

doi:10.3866/pku.DXHX20150555

铜在空气中生成碱式碳酸铜的热力学分析*

张引莉** 范广 孙家娟

(咸阳师范学院化学与化工学院 陕西咸阳 712000)

摘要 从热力学角度研究了酸度、湿度、水的存在状态不同时,单质铜在空气中生成碱式碳酸铜的电动势及其自由能变。通过计算发现:在酸性条件下,pH的大小对于反应的自发性没有影响;大气中二氧化碳溶解达到饱和时,空气湿度增加,反应的自发性略微增加;相同条件下,水由气态变为液态时,反应的自发性增幅较大。

关键词 碱式碳酸铜 湿度 电动势 自由能

中图分类号 O6;G64

Thermodynamic Analyses of Formation of Cupric Subcarbonate from Copper in Air*

Zhang Yinli** Fan Guang Sun Jiajuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, Shaanxi, China)

Abstract This article studied the electromotive force and free energy change of the reaction that copper is transformed into cupric subcarbonate under different pH, humidity, and water states. The size of the pH value has no effect on spontaneity in the acidic pH; when atmospheric carbon dioxide reaches the saturation value and air humidity increases, the spontaneity of reaction increases slightly; when water changes from gaseous into liquid under the same conditions, the spontaneity of reaction increases.

Key Words Cupric subcarbonate; Humidity; Electromotive force; Gibbs free energy

在人类生产工具的发展进程中,铜是最早使用的金属元素。虽然由青铜器时代进入铁器时代后,铜在生产工具中的地位被铁所取代,但是铜的用量并没有减少,使用者由原来只能是贵族扩展至平民百姓,使用的范围由祭祀、炊具等发展为日常生活用品。当今,铜的使用更加广泛,比如:铜的构件、铜饰、铜质导线等。在有色金属的生产中,铜的用量仅次于铝,位居第二。单质铜在干燥空气中比较稳定,在水中亦无反应发生,但是单质铜与含有 CO_2 的潮湿空气接触,会在表面逐渐生成一层绿色的铜锈^[1],俗称铜绿,组成为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,不溶于水。在自然界中,铜通常以此种化合物的形式存在。其反应式如下:

* 基金资助:咸阳师范学院教改项目(No. 201302016);咸阳师范学院专项科研基金资助项目(No. 11XSYK205);陕西公办普通本科高等学校教学改革研究项目(13BZ52);2014年陕西本科高校省级人才培养模式创新实验区项目(陕教高[2014]16号,第57项)

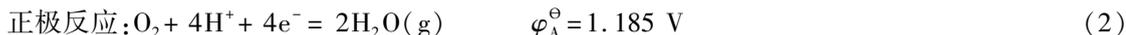
** 通讯联系人, E-mail: zhangyl801128@163.com



因此,研究单质铜在空气中生成铜绿的热力学自发性,对于铜的防护具有重要意义。本文拟从电化学的角度探究 298 K 时在湿度、酸度、水的存在状态不同时,单质铜在空气中生成铜绿的热力学自发性。

1 湿度的影响

大气中二氧化碳的体积分数约为 0.0355%,氧气的体积分数约为 20.942%。 $p(\text{CO}_2)/p^\ominus$ 近似等于大气中二氧化碳的体积分数 0.0355%,同样 $p(\text{O}_2)/p^\ominus$ 近似等于大气氧气的体积分数 20.942%。在 298 K 时,水的饱和蒸气压为 3.169 kPa。如果把式(1)设计成原电池,则半反应式为:



一般说来,正常大气降水的酸度来源于降水对大气中 CO_2 气体的吸收, CO_2 溶于水形成 H_2CO_3 ,使大气降水呈弱酸性。大气中 CO_2 达到溶解平衡时,大气降水的 $\text{pH} = 5.63$ ^[2]。假设在 298 K 的潮湿空气中 CO_2 达到溶解平衡,此时大气降水的 $\text{pH} = 5.63$ 。当空气的相对湿度不同时,式(2)及式(3)的电极电势、式(1)的电动势及反应自由能变可通过式(4)及式(5)式计算得到,其具体计算数值见表 1。

$$\begin{aligned} \varphi_A(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) &= 1.185 + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^4 (p(\text{O}_2)/p^\ominus)}{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus)^2} \\ &= 1.185 - 0.0591 \text{pH} + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{(p(\text{O}_2)/p^\ominus)}{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \varphi_A(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu}) &= \varphi_A^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{4 \times 96500} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus)^3 (p(\text{CO}_2)/p^\ominus)} \\ &= 0.337 - 0.0591 \text{pH} + \frac{0.0591}{4} \lg \frac{1}{(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus)^3 (p(\text{CO}_2)/p^\ominus)} \end{aligned} \quad (5)$$

$$E = \varphi_A(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi_A(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu}) \quad (6)$$

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad (7)$$

表 1 大气的相对湿度不同时反应的热力学数据 (298 K)

pH	相对湿度	$p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus$	$\varphi_A(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})/\text{V}$	$\varphi_A(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu})/\text{V}$	E/V	$\Delta_r G_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
5.63	40%	0.01268	0.898	0.139	0.759	-293
5.63	60%	0.01901	0.893	0.132	0.761	-294
5.63	80%	0.02535	0.889	0.126	0.763	-295

由表 1 可看出,在大气降水的 $\text{pH} = 5.63$ 时,随着空气相对湿度的增加,式(2)、式(3)的电极电势均减小;相对而言,式(3)的电极电势随相对湿度的增加减小得多一些,故电动势略升。但整体上,在酸性条件下,相对湿度大于 40% 时,其电动势远远大于 0.2 V,自由能变小于 $-293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应正向进行的自发性比较大。

2 酸度的影响

当大气中 CO_2 没有达到溶解平衡,并且空气质量较好时,大气降水 $\text{pH} > 5.63$;反之,当环境污染严

重,大气中的氮氧化物、硫氧化物含量较高时,大气降水的 pH<5.63^[3]。如果假定空气相对湿度为60%,应用式(4)、式(5)计算得到的大气降水酸度改变时电极电势、电动势及自由能变的具体数值见表2。

表2 大气的降水酸度不同时反应的热力学数据(298 K)

相对湿度	$p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus$	pH	$\varphi_A(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})/\text{V}$	$\varphi_A(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu})/\text{V}$	E/V	$\Delta_r G_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
60%	0.01901	6.50	0.842	0.080	0.762	-294
60%	0.01901	5.63	0.893	0.132	0.761	-294
60%	0.01901	4.50	0.960	0.198	0.762	-294

结合表2和图1可以看出,在相对湿度一定的情况下,若大气降水酸度增加(即pH减小),电对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和电对 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu}$ 的电极电势同时升高,且两者增加的幅度一致。故式(1)的电动势基本不改变,自由能变为 $-294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应正向进行的自发性比较大。

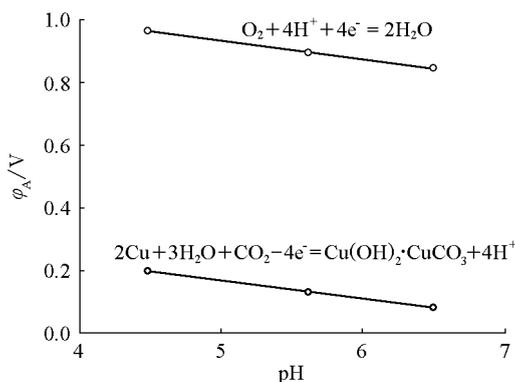
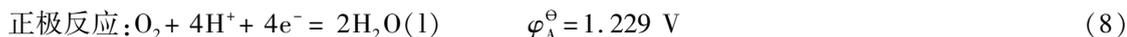


图1 电极电势-pH图

由图1可看出电对 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电极电势高于电对 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu}$ 的电极电势,故 O_2 与Cu的氧化还原反应可以发生,其还原产物为 H_2O ,氧化产物为 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ 。

3 水的存在状态的影响

如果某一地区降雨比较多,常年空气相对湿度都比较大,则在单质铜表面,水主要以液体的形式存在,把式(1)设计成原电池,其半反应式可写为:



$$\varphi_A(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$\begin{aligned} &= \varphi_A^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{4 \times 96500} \lg[\text{H}^+]^4 (p(\text{O}_2)/p^\ominus) \\ &= 1.229 - 0.0591 \text{pH} + \frac{0.0591}{4} \lg(p(\text{O}_2)/p^\ominus) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\varphi_A(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu})$$

$$= \varphi_A^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{4 \times 96500} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{p(\text{CO}_2)/p^\ominus}$$

$$=0.337-0.0591\text{pH}+\frac{0.0591}{4}\lg\frac{1}{p(\text{CO}_2)/p^\ominus} \quad (11)$$

假定大气中 CO_2 在液态水中达到溶解平衡,应用式(4)、式(5)、式(10)和式(11)计算水的存在状态不同时反应(1)的电极电势、电动势及自由能变,具体数值见表3。

表3 大气中水的存在状态不同时反应的热力学数据(298 K)

水的存在状态	pH	$\varphi_{\text{A}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})/\text{V}$	$\varphi_{\text{A}}(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3/\text{Cu})/\text{V}$	E/V	$\Delta_r G_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
气态(相对湿度 60%)	5.63	0.893	0.132	0.761	-294
液态	5.63	0.886	0.055	0.831	-321

由表3数据可知,在 $\text{pH}=5.63$ 、大气的相对湿度为 60% 时,水由气态变为液态时反应的电动势由 0.761 V 升高至 0.831 V,自由能变则由 $-294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低为 $-321 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。即在相同酸度条件下,当铜表面有液态水存在时,其生成铜绿的自发性大于在潮湿空气中的自发性。

4 结论

通过热力学分析可知,在酸性条件下,铜单质与二氧化碳、水反应生成碱式碳酸铜的自发性与大气的相对湿度及水的存在状态有关,与酸度的大小关系不大。其他条件相同时,相对湿度越大,反应的自发性越大;水由气态变为液态时,反应的自发性大大增加。该反应的自发性越大,铜制品被腐蚀的趋势就越大。因此,在空气湿度较大或者说大气降水比较多的地区,铜制品容易受到腐蚀而变成碱式碳酸铜。要保护铜器,减缓铜器被腐蚀,应尽可能使铜器保持干燥,并处于空气湿度较小的环境中。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学,吉林大学. 无机化学. 第3版. 北京:高等教育出版社,2001
- [2] 闫百瑞,王永平. 北方环境,2011,23(3):74
- [3] 张霞,李兰,魏静. 暴雨灾害,2007,26(2):175