

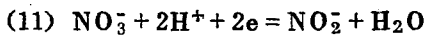
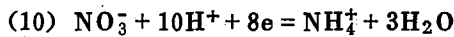
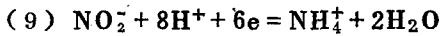
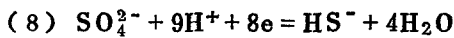
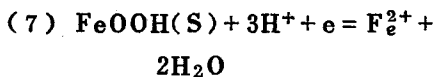
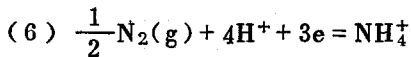
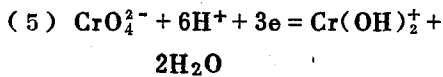
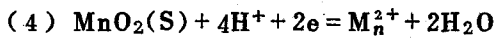
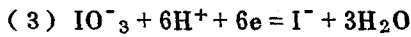
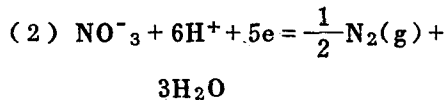
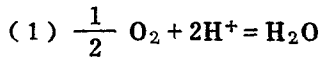
海水的氧化还原电位

臧维玲

(上海水产学院)

天然海水中含有O、C、N、S、Mn、Fe、Cr、I和H等元素的不同价态的单质，离子和化合物。这些变价元素在海洋中都可能存有与其几种不同价态相应的氧化还原反应。

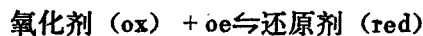
海洋中常见的氧化还原反应如下：



其中， $O_2|H_2O(e)$ 电对反应的氧化能力最强。

欲描述某体系氧化还原能力的强弱，可采用氧化还原电位或pE值。简单的pE函义如下：

设一氧化还原反应的通式为：



则

$$\frac{a_{red}}{a_{ox} \cdot a_e^n} = K \quad (1)$$

式中 a_{red} 、 a_{ox} 、 a_e^n 分别为还原剂、氧化剂及

电子的活度，n为迁移的电子数。

(1)式两边取对数并展开：

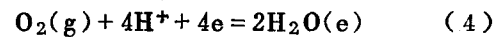
$$\log a_{red} - \log a_{ox} - n \log a_e = \log k \quad (2)$$

$$\text{令 } pE = -\log a_e, \quad pE^\circ = \frac{\log k}{n}$$

则(2)式可写成：

$$pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (3)$$

正常的天然海水的Eh或pE值为多少呢？当天然海水溶氧丰富时，相应于电对 $O_2|H_2O$ 的氧化能力，海水中不可能存有 H_2S 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等还原性的物质。这种富氧水可称之为氧化性水。这种水的Eh或pE的理论值由电对 $O_2|H_2O(e)$ 的反应所控制：



当(4)式达到平衡时有：

$$\frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4 \cdot a_e^4} = k \quad (5)$$

(5)式两边取对数并展开

$$2 \log a_{H_2O} - \log a_{O_2} - 4 \log a_{H^+} + 4 \log a_e = \log k \quad (6)$$

在25°C时， $\log k = 83.1$ ， $\log a_{H_2O} = -0.01$ ，

取 $pH = 8.1$ ， $p_{O_2} = a_{O_2} = 10^{-0.69}$

将上述各值代入(6)式并计算：

$$2(-0.01) + 0.69 + 4 \quad (8.1)$$

$$+ 4 pE = 83.1$$

$$pE = 12.5$$

处于平衡的化学反应式(4)遵守Nernst方程：

$$Eh = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{p_{O_2} a_{H^+}^4 a_e^4} \quad (7)$$

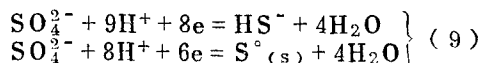
同样将上述各值代入(7)式可求得

$$Eh = 0.74 \text{ 伏}$$

pE和Eh两者的关系式为

$$pE = 5.038 \times 10^3 \times \frac{Eh}{T} \quad (T \text{ 为 K 氏温标}) \quad (8)$$

在缺氧条件下, 厌氧水的Eh或PE值为电硫化物——硫酸盐的氧化还原反应所控制:



式(9)的logK值分别为34.0和36.6, 对于(9)式有:

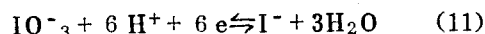
$$\left. \begin{aligned} pE &= \frac{-\log[HS^-] - 41.4}{8} \\ pE &= \frac{-\log[S^0] - 30.4}{6} \end{aligned} \right\} (10)$$

式中 HS^- 和 S^0 严格地讲应采用活度。当 $[HS^-] = 10^{-3} \sim 10^{-6} M$ 时, $pH = -4.8 \sim -4.4$; $Eh = -0.28 \sim -0.26$ 伏。

利用实测的海水之氧化还原电位值可以判断水体的氧化还原状态和性质的变化。相应于通气良好的正常海水的氧化能力(Eh 约为0.74伏, pE 约为12.5), 水中一些变价元素主要以其高氧化态形式存在: $C-CO_2$, HCO_3^- , CO_3^{2-} ; $N-NO_3^-$, NO_2^- ; $S-SO_4^{2-}$; $Fe-FeOOH$; $Mn-Mn_2O_3$ 等。海洋生物生长需要这些元素的高氧化态, 因此, 含有这些元素高价成分的氧化性的海水, 适合于海洋生物的生长、繁殖。当 pE 值下降到约-4.2左右时, 便意味着海水中溶氧已被耗尽, 同时出现 H_2S 等对海洋生物有毒的还原性物质, 这种海水可称之还原性海水。

海水的氧化还原电位值可用于计算海水中变价元素的存在形式。现以碘元素为例求其在海水中的主要存在形式。

相应于 Eh 值为0.74伏的海水, 设海水处于热力学平衡状态, 碘元素在海水中存有如下平衡:



(11)式之 $E^\circ = 1.085$ 伏, 其氧化还原电位为:

$$Eh = E^\circ + \frac{0.0591}{6} \log \frac{a_{IO_3^-} \cdot a_{H^+}^6}{a_{I^-} \cdot a_{H_2O}^3}$$

$$0.741 = 1.085 + \frac{0.0591}{6} \log \frac{a_{IO_3^-} \cdot a_{H^+}^6}{a_{I^-} \cdot a_{H_2O}^3}$$

展开上式并代入 $pH = 8.1$, $a_{H_2O} = 0.98$, 可求出 $a_{IO_3^-}/a_{I^-}$ 之值:

$$\log \frac{a_{IO_3^-}}{a_{I^-}} = 13.71 \quad \frac{a_{IO_3^-}}{a_{I^-}} = 10^{13.71}$$

由此可见, 碘元素在水中主要以 IO_3^- 形式存在。

但是, 当用海水的0.741伏之氧化还原电位值计算某些元素的存在形式时, 如Mn, N等, 将发现, 理论计算值与实际值会有一些的差异, 这种差异有时会很大。这可能是因海水是一复杂的非热力学平衡体系, 某些化学反应没达到平衡状态, 同时受海洋生物活动及表层海水的光化学效应等多种因素影响所致。也正因为此, 实测的海水之氧化还原电位值仅为0.4伏左右, 与0.74伏之理论值差异较大。