

例析高考化学燃料电池电极反应式的书写

刘茜茜, 杨金才, 万娇娇

(陕西师范大学化学化工学院, 陕西西安 710100)

摘要:以高考化学燃料电池试题为研究对象,根据电解质类型的不同,总结归纳出五种不同电解质环境下正极反应式的书写;在电负性理论的基础上提出一种直接书写燃料电池负极反应式的新方法——“相对化合价法”,并结合例题介绍了此法在书写燃料电池负极反应式时的具体运用。

关键词:燃料电池;电极反应式书写;相对化合价法;中学化学教学

文章编号: 1005-6629(2016)12-0077-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

燃料电池(Fuel Cell)是一种将化学能转化为电能的装置,燃料和氧化剂分别从负极和正极的电极微孔进入电池体系,受到电极材料的催化分别发生氧化反应和还原反应,同时产生电流。其基本构造可表示为^[1]:(-)燃料||电解质||氧化剂(+)

由于燃料电池具有能量转换效率高、机动灵活、燃料多样及环境友好等优点越发受到重视。随着新型燃料电池的日益广泛应用,对燃料电池的考查已成为高考的热点内容,要求学生了解燃料电池的基本工作原理,能正确书写出常见电解质环境中的电极反应式。关于电极反应式的书写的文献报道在教育界不胜枚举,但很多文献介绍的书写方法仍然是间接的相减法,近年来也发展了直接的书写方法,如零价法^[2]、四步法^[3]等,但文献^[2]仅介绍了负极反应式的书写,覆盖面相对狭窄;而文献^[3]方法过于繁杂,要求学生必须对氧化还原反应的相关知识理解透彻才能够较好地运用,对学生来说掌握较为困难。本文以燃料电池电解质类型的分类作为参考,总结不同燃料电池正极反应式的书写,建立其书写模式,系统阐述了相对化合价法书写燃料电池负极反应式的具体运用,为教学实践提供参考,对学生正确、快速解题具有指导意义。

1 燃料电池总反应式的书写

燃料电池是将燃料(还原剂)和氧化剂分别在两个电极上发生氧化还原反应,其本质是生成稳定化合物,故可依据电解质环境直接书写燃料电池的总反应式。如:CH₃OH燃料电池在酸性电解质环

境下的总反应式为:2CH₃OH+3O₂==2CO₂+4H₂O,而在碱性环境时,碳元素的稳定产物是CO₃²⁻,则总反应式为:2CH₃OH+3O₂+4OH⁻==2CO₃²⁻+6H₂O。

2 正极反应式的书写

燃料电池正极是氧化剂得电子,发生还原反应,由于正极充入的氧化剂大多是O₂,因此一般书写正极反应式的基础都是O₂+4e⁻==2O²⁻,由于O²⁻不是氧元素的稳定产物,将燃料电池按电解质类型^[4]进行分类,分别书写出相应的正极反应式,如下:

(1) 磷酸型燃料电池(PAFC)

磷酸型燃料电池中,存在着大量的H⁺,不稳定的O²⁻与H⁺结合生成H₂O。正极反应式为:O₂+4e⁻+4H⁺==2H₂O。

例1 (2012·四川理综·T11·节选)一种基于酸性燃料电池原理设计的酒精检测仪,负极上的反应为:CH₃CH₂OH-4e⁻+H₂O==CH₃COOH+4H⁺。

下列有关说法正确的是()

D. 正极上发生的反应为:O₂+4e⁻+2H₂O==4OH⁻(其他选项略)

解:依题意电解质为酸性时,存在大量H⁺,正极反应式应为:O₂+4e⁻+4H⁺==2H₂O。故D项错误。

(2) 碱性燃料电池(AFC)

电解质中存在大量的OH⁻,不稳定的O²⁻会继续与H₂O反应生成OH⁻,因此正极反应式为:O₂+4e⁻+2H₂O==4OH⁻。

例2 (2012·海南化学·T16·节选)新型高效的甲烷燃料电池采用铂为电极材料,两电极上分

别通入 CH_4 和 O_2 , 电解质为 KOH 溶液。某研究小组将两个甲烷燃料电池串联后作为电源, 进行饱和氯化钠溶液电解实验, 如图 1 所示:

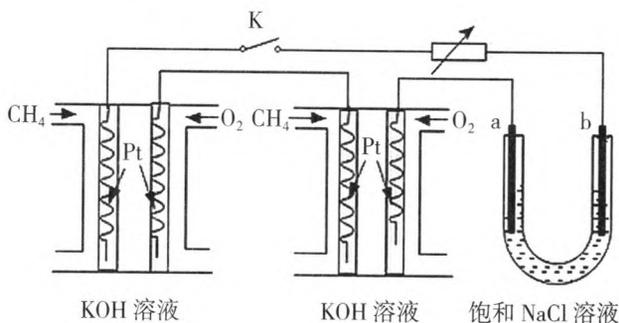


图 1 碱性甲烷燃料电池原理示意图

回答下列问题: (1) 甲烷燃料电池正极电极反应为: _____。

解: 电解质为 KOH 溶液, 故正极反应式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 。

(3) 质子交换膜燃料电池 (PEMFC)

质子交换膜燃料电池中, 负极产生的 H^+ 通过质子交换膜迁移到正极, 与不稳定的 O^{2-} 结合生成 H_2O , 原理如图 2 所示, 其正极反应式与酸性电解质一致: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ 。

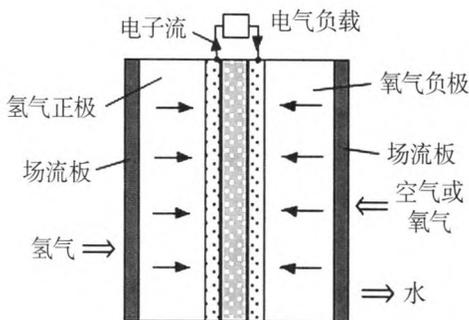


图 2 质子交换膜燃料电池原理示意图

(4) 熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)

由于电解质中存在 CO_2 , 不稳定的 O^{2-} 与 CO_2 反应生成 CO_3^{2-} , 故正极反应式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-}$ 。

例 3 (2015·江苏化学·T10·节选) 一种熔融碳酸盐燃料电池原理示意如图 3 所示。下列有关该电池的说法正确的是 ()

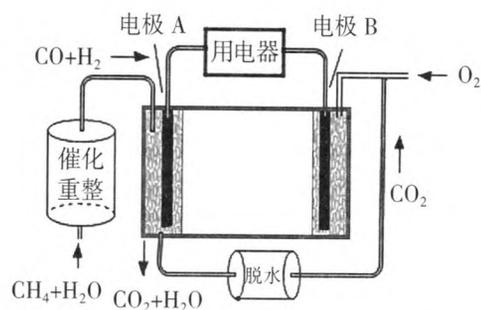


图 3 熔融碳酸盐燃料电池原理示意图

D. 电极 B 上发生的电极反应为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-}$ (其他选项略)

解: 电极 B 为正极, 发生的电极反应式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-}$, 故 D 选项正确。

(5) 固体氧化物燃料电池 (SOFC)

固体氧化物燃料电池原理^[5]如图 4 所示, 由于电解质是熔融氧化物 (如熔融 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), 可传导 O^{2-} , 故 O^{2-} 在该环境下可稳定存在, 因此正极反应式为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$ 。

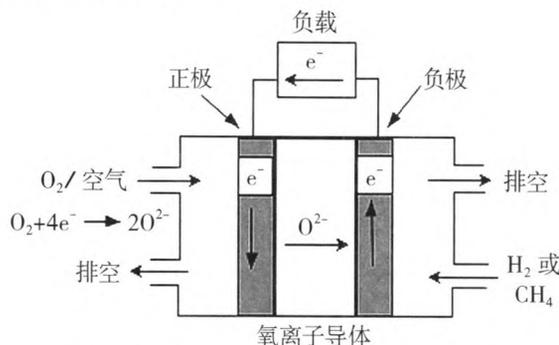


图 4 固体氧化物燃料电池原理示意图

例 4 (2005·广东化学·T15·节选) 一种新型燃料电池, 一极通入空气, 另一极通入丁烷气体; 电解质是掺杂氧化钇 (Y_2O_3) 的氧化锆 (ZrO_2) 晶体, 在熔融状态下能传导 O^{2-} 。下列对该燃料说法正确的是 ()

C. 通入空气的一极是正极, 电极反应为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$ 。

D. 通入丁烷的一极是正极, 电极反应为: $\text{C}_4\text{H}_{10} + 26\text{e}^- + 13\text{O}^{2-} = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ 。

解: 由题可知, 电池工作时, 正极氧气被还原成 O^{2-} , O^{2-} 通过熔融电解质迁移到负极与负极分子或离子发生反应。故 C 选项正确。

3 负极反应式的书写

燃料电池负极反应式的书写是高考化学试题

的热点内容,目前书写燃料电池负极反应式一般采用“加减消元法”,即在电子守恒的基础上,通过加减消元思想用总反应式减去正极反应式得到负极反应式,该法可用于“循环反应”、“竞争反应”及“电池反应”等反应方程式的处理^[6]。

3.1 相对化合价法书写负极反应式的理论基础

燃料分子中不同原子之间以共价键方式连接,成键原子对键合电子吸引力的大小可用电负性来表示。电负性较大的成键原子对键合电子的吸引力较大,使键合电子偏向于该原子,导致其带部分负电荷,元素化合价表现为负值;而电负性相对较小的原子将会带上部分正电荷,元素化合价表现为正值。如有机物 CH_4 中,C的电负性为2.5,H的电负性为2.1,键合电子偏向于C,导致C元素的化合价显负价,而H元素则显正价。又如有机物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中,O的电负性最大,H的电负性最小,则O元素化合价表现为负值,H元素为正值,而C元素的化合价由H和O的具体数值确定。

3.2 相对化合价法书写负极反应式的具体步骤

燃料电池中,燃料在负极发生失电子的氧化反应,先判断燃料物质中各元素电负性的相对大小,确定反应前后各元素的化合价,进而确定单位燃料物质参与反应失去的电子总数,即确定了燃料分子与电子数之比;再由电池所处的化学环境及电荷守恒、质量守恒,直接书写电池负极反应式。下面以具体实例加以说明:

例5 (2009·江苏·T12·节选)以葡萄糖为燃料的微生物燃料电池结构示意图如图5所示。下列关于该电池的叙述正确的是()

B. 电池的负极反应为: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}-24\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{CO}_2+24\text{H}^+$ (其他选项略)

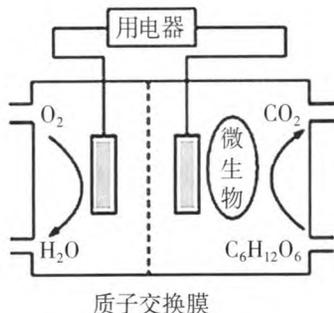


图5 微生物燃料电池结构示意图

解:根据元素电负性的相对大小,将O元素的化合价记为-2价,H元素的化合价记为+1价,C元素的化合价相对于O元素和H元素为“0”价;产物中C元素的化合价为+4价(酸性产物 CO_2 ,碱性产物 CO_3^{2-} ,其中C元素的化合价均为+4价),计算出1mol燃料发生反应失去的电子总数为24mol,即确定了燃料分子与电子的化学计量系数之比;其次由电荷守恒确定反应式中离子的化学计量系数(本题参与反应的离子为 H^+ ,化学计量系数为24);最后由质量守恒书写出正确的负极反应式为: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}-24\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{CO}_2+24\text{H}^+$,故B选项正确。

相对化合价法书写负极反应式不仅适用于有机物燃料电池,也适用于其他燃料电池,如肼(N_2H_4)燃料电池中,N的相对化合价为-2价,在碱性环境下的负极反应式为: $\text{N}_2\text{H}_4-4\text{e}^-+4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\uparrow+4\text{H}_2\text{O}$ 。

运用相对化合价法书写燃料电池负极反应式,关键是依据电负性的相对大小确定燃料物质中各元素的相对化合价。一般来说,如果燃料分子中只含C、H、O三种元素,则以O元素为-2价,H元素为+1价来确定C元素的相对化合价,计算出单位燃料被氧化后失去的电子总数,确定化学计量系数之比;其次考虑电解质环境,结合守恒原理直接书写负极反应式。

参考文献:

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,侯文华编.物理化学(下)(第5版)[M].北京:高等教育出版社,2005:141.
- [2] 杨金才.浅析一种书写燃料电池负极反应式的新方法[J].化学教学,2016,(4):87~89.
- [3] 郭萌.四步法书写燃料电池电极反应式[J].中学化学,2016,(7):22~23.
- [4][5] 吴辉煌主编.电化学[M].北京:化学工业出版社,2004:268.
- [6] 钱桂香,赵学红.加减消元思想在化学学习中的运用[J].中学生数理化,2016,(1):65.