

# Sb—H<sub>2</sub>O体系的高温电位—pH图 及其应用

王宝珏

(物理化学教研室)

## 摘 要

根据有关的热力学数据和Criss、Cobble提出的熵对应原理计算了Sb—H<sub>2</sub>O体系在100、150、200℃下的电位—pH图。计算结果表明,随温度升高Sb的稳定性区域稍有缩小,特别是在高pH值的部份有向较低电位和较小pH值方向移动的趋势,在SbO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SbO<sub>3</sub><sup>-</sup>区域扩大的同时Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的稳定区域亦缩小。这是由于随温度上升,这些离子稳定性增加的缘故。最后,依照电位—pH图对钢铁表面上Sb涂层的腐蚀与保护条件进行了初步探讨。

**关键词:** 锑, 电位—pH图, 锑涂层腐蚀

## Potential-pH Diagram for Sb-H<sub>2</sub>O System and its Application at High Temperature

Wang Baojue

## Abstract

The potential-pH diagram for Sb-H<sub>2</sub>O system at 100, 150, 200 C have been made using the available thermodynamic data, based on the criss & Cobble correspondence principle. The results obtained in the present study indicate that the stable region of antimony contracts and migrates towards more negative potential and lower pH especially within the alkali region when the temperature increases. As contrasted with the

enlargement of the region referred to the ions of  $\text{SbO}_2^-$  and  $\text{SbO}_3^-$ , the region in which the antimony oxides of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  are stable contracts as well with temperature because the stability of antimony ions increases with temperature. Eventually, the possibility for application of antimony coating to protecting steels from corrosion has been discussed with the diagram obtained in our study.

Key words: Sb, potential-pH diagram, corrosion of antimony coating

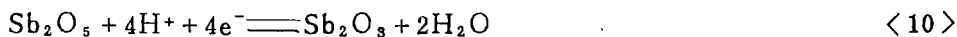
## 前 言

电位—pH图应用于常温金属腐蚀的研究,甚有成效<sup>(1)</sup>,以后在分析化学、化学电源和湿法冶金方面均有广泛的应用。由于高温实验的困难,致使数据十分缺乏,给高温电位—pH图的计算造成了障碍。为了解决这一困难,有些学者以不可逆过程热力学为基础导出的绝对离子熵<sup>(2)</sup>,并采用了Criss和Cobble提出的对应原理(Correspondence principle)<sup>(3)</sup>,通过计算获得了高温水溶液必要的的数据。七十年代初发表的Fe—H<sub>2</sub>O体系高温电位—pH图已能较成功地预言并解释了某些高温腐蚀现象<sup>(4,5)</sup>。

在常温下Sb是较为“惰性”的元素,能耐盐酸、氢氟酸腐蚀。若在钢铁表面上涂覆一层Sb,在一定条件下可以使钢铁免遭腐蚀。本文根据有关的热力学理论、数据和熵对应原理,计算了Sb—H<sub>2</sub>O体系在100, 150和200℃时的电位—pH图,并对高温下钢铁表面的Sb涂覆层的耐蚀条件进行了初步探讨。

## 1 Sb—H<sub>2</sub>O体系高温电位—pH图的计算方法

本体系考虑三个热力学上稳定的固态物质: Sb,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ; 三个溶于水的物质:  $\text{SbO}_3^-$ ,  $\text{SbO}_2^-$  (或 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ )和 $\text{HSbO}_2$ ; 一个气态物质:  $\text{SbH}_3$ , 以及与水有关的诸物质。物质之间存在着下述反应平衡。为了便于与25℃的图比较,本文仍采用原Pourbaix给出的反应标号<sup>(1)\*</sup>。



\* 这里仅从原Pourbaix列出的诸反应中选取与金属腐蚀研究有关的反应

温度TK下反应的 $\Delta G^\circ_{(T)}$ 可表示为

$$\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta G^\circ_{(298)} - \Delta T \Delta S^\circ_{(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1)$$

若要直接利用平均偏摩尔热容 $\overline{C_p}^\circ |_{298}^T$ 数据来计算, 可将式(1)改写为

$$\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta G^\circ_{(298)} - \Delta T \Delta S^\circ_{(298)} + \Delta \overline{C_p}^\circ |_{298}^T \left( \Delta T - T \ln \frac{T}{298} \right) \quad (2)$$

非离子态存在于水中物质的数据可从手册查到, 离子态物质的数据(如 $\Delta \overline{C_p}^\circ$ 和 $\Delta S^\circ$ 等)不能直接全部查到。为此, 本文借助文献〔3〕提出的有关高温水溶液中离子熵的对应原理来解决上述困难。为了简便, 常用该原理的推广关系式

$$\overline{C_p}^\circ |_{298}^T = \alpha_T + \beta_T \overline{S_{298}^\circ}(\text{abs}) \quad (3)$$

式中 $\alpha_T$ ,  $\beta_T$ 是与温度和离子类型(诸如阳离子、阴离子、氧阴离子等)有关的常数。 $\overline{S_{298}^\circ}(\text{abs})$ 是298K时的绝对偏摩尔离子熵, 它与惯用偏摩尔离子熵 $\overline{S_{298}^\circ}(\text{conv})$ 的关系是〔2〕:

$$\overline{S_{298}^\circ}(\text{abs}) = \overline{S_{298}^\circ}(\text{conv}) - 20.0n \quad (4)$$

式中 $n$ 是离子携带的电荷数。

由于 $\text{SbO}_2^-$ 和 $\text{SbO}_3^-$ 离子的惯用偏摩尔离子熵值(相对于 $\overline{S_{H^+}^\circ}(298) = 0$ 时的离子熵值)缺乏实验数据, 但可根据Connich等〔6〕导出的有关氧阴离子的熵值计算公式获得:

$$\overline{S_{298}^\circ}(\text{conv}) = 43.5 - 46.5(Z - 0.28m) \quad (5)$$

式中 $Z$ 和 $m$ 分别是离子携带单位电荷的数目和氧原子数目。

至此, 将计算 $\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$ 体系高温电位—pH图的全部数据列于表1内。

除表中所列文献和最后一列是计算结果外, 其它数据均为参考文献〔7〕。

将表1的有关数据代入式(1)或(2)中, 可以分别计算出 $\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中各反应在25, 100, 150和200℃时的 $\Delta G^\circ_{(T)}$ 值, 并把它们列入表2。

表1 Sb—H<sub>2</sub>O体系各物质的热力学数据Table 1 Available thermodynamic data for species in the Sb-H<sub>2</sub>O system

| Species                            | $\Delta G^\circ_{(298)}$<br>J/mol | $\bar{S}^\circ_{(298)}$<br>J/mol.K | $C_P^\circ(T)$ or $\bar{C}_{P,298}^\circ/T$<br>J/mol.K  | $-S^\circ_{298}(\text{abs})$<br>J/mol.K |
|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Sb(s)                              | 0                                 | 45.48                              | $22.32+8.95\times 10^{-3}T$                             | 45.48                                   |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | -622800                           | 122.9                              | $79.84+71.5\times 10^{-3}T$                             | 122.9                                   |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s) | -838100                           | 125.0                              | $45.77+240.6\times 10^{-3}T$                            | 125.0                                   |
| SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq) | -344850                           | 96.31 <sup>[6]</sup>               | $\alpha_T+\beta_T\bar{S}^\circ_{298}(\text{abs})^{[3]}$ | 117.2                                   |
| SbO <sub>2</sub> (aq)              | -513840                           | 150.7 <sup>[6]</sup>               | $\alpha_T+\beta_T\bar{S}^\circ_{298}(\text{abs})^{[3]}$ | 171.6                                   |
| HSbO <sub>2</sub> (aq)             | -407500                           | —                                  | —                                                       | —                                       |
| SbH <sub>3</sub> (g)               | +147500                           | 232.7                              | $79.7+18.7\times 10^{-3}T$                              | 232.7                                   |
| H <sub>2</sub> (g)                 | 0                                 | 130.5                              | $27.3+3.26\times 10^{-3}T$                              | 130.5                                   |
| O <sub>2</sub> (g)                 | 0                                 | 204.9                              | $29.9+4.18\times 10^{-3}T$                              | 204.9                                   |
| H <sub>2</sub> O(l)                | -236960                           | 70.02                              | 75.40                                                   | 70.02                                   |
| OH <sup>-</sup> (aq)               | -157140                           | -10.53 <sup>[4]</sup>              | $\alpha_T+\beta_T\bar{S}^\circ_{298}(\text{abs})^{[3]}$ | 10.37                                   |
| H <sup>+</sup> (aq)                | 0                                 | 0                                  |                                                         | -20.0                                   |

表2 Sb—H<sub>2</sub>O体系各个反应在不同温度下的标准吉布斯自由能变化Table 2 Standard Gibbs energy change of reactions occurring in system Sb—H<sub>2</sub>O at various temperatures

| Reactions<br>No | $\Delta G^\circ(T), J$ |         |         |         |
|-----------------|------------------------|---------|---------|---------|
|                 | 25℃                    | 100℃    | 150℃    | 200℃    |
| a               | 0                      | 0       | 0       | 0       |
| b               | 473930                 | 450040  | 434640  | 416900  |
| 7               | 67970                  | 58700   | 51820   | 41700   |
| 8               | 88070                  | 72840   | 63390   | 54400   |
| 10              | 258660                 | 250050  | 244820  | 239850  |
| 13              | 44680                  | 51200*  | 55550*  | 59880*  |
| 14              | 170080                 | 174890  | 181370  | 192320  |
| 16              | 47400                  | 42260   | 40210   | 35930   |
| 19              | 129080                 | 123850  | 122390  | 123350  |
| 20              | 306020                 | 292300  | 284900  | 275710  |
| 22              | -147550                | -148290 | -148850 | -149440 |

\* The values are calculated from reaction enthalpy

表3 Sb—H<sub>2</sub>O体系各反应的电位E<sub>T</sub>与pH、活度的关系式

Table 3 Equations between E, pH and activities for reactions in the system Sb—H<sub>2</sub>O

| No. | Reaction<br>25℃                                                                      | Temperature                                                                         |  |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--|
|     |                                                                                      | 100℃                                                                                |  |
| a   | $E = -0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \lg P_{H_2}$                                        | $E = -0.0740 \text{ pH} - 0.0371 \lg P_{H_2}$                                       |  |
| b   | $E = 1.229 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \lg P_{O_2}$                                 | $E = 1.167 - 0.074 \text{ pH} + 0.0185 \lg P_{O_2}$                                 |  |
| 7   | $= 0.353 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \lg \frac{(\text{SbO}_3^-)}{(\text{SbO}_2^-)}$ | $= 0.304 - 0.074 \text{ pH} + 0.0371 \lg \frac{(\text{SbO}_3^-)}{(\text{SbO}_2^-)}$ |  |
| 8   | $= 0.152 - 0.0591 \text{ pH}$                                                        | $= 0.126 - 0.074 \text{ pH}$                                                        |  |
| 10  | $= 0.671 - 0.0591 \text{ pH}$                                                        | $= 0.649 - 0.074 \text{ pH}$                                                        |  |
| 13  | —                                                                                    | —                                                                                   |  |
| 14  | $\lg(\text{SbO}_2^-) = -14.91 + \text{pH}$                                           | $\lg(\text{SbO}_2^-) = -12.26 + \text{pH}$                                          |  |
| 16  | $\lg(\text{SbO}_3^-) = -4.16 + \text{pH}$                                            | $\lg(\text{SbO}_3^-) = -2.96 + \text{pH}$                                           |  |
| 19  | $(E = 0.446 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \lg(\text{SbO}_2^-))$                       | $E = 0.428 + 0.0247 \lg(\text{SbO}_2^-) - 0.0987 \text{ pH}$                        |  |
| 20  | $= 0.794 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0295 \lg(\text{SbO}_3^-)$                           | $= 0.758 - 0.111 \text{ pH} + 0.0371 \lg(\text{SbO}_3^-)$                           |  |
| 22  | $= -0.510 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0197 \lg P_{\text{SbH}_3}$                         | $= -0.513 - 0.0714 \text{ pH} - 0.0247 \lg P_{\text{SbH}_3}$                        |  |

(continuous)

| No. | 150℃                                                                                 | Temperature                                                                          |  |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
|     |                                                                                      | 200℃                                                                                 |  |
| a   | $E = -0.0839 \text{ pH} - 0.0421 \lg P_{H_2}$                                        | $E = -0.0939 \text{ pH} - 0.0471 \lg P_{H_2}$                                        |  |
| b   | $= 1.127 - 0.0839 \text{ pH} + 0.0210 \lg P_{O_2}$                                   | $= 1.088 - 0.0939 \text{ pH} + 0.0235 \lg P_{O_2}$                                   |  |
| 7   | $= 0.269 - 0.0839 \text{ pH} + 0.0421 \lg \frac{(\text{SbO}_3^-)}{(\text{SbO}_2^-)}$ | $= 0.216 - 0.0939 \text{ pH} + 0.0471 \lg \frac{(\text{SbO}_3^-)}{(\text{SbO}_2^-)}$ |  |
| 8   | $= 0.110 - 0.0839 \text{ pH}$                                                        | $= 0.094 - 0.0939 \text{ pH}$                                                        |  |
| 10  | $= 0.635 - 0.0839 \text{ pH}$                                                        | $= 0.622 - 0.0939 \text{ pH}$                                                        |  |
| 13  | —                                                                                    | —                                                                                    |  |
| 14  | $\lg(\text{SbO}_2^-) = -11.21 + \text{pH}$                                           | $\lg(\text{SbO}_2^-) = -10.63 + \text{pH}$                                           |  |
| 16  | $\lg(\text{SbO}_3^-) = -2.49 + \text{pH}$                                            | $\lg(\text{SbO}_3^-) = -1.99 + \text{pH}$                                            |  |
| 19  | $E = 0.423 - 0.112 \text{ pH} + 0.0280 \lg(\text{SbO}_2^-)$                          | $E = 0.427 - 0.125 \text{ pH} + 0.0313 \lg(\text{SbO}_2^-)$                          |  |
| 20  | $= 0.739 - 0.129 \text{ pH} + 0.0421 \lg(\text{SbO}_3^-)$                            | $= 0.715 - 0.141 \text{ pH} + 0.0471 \lg(\text{SbO}_3^-)$                            |  |
| 22  | $= -0.515 - 0.0839 \text{ pH} - 0.0281 \lg P_{\text{SbH}_3}$                         | $= -0.517 - 0.0939 \text{ pH} - 0.0313 \lg P_{\text{SbH}_3}$                         |  |

No. 13.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSbO}_3$

## 4 结果和讨论

图1—4是平衡常数 $K$ 并利用反应的电极电位 $E(T)$ 和各反应物质的活度 $a_i$ 关系,求出了 $E(T)$ 和 $pH$ 间关系而作图的。电极电位均采用相对于习惯规定(即任何温度下标准氢电极电位  $E^\circ_{H^+/H_2} = 0$ )的电位来计算。两个溶于水的物质之间的反应平衡是按其离子活度比为“1”来作图;对同一反应,当溶于水的物质具有不同浓度时,是用一簇线表示。例如,图中反应(20),其间的一条线标出“-6”表示  $a_{SbO_2^-} = 10^{-6}M$  时,该反应的 $E-pH$ 关系。与图中(a)、(b)反应相对应的线是按照参与反应的气体物质的压力是101kPa,相当于敞开体系的压力。封闭体系的总压力是由该温度下与凝聚相呈平衡的蒸气压力所决定。在本研究的最高温度下,水的蒸气压力小于1610kPa,因而,对凝聚相间的反应的影响可忽略,而对(a)和(b)反应的影响可通过计算得到。结果表明,200℃时反应(a)线下降56mV,而反应(b)线将上升28mV。

比较图1—4发现,随温度升高Sb的稳定区域有所缩小,尤其是原来在高 $pH$ 值的部分有向较低电位和较小 $pH$ 值的方向移动的倾向; $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_5$ 的稳定区域也缩小而 $SbO_2^-$ 和 $SbO_3^-$ 的区域却扩大。这是由于这些离子的稳定性增加的缘故。

早已发现,常温下,特别是当溶液中不含氧时,Sb能抗非氧化性酸的腐蚀,但不能阻止硝酸的腐蚀。Burns和Bradley<sup>(8)</sup>认为,如果在钢铁的表面镀一层致密的金属铟是能够阻止盐酸、氢氟酸的侵蚀。这个结论可从图1得到解释。在无氧存在的溶液内,图1中的放氢线(a)均落在Sb的稳定区内,故在全部的 $pH$ 范围内不会发生Sb的氧化而被腐蚀。

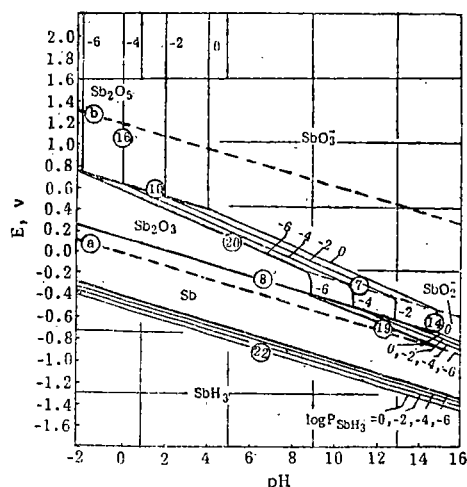


图1 25℃, Sb—H<sub>2</sub>O体系的电位—pH图

Fig. 1 Potential-pH diagram at 25℃ for Sb-H<sub>2</sub>O

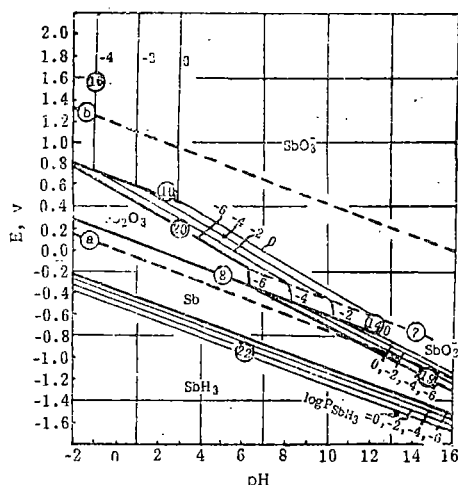


图2 100℃, Sb—H<sub>2</sub>O体系的电位—pH图

Fig. 2 Potential-pH diagram at 100℃ for Sb-H<sub>2</sub>O

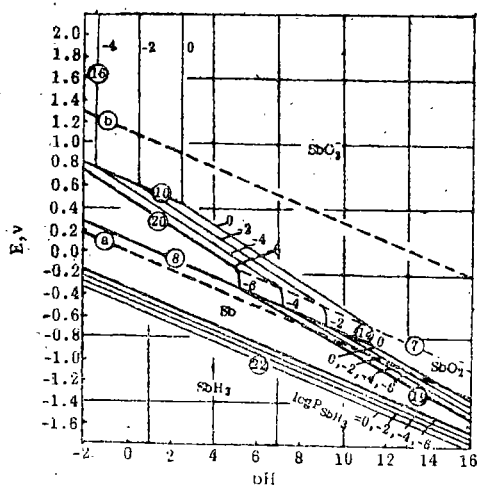


图3 150℃, Sb—H<sub>2</sub>O体系的电位—pH图

Fig.3 Potential -pH diagram at 150℃ for Sb-H<sub>2</sub>O

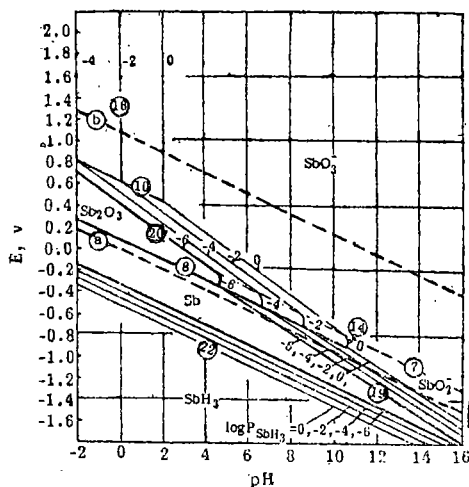


图4 200℃, Sb—H<sub>2</sub>O体系的电位—pH图

Fig.4 Potential-pH diagram at 200℃ for Sb-H<sub>2</sub>O

由反应(16)式的自由焓变化数据(见图1—4相应的平衡线)可以看到,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  在水中有很大溶解度, 并随温度增加而加大,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  也相同。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  在25℃,  $\text{pH} = 2 \sim 10.4$  的水溶液中与水生成了不解离的锑酸( $\text{HSbO}_2$ ), 其溶解度与溶液的pH值无关。它的平衡浓度可根据表1中第6行的数据求得:  $[\text{HSbO}_2] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。这证明常温下 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 在水中有较高的溶解度, 这就解释了Sb的氧化物在水溶液中不能成为抗腐蚀的保护层。

因为高温数据的缺乏, 无法直接得到水溶液中 $\text{HSbO}_2$ 浓度与温度的具体关系。本文利用有关标准生成热数据<sup>[9,13]</sup>算出反应式(13)的标准反应热效应值:  $\Delta H_{298}^\circ = 18.9 \text{ kJ}$ 。同时, 利用范霍夫等压式, 在本文考虑的温度范围内, 认为 $\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ$ , 则 $d \ln [\text{HSbO}_2] / dT > 0$ , 说明了温度升高,  $\text{HSbO}_2$ 的溶解度增大, 并估算出200℃时的溶解度值约为  $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。显然, 该值比常温下约大4倍, 从而证明了, 在高温水溶液中的锑氧化物同样不能成为抗腐蚀作用的保护层。图5绘出了不同温度下Sb—H<sub>2</sub>O体系的腐蚀—免蚀图。图中只有Sb稳定存在的免蚀区(Immunity)而无钝化区(Passivity)。

由图5可知, 温度升高, 在溶液的中性和碱性范围内, Sb的免蚀区将明显地变狭, 其规律是, Sb免蚀区在碱性范围内不断向左下方位移, 使原来低温下属于腐蚀区域的

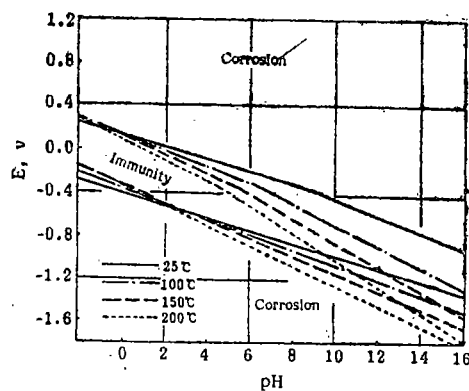


图5 不同温度下Sb—H<sub>2</sub>O体系的腐蚀—免蚀图(溶解物质浓度为 $10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{SbH}_3$ 压力为 $10^{-4} \text{ kPa}$ )

Fig.5 Corrosion and immunity diagram for Sb-H<sub>2</sub>O at various temperature

在高温下由于Sb稳定区的下移而变为免蚀区，反之，原来属于免蚀区域的部分因温度变化又转变为腐蚀区，结果导致了在碱性溶液范围内，(a)线落在Sb免蚀区之外。所以，在高温碱性溶液中，即使Sb处于较负的电位，也易于被氧化为 $\text{SbO}_2$ 而遭受腐蚀。值得指出，在酸性溶液范围内，温度甚至高达 $200^\circ\text{C}$ 时，Sb仍然具有良好的耐蚀性。可以期待，覆盖有致密Sb镀层的钢铁材料若在无氧或无氧化剂条件下，即使在高温的盐酸、氢氟酸水溶液中也免遭腐蚀。这种高温特性优于镍铬等金属抗腐蚀镀层。

在还原性很强的条件下，由图5看到，由于 $\text{SbH}_3$ 气体的生成，可能出现Sb的阴极腐蚀。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Pourbaix, M. : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon press, Oxford (1966)
- [ 2 ] Debethune, A.J., Licht, T.S., Swendeman, N., J. Electrochem. Soc. 106 (1959), 616
- [ 3 ] Criss, C.M., Cobble, J.W., J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), 5385, 5390
- [ 4 ] Townsend, H.E., Corr. Sci. 10 (1970), 343
- [ 5 ] Ashworth, V., Boden, P.J., Corr. Sci. 10 (1970), 709
- [ 6 ] Connick, R.E., Powell, R.E., J. Chem. Phys. 21 (1953), 2206
- [ 7 ] Barin, I., Knacke, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag Berlin, (1973)
- [ 8 ] Burns, R.M., Bradley, W.W.: Protective coatings for Metals, 2nd. Ed., Reinhold Publishing Co., New York (1955), P. 274
- [ 9 ] Pitman, A.L., J. Electrochem. Soc. 104 (1957), 594
- [ 10 ] Cobble, J.W., J. Am. Chem. Soc. 86 (1964), 5394
- [ 11 ] Wagman, D. D.: NBS Technical Note 270--3, Washington D.C. (1968)