

V-H₂O 体系的溶解组分优势区域图和电势-pH 图

吴进明 曾 英*

(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘要: 运用浓度比较法, 对 25 °C 时 V-H₂O 体系进行热力学分析和电化学分析, 编程计算出各溶解组分浓度, 以及固相和液相、各固相间边界线, 确定固相区和液相区的位置. 在此基础上, 绘制出了总 V 浓度 $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ 时 V-H₂O 体系的溶解组分优势区域图和电势-pH 图以及 $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-7}$ mol·L⁻¹ 时 V-H₂O 体系的电势-pH 图. 电势-pH 图结果表明在一定温度和压力下, 各相稳定区取决于体系中溶液态物质的总浓度. 随 $c_{T(V)}$ 的减小, 溶液稳定区增大, 各固相稳定区均不同程度减小.

关键词: V-H₂O 体系; 电势-pH 图; 浓度比较法; 优势区域图
中图分类号: O646

Predominance Diagrams of Dissolved Species and Potential-pH Diagrams of V-H₂O System

WU Jin-Ming ZENG Ying*

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China)

Abstract: The predominance diagram of dissolved species and potential-pH diagrams of V-H₂O system were studied at 25 °C by concentration comparison method. The concentration of dissolved species, the borderlines for liquid phases or solid phases, and the borderlines between solid and liquid phase were calculated using the computer programming on the basis of thermodynamic analysis and electrochemistry analysis. The solid regions and liquid regions of kinds of species were ascertained. The predominance diagram of dissolved species and two potential-pH diagrams (at total concentration of V: $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-5}$ and $c_{T(V)}=1.0\times 10^{-7}$ mol·L⁻¹, respectively) of the V-H₂O system were plotted. The results showed that under a certain temperature and pressure, the phase stable regions were determined by the total concentration of the species. The stable region of solution was enlarged along with the decreasing of $c_{T(V)}$, whereas the regions of solid phases were reduced.

Key Words: V-H₂O system; Potential-pH diagrams; Concentration comparison method; Predominance diagrams

钒在自然界中的分布极广, 在地壳中的丰度为 0.015%, 占第 22 位. 钒是一种重要的生命元素, 与人体健康息息相关. 人们对钒的赋存形态、生物效应和地球化学循环等方面进行了大量研究, 取得了一定进展^[1-4].

电势-pH 图是一种表述电化学平衡的图形工具, 在地球化学、分析化学、电化学、金属腐蚀、湿法

冶金等方面都有广泛应用^[5,6]. 通过它可以直观地观察不同氧化还原电势和 pH 条件下, 体系中各组分的平衡状态及它们之间发生反应的可能性. 传统的电势-pH 图主要有两种: 一种将溶液看作整体, 只探讨稳定固相与液相之间的平衡关系, 忽略了溶解组分的研究; 另一种将固相和溶解组分绘制于一张图上, 这种简化图掩盖了计算绘制过程的一些重要信

Received: April 6, 2007; Revised: May 1, 2007; Published on Web: June 15, 2007.

*Corresponding author. Email: zengy@cdu.edu.cn, zengyaster@gmail.com; Tel: +8628-84079016.

四川省科技厅应用基础研究项目(04JY029-008-1)和四川省教育厅应用基础研究项目(2003B027)联合资助

息,比如在某一热力学条件下,溶液中哪种组分占优势,区域内溶解组分的分布^[7]等.

Evans 在研究美国科罗拉多高原钒的赋存情况时,根据已知的热力学数据,绘制出水溶液中钒的电势-pH图^[8].日本先进工业科技国家研究所为比较几种热力学数据库,使用各数据库的数据,绘制了 V-H₂O 体系电势-pH图^[9].为弥补传统电势-pH图的不足,本文采用对图来表示 V-H₂O 体系,一个是溶解组分优势区域图,另一个是由若干固相和一个液相组成的电势-pH图.从已有文献来看,用对图来共同表示钒在水溶液体系的存在形式与 E(电极电势, electrode potential)、pH 的关系还未见报道.易清风等^[10-13]详细叙述了使用“浓度比较法”的原理,本文应用浓度比较法绘制 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图和电势-pH图.计算涉及数据来自文献[14-16].

1 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图

25 °C时, V-H₂O 体系的溶解组分比较复杂,其聚集状态与总 V 浓度和 pH 值有关.当总 V 浓度很低时, V 在各种条件下均以单核形式存在^[14];总 V 浓度 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,主要溶解组分有: V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^+ 、 VOH^{2+} 、 VO_2^+ 、 HVO_2^+ 、 VO_3^+ 、 HVO_3^+ 、 $H_2VO_4^-$ 、 VO_2^+ 以及 H^+ 、 OH^- 和 H_2O ^[14,17,18],存在的平衡反应见表 1.

1.1 相律分析

根据相律,自由度 F 表示为,

$$F=(S-R-R')-P+2(T, p)$$

针对 V-H₂O 体系的溶解组分,含有 V 元素的物质数为 10,独立反应数为 9,加上 e^- 、 H^+ 、 OH^- 和 H_2O ,总物质数 $S=14$;独立反应数 $R=9+1$ (水电离)=10;限制条件 $R'=1$ (即 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);相数 $P=1$.固定温度(T)和压力(p),此时 $2(T, p)$ 为零,那么体系自由度 $F=2$.由已知 E 和 pH 值,就能够计算各溶解组分

表 1 V-H₂O 体系溶解组分间的反应
Table 1 The reactions of dissolved species in V-H₂O system

Index	Non-oxidation reaction	Index	Oxidation-reduction reaction
(1)	$V^{3+}+H_2O=VOH^{2+}+H^+$	(7)	$V^{2+}=V^{3+}+e^-$
(2)	$VOH^{2+}=VO^++H^+$	(8)	$V^{2+}+H_2O=VOH^{2+}+H^++e^-$
(3)	$VO_2^++H_2O=HVO_2^++H^+$	(9)	$V^{2+}+H_2O=VO^++2H^++e^-$
(4)	$VO_2^++2H_2O=H_2VO_4^-+2H^+$	(10)	$VO^+=VO_2^++e^-$
(5)	$H_2VO_4^- =HVO_3^++H^+$	(11)	$V^{3+}+H_2O=VO_2^++2H^++e^-$
(6)	$HVO_3^+=VO_3^++H^+$	(12)	$VOH^{2+}=VO_2^++H^++e^-$
		(13)	$VO^++3H_2O=VO_3^++6H^++2e^-$
		(14)	$VO_2^++H_2O=VO_3^++2H^++e^-$
		(15)	$VO_2^++3H_2O=H_2VO_4^-+4H^++e^-$

的浓度.

1.2 计算过程

分析、确定体系中 9 个独立反应^[19](表 1 中反应式(1)-(7)、(10)、(13)),联立总 V 浓度表达式:

$$c_{T(V)}=\sum_{x=1}^{10} [V_x]$$

式中, V_x 代表各溶解组分.

建立一个非线性方程组:

$$f(E, pH, [V_x])=0$$

代入 E 、 pH 值,计算一个组分的浓度,根据组分间平衡反应,得到其它组分的浓度.

1.3 优势区域的判定

Angus 等^[20,21]构造优势区时遵循的原则是,若组分 A 中含活性元素的数目为 k ,则 A 的优势区符合条件:

$$[A]^{1/k} \geq [A_i]^{1/k_i}$$

式中, $[A]$ 为组分 A 的浓度, $[A_i]$ 为除 A 以外其它组分的浓度, k_i 为 A_i 含活性元素的数目.

易清风等^[11]提出的构造优势区原则是,

$$k[A] \geq k_i[A_i]$$

本文讨论的体系中各组分只含有一个 V 原子,两种原则得到的结果相同,所以,采用的构造原则是,

$$[A] \geq [A_i]$$

即,在组分 A 的优势区域内, A 的浓度大于其它组分浓度;当 A 的浓度等于其它组分浓度时,处于组分 A 的优势区域边界线.

1.4 计算结果

编程绘制 E 为 -3 - 3 V, pH 为 0-14 范围内的 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图(图 1).因为各组分

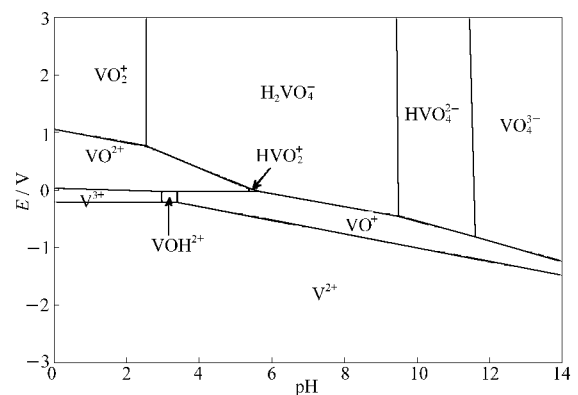


图 1 V-H₂O 体系溶解组分优势区域图
Fig.1 Predominance diagram of dissolved species in the V-H₂O system

$c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 2 V-H₂O 体系固相和溶解组分的平衡反应
Table 2 The equilibrium reactions between solid species and dissolved species in V-H₂O system

Index	Equilibrium reactions	Index	Equilibrium reactions
(1)	$V=V^{2+}+2e^{-}$	(10)	$2VO^{+}+2H_2O=V_2O_4+4H^{+}+2e^{-}$
(2)	$2V^{2+}+2H_2O=V_2O_2+4H^{+}$	(11)	$V_2O_4+4H_2O=2H_2VO_4^{-}+4H^{+}+2e^{-}$
(3)	$2V^{3+}+3H_2O=V_2O_3+6H^{+}$	(12)	$V_2O_3+4H_2O=2HVO_3^{-}+6H^{+}+2e^{-}$
(4)	$2VOH^{2+}+H_2O=V_2O_3+4H^{+}$	(13)	$2VO_2^{+}+H_2O=V_2O_5+2H^{+}$
(5)	$2VO^{+}+H_2O=V_2O_3+2H^{+}$	(14)	$2VO^{2+}+3H_2O=V_2O_5+6H^{+}+2e^{-}$
(6)	$2V^{2+}+3H_2O=V_2O_3+6H^{+}+2e^{-}$	(15)	$2V+2H_2O=V_2O_2+4H^{+}+4e^{-}$
(7)	$V_2O_3+2H^{+}=2VO^{2+}+H_2O+2e^{-}$	(16)	$V_2O_2+H_2O=V_2O_3+2H^{+}+2e^{-}$
(8)	$V_2O_3+5H_2O=2VO_4^{2-}+10H^{+}+4e^{-}$	(17)	$V_2O_3+H_2O=V_2O_4+2H^{+}+2e^{-}$
(9)	$2VO^{2+}+2H_2O=V_2O_4+4H^{+}$	(18)	$V_2O_4+H_2O=V_2O_5+2H^{+}+2e^{-}$

只含一个 V 原子, 所以其优势区大小与 $c_{T(V)}$ 无关。

2 V-H₂O 体系电势-pH 图

25 °C 时, V-H₂O 体系存在的固相: V、V₂O₂、V₂O₃、V₂O₄、V₂O₅^[14,17], 它们与一种或几种溶解组分保持平衡, 固相间也存在平衡, 如表 2 所示。

2.1 固相和液相边界线、各固相间边界线的确定

设溶液总 V 浓度为 $c_{T(V)}$, 体系处于固相区时, 溶解组分总浓度符合:

$$\sum[V_x] \leq c_{T(V)}$$

式中, V_x 是与各固相平衡的溶解组分。当 $\sum[V_x]=c_{T(V)}$ 时, 体系处于液相和固相的边界线。固相边界线由固相间平衡反应得出。

2.2 计算过程

根据表 2 中反应式(1)-(14), 与各固相平衡的溶解组分如下: V 和 V²⁺; V₂O₂ 和 V²⁺; V₂O₃ 和 V³⁺、VOH²⁺、VO⁺、V²⁺、VO²⁺、VO₄³⁻; V₂O₄ 和 VO²⁺、VO⁺、H₂VO₄⁻、HVO₄²⁻; V₂O₅ 和 VO₂⁺、VO²⁺。联系平衡反应方程, 可得:

$$f(E, pH, \sum[V_x])=0$$

式中, $\sum[V_x]$ 为与某一固相平衡的溶解组分总浓度。由 E 和 pH 值可计算 $\sum[V_x]$, 比较 $\sum[V_x]$ 和 $c_{T(V)}$ 得出固相区、液相区。

根据固相间平衡反应式(表 2 中(15)-(18)), 得出固相间平衡方程。

2.3 计算结果

为探讨总 V 浓度较低时, 各固相稳定区大小与 $c_{T(V)}$ 的关系, 绘制 E 为 -3 ~ 3 V, pH 为 0-14 范围内, $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 V-H₂O 体系的电势-pH 图, 见图 2(a, b)。

对比图 2(a)和图 2(b), 随 $c_{T(V)}$ 的减小, 溶液稳定区增大, 各固相稳定区均相应减小。计算各固相区面

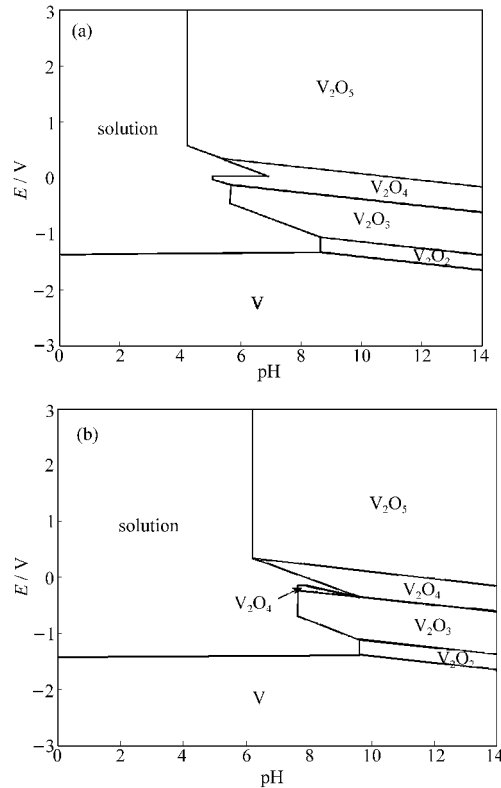


图 2 V-H₂O 体系电势-pH 图
Fig.2 Potential-pH diagrams of the V-H₂O system
(a) $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $c_{T(V)}=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

积的减小量 ΔS_i 为, $\Delta S_{V_2O_5}=2.62 \text{ cm}^2$, $\Delta S_{V_2O_4}=0.21 \text{ cm}^2$, $\Delta S_{V_2O_3}=0.54 \text{ cm}^2$, $\Delta S_{V_2O_2}=0.12 \text{ cm}^2$, $\Delta S_V=0.28 \text{ cm}^2$ 。

3 结论

本文运用浓度比较法绘制了 V-H₂O 体系的溶解组分优势区域图以及电势-pH 图。电势-pH 图表明, 在一定温度和压力下, 各相稳定区取决于体系中溶液态物质的总浓度。电势-pH 图能够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各种组分在不同条件下的相对稳定性等信息。研究表明, 设定总 V 浓度, 在给定 E 和 pH 值的范围内编程计算, 能够得到满意结果。

References

- Zeng, Y.; Ni, S. J.; Zhang, C. J. *Advance in Earth Sciences*, **2004**, **19**: 472 [曾 英, 倪师军, 张成江. 地球科学进展, **2004**, **19**: 472]
- Zou, W.; Song, J. Y.; Xing, Y. H. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2006**, **23**(1): 94 [邹 伟, 宋晶园, 邢永恒. 应用化学, **2006**, **23**(1): 94]
- Wang, J. F.; Liu, Z. *China Environmental Science*, **1995**, **15**(1): 34 [汪金舫, 刘 铮. 中国环境科学, **1995**, **15**(1): 34]

- 4 Zou, B. F.; He, Z. Y. *Environmental Pollution & Control*, **1993**, **15**(1): 26 [邹宝方, 何增耀. 环境污染与防治, **1993**, **15**(1): 26]
- 5 Shi, S. Y.; Wang, B. Y. *Journal of Hefei University of Technology*, **1991**, **14**(3):99 [施善友, 王本义. 合肥工业大学学报, **1991**, **14**(3): 99]
- 6 Lin, S. S. *Journal of Sichuan Institute of Building Materials*, **1990**, **5**(1): 43 [林思松. 四川建材学院学报, **1990**, **5**(1): 43]
- 7 Kolling, M.; Ebert, M.; Schulz, H. D. A novel approach to the presentation of pE/pH-diagram. New York: Springer Press, 2000
- 8 Garrels, R. M.; Christ, C. L. *Solutions, minerals and equilibria*. New York: Harper & Rows, 1965: 389
- 9 <http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf>, Updated: 5/2005
- 10 Yi, Q. F.; Chen, Q. Y.; Zhou, J. H.; Zhang, P. M. *Computers and Applied Chemistry*, **1999**, **16**(4): 299 [易清风, 陈启元, 周继红, 张平民. 计算机与应用化学, **1999**, **16**(4): 299]
- 11 Yi, Q. F.; Chen, Q. Y.; Zhou, J. H.; Zhang, P. M. *Computers and Applied Chemistry*, **2000**, **17**(3): 281 [易清风, 陈启元, 周继红, 张平民. 计算机与应用化学, **2000**, **17**(3): 281]
- 12 Yi, Q. F. *J. Xiangtan Min. Inst.*, **2000**, **15**(2): 57 [易清风. 湘潭矿业学院学报, **2000**, **15**(2): 57]
- 13 Yi, Q. F.; Zhao, H. G.; Liu, X. P.; Shi, H. W.; Song, H. F. *J. Xiangtan Min. Inst.*, **2002**, **17**(1): 51 [易清风, 赵红钢, 刘小平, 史红文, 宋和付. 湘潭矿业学院学报, **2002**, **17**(1): 51]
- 14 Luo, Y. J. *The series of inorganic chemistry. Section VIII: Vanadium family*. Beijing: Science Press, 1998: 238-245 [罗裕基. 无机化学丛书. 第八卷: 钒分族. 北京: 科学出版社, 1998: 238-245]
- 15 Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*. Trans. Shang, J. F.; Cao, S. J.; Xin, W. M.; Zheng, F. Y.; Lu, X. M.; Lin, S. Q. Beijing: Science Press, 1991, chapter 6: 17-18 [兰氏化学手册. 尚久方, 操时杰, 辛无名, 郑飞勇, 陆晓明, 林少青译. 北京: 科学出版社, 1991, chapter 6: 17-18]
- 16 Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. Florida: CRC Press, 2004: 5-86
- 17 Liao, S. M.; Bo, T. L. *Vanadium metallurgy in foreign countries*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 61-85 [廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 61-85]
- 18 Al-Kharafi, F. M.; Badawy, W. A. *Electrochimica Acta*, **1997**, **42**(4): 579
- 19 Zhang, X. F. *Journal of Hebei Institute of Technology*, **2003**, **25**(3): 11 [张羨夫. 河北理工学院学报, **2003**, **25**(3): 11]
- 20 Angus, J. C.; Angus, C. T. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, **132**: 1014
- 21 Angus, J. C.; Lu, B.; Zappia, M. J. *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, **17**: 1