

几种“反常”的原电池

江苏省南京市大厂高级中学 210044 朱文静 林尤宏

原电池是将化学能转变成电能的装置,构成原电池的一般条件是:

1. 两个活泼性不同的电极;
2. 电解质溶液;
3. 形成闭合回路;
4. 能自发发生氧化还原反应。

通常是活泼的金属作负极,金属本身被氧化;不活泼的金属或非金属作正极,溶液中的阳离子被还原。

以上“一般”“通常”的描述,是指有许多原电池表面上不符合以上的规律,却能够放电;有的看似符合构成原电池的条件,却又不能产生电流。现将一些具有“反常”现象的例子,归纳分析如下,以便于理解学习。

一、两个电极的材料相同

1. 氢氧燃料电池

装置如图1所示,两个电极都是Pt,但H₂、O₂吸附在Pt上产生电位差,使反应发生。

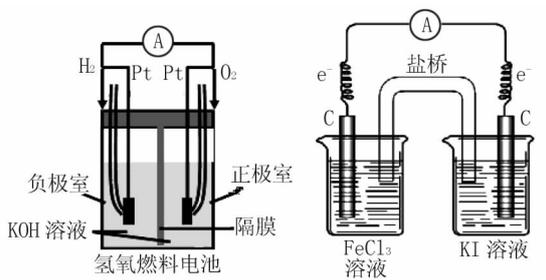
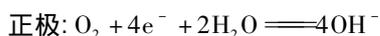
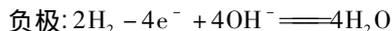


图1

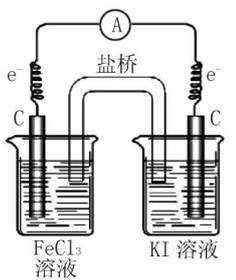
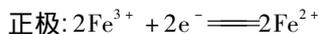
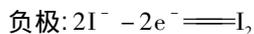


图2

2. 氧化剂、还原剂分开的电池

装置如图2所示,两个电极都为碳棒,但因为氧化剂、还原剂分别与两个电极接触,产生电位差,使反应发生。



二、正极材料为金属氧化物,电极本身被还原

1. 银锌电池

装置如图3所示,正极材料为Ag₂O,负极材料为Zn,Ag₂O本身就是氧化剂,Zn电极上流出的电子直接还原Ag₂O生成Ag,多余的氧与H₂O再结合成OH⁻。

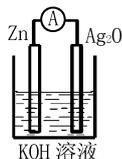


图3

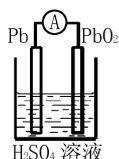
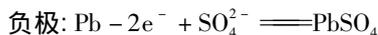


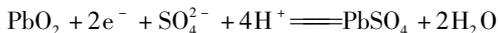
图4

2. 铅蓄电池

装置如图4所示,正极材料为PbO₂,负极材料为Pb,PbO₂本身就是氧化剂,Pb电极上流出的电子直接还原PbO₂生成PbSO₄,多余的氧再与H⁺结合成H₂O。



正极:

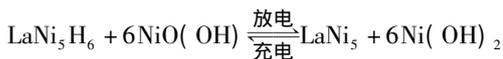


三、两个电极都是化合物,电极本身发生氧化还原反应

如镍氢电池:负极材料是储氢合金LaNi₅H₆;

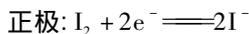
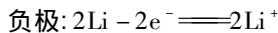
正极材料是NiO(OH)。

电极本身发生氧化还原反应:



四、电解质是非溶液

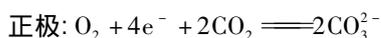
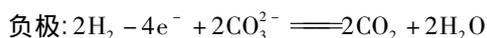
1. 锂电池



2. MCFC 燃料电池

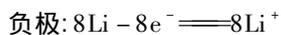


电解质为熔融的 K_2CO_3 。



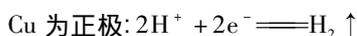
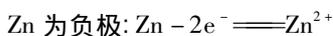
3. 锂亚硫酰氯电池

此类电池用于心脏起搏器, 电解质是 $LiAlCl_4 - SOCl_2$ (无水), C 棒为正极, Li 为负极。



五、看似不能构成闭合回路

装置如图 5 所示, 如用盐桥连接甲、乙两个烧杯, 则离子可以在两个烧杯中迁移, 构成闭合回路, 产生电流。若用铜片代替盐桥, 因离子不能从 Cu 片上通过, 看似不能形成闭合回路, 不能产生电流, 但实际上 Cu 片可看成两个烧杯中又各插入一个 Cu 电极并与 Cu 导线连接, 因甲为铜锌原电池, 乙为电解池, 所以外电路有电流通过。甲中:



乙中:

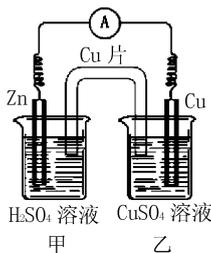
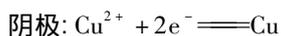
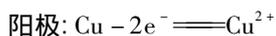


图 5

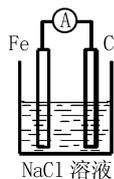
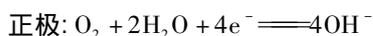
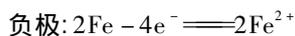


图 6

六、看似不能自发发生氧化还原反应

装置如图 6 所示, Fe 与 NaCl 溶液不能自发地发生氧化还原反应, 看似不符合构成原电池的条件。但实验测得外电路上有电流通过, 其原因是溶解在食盐水中的 O_2 分子充当了氧化剂, 发生了吸氧腐蚀而构成原电池。电极反应:



七、铁做负极, 氧化产物为 Fe^{3+} , 溶液中的阴离子被还原

装置如图 7 所示, Fe 做负极, 用稀 HNO_3 做电解质, 最终生成 Fe^{3+} , 正极不是溶液中的阳离子

被还原, 而是阴离子被还原。电极反应:

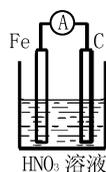
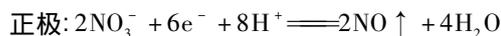


图 7

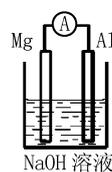


图 8

八、金属活泼性较强的为正极, 金属活泼性较弱的为负极

在一些特定电极和电解质溶液中, 金属活泼性较强的为正极, 金属活泼性较弱的反而为负极, 与由金属活泼性强弱判断正、负极相反。

1. 装置如图 8 所示, 用 NaOH 作电解质溶液, Al 能与 NaOH 溶液发生置换反应, 而 Mg 却不能反应。因此金属性较弱的 Al 为负极, 金属性较强的 Mg 为正极。



2. 装置如图 9 所示, 用浓硝酸做电解质溶液, 因 Fe 发生钝化, 生成一层致密的氧化膜保护了 Fe, 所以 Cu 比钝化的 Fe 更活泼, 更易失去电子, 因此, 金属性比较弱的 Cu 为负极, 金属性较强的 Fe 反而为正极。

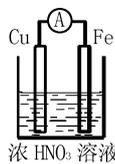
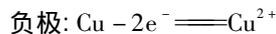


图 9

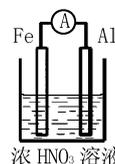


图 10

九、看似符合构成原电池的条件, 但无电流产生, 两个不同电极插入电解质溶液中, 且构成闭合回路, 但有可能不能构成原电池。

装置如图 10 所示, Fe 和 Al 在冷的浓硝酸中都能“钝化”, 在其表面形成一层致密氧化膜, 导致放电反应不能发生。

(收稿日期: 2013 - 11 - 30)