

程序化书写电极反应方程式

江苏省石庄高级中学 226531 张红卫

电极反应方程式的书写是电化学教学重点、考试热点,从内因来看,它涉及原电池和电解池的工作原理(氧化还原反应、离子反应);从运用来看,它是判断电极产物、电解质中离子迁移方向或浓度变化、物质与转移电子之间关系计算等内容的基础和关键;从表达来看,它蕴含守恒定律(得失电子、电荷、原子)。

本文以书写几种电池的电极反应式为例,介绍书写步骤,以期学生掌握书写程序。

一、书写步骤

不论是原电池的自发反应,还是电解池的非自发反应,它们都是氧化还原反应,其电极反应式还是离子反应,按照下列步骤(简称:寻找物质,三步配平,确定电极),可以把电极反应式的书写做到程序化。

1. 寻找氧化剂和其对应的还原产物、还原剂和其对应的氧化产物(类似双线桥分析)。

2. 进行得(或失)电子守恒配平。并同时确定原电池的正负极或电解池的阴阳极。

(1) 氧化剂 + $xe^- \rightarrow$ 还原产物(还原反应):原电池的正极或电解池的阴极

(2) 还原剂 - $xe^- \rightarrow$ 氧化产物(氧化反应):原电池的负极或电解池的阳极

3. 选择电解质中适当的离子(如 H^+ 、 OH^- 、 O^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 等)对上述氧化反应、还原反应分别进行电荷守恒配平。

4. 添加适当的分子(如 H_2O 、 CO_2)进行原子守恒配平。

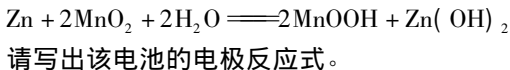
在实际书写过程中,有些步骤可以进行微调或跳过省去。

二、常见实例

1. 按总拆写型

(1) 氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物中,四者均为不同物质。

例1 碱性锌锰电池的负极是 Zn,正极是 MnO_2 ,电解质是 KOH,电池反应方程式为:



解析 电极反应式就是把电池反应方程式拆写成两个“半反应”,书写过程见表1。

表1 碱性锌锰电池电极反应式的书写过程

步	找物质	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2$	$2MnO_2 \rightarrow 2MnOOH$
	配电子	$Zn - 2e^- \rightarrow$ $Zn(OH)_2$	$2MnO_2 + 2e^- \rightarrow$ $2MnOOH$
骤	配电荷	$2OH^- + Zn - 2e^-$ $\rightarrow Zn(OH)_2$	$2MnO_2 + 2e^- \rightarrow$ $2MnOOH + 2OH^-$
	配原子	跳过省去	$2H_2O + 2MnO_2 + 2e^- \rightleftharpoons$ $2MnOOH + 2OH^-$
	定电极	负极(氧化反应)	正极(还原反应)

由此可见,书写此类电极反应式,要注意如下几点:

①在“配电子”步骤中,电子是“得”还是“失”,既可以根据元素化合价的升降进行确定,也可以根据电极的性质进行确定;电子数目要结合元素化合价升降值和其变化量综合确定。

②在“配电荷”步骤中,要先统计上一步等号两边的电性、电量情况,例如“ $-2e^-$ ”的结果使负极电极反应式的左边带2个单位正电荷;若右边只有分子,即不带电,则在左边需加2个单位负电荷或右边加2个单位正电荷。

配电荷时选用何种离子,其指导思想为:选用电解质中能参与电极反应的离子,例如酸性溶液就选 H^+ ,碱性溶液就选 OH^- ,且选用的离子可以出现在电极反应式的任意一边。其数量要根据等号两端电量统计结果进行确定。

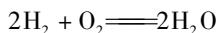
③在“三步配平”时,下一步的配平是在上一步配平的基础上扩充而来,所以上一步已配平的化学计量数在下一步配平中不可更改。

④电解质离子定向移动,除能平衡电荷,连接内电路,形成闭合回路,还可以参与电极反应。

(2) 氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物中,前两者或后两者为相同物质。

例2 氢氧燃料电池的电极导电材料一般为多孔 Pt 板,负极通入氢气作燃料,正极通入氧气作氧化剂。

电池总反应为:



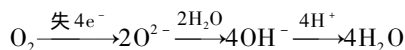
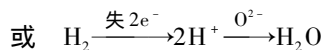
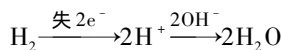
写出下列物质为电解质溶液时的电极反应式。

- (1) 若电解质为稀硫酸
- (2) 若电解质为 KOH 溶液
- (3) 若电解质为某氧化物,如固体氧化锶—氧化钇(高温时可传导 O^{2-})

解析 氢氧燃料电池是这一类型的代表。从氧化还原反应的角度看,水既是氧化产物,又是还原产物;从电极反应的角度看,水不可能同时在两极生成。水到底是那一极生成的呢?

电极反应式就是把一个完整的氧化还原反应方程式拆写成两个“半反应”,一个在正极发生还原反应:氧化剂在指定反应环境中生成还原产物;另一个在负极发生氧化反应:还原剂在指定反应环境中生成氧化产物。从物质生成的位置来看,这四者不可能重合。但在电池反应方程式中却出现重合现象,显然是有一物质,它既是一极(令为 a 极)的唯一生成物又是另一极(令为 b 极)的反应物之一,且两者的量相等。两电极反应式相加得电池反应方程式时,被完全抵消在电池反应方程式中就无法体现。那么,在寻找电池反应方程式中氧化产物或还原产物时,就应把 a 极的生成物(可以是离子,也可分子)在电池反应方程式两端同时补出来。

例如:



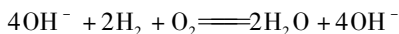
即:结合电解质环境, H_2 变化的结果可以是: H^+ 、 H_2O (不可能变成 OH^-); O_2 变化的结果可以是: O^{2-} 、 OH^- 、 H_2O 。所以,当电解质为稀硫酸时, H_2 变化结果是 H^+ ,且 H^+ 又在另一极被等量消耗掉。因此在电池反应方程式中就无法体现。那么在处理时,就应把这种微粒在电池反应方程式两端

同时补出来。书写过程见表 2。

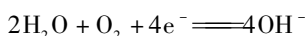
表 2 氢氧燃料电池(稀硫酸为电解质)电极反应式的书写过程

步骤	补物质	$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	
	配电子	$2\text{H}_2 - 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}^+$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	配电荷	跳过省去	$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
	配原子	在上步已同时完成,此步省去	
定电极	负极(氧化反应)	正极(还原反应)	

同理可得,当电解质为 KOH 溶液时,电池反应方程式改写为:



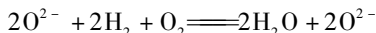
正极反应式:



负极反应式:



当电解质为某熔融盐时,电池反应方程式改写为:



正极反应式: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$

负极反应式: $2\text{H}_2 - 4\text{e}^- + 2\text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

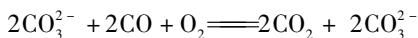
由此可见,书写此类电极反应方程式,其难点在“补物质(微粒)”这一步。这就需学生能根据反应原理,并结合离子共存、物质的溶解性等知识,确定两极生成物在指定电解质环境中的具体形态(分子、离子),再根据原电池总反应式中氧化剂或还原剂的物质的量进行相应确定。

注意 铅酸蓄电池($\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)的氧化产物和还原产物虽为同一物质,但本质有别,因为 2 份 PbSO_4 分别在两极各自生成 1 份而已,与此种情况不同,若要归类,其应属于例 1 的类型。

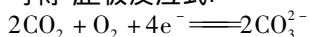
下面,各举一个补离子和分子的例子并简析,以供参考。

(1) 用 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 熔融盐混合物作电解质,CO 为负极燃气,空气与 CO_2 的混合气为正极助燃气,制得在 650°C 下工作的燃料电池。电池反应式: $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$,写出电极反应式。

简析 O_2 在正极得电子变成 O^{2-} ,在 CO_2 存在的环境下,又转变为 CO_3^{2-} ,同时, CO_3^{2-} 再移到负极被等量消耗掉。即补物质的结果为:

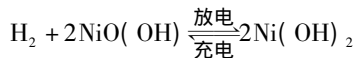


可得 正极反应式:



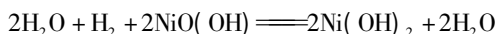
负极反应式: $2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{CO} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{CO}_2$

(2) 氢镍电池总反应式是:

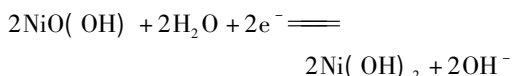


写出放电时电极反应式。

简析 H_2 失电子变成 H^+ , 在指定环境(根据电池反应方程式, 可判断为碱性电解质)下, 它又变成 H_2O 。即补物质的结果为:



可得 正极反应式:



负极反应式: $2\text{OH}^- + \text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

若上述电极反应式两端的物质对调, 即得氢镍电池充电时阴阳极的电极反应式。

从生成物的位置来看, 同一电极不可能既生成氧化产物, 又生成还原产物。在提供电池反应方程式前提下, 还可先写出自认为较易或物质间对应关系明确(唯一)的电极反应式, 然后在电子守恒的基础上, 再与电池总反应式相减, 从而得到较难的电极反应式。例如, 在上面(2)中, Ni 元素的变化关系是唯一的, 那么, 就可以先写出其对应的电极反应式, 即正极还原反应式, 然后再与电池总反应式相减, 可得负极氧化反应式。

2. 看图(文)写话型

这类电极反应式的书写, 没有现成的电池反应方程式供拆写, 根据电极反应式书写步骤的本质“寻找物质、三步配平”, 结合题目中的相关文字描述(由一物质变成了另一物质)或装置示意图(移向电极的是反应物, 离开电极的是生成物), 此时就会发现看图(文)写话型, 实际上就剩下“三步配平”的工作需要做了。

例 3 (2016 年江苏) 铁炭混合物(铁屑和活性炭的混合物)在水溶液中可形成许多微电池, 可用于处理水中污染物。将含有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的酸性废水通过铁炭混合物, 在微电池正极上 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转化为 Cr^{3+} , 其电极反应式为_____。

解析 其书写过程见表 3。

表 3 铁炭微电池正极反应式的书写过程

步 骤	定电极	正极(氧化反应)
	找物质	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$
	配电子	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
	配电荷	$14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
配原子	$14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	

针对书写过程, 要总结的是: 在选离子进行电荷配平时, 除了酸性电解质选 H^+ , 碱性电解质选 OH^- 之外, 还可以通过文字信息, 选用相应的离子, 来进行电荷配平。常见的电池与其选用离子对应关系见表 4 所示。

表 4 常见电池与选用离子的对应关系

电池种类	熔融碳酸盐电池	锂电池	钠电池	金属氧化物电池	质子交换膜
选用离子	CO_3^{2-}	Li^+	Na^+	O^{2-}	H^+

例 4 (2011 年江苏) 电解尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 的碱性溶液制氢的装置示意图如图 1 所示(电解池中隔膜仅阻止气体通过, 阴、阳极均为惰性电极)。电解时, 阳极的电极反应式为_____。

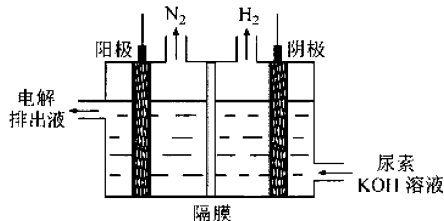


图 1

解析 其书写过程见表 5。

表 5 阳极反应式的书写过程

步 骤	定电极	阳极	氧化反应, 元素化合价升高
	找物质	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	①, N 元素化合价由 -3 升为 0
	配电子	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 6\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
	配电荷	$8\text{OH}^- + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 6\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	碱性环境, 选 OH^-
配原子	$8\text{OH}^- + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	配平“H”、“O”原子	

①注: 根据箭头指向, 可判断阳极反应物为尿素, 生成物为 N_2 。 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 被氧化后, 释放出 +4 价的 C 和 +1 价的 H, 两者虽然化合价没有改变, 但依然是产物之一。在碱性环境中, 以 CO_3^{2-} 和 H_2O 的形式存在(如果是酸性环境, 则为 CO_2 和 H^+)。