

一种元素电势图的作法及应用

孙汝东

(盐城工专化学工程系, 盐城, 224004)

摘要 本文介绍一种方便教学, 信息量大且直观的元素电势图的作法, 并简述该元素电势图的应用。

关键词 元素电势图

在无机化学课程氧化还原一章教学中, 我们引用了一种元素电势图, 它比国内通用教材中元素电势图更方便于系统地介绍和讨论元素的氧化还原性质。从该图中可以迅速、直观地看出一个元素的各种价态的氧化还原性、离子的稳定性等。根据该图可以形象、具体地讨论某个元素乃至一族或一个过渡系列元素及其化合物的氧化还原性。经过多年教学实践证明这种元素电势图简单、直观、实用。

1 元素电势图的作法及说明

对任一元素都能作出其元素电势图来方便地表示和概括其氧化还原数据, 作图必须知道两点, 即氧化数(Z)和电对的标准电极电势 φ^0 。由 $Z\varphi^0$ 对 Z 作图得到一条折线, 称为该元素的氧化态曲线。同一图上可表示出几个元素的氧化态曲线(图1)。

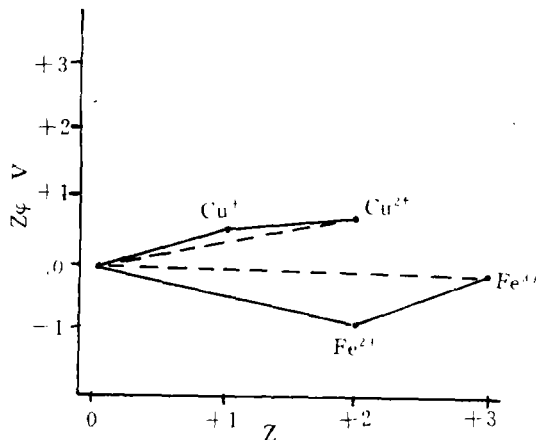


图1 铜和铁的元素电势图

图1中曲线上任意两点联成的梯度是 $Z\varphi^0/Z$, 即 φ^0 值与这两点的电对相对应。例如 Fe 和 Fe^{2+} 间联线的梯度是下列电对的标准电极电势。



同样 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 间标准电极电势是

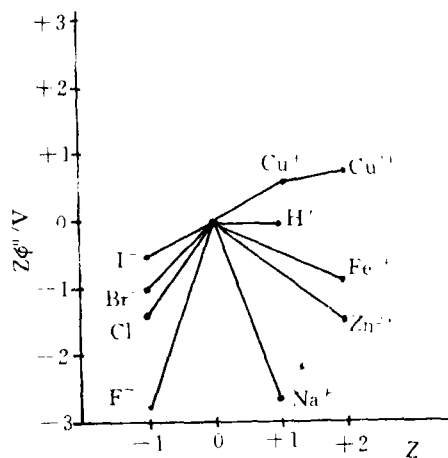
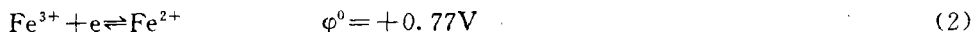
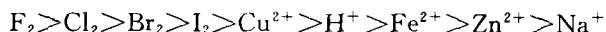


图2 几种元素元素电势图

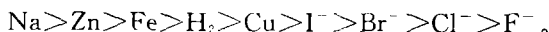
我们并没有限制非相邻点的连线,例如 Fe 和 Fe^{3+} 间梯度(图中虚线)是下列电对的标准电极电势: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$, $\varphi^\ominus = -0.036\text{V}$ 。

在所有情况下,梯度的符号总是与相联系的 $\varphi^\ominus$ 值的符号相同。由于氧化态曲线的梯度等于 $\varphi^\ominus$ 值,曲线反映了电对的氧化和还原能力。具体表现为:①正的梯度越陡, $\varphi^\ominus$ 值越正,电对氧化能力越强。②负的梯度越陡, $\varphi^\ominus$ 越负,电对还原能力越强。

在图上围绕一点可很方便在画出若干电对的梯度(图 2)。由图 2 可以很清楚地看出氧化能力的顺序是

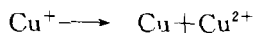


而还原能力的顺序正好相反,即



通常正的梯度表示可能的氧化电对,而负的梯度与还原电对相联系。例如 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 和 Cu^{2+} 是可能的氧化剂,而 H_2 、Fe、Zn 和 Na 是可能的还原剂。具体地说,可通过比较梯度的差异来预料氧化还是还原。在图中曲线上高的点表示不稳定状态,因为其达到低的点在热力学上更为有利。曲线上点的高度与离子的稳定性成反比,高的点反映不稳定和强的氧化能力。低的点正好相反,即元素的最低点是最稳定的状态。

若考虑一个元素的任意三个状态,在最高和最低氧化态两点间用虚线相联。例如对于铜联结 Cu 和 Cu^{2+} ,如果中间氧化态的点位于虚线上方,中间氧化态歧化生成更高和更低氧化态, Cu^+ 的点位于 Cu 和 Cu^{2+} 点联线的上方,发生歧化反应:



然而对于 Fe^{2+} 就不同了。由于 Fe^{2+} 点在 Fe 和 Fe^{3+} 联线的下方,而且位于曲线的最低点,曲线表明对于铁而言 +2 价是最稳定的状态。对于铜,元素本身比其离子更稳定。

2 应用实例

2.1 解释氮及其化合物的氧化还原性及稳定性

从通用教材中氮元素电势图中很难直观看出各种价态的氧化还原性及稳定性。若采用本文介绍的作图方法所得元素电势图则一目了然。从图 3 中可见最高点是 NHO_3 ,是氮元素最不稳定状态,氧化性最强,在 $\text{pH}=0$ 的酸性溶液中 NH_4^+ 是最稳定的状态,图 3 中的一个低谷说明 N_2 是相当稳定的,通过化学或电化学方法将 N_2 氧化或还原均需付出相当的能量。氮元素中间价态的歧变亦可从图 3 中得到氮元素随着氧化数的降低氧化能力亦急骤下降。

2.2 解释卤族元素及其化合物的氧化还原性及稳定性

通用教材中的方法只能作出单个元素的电势图,本文介绍的方法能在一张电势图上画出多个元素的氧化态曲线。图 4 为卤族元素电势图。从图 4 中可以看出,正氧化态的卤素化合物都有正的梯度,说明它们都能作为氧化剂。卤素最稳定状态是 -1 价离子,稳定性从 I^- 到 F^- 依次增加,氧化性最强最不稳定状态是高卤酸根离子。从图 4 可见,在 $\text{pH}=0$ 的溶液中, BrO^- 比 ClO^- 稳定,而 ClO_3^- 却比 BrO_3^- 稳定,平常很难见到 ClO_2^- ,这是由于 ClO_2^- 歧化生成 ClO^- 和 ClO_3^- 。

2.3 概括和解释一个过渡系列元素的氧化还原性质

以第一过渡系列元素为例,图 5 中数据适用于 $\text{pH}=0$,除水以外,不存在其它配位体。

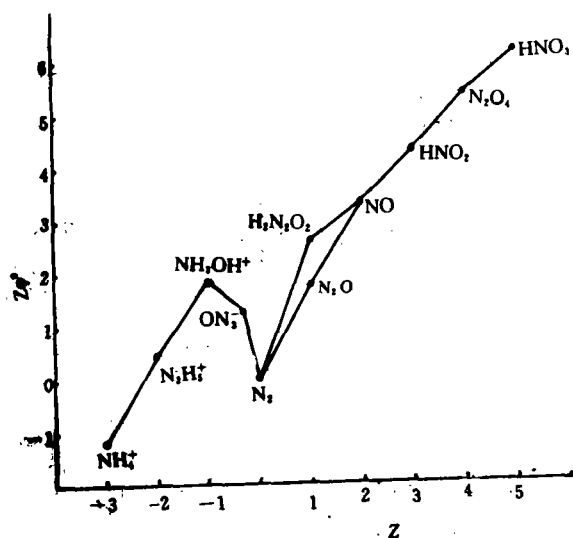


图3 氮元素电势图

从元素电势图5中清楚地看到:

(1)图中相应曲线上每个元素最低点表明其最稳定的状态,即+3价的Ti、V和Cr;+2价的Mn、Fe、Co和Ni;0价的Cu。

(2)元素和其低氧化态离子间负的梯度表明,除了铜,过渡元素都是可能的还原剂。

(3)按Ti、V和Cr的次序,+3价的稳定性减小,从Mn到Cu+2价的稳定性减小。

(4)从Ti到Mn最高氧化态是氧化剂,这些状态氧化能力的顺序是Ti(V) < V(V) < Cr(VI) < Mn(VII)。

(5)由+2价和+3价间负的梯度可见+2价的Ti、V和Cr都是还原态。

(6)在酸性溶液中,Mn(III)、Mn(VI)和Cu(I)很可能发生歧化反应,Mn(III)歧化生成Mn(II)和Mn(IV);Mn(VI)到Mn(IV)和Mn(VII)。Cu(I)的情况前已述及。

(7)对于Fe、Co、Ni,+3价稳定性减小,因此,氧化能力依次增加。

(8)从Ti到Cu,每个元素的+2价稳定性下降,只有锰元素有异常现象,+2价态稳定性介于V(II)和Cr(II)之间。金属形成离子的趋势,即起还原作用的强弱顺序是Ti > V > Mn > Cr > Fe > Co > Ni > Cu。

(9)由+2价和+3价之间较小的正梯度可见,Fe(II)化合物是常用的还原剂,很容易被氧化。然而对于Co和Ni,很难氧化,因为虽然Co(II)和Ni(II)能被氧化, (下转第30页)

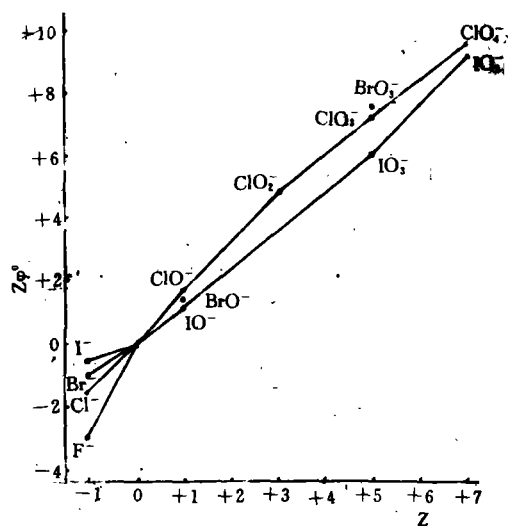


图4 卤素元素电势图

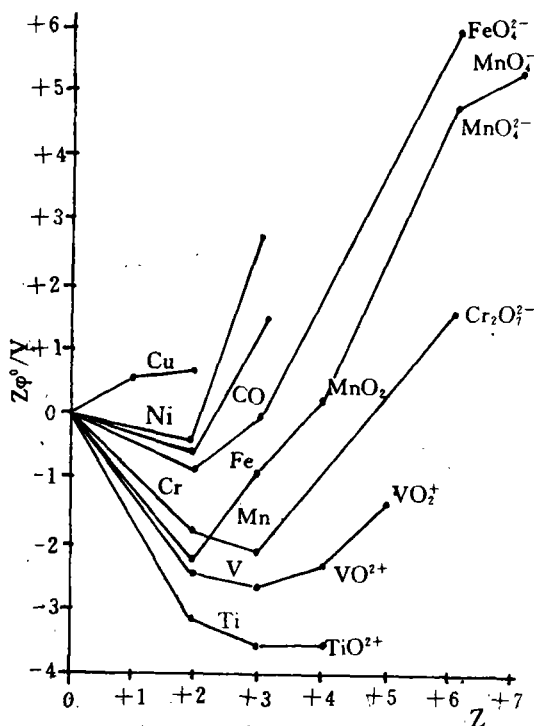


图5 第一过渡系列元素的元素电势图

产品粉化是合成白云石生产中的突出问题,日本宇部化学工业公司的经验是提高产品的体积密度、降低气孔率。但气孔率又与滤饼中的 Cl^-/TMgO 有直接关系。如 $\text{Cl}^-/\text{TMgO}=1-1.67\%$ 时,气孔率为 10% ; $\text{Cl}^-/\text{TMgO}=2.20\%$ 时,气孔率为 1.4% 。

2 应用前景

合成镁质白云石砂是顶吹氧气转炉内衬的原料,因为它能大幅度提高转炉的炉龄,因而自 1975 年问世以来,市场需求量不断增加。首都钢铁厂于 1990 年以普通合成镁质白云石砂为原料生产用无水结合剂结合的普通合成镁质白云石碳砖,在 30t 顶吹氧气转炉上与镁碳砖进行综合砌炉,取得 1400 炉的好水平。上海宝山钢铁厂以高纯合成镁质白云石砂为原料,高纯镁砂为细粉配制的油浸白云石砖,用作 300t 顶吹氧气转炉内衬。从 1986—1989 年应用了 21 套,其中最高炉龄 1105 炉,已超过日本同类产品宝钢使用水平(1030 炉),合成镁质白云石砂能满足大型转炉的使用要求,为耐火材料国产化创造了条件。比较国内部分钢厂使用合成镁白云石砂的效果^[4],可见合成镁质白云石砂对提高炉龄起到了重要的作用。当用户要求炉龄不太高时,合成镁质白云石砂既经济又合理,同时是综合砌炉比较好的中间过渡产品。可以认为,海水合成镁质白云石砂的发展前景是非常乐观的。

参考文献

- 1 W·C Gilpin[英]. 从海水中回收镁化合物. 化学与工业. 1977,14:567~572.
- 2 王泽田. 发展人工合成高纯镁砂. 耐火材料. 1987,4:1~3
- 3 对日海水镁砂技术交流组. 日本宇部化学工业公司来华进行海水镁砂技术交流技术总结. 1979:48~49.
- 4 吴文芳. 耐火材料技术与发展. 中国轻工业出版社. 1993:63~72

(上接第 13 页)

但由 +2 和 +3 价间陡的梯度说明了电对的 φ° 值很大,这样就需用很强的氧化剂才能氧化 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 化合物, $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的化合物通常并不作为还原剂。

(10) 一些过渡元素最稳定的状态可能不是它的化合物中最常见的状态。例如尽管钛和钒事实上 +3 价最稳定,但最常见的是 +4 价,因为甚至用相当温和的氧化剂,从 +3 价氧化到 +4 价也是容易完成的,由于处在一个氧化的环境中,钛和钒通常以 +4 价存在是正常的。

以上实例说明此法作图信息量大,一目了然。克服了传统教材中引用电势图不直观、不能系统比较元素氧化还原性的缺陷,用较少的学时就能系统地讲授比较一族或一个过渡系列元素的氧化还原性。教学实践证明,该元素电势图有引入无机化学教材的价值。

在生产实践中,可举一反三。根据具体体系(不同 pH 值,存在不同的配体等条件)作出相应的有关元素及离子的元素电势图,指导工业生产。

参考文献

- 1 John Brockington, Inorganic Chemistry for Higher Education, New York: Longman Inc., 1983: 122~128
- 2 Allen J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. 8 New York: 1978: 326~328