

# 土壤化学中的 Eh - pH 图尚待商榷

龚兆胜<sup>1</sup>, 王荣平<sup>2</sup>

(1. 云南农业大学 基础科学及信息工程学院, 云南 昆明 650201;  
2. 云南农业职业技术学院, 云南 昆明 650212)

**摘要:** 土壤化学中的 Eh - pH 图对研究土壤中的营养元素具有很重要的作用, 然而过去绘出的有关 Lewis 酸碱反应 (即非氧化还原反应) 部分的图像是不正确的。根据广义氧化还原理论, 本文给出了经修正后的 Eh - pH 图。

**关键词:** Eh - pH 图; 土壤化学; 广义氧化还原

**中图分类号:** S 153   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1004 - 390X (2010) 01 - 0298 - 04

## The Diagram for Eh - pH in Soil Chemistry is Open to Question

GONG Zhao-sheng<sup>1</sup>, WANG Rong-ping<sup>2</sup>

(1. College of Basic Science and Information Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;  
2. Yunnan Agricultural Poly-technical College, Kunming 650212, China)

**Abstract:** The Eh - pH diagram plays an important role for studying nutritional elements in soil chemistry. However, the old Eh - pH diagram for Lewis acid-base action (non-oxidation-reduction action) isn't correct. According the new theory of generalized oxidation and reduction, the correct Eh - pH Diagram is given.

**Key words:** Eh - pH Diagram; generalized oxidation and reduction; soil chemistry

土壤中某些植物营养元素 (如 Fe, Mn, N 等) 的各种化合物的存在形态和它们之间的转化, 与其电极电势 (Eh) 和土壤溶液的 pH 密切相关。它们转化的情况可以通过以 Eh 为纵坐标, pH 为横坐标绘成的 Eh - pH 图形象地表示出来。这种 Eh - pH 图对研究和表达这些营养元素在土壤中的转变规律起了很好的帮助作用。然而不足的是: 在这些图中关于元素的非氧化还原反应部分的图像是不正确的, 这是由于受到理论的限制, 几十年来一直如此。现在由于广义氧化还原理论的提出, 是该纠正这个错误的时候了。

### 1 Eh - pH 图中的错误

以铁化合物的 Eh - pH 图为例。在该图<sup>[1~3]</sup>中 (见图 1), 垂直线 A 就是不正确的。该垂直线

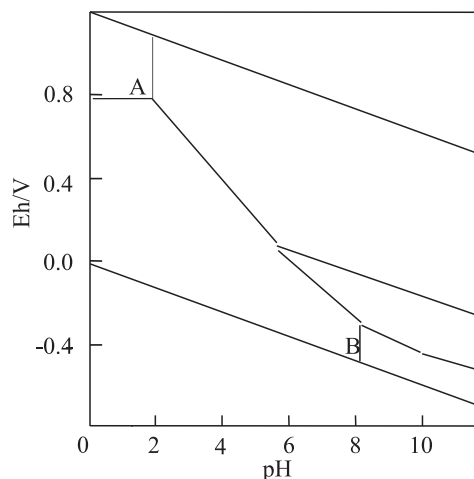


图 1 铁化合物的原 Eh - pH 图  
Fig. 1 The old Eh-pH diagram for ferric compounds

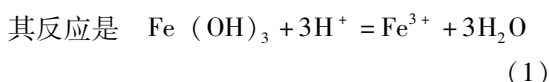
收稿日期: 2008 - 10 - 27

修回日期: 2009 - 07 - 20

作者简介: 龚兆胜 (1946 -), 男, 湖南石门人, 教授, 从事化学教学及基础理论研究。

E - mail: gongzhaosheng@163.com

是关于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  与酸反应的 Eh - pH 图, 它原本是这样绘出的<sup>[4]</sup>:



$$\text{平衡常数 } k_\alpha^\theta = \frac{\alpha(\text{Fe}^{3+})}{\alpha^3(\text{H}^+)}$$

( $\alpha$  为物质的活度)

$$\text{取对数得 } \lg k_\alpha^\theta = \lg \alpha(\text{Fe}^{3+}) + 3\text{pH} \quad (2)$$

由热力学数据<sup>[5]</sup>可求得该反应的  $\Delta_r G_m^\theta = -11.12 \text{ kJ/mol}$ , 将  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln k_\alpha^\theta$  代入 (2) 式得:

$$\lg \alpha(\text{Fe}^{3+}) = 1.948 - 3 \text{ pH} \quad (3)$$

( $T = 298.15 \text{ k}$ )

于是作结论说: 此式与电势 (Eh) 无关, 当  $\alpha(\text{Fe}^{3+})$  有定值时, pH 也有定值, 故在 Eh - pH 图上是一条垂直的直线, 并且当  $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5}$ , 代入 (3) 式可算得  $\text{pH} = 2.316$ , 即为图中垂直线 A。

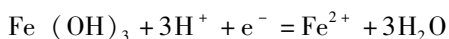
上述作图过程, 看似叙述严谨, 然而却经不起推敲:

(1) 上述 (3) 式与电势有关。认为 (3) 式与电势无关, 只看 (3) 式的表面, 只要稍一留意, 就会注意到, 因为  $\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$  和  $\ln k_\alpha^\theta = \frac{nFE^\theta}{RT}$ , 那么 (3) 式明显与电势有关, 怎能说无关呢?

(2) 平衡时,  $\alpha(\text{Fe}^{3+})$  不可能为固定值, 它将随 pH 的变化而变化, 即由 (3) 式可以看出,  $\alpha(\text{Fe}^{3+})$  变化与 pH 有关, 不是无关, 即不可能是垂直线。如果, pH 为某一固定值, 由 (3) 式知,  $\alpha(\text{Fe}^{3+})$  也必为固定值, 由 Nernst 方程知 Eh 也必为定值 [见 (5) 式], 这样, pH 和 Eh 都为定值, 其图像只能是一个点, 也决不是线, 更不会是一条垂直线。

(3) 按上述作图方法, 任何有酸 (或碱) 参加的反应的 Eh - pH 图都将是一条垂直线。

例如:



$$\text{同样地, 平衡常数 } k_\alpha^\theta = \frac{\alpha(\text{Fe}^{2+})}{\alpha^3(\text{H}^+)}$$

$$\lg k_\alpha^\theta = \lg \alpha(\text{Fe}^{2+}) + 3\text{pH}$$

$$\lg \alpha(\text{Fe}^{2+}) = 16.5 - 3\text{pH}$$

$$(\lg k_\alpha^\theta = 16.5)^{[1]} \quad (4)$$

按上述逻辑, 岂不也与电势无关, 当  $\alpha$

( $\text{Fe}^{2+}$ ) 为定值 [ $\alpha(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5}$ ] 时,  $\text{pH} = 7.17$ , 岂不也是一条垂直线?

总之, 上述关于非氧化还原反应部分的图像是不正确的, 作图所根据的原理错了, 错就错在理论的缺失。第一个反应 [即反应 (1)] 是一个所谓非氧化还原反应, 原作者又想套用氧化还原反应的原理和方法来作图 (想找出 Eh 与 pH 之间关系), 但又找不到, 陷入困境, 为了摆脱困境, 于是想了一个从平衡常数出发而作图的无奈的主意, 而导致了上述错误。

Eh - pH 图又称布拜图, 因为这种图是比利时的腐蚀专家 M. Pourbaix 首先提出来的<sup>[6]</sup>。也就是说 Eh - pH 图中的失误之处, 从那时就有了, 多少年过去了, 居然没有人发现, 且人云亦云至今, 令人惊诧。不过从历史的角度来分析这件事的原因, 也难怪前人们有失误, 因为当时的理论还有限, 对非氧化还原反应作氧化还原处理, 在理论上是困难的。然而现在有了广义氧化还原的理论<sup>[7]</sup>, 对这类问题的处理再也不会再有理论上的困难了。

## 2 非氧化还原反应的 Eh - pH 图

### 2.1 广义氧化还原的概念

正确绘出非氧化还原反应的 Eh - pH 图的理论基础是广义氧化还原。广义氧化还原的概念是:

在化学反应中凡原子或离子的核外邻近的区域里电子出现的几率增大的变化叫还原; 而核外邻近的区域里电子出现的几率减小的变化叫氧化。这样的反应叫氧化还原反应。

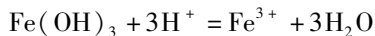
与此有关的其它概念如氧化剂、还原剂等也可相应的给出它们的定义。

由于对于所有的异核原子之间的反应来说, 都有电荷分布的变化, 即原子核外电子出现的几率都有所改变, 故新定义的氧化和还原概念的适用范围是相当广泛的, 故称之为广义的氧化和还原。其反应称为广义氧化还原反应。

### 2.2 土壤中铁化合物的 Eh - pH 图的修正

在铁化合物的 Eh - pH 图中, 有关氧化还原的图像基本上都是正确的, 在此就不必讨论了。下面对非氧化还原反应的图像 (其垂直线部分) 进行修正。

对于垂直线 A, 它代表的反应是:



也可写成:  $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} +$

$3\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ , 这并不改变反应的热力学性质, 但后一个反应明显是一个广义氧化还原反应, 只要把它拆分为两个电极反应就清楚了。

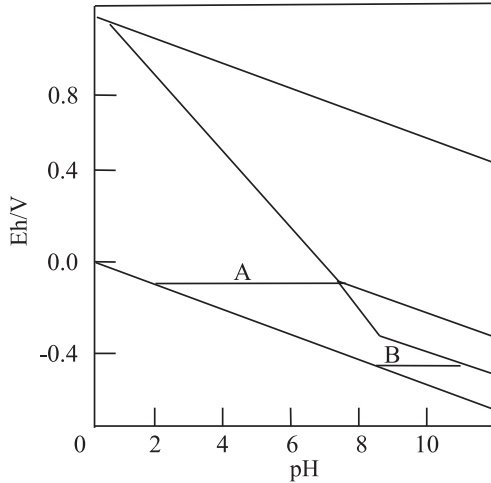
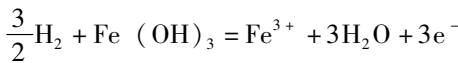
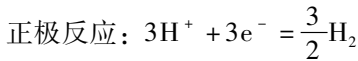


图 2 修正后的铁化合物的Eh-pH图  
Fig. 2 The Eh-pH diagram for ferric compounds corrected

负极反应:



$$Eh_-^\theta = -0.0384 \text{ V}$$



$$\text{即 } \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$$

$$Eh_+^\theta = 0.00 \text{ V}$$

负极的标准电极电势可通过这样计算得到 (当然也可以由直接测定等方法获得), 在前面已计算得:

$$\Delta_r G_m^\theta = -11.12 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{由于 } \Delta_r G_m^\theta = -nF(Eh_+^\theta - Eh_-^\theta)$$

$$Eh_+^\theta = 0.00 \text{ V}$$

$$\text{故 } Eh_-^\theta = \frac{\Delta_r G_m^\theta}{nF} = \frac{-11.120 \text{ kJ/mol}}{3 \times 96500 \text{ C/mol}} = -0.0384 \text{ V,}$$

由 Nernst 方程

$$Eh_- = Eh_-^\theta + \frac{0.0592 \text{ V}}{3} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\theta}{[P(\text{H}_2)/P^\theta]^{3/2}}$$

[ $\text{H}_2\text{O}$  的活度为 1,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  为固体]

$$\begin{aligned} Eh_- &= -0.0384 \text{ V} + 0.0197 \text{ V} \lg c(\text{Fe}^{3+})/c^\theta \\ &= -0.157 \text{ V} \quad (P = P^\theta) \\ [c(\text{Fe}^{3+}) &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}] \end{aligned} \quad (5)$$

它将是一条与 pH 无关, 平行于横轴的一条水平线, 即图 2 中的 A 线。

由正极反应的 Nernst 方程知

$$\begin{aligned} Eh_+ &= Eh_+^\theta + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{c(\text{H}^+)/c^\theta}{(P/P^\theta)^{1/2}} \\ &= -0.0592 \text{ V pH} \quad (Eh_+^\theta = 0.0 \text{ V}, P = P^\theta) \end{aligned} \quad (6)$$

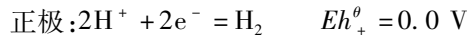
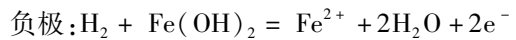
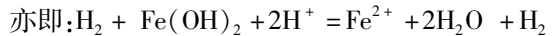
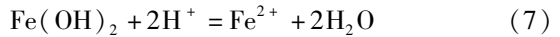
即图中最下面的斜线, 二线相交时:

$$-0.157 \text{ V} = -0.0592 \text{ V pH}$$

$$\text{pH} = 2.64$$

根据  $E_+ > E_-$  反应能进行的原则, 这说明在  $\text{pH} = 2.64$  时,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ; 若  $\text{pH}$  大于 2.64,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度必然减小, 或说生成为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 当  $\text{pH}$  小于 2.64 时,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度会增大, 或说  $\text{Fe}^{3+}$  能稳定存在 (浓度大于  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ )。

垂直线 (B) 是关于  $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}^{2+}$  体系的图像 (在有的文献中<sup>[1]</sup>, 还有  $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}^{2+}$  体系的图像, 据作者研究, 它与  $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}^{2+}$  体系的图像极为接近, 在此暂且略去) 其反应是:



反应 (7) 的标准吉布斯自由能由热力学数据<sup>[5]</sup>计算得:

$$\Delta_r G_m^\theta = -63.15 \text{ kJ/mol}$$

$$= -nF(Eh_+^\theta - Eh_-^\theta) \quad (Eh_+^\theta = 0.0 \text{ V})$$

$$\text{故 } Eh_-^\theta = -0.327 \text{ V} \quad (n=2)$$

负极的 Nernst 方程是:

$$Eh_- = Eh_-^\theta + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg C(\text{Fe}^{2+})/C^\theta$$

[ $P(\text{H}_2) = P^\theta$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  为固体]

当  $C(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 时

$$Eh_- = -0.475 \text{ V}$$

并且容易计算出交于电对  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的 Eh-pH 图于  $\text{pH} = 8.0$  处。因此它就是一条平行于横轴的直线, 即图 2 中的 B 线。

关于锰的化合物的 Eh-pH 图完全可以依照上述原则和方法给予修正。

### 3 讨论

氧化还原反应和非氧化还原反应都是广义氧化还原反应, 都有相应的电极电势, 由此来绘 Eh-pH 图, 使其在原理上、方法上都取得了一致, 克服了以往的不足, 甚至错误的地方。

由于电势 - pH 图应用较广, 在物理化学<sup>[8,9]</sup>、分析化学<sup>[10]</sup>、无机化学<sup>[11-13]</sup>及土壤化学中都有应用, 并且都存在类似的错误。这类问题的出现, 根本原因在当时理论的局限性, 现在广义氧化还原理论的提出, 为消除这些错误提供了前提条件, 完全有理由相信, 在不久的将来各有关学科中的这类错误都将会消失。

## [参考文献]

- [1] 赵玉萍. 土壤化学 [M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1991: 320, 321.
- [2] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 357, 380.
- [3] PONNAMPERUMA, F N. Redox equilibrium in flooded soils. I. The iron Hydroxide systems [J]. Soil Sci., 1967, (103): 374.
- [4] 董元彦, 李宝华, 路福绥. 物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 103.
- [5] [美] J. A. 迪安. 兰氏化学手册 [M]. 魏俊发等译. 北京: 科学出版社, 2003: 111.
- [6] 金若水. 现代化学原理 (上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 454.
- [7] 龚兆胜, 赵正平. 广义氧化还原 [J]. 化学通报, 2002, (8): 567-574.
- [8] 朱传征, 许海涵. 物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 447.
- [9] 蔡炳新. 基础物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 314.
- [10] 张锡瑜. 化学分析原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 270.
- [11] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 [M]. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 200.
- [12] SHRIVER D F. Inorganic Chemistry [M]. Oxford University Press, 1994.
- [13] 武汉大学、吉林大学. 无机化学 [M]. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 452-458.
- [68] NIKOLAY S O, WILLEM J D K, ANTJIE S, et al. Specific cysteine protease inhibitors act as deterrents of western flower thrips, *Frankliniella occidentalis* (Pergande), in transgenic potato [J]. Plant Biotechnology Journal, 2004, 2 (5): 439-448.
- [69] HERRIN B, WARNOCK D F. Resistance of impatiens germplasm to western flower thrips feeding damage [J]. HortScience, 2002, 37: 804-806.
- [70] WARNOCK D F. Resistance to western flower thrips feeding damage in impatiens populations from Costa Rica [J]. HortScience, 2003, 38: 1424-1427.
- [71] GAUM W G, GILMEE J H, PRINGLE K L. Resistance of some rose cultivars to the Western flower thrips, *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera: Thripidae) [J]. Bulletin of Entomological Research, 1994, 84: 487-492.
- [72] IZUMI O. Host plant resistance in Japanese chrysanthemums against *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera: Thripidae) during the non-flowering stage [J]. Applied Entomology and Zoology, 2002, 37 (2): 271-277.
- [73] KOGEL D W J, HOEK V D M, DIK M T A, et al. Variation in performance of western flower thrips populations on a susceptible and partially resistant chrysanthemum cultivar [J]. Euphytica, 1998, 103 (2): 181-186.
- [74] MARIS P C, JOOSTEN N N, GOLDBACH R W, et al. Decreased preference and reproduction, and increased mortality of *Frankliniella occidentalis* on thrips-resistant pepper plants [J]. Entomologia Experimentalis et Applicata, 2004, 113 (3): 149-155.
- [75] FERY R L, SCHALK J M. Resistance in pepper (*Cap-sicum annum* L.) to western flower thrips (*Frankliniella occidentalis* [Pergande]) [J]. HortScience, 1991, 26: 1073-1074.
- [76] JAGER D C M, BUTOT R P T, JONG D T J, et al. Population growth and survival of western flower thrips *Frankliniella occidentalis* Pergande (Thysanoptera, Thripidae) on different chrysanthemum cultivars. Two methods for measuring resistance [J]. Journal of Applied Entomology, 1993, 115: 519-525.
- [77] Zhang Z J, Wu Q J, Li X F, et al. Life history of western flower thrips, *Frankliniella occidentalis* (Thysan., Thripae), on five different vegetable leaves [J]. Journal of Applied Entomology, 2007, 131 (5): 347-354.
- [78] JAGER D C M, BUTOT R P T, KLINKHAMER P G L, et al. Genetic variation in chrysanthemum for resistance to *Frankliniella occidentalis* [J]. Entomologia Experimentalis et Applicata, 1995, 77: 277-287.

(上接第297页)