表面上形成的保护膜是否致密和完整，以及保护膜的化学稳定性是否良好，对于金属的腐蚀过程起很重要的作用。

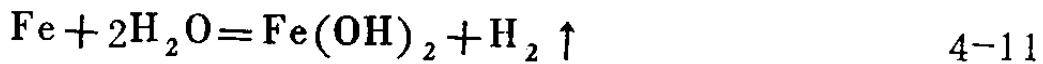
事实上，金属材料的耐蚀程度既取决于它本身是否活泼，又决定于表层的保护膜性质。

在一般的腐蚀书籍中常按金属的热力学安定性来排列金属的耐蚀顺序，也就是按照金属的电极电位安排其次序。但是，热力学的安定性并不等于实际的安定性，金属和合金表面膜的状态直接影响着其耐蚀性。前面提到的铝是人所共知的贱金属，电极电位很低。但是，由于其表面膜保护作用强，却表现了良好的耐蚀性。钛尤其是如此。由下表可看得比较明显：

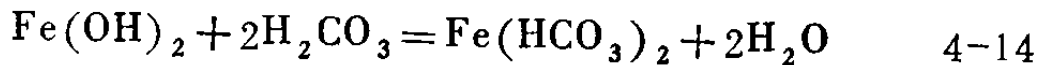
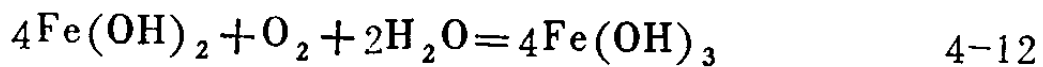
常见金属的耐蚀性次序

没有表面膜时，依热力学的安定性次序依次增强→														
镁	钛	铝	锰	钒	铬	锌	钼	锡	铁	镍	铅	铜	银	金
锰	镁	钒	钼	锌	铅	镍	铁	铬	铝	铜	锡	银	钛	金
有表面膜时，金属的实际安定性依次增强→														

钢铁在空气中可生成一层1~3毫微米厚的膜，肉眼看不到，有一定的防护作用。在水中，铁可以形成氢氧化亚铁膜，也具有相当的耐蚀作用，可以防止铁继续溶解。



但是，当水中含有氧和二氧化碳时，氢氧化铁膜的稳定性降低。氧使氢氧化亚铁氧化成为氢氧化铁从而形成粗松而无保护性的铁锈；游离二氧化碳则使其转化为碳酸铁而溶解：

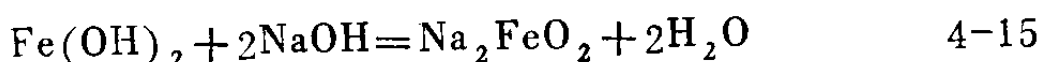


氢氧化亚铁被氧化的过程就是氧腐蚀的过程。由于所生成的氢氧化铁疏松多孔，氧化铁锈则是由于其体积比铁的体积大1.16倍而容易产生裂纹和剥离所以保护性很差。未被遮护的金属与腐蚀介质接触产生腐蚀。所以其腐蚀特点是不均匀的点蚀。

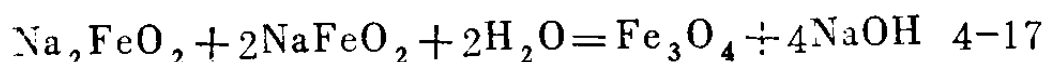
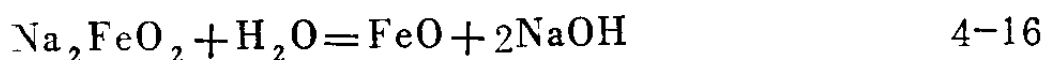
氢氧化亚铁薄膜被碳酸溶解的过程就是游离二氧化碳的腐蚀。保护膜被溶解，使金属面裸露出来，将继续产生腐蚀；金属腐蚀产生的铁及保护膜溶解所产生的铁，增加了给水含铁量，并随水流入锅炉，在受热面上沉积。因此，二氧化碳腐蚀的特点，

是使水汽系统产生较均匀的腐蚀，给水含铁量增高，锅内产生以铁为主的腐蚀产物。

如果炉水的碱度和 pH 值较高，炉水温度较高，游离碱也可溶解氢氧化亚铁保护膜，产生碱性腐蚀。其反应如下：



反应产生的亚铁酸钠在 pH 值降低时，可以水解产生氧化亚铁，就是腐蚀产物。反应 4-15 在温度为 300°C 以上，pH 值超过 12 时进行得较快。在工业锅炉上也容易达到这种条件。这就是说在受热面附着物质使得金属过热，及炉水有局部浓缩的条件下，可以产生碱性腐蚀。碱性腐蚀是炉管或其他受热面腐蚀的主要形式，其特点是产生溃瘍性腐蚀坑，及有铁酸盐或亚铁酸盐的水解产物，氧化亚铁或磁性氧化铁：



通过以上讨论可以得知，金属表面的保护膜至关重要。腐蚀是由于保护膜破坏造成的，防止腐蚀则是设法提高保护膜的稳定性。例如用氨处理的方法，中和水汽系统中的游离二氧化碳，提高 pH 值，就是提高氢氧化亚铁膜的稳定性，从而防止水汽系统的腐蚀。

3. 电化学腐蚀的基本过程：

金属腐蚀是材料受介质作用的结果。在考察一个腐蚀体系时，我们必须研究在腐蚀过程中，材料与介质固有的特性，金属材料在什么条件下容易受到介质侵蚀，以及它们的作用历程如何。工业锅炉所用材料为碳钢，介质是含有一定杂质的由常温至 220°C 的水。在它们发生作用时，有电子传递，称电化学腐蚀。发电厂使用的材料种类较多，介质温度也高得多。

1) 金属不是“铁板一块”钢也不坚强：

生活中在形容联系紧密的事物或关系密切的人群时常称作“铁板一块”，这是由于在人们的直觉中，铁板紧密无间，无懈

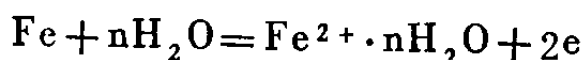
可击；同样，在比喻人的意志时常用钢来形容其坚强的程度，也是由于在人们的印象中，钢是坚韧顽强、不可摧毁的象征。

但是实际情况并非如此。钢铁并不象我们肉眼看到的那样是完整的一体，如果我们用放大镜、实体显微镜、金相显微镜和电子显微镜依次进行观察和研究时，就可以发现，外观很光滑致密的钢铁表面并不平整，表层的氧化膜常常是不连续的，其内部由一块块的晶粒堆砌而成，其中有晶格扭曲错列等缺陷，并有夹杂物，甚至还有小的裂缝。如果再往深细里研究，还可知道，在比较整齐地排列着的金属晶体中，有着电子在作无秩序的运动，外界施加的作用力，或者温度的变化，可以引起电子的骚动或脱离金属，就是看来固定不变的组成晶格的金属离子，在外力作用下也可脱离金属而使金属销蚀。总之，表面上看来冷冰冰完整无缺的钢铁，其内部却是在不停地运动和变动着而且存在着表面缺陷和内部空隙。

说到钢铁的性质也并不那么坚强。它的表面缺陷和内部空隙给了腐蚀介质以可乘之机。腐蚀性离子或气体乘虚而入，造成钢铁表层和内部的腐蚀。使钢铁材料表面斑痕累累，出现坑点；使钢铁内部产生细小的裂纹。此时的钢非但不坚强，而且变得像玻璃一样脆弱，以至到不堪一击的程度。

2) 永远不是柔顺的；

秦观的《蝶恋花》一词中有“柔情似水，佳期如梦”的句子。好像水柔弱得很，至少和钢铁相比，它是软弱可欺的。其实不然，在水与钢铁相处时，真的出现了以柔克刚的景象，水对钢产生侵蚀，这是由于水具有相当大的能量—水合能。水是极性分子，它对金属表面的离子有吸引力，使金属离子由金属表面脱离下来，叫做水合离子，这就是腐蚀的开始。以铁与水间的作用为例，铁在水分子的作用下，失去电子成为水化离子进入溶液中去，反应如下：



4-18

反应式中的 $\text{Fe}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示水合铁离子， e 表示电子。铁离子进入溶液中后，钢铁上就多出了电子。

3) 水中溶解的杂质可以吸收电子：

由于钢铁中电子积累，多了负电。而溶解下来的金属离子带有正电，两者之间互相吸引。随着铁离子的不断溶解，铁离子和钢铁中的电子间的静电引力增强，制止了铁离子的脱离于是逐渐进入平衡的状态。腐蚀暂时静止下来。

但是由于水是极好的溶剂。在水中溶有氧和二氧化碳等气体，还存在重金属离子或化合价较高的金属离子，它们都具有吸收电子的本领。铁离子溶解时遗留下来的电子被它们吸收掉，就打破了金属与溶液界面处铁离子的溶解平衡。使铁离子得以不断地自钢铁上脱离下来，也就是使腐蚀得以进行下去。其反应为：



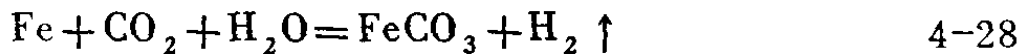
式4-19是氧吸收电子的反应。式4-20和4-21是水中溶入二氧化碳和碳酸解离的反应。4-22及4-23是氢离子吸收电子成为氢原子和由氢原子变成分子的反应。氢离子不止是来自碳酸的水解，也可以是来自游离酸或强酸弱碱生成盐的水解。式4-24和4-25是重金属离子和高价态的离子吸收电子的反应。铜离子和铁离子是常见于水中的典型离子。类似的还曾发现有的锅炉中含六价铬离子达10-30毫克/升，造成严重腐蚀。

失去电子的氧化反应称阳极反应，式4-18即是。此式可简化成4-26的形式：



得到电子的还原反应称阴极反应，式4-19，4-22，4-24和4-25即是。由4-19和4-22可以看到阴极反应的结果产生氢氧根或是使氢离子消耗掉。也就是意味着水的pH值上升。

将式4-26的阳极反应和上述四个阴极反应结合起来，就构成了常见的钢铁腐蚀过程中的电池反应。



4) 水的另外一些特点对腐蚀过程也有影响。

水分子无孔不入，可以将腐蚀性物质分散到锅炉热力系统的各处，可以深入到腐蚀坑或裂缝的内部。

溶解有盐类成分的水是电的良好导体。溶解盐类含量高可以促进腐蚀。腐蚀产物被水流带走和在水中扩散，影响了腐蚀的自行抑制过程。

水中常含有微生物，对于自来水和井水管路、或低温的锅炉给水管路常常可产生铁细菌或硫细菌的腐蚀。

5) 电化学腐蚀的动力在于电位差：

在电化学腐蚀过程中，有电子在流动和传递。在阳极上电子发生积累，电子发生积累的结果使电位变负。失去电子倾向越大，电位值越负，或者说电位愈低。将两种金属连结起来，电子积聚较多的金属就向电子较少的金属输送电子，这就形成电流。推动电子流动的动力是金属间的电位差。此时电子由阳极流向阴极。按照物理学中的规定，电流与电子流的方向相反，电流是由阴极流向阳极。阴极与阳极间的电位差越大，腐蚀电流愈大，在电化学腐蚀中溶解下来的阳极金属重量越大，也就是说腐蚀越严重。其定量关系如式4-31：

$$G = \frac{3600 \cdot I \cdot M}{F \cdot n \cdot A} \quad \text{克/米}^2 \cdot \text{时} \quad 4-31$$

式中：G—金属的腐蚀速度，克/米²·时；

I—腐蚀电流，安培；

M—金属的原子量，克；

F—法拉第常数，96500库仑；

n—金属离子的价数；

A—金属的面积，米²。

4. 热力学处理方法与电位—pH值图：

由自由能状态函数的物理意义可知：在恒温恒压下体系自由能的减少等于体系在可逆过程中所做的最大有用功。其表示式为：

$$-\Delta Z_{T,P} = W'_{\text{最大}} \quad 4-32$$

对于原电池来说，最大有用功即最大电功。如果在电池中，化学反应的自由能变化全部转化为电功，则4-32可继续完成：

$$-\Delta Z_{T,P} = W'_{\text{最大}} = Q \cdot E = n \cdot F \cdot E \quad 4-33$$

电功的单位为焦耳，电量Q的单位为库仑，电动势E的单位为伏特。n为反应物质的当量数，F为法拉第常数。自由能的变化单位为卡，1卡=4.184焦耳。

如果参加反应的物质活度均为1，亦即都处于标准状态下，上式就变成了式4-1的形式

$$-\Delta Z^\circ = n \cdot F \cdot E^\circ$$

用此式可以计算腐蚀电池的电动势。例如可如下计算标准状态下铜和锌电极反应的电动势：



在25°C，1大气压下，铜离子和锌离子活度均为1时，查表得到Cu²⁺和Zn²⁺的标准生成自由能分别为15.53千卡/克离子及-35.184千卡/克离子。金属铜与金属锌的标准生成自由能均为零。则上反应中的标准自由能变化为：

$$\begin{aligned}\Delta Z^\circ &= \Delta Z^\circ_{\text{生成 Zn}^{2+}} - \Delta Z^\circ_{\text{生成 Cu}^{2+}} = -35.184 - 15.53 \\ &= -50.714 \text{ 千卡}\end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta Z^\circ}{n \cdot F} = -\frac{-50.714 \text{ 千卡} \times 4.184 \text{ 焦耳}}{2 \times 96500 \text{ 库仑}} = 1.11 \text{ 伏特}$$

对于初学者来说，不必追根究源如此繁琐地进行计算，只是运用标准电极电位表中给出的数据，利用下式进行计算即可：

$$E^\circ = \varphi_+^\circ - \varphi_-^\circ \quad 435$$

例如，由表中查得25°C时铜的标准电极电位 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ 为+0.345伏；锌的电极电位 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ 为-0.762伏。则此腐蚀电位的电动势为

$$E^\circ = 0.345 - (-0.762) = 1.107 \text{ 伏} \approx 1.11 \text{ 伏}$$

大部分的氧化还原反应与溶液浓度和酸度有关。也就是说，电极电位和浓度及酸度成函数关系。如果腐蚀电池的电极反应为



通常电极电位可根据由 $E = \frac{-\Delta Z}{nF}$ 化得的能斯特方程进行计

算：
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C$$

式中： E —金属的电极电位，伏特；
 E° —金属的标准电位，伏特；
 R —气体常数，等于8.31焦耳/度；
 T —绝对温度，为273+t°C；
 n —金属离子的价数；
 F —法拉第常数，等于96500；
 C —金属离子的活度，克离子/升。

标准电极电位是在金属离子活度为1克离子/升时得到的，此时后一项的数值为零， $E = E^\circ$ 。在25°C时把自然对数换成以10为

底的对数。则能斯特公式可改为：

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{8.314 \times 298}{n \cdot 96500} \log c = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log c \quad 4-38$$

由此可计算式4-36的平衡电位：

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_M^a \cdot a_{H^+}^b}{a_N^d \cdot a_{H_2O}^f} \quad 4-39$$

水的活度 $a_{H_2O} = 1$ ， $pH = -\log a_{H^+}$ ，代入上式：

$$E = E^\circ - 0.0591 \frac{b}{n} pH + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_M^a}{a_N^d} \quad 4-40$$

式中 E° 可由标准电极电位表中查得。或由 $E^\circ = -\frac{\Delta Z^\circ}{nF}$ 算得。

根据化学反应和电化学反应中的反应物和生成物种类不同，可作出电位—pH图如图。

电位—pH图由三种类型的直线构成：

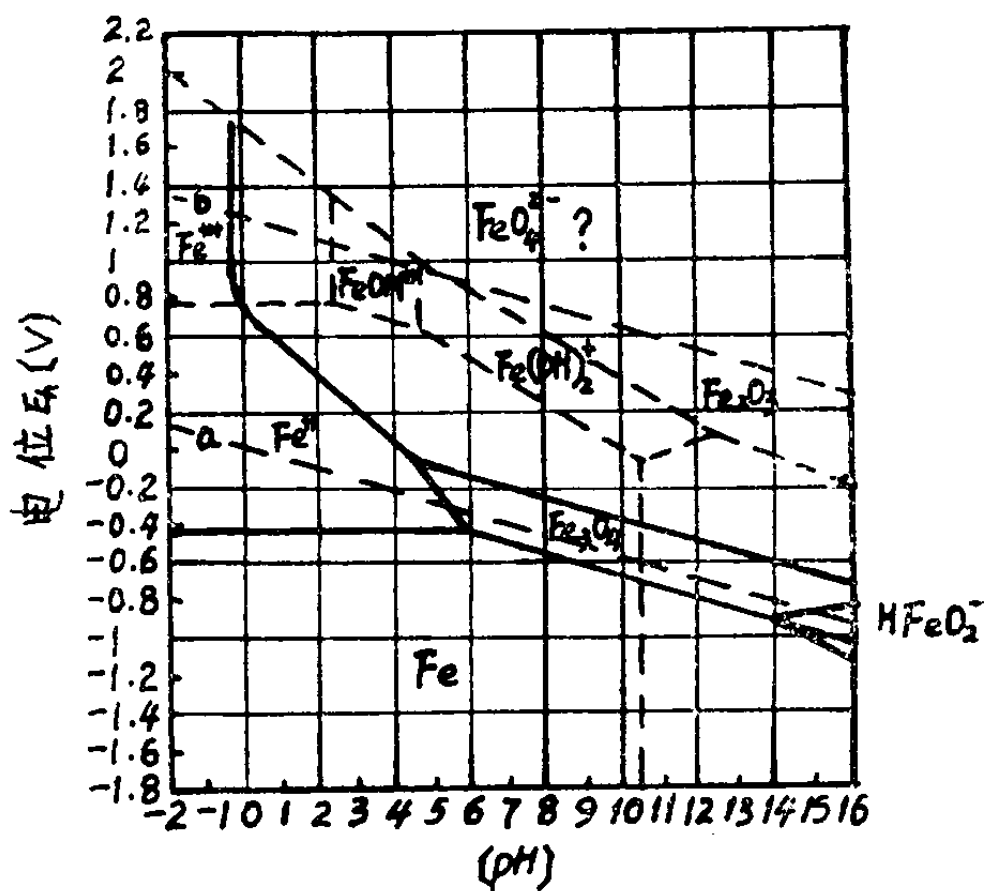


图1, Fe—H₂O体系的部分E—pH图。

25°C, $a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$ 克离子/升