

文章编号: 1674-2869(2018)05-0500-06

# 基于密度泛函理论研究六价铬的形态及其相互转变规律

王海兵<sup>1</sup>, 孙宁杰<sup>1</sup>, 张越非<sup>1</sup>, 池汝安<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学兴发矿业学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:** 为了研究六价铬在水溶液中的形态及其相互转变规律, 用密度泛函理论中的 B3LYP 方法对  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  进行结构优化, 并在相同计算水平下对频率进行计算, 其中对 Cr 采用基组为 cc-pVDZ, 而其它原子采用 6-311+G(d, p) 基组。通过静电势分析、原子电荷分析以及热力学分析表明溶液中氢离子与六价铬的结合能力由小到大为  $\text{H}_2\text{CrO}_4 < \text{HCrO}_4^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$  且  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  主要以重铬酸盐形式存在于固相中, 而在溶液中六价铬主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  的形式存在。而  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  与  $\text{HCrO}_4^-$  在溶液中的存在较少。

**关键词:** 密度泛函理论; 六价铬; 不同形态

**中图分类号:** O641.12      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.05.005

## Speciation and Its Mutual Transformation of Hexavalent Chromium Based on Density Functional Theory

WANG Haibing<sup>1</sup>, SUN Ningjie<sup>1</sup>, ZHANG Yuefei<sup>1</sup>, CHI Ruan<sup>2</sup>

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. School of Xingfa Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To study the speciation and mutual transformation of hexavalent chromium in aqueous solution, the structures of  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  were optimized by B3LYP method of density functional theory, and the frequency was calculated at the same level. The basic group cc-pVDZ was used for Cr, while the other atoms were under 6-311+G(d, p). The analysis of atomic charge, electrostatic potential and thermodynamic energy showed that the binding capacity between hydrogen ions and hexavalent chromium in the solution increased in the order of  $\text{H}_2\text{CrO}_4 < \text{HCrO}_4^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$ . And  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  mainly presented in the form of dichromate in the solid phase, while most of hexavalent chromium in solution presented in the form of  $\text{CrO}_4^{2-}$ , less in the form of  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  or  $\text{HCrO}_4^-$ .

**Keywords:** density functional theory; hexavalent chromium; different forms

重金属元素铬是一种多价态的重金属元素, 主要有二价、三价和六价, 而六价铬对生物体有很强的毒害作用<sup>[1-3]</sup>, 且其在溶液中随溶液 pH 的不同存在着不同的形态, 且各种形态之间可以相互转换, 因此难以确定 Cr(VI) 的确切形态。目前, 研究

者对水中不同形态六价铬的存在形式各有说法。Wang 等<sup>[4]</sup>认为在溶液中六价铬以  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的形式存在, 而当  $\text{pH} < 2$  时, 主要以  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  的形式存在; 当  $2 < \text{pH} < 6$  时, 主要以  $\text{HCrO}_4^-$  存在; 当  $\text{pH} > 7$  时, 溶液中主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  的

收稿日期: 2018-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(21006075)

作者简介: 王海兵, 硕士研究生。E-mail: wanghb1991@126.com

\*通讯作者: 张越非, 博士, 副教授。E-mail: yuefeiz@wit.edu.cn

引文格式: 王海兵, 孙宁杰, 张越非, 等. 基于密度泛函理论研究六价铬的形态及其相互转变规律[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(5): 500-505.

形式存在。而 Duru 等<sup>[5]</sup>认为六价铬的形态主要为  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 且认为  $\text{CrO}_4^{2-}$  在  $\text{pH} > 4$  下存在, 而  $\text{HCrO}_4^-$  在  $2 < \text{pH} < 4$  时存在,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在  $\text{pH} < 2$  存在。施波<sup>[6]</sup>认为在废水中六价铬的主要存在形式为  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 而在低浓度下, 主要以  $\text{HCrO}_4^-$  为主, 而随着浓度的增大,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的浓度逐渐增大, 溶液中主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  存在, 而  $\text{HCrO}_4^-$  少量的存在。Chen 等<sup>[7]</sup>讨论了在初始浓度  $0.001 \text{ mol/L}$  下时, 认为在强酸性条件下以  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  为主, 在弱酸性条件下主要以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的形式存在, 而在碱性条件下  $\text{CrO}_4^{2-}$  为主要的存在形式。综上可以发现对于六价铬的形态以及分布研究结果差异较大, 且没有给出这些形态之间转变的理论分析。因此对六价铬在溶液中的存在形式及其转化规律有必要进行探讨。

目前量子化学计算已经成为从分子角度来分析化学反应及机理的重要手段<sup>[8-9]</sup>。本文拟采用密度泛函理论(DFT)<sup>[10-14]</sup>从分子角度研究六价铬的不同形态及其相互转变规律。通过对不同形态铬(VI)离子进行结构优化, 分析离子中不同原子的电荷分布, 然后在此基础上通过静电势<sup>[12]</sup>和热力学数据分析不同形态  $\text{Cr(VI)}$  在水中的转变方向, 从理论上计算不同形态六价铬的分布状态。

## 1 计算方法

分别采用气相和连续极化介质模型, 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平下对不同形态的六价铬离子, 如:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ , 进行结构优化, 随后在相同水平下进行频率计算, 其中对 Cr 采用 cc-pVDZ 基组, 对 H 和 O 采用 6-311+G(d, p) 基组。所有计算均采用 Gaussian 09 程序<sup>[15]</sup>完成, 并用 Multiwfn<sup>[16]</sup>对数据进行处理得到原子电荷。

## 2 结果与讨论

六价铬在不同 pH 值下存在的主要存在形式有  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ , 这些形态之间可以相互转换, 为了从理论上弄清这些形态之间的相互转化的规律和转化条件, 本文拟从分子结构入手, 从以下几个方面讨论不同形态  $\text{Cr(VI)}$  粒子的电荷特点及其形态转化的热力学过程。

### 2.1 不同形态铬的静电势

分别采用气相和连续极化介质模型在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平下分别对  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  进行结构优化, 在最优化结构下获得

这些离子的表面静电势分布图(见图1)。由于不同形态的铬带有的氢原子的数量不同或铬的数量不同, 会使得各个形态表面静电势分布会有许多的差别。

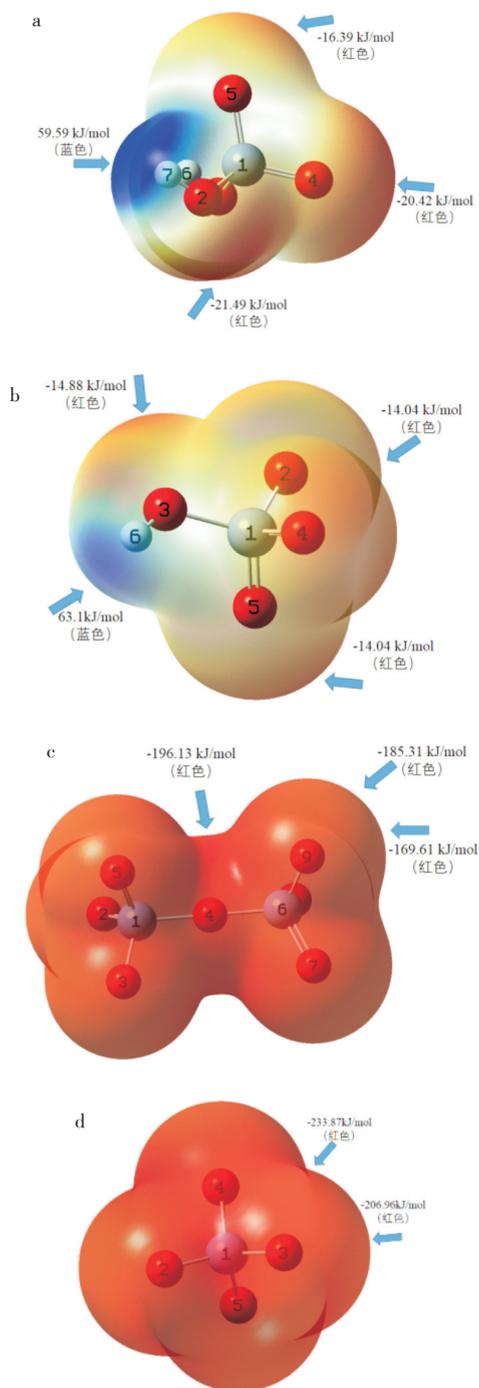


图1 气相下静电势图:(a)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , (b)  $\text{HCrO}_4^-$ , (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , (d)  $\text{CrO}_4^{2-}$

Fig.1 Electrostatic potential graphs in gas phase: (a)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , (b)  $\text{HCrO}_4^-$ , (c)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , (d)  $\text{CrO}_4^{2-}$

从不同形态铬离子的结构图中可以发现  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  这几个分子的构型都为四面体, 由于带氢原子个数不同会使得结构有

些许差别。正是这些氢原子个数的差别,会产生不同形态不同电荷的六价铬离子,而由于铬元素都被氧原子所包围,那么在铬离子在与其他物质相互作用时,电荷和裸露的氧的个数可能成为影响相互作用的主要因素。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  相较于其他形态铬离子主要不同在于含原子的数量,这也使得含原子数量会相对较多,其结构在气相模型下也十分对称。

静电势图能够清楚地告诉我们分子所带电荷的极大值和极小值所在位置,能够预测分子间反应的可能位点。图 1 中蓝色区域电荷为正值,红色区域电荷为负值。 $\text{H}_2\text{CrO}_4$  分子中两个氢原子附近显示为淡蓝色,表明其所带电荷接近正值或为正值,而其他氧原子附近的颜色为较浅的红色,说明其附近的电荷的值不是特别负,两者更加贴切的符合整体分子的电荷为零的特征。 $\text{HCrO}_4^-$  离子其绝大部分都与  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  分子的静电势图类似,只是在氧原子附近的电荷更加的负,这也突出了其带一个单位的负电荷的特性。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  分子整体呈现为红色,表明分子整体为负电荷,只是其局部电荷大小有差别,整体与其电荷数为  $-2$  相符合。而  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子其静电势与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子静电势相似,整体都为红色。通过静电势图 2 可以发现  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$  中整体红色区域较少,说明该粒子带负电荷区域较少;而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  中其红色区域相对更多,说明该粒子带负电荷区域更多。图 2 为溶剂模型下  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的结构及静电势图,从图 2 中可以看出,溶剂效应对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的结构有明显的影 响,因此在后文的分析中同时考察了气相和溶剂模型下不同形态 Cr 离子的原子电荷分布及其相互转化的热力学过程。

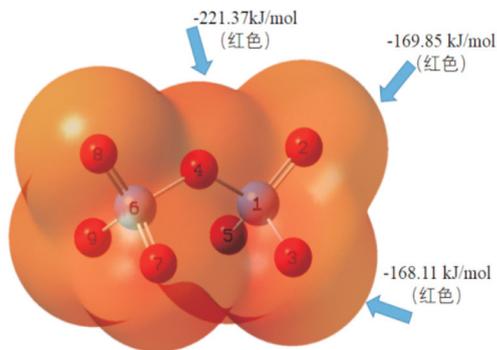


图 2 隐式溶剂模型下  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的静电势图

Fig. 2 Electrostatic potential graphs of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in implicit solvent model

## 2.2 不同原子的电荷分布

原子电荷是对化学体系中电荷分布最简单、最直观的描述形式之一,对分析化学反应和吸附原理都有重要的意义。由于 Hirshfeld 电荷数值普遍偏小,而且偶极矩和静电势重现性比较差,因此可以采用原子偶极矩矫正的 Hirshfeld 布居 (ADCH 电荷)<sup>[17]</sup>对 Hirshfeld 电荷校正。在计算 ADCH 电荷时,首先计算各个原子的 Hirshfeld 电荷及原子偶极矩,然后将每个原子偶极矩展开成为周围原子的校正电荷,两者相加得到 ADCH 电荷。其公式为:

$$q_A = -\int w_A(r) \Delta \rho(r) dr + \sum_B \Delta q_{AB} r_B \quad (\text{I})$$

$w_A(r)$  是 A 原子权重函数,  $\Delta \rho$  被称为变形密度,中  $\Delta q_{AB}$  代表展开 A 原子偶极矩后对 B 原子产生的校正电荷。

表 1 中分别为  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  在溶剂模型下各个原子的电荷量, $\text{H}_2\text{CrO}_4$  中 2 号氧和 3 号氧中所带电荷相较于 4 号氧和 5 号氧所带电荷更

表 1 溶剂模型不同形态铬离子中各个原子的电荷量

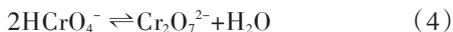
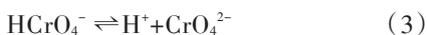
Tab. 1 Charge of each atom in different forms of chromium under implicit solvent model

$\text{H}_2\text{CrO}_4$	电荷量 / C	$\text{HCrO}_4^-$	电荷量 / C	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	电荷量 / C	$\text{CrO}_4^{2-}$	电荷量 / C
1Cr	0.665 522	1Cr	1.009 866	1Cr	0.885 684	1Cr	0.745 674
2O	-0.447 526	2O	-0.220 594	2O	-0.555 385	2O	-0.688 093
3O	-0.444 909	3O	-0.554 826	3O	-0.549 910	3O	-0.682 656
4O	-0.330 745	4O	-0.338 590	4O	-0.451 688	4O	-0.686 610
5O	-0.273 990	5O	-0.338 590	5O	-0.553 023	5O	-0.688 338
6H	0.417 338	6H	0.442 742	6Cr	0.882 061		
7H	0.414 208			7O	-0.547 835		
				8O	-0.556 885		
				9O	-0.553 069		

少,这是因为2号氧和3号氧都与氢原子相连(见图1),使得氧原子将部分电荷转移到氢原子上,导致自身电荷减少,让整个分子电荷更平均更稳定;在 $\text{HCrO}_4^-$ 与 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 同理;在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中4号氧原子与两个铬原子相连使得其电荷转移到铬原子上,从而少于其他的氧原子的带电量;而 $\text{CrO}_4^{2-}$ 中的氧原子由于没有其他的原子来分配,因此其氧原子的带电量相对均匀。正是因为这些电荷的差别,在溶液中氢离子与六价铬的由小到大的结合顺序为 $\text{H}_2\text{CrO}_4 < \text{HCrO}_4^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$ 。

### 2.3 不同形态铬之间的转化

六价铬离子在酸性条件或碱性条件下会存在以下反应:



从频率计算中得到反应中的各个离子和各个反应的热力学常数(见表2和表3)。其中 $E$ 为离子体系总能量, $ZPE$ 为零点矫正能, $H(0)$ 为0 K下粒子的焓值, $H(0 \rightarrow T)$ 为0 K到 $T$  K的焓值变化, $H(T)$ 为 $T$  K的焓值, $S$ (cal/mol/K)为粒子的熵变, $-TS$ 为温度与熵变的乘积的负值, $G(T)$ 为 $T$  K下的吉布斯自由能。热力学能的计算公式为:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物}) \quad (\text{II})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III})$$

根据这些数据可以计算出表2及表3中反应的吉布斯自由能,从而可以判断反应在温度 $T$  K时的反应方向。而实验是在室温下进行的,因此温度设置为298.15 K。表2为气相模型下各个粒子及反应的热力学数据,表3为连续极化介质模型(PCM)下各个粒子及反应的热力学数据。

从气相模型下的热力学数据(见表2)可以发现反应(1)、(2)、(3)的吉布斯自由能均为正值,且其值均较大,可以认为这3个反应,在该温度下正向进行反应的趋势较弱。在酸性条件下, $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 的电离趋势被抑制,说明在酸性环境中 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 能够较为稳定的存在。反应(2)的吉布斯自由能比反应(3)的吉布斯自由能大,那么 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 的电离趋势小于 $\text{HCrO}_4^-$ 的电离趋势。对于(4)、(5)、(6)反应的吉布斯自由能值均为负值,说明在该温度下反应向正向进行。反应(4)表明 $\text{HCrO}_4^-$ 在酸性条件下能转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,反应(5)、(6)说明氢氧根促进了 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 电离,在碱性下能够转换为 $\text{CrO}_4^{2-}$ 。综上可以得出,随着pH的增大,各离子的分布顺序为:pH为1左右时,有部分 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 存在;pH为3左右时, $\text{HCrO}_4^-$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 同时存在;在偏碱性条件下以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主。

根据吉布斯自由能可以计算出每个反应的平

表2 反应方程式中各个粒子及反应在气相条件下的热力学数据

Tab. 2 Thermodynamic data of each particle and reaction in the reaction equation under gas phase conditions

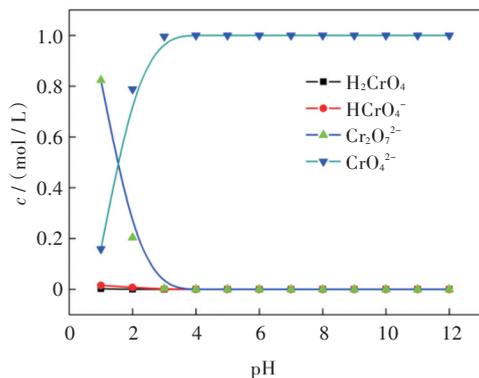
粒子或反应	$E$ / a.u.	$ZPE$ / a.u.	$H(0)$ / a.u.	$H(0 \rightarrow T)$ / a.u.	$H(T)$ / a.u.	$S$ / (cal/mol/K)	$-TS$ / a.u.	$G(T)$ / a.u.
$\text{H}^+$	0	0	0	0.002 4	0.002 4	26.014 0	-0.012 4	-0.010 0
$\text{OH}^-$	-75.762 3	0.008 5	-75.753 9	0.003 3	-75.750 6	42.584 0	-0.020 2	-75.770 8
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	-1 346.782 8	0.034 2	-1 346.748 6	0.007 1	-1 346.741 5	77.071 0	-0.036 6	-1 346.778 1
$\text{HCrO}_4^-$	-1 346.093 2	0.020 6	-1 346.072 6	0.006 5	-1 346.066 1	76.569 0	-0.0363 8	-1 346.102 5
$\text{CrO}_4^{2-}$	-1 345.544 9	0.012 1	-1 345.532 8	0.005 7	-1 345.527 1	72.115 0	-0.034 3	-1 345.561 4
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-2 615.993 2	0.023 9	-2 615.969 3	0.010 1	-2 615.959 3	101.443 0	-0.048 20	-2 616.007 5
$\text{H}_2\text{O}$	-76.455 6	0.021 3	-76.434 3	0.003 8	-76.430 6	45.087 0	-0.021 4	-76.452 0
(1)	1 820.230 3	-33.708 8	1 786.521 5	4.946 4	1 791.467 9		-29.329 0	1 762.138 9
(2)	1 810.492 3	-35.706 8	1 774.785 5	4.786 3	1 779.571 8		-31.825 2	1 747.746 6
(3)	1 439.514 4	-22.335 1	1 417.179 3	4.116 8	1 421.296 0		-26.895 2	1 394.400 8
(4)	-688.962 7	10.360 2	-678.602 5	2.055 8	-676.546 7		8.243 2	-668.303 5
(5)	-9.738 0	-1.998 0	-11.736 0	-0.160 2	-11.896 1		-2.496 2	-14.392 3
(6)	-380.715 9	11.373 7	-369.342 2	-0.829 7	-370.171 9		2.433 8	-380.715 9

表3 反应方程式中各个粒子及反应在隐式溶剂模型条件下的热力学数据

Tab. 3 Thermodynamic data of each particle and reaction in reaction equation under implicit solvent model

粒子或反应	$E / \text{a.u.}$	$ZPE / \text{a.u.}$	$H(0) / \text{a.u.}$	$H(0 \rightarrow T) / \text{a.u.}$	$H(T) / \text{a.u.}$	$S / (\text{cal/mol/K})$	$-TS / \text{a.u.}$	$G(T) / \text{a.u.}$
$\text{H}^+$	-0.215 2	0	-0.215 2	0.002 5	-0.212 8	26.014 0	-0.012 5	-0.225 2
$\text{OH}^-$	-75.771 5	0.008 4	-75.763 1	0.003 3	-75.759 8	42.594 0	-0.020 2	-75.780 1
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	-1 346.827 2	0.034 2	-1 346.793 0	0.007 2	-1 346.786 0	77.074 0	-0.036 6	-1 346.822 6
$\text{HCrO}_4^-$	-1 346.130 5	0.019 7	-1 346.110 8	0.006 5	-1 346.104 2	78.628 0	-0.037 4	-1 346.141 6
$\text{CrO}_4^{2-}$	-1 345.920 7	0.011 7	-1 345.909 0	0.005 8	-1 345.903 3	72.542 0	-0.034 5	-1 345.937 7
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-2 616.310 0	0.023 0	-2 616.286 9	0.010 1	-2 616.276 8	99.957 0	-0.047 5	-2 616.324 3
$\text{H}_2\text{O}$	-76.472 0	0.021 0	-76.450 9	0.003 8	-76.447 2	45.113 0	-0.021 4	-76.468 6
(1)	1 273.999 5	-33.136 4	1 240.863 0	4.946 4	1 245.809 5		-29.309 0	1 216.500 4
(2)	1 264.387 8	-38.056 6	1 226.331 1	4.786 3	1 231.117 4		-34.389 9	1 196.727 5
(3)	-14.150 1	-21.080 1	-35.230 3	4.116 8	-31.113 5		-24.859 4	-55.972 8
(4)	-1 367.808 8	12.271 6	-1 355.537 2	2.055 8	-1 353.481 5		15.201 5	-1 338.280 0
(5)	-9.611 7	-4.920 2	-1 4.5319	-0.160 2	-14.692 0		-5.080 9	-19.772 9
(6)	-1 288.149 6	12.056 2	-1 276.093 3	-0.829 7	-1 276.923 0		4.449 7	-1 288.149 6

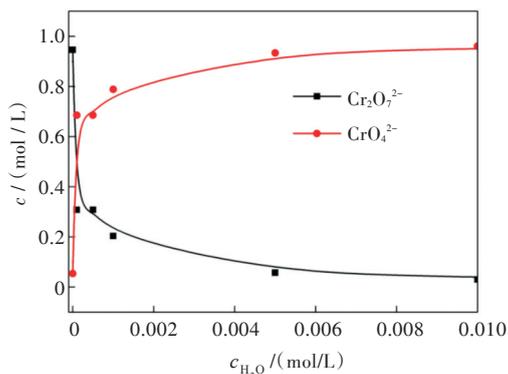
衡常数,在假定六价铬的总浓度为 1 mol/L 和水的浓度为 0.001 mol/L 条件下,根据六价铬之间的转化方程可以得到不同 pH 与  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  各个浓度的关系图,如图 3 所示。

图3 不同pH下 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度分布图Fig. 3 Concentration distribution diagram of  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  at different pH values

从图3中可以发现在强酸性条件下,溶液中主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主,而在弱酸性及碱性条件下溶液中主要以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主,在溶液中 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 存在的形式较少。而此时溶液中水的浓度较低接近固体状态,因此在无水或少量水的情况下,六价铬会以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在。

图4为在pH为2时,不同浓度水下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度分布图,从图4中可以发现水越少 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量越高,而当水含量越高时 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的含量越高,这表明六价铬以固态形式存在时,其主要

形态应以重铬酸盐为主,而在水溶液中时,其形态主要以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主,也就是说 $\text{H}_2\text{O}$ 的浓度对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 之间的转化影响很大。

图4 不同浓度水下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度分布图Fig. 4 Concentration distribution diagram of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  in different concentrations of water

### 3 结 语

本文主要用来说明 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 在溶液中的存在状态,分别从分子的原子电荷、静电势和热力学能几个角度来考虑。根据上述分析发现各个六价铬分子中的氧原子带电量不尽相同,可以推测在溶液中氢离子与六价铬的由小到大的结合顺序为 $\text{H}_2\text{CrO}_4 < \text{HCrO}_4^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} < \text{CrO}_4^{2-}$ 。另外根据六价铬在水中的不同转化方程式预判了六价铬之间的转化可能性,发现在酸性下 $\text{HCrO}_4^-$ 能转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ;在溶液向碱性转变时, $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 会向 $\text{HCrO}_4^-$ 转变且最终转变为 $\text{CrO}_4^{2-}$ ;而在

酸性条件下这种转化是逆向的,在较弱的酸性条件下  $\text{HCrO}_4^-$  也可能转变  $\text{CrO}_4^{2-}$ 。根据六价铬在不同 pH 和不同浓度水的分析发现在溶液中主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  主要存在,而在强酸性条件下会有少量的  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{HCrO}_4^-$  存在,而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  主要以重铬酸盐的形式存在于固体中。

#### 参考文献:

- [1] COSTA M, KLEIN C B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36 (2): 155–163.
- [2] JOBBY R, JHA P, YADAV A K, et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 255–266.
- [3] SHAHID M, SHAMISHAD S, RAFIQ M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 513–533
- [4] WANG Z, YE C, WANG X, et al. Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI) [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 287: 232–241.
- [5] DURU İ, EGE D, KAMALI A R. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51 (13): 6097–6116.
- [6] 施波. 废水中六价铬的存在形态分析 [J]. *电镀与环保*, 1986, 6 (4): 30–33.
- [7] CHEN T, ZHOU Z, XU S, et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 388–394.
- [8] THOMAS E, REKHA K G, BHUVANESWARI S, et al. 1,3-Dialkylimidazolium modified clay sorbents for perchlorate removal from water [J]. *RSC Advances*, 2016, 83(6): 80029–80036.
- [9] GEERLINGS P, DE PROFT F, LANGENAEKER W. Conceptual density functional theory [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103 (5): 1793–1874.
- [10] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32 (7): 1456–1465.
- [11] III G D P, BARTLETT R J. A full coupled-cluster singles and doubles model: the inclusion of disconnected triples [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76 (4): 1910–1918.
- [12] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140 (4A): A1133–A1138.
- [13] BOROWSKI S C, BISWAKARMA J, KANG K, et al. Structure and reactivity of oxalate surface complexes on lepidocrocite derived from infrared spectroscopy, DFT-calculations, adsorption, dissolution and photochemical experiments [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2018, 226: 244–262.
- [14] SUN H, CAO B, TIAN Q, et al. A DFT study on the absorption mechanism of vinyl chloride by ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 496–502.
- [15] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 09, Gaussian [CP]. Inc.: Wallingford, CT, 2009.*
- [16] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33 (5): 580–592.
- [17] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28 (1): 1–18.

本文编辑:张 瑞