

问题讨论与思考



电极反应式书写混乱原因及对策

蒋红年

(安徽蚌埠市第二中学 233400)

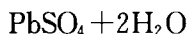
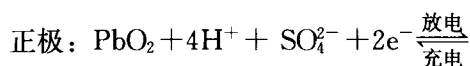
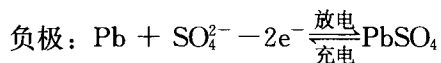
摘要 电极反应式的书写是高中学生学习化学的一个很大障碍点, 由于很多学生所接受到的关于电极反应式书写的信息比较混乱, 因此, 在书写电极反应式时感到无所适从。本文分析了混乱产生的原因, 并依据原因提出了相应的解决对策和建议, 期望对教师的教学和学生的学习起到帮助作用。

关键词 电极反应式 原电池 电解池

电化学原理及其应用是高中化学的重点和难点, 也是高考化学中的热点, 与其有关的化学电源、金属的腐蚀和防护、电镀和金属的精炼在生产生活中都有着广泛的应用。因此, 普通高中化学课程标准中明确提出^[1]: “体验化学能与电能相互转化的探究过程, 了解原电池和电解池的工作原理, 能写出电极反应和电池反应方程式”。然而, 无论是不同版本教科书, 还是学生手中所拥有的各种教辅资料, 所给出的同一原电池或电解装置的电极反应式都有所不同, 让人明显感觉到有点乱, 而带给广大中学生的是关于电极反应式的书写必然存在着这样或那样的问题。为了统一当前书写电极反应式方面存在的混乱局面, 很多化学教学专家或一线教师都从电极反应式书写方法的角度提出了一些自己的看法及解决问题的思路^[2], 但遗憾的是这些方法并没有深入到“混乱”产生的本质, 学生在书写电极反应式时仍有一些疑问。笔者在教学过程中结合学生提出的问题, 发现混乱的原因既有学生自身对概念不能正确理解, 也有电极反应书写标准不统一和电化学理论理解不够深入的原因。

1 与离子方程式的书写规则不符造成的混乱

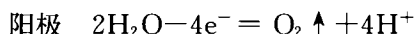
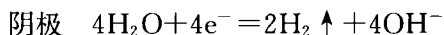
电极反应式通常情况下都是以离子方程式的形式出现, 离子方程式在写法上强调“易溶电离的物质”在水溶液中才可以拆分成离子的形式, 这种观念已经在学生的头脑中根深蒂固, 但一些电极反应式在书写时并没有严格遵循这条规则。如, 教科书中关于铅蓄电池所给出的电极反应式为:



由于 PbSO_4 难溶于水, 按照离子方程式的写法不可以拆分成离子, 所以书写时在正负极都有

SO_4^{2-} 参与, 符合学生的认知基础, 易于被学生接受和掌握。然而对于饱和食盐水的电解, 教科书上给出的电极反应式为: 阴极 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 阳极 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 由于电极反应的实质是水电离出的 H^+ 参与到反应中, 水作为弱电解质, 把水分子拆分成离子符号的形式不符合离子方程式的书写规则的。同理, 把电解水的电极反应式写成阴极 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow$, 阳极 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 也是有待商榷的。

不难看出, 由于教科书所出现的混乱, 就给学生带来了困惑: 写电极反应式时是不是要遵循离子方程式的书写规则? 什么时候遵循什么时候不需遵循呢? 针对这种情况, 笔者认为应该把电极反应式的书写规则与离子方程式的书写规则严格统一起来, 只有标准统一思维才不至于混乱, 才更利于学生接受和掌握。有鉴于此, 对于电解池中由水电离出的 H^+ 或 OH^- 参与的电极反应式的书写应统一为:



2 对电解池和原电池的概念辨析不清造成的混乱

电解池是把电能转化为化学能的装置, 在两电极上所发生的通常都是受迫的氧化或还原反应, 而原电池是把化学能转化为电能的装置, 在两电极上进行的通常都是自发的氧化或还原反应。由于原理不同, 反应发生时所需要的条件就不同, 有些可以在电解池中发生的反应, 在原电池中由于条件的限制却不可以进行。然而, 一些学生由于分不清哪些反应可以在原电池中进行, 哪些可以在电解池中进行, 结果导致在书写电极反应时出现错误。

如图 1 所示的装置由于没有外接电源应该是原电池装置, 电解质溶液为饱和食盐水, 可以理解此装置所演示的是金属的吸氧腐蚀。

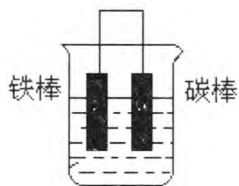
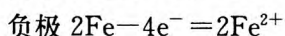
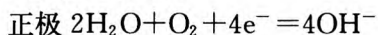
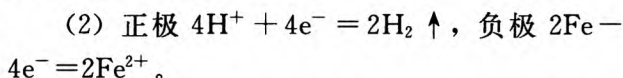
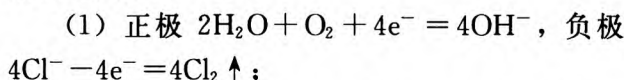


图1

正确的写法为:



然而,由于判断错误,关于电极反应式常见的错误写法有:



对于错误(1)中负极反应 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$ 需要有强氧化剂的存在或通电的条件下才能发生,也就是通常在电解池中可以被进行,但上述装置却是原电池,此时该反应不能进行。

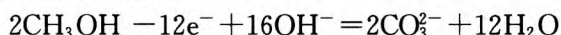
对于错误(2),龚秋纹、罗雪容老师^[3]借助能斯特公式,从电极电势的角度,用理论进行了精确地计算,最终得出:纯或含杂质的铁,在个别无氧的酸性水膜中发生的是析氢腐蚀,在普遍存在的含有氧的酸性水膜中发生的是吸氧腐蚀。所以,钢铁等金属在潮湿空气中主要是吸氧腐蚀。但由于高中学生受到知识的限制,不可能从此角度进行解释。在此可以使用“反证法”对学生进行纠错。假设发生上述电极反应,则总反应为 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$,很显然此反应要在酸性条件下进行,而此时氯化钠溶液为中性,所以为吸氧腐蚀。

3 电极反应进行程度的不同造成的混乱

写电极反应式时,通常的方法是先“列物质,标得失”即分析总反应中的氧化反应和还原反应(及分析有关元素的化合价变化),判断出正极和负极(或阴极和阳极参与反应的物质),再“选离子,配电荷”即根据溶液的实际情况,判断介质是否参与反应,根据总反应式等于正负电极反应式相加,最终得出电极反应式。

例如对于甲醇燃料电池,若介质为KOH溶液,正极反应为: $6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 12\text{e}^- = 12\text{OH}^-$,负极为 CH_3OH 氧化成的 CO_2 和 H_2O ,由于介质为KOH溶液, CO_2 会继续反应: $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,最终产物为 CO_3^{2-} ,而不是 CO_2 。因此,负极必是燃料燃烧反应和燃烧产物与介质溶液

反应的叠加反应式:



若介质为酸性溶液,则负极: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$, 正极: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ 。

若介质为传递 O^{2-} 的交换膜,则负极: $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}^{2-} - 6\text{e}^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 正极: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$ 。

使用这种方法最主要的是要判断在这种介质的环境下,最终反应的产物是什么,用这种方法可以写出绝大多数电池的电极反应式,但是极个别的却不符合这种规则。如,教科书中对于铁在中性或碱性环境下的吸氧腐蚀,其正极反应: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ 符合学生的认知,但对负极反应: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 教科书上的解释为^[4]: “铁原子变成 Fe^{2+} 进入溶液,与溶液中的 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ”,对此反应学生产生了疑惑:将教科书上所给的正负极反应相加得出的总反应为: $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$,而不是教科书上所给出的 $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。既然最终生成了弱电解质 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,为何负极不写成 $2\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$? 类似的疑问还有铝—海水—空气电池(负极—铝、正极—石墨、铂网等能导电的惰性材料、电解液—海水)和铝镍电池(负极—铝、正极—镍、电解液 NaCl 溶液、 O_2),电极反应均为负极: $4\text{Al} - 12\text{e}^- = 4\text{Al}^{3+}$, 正极: $6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 + 12\text{e}^- = 12\text{OH}^-$, 负极为何不是: $4\text{Al} + 12\text{OH}^- - 12\text{e}^- = 4\text{Al}(\text{OH})_3$? 电池总反应 $4\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 又从何而来呢?

对于铝—海水—空气电池通常给出的解释是电池的正负极之间有隔膜将正负极的产物隔开,进入溶液后才发生反应 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$,也就是反应没有进行到最后一步,但是铁的吸氧腐蚀并没有说有隔膜隔开为什么还要写成 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$?

还有另外一种解释说 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 和 $2\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 只表示反应进行的程度不同, $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 表示反应刚发生,生成的 Fe^{2+} 还没和 OH^- 结合成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $2\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 表示 Fe^{2+} 已和 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。但是问题是任何电池都是先在电极上反应,然后电极反应产物接触到介质后继续反应的,即便是燃料电池也是如此,为什么燃料电池就写成最终产物的形式呢?

有鉴于此,为了规范离子方程式的书写方式,统一书写标准,我们不妨给学生总结如下:

- (1) 碱性溶液反应物、生成物中均无 H^+ ;
- (2) 中性溶液反应物中无 H^+ 和 OH^- ;
- (3) 酸性溶液反应物、生成物中均无 OH^- 。

4 理论上的争议造成的混乱

电池理论深奥复杂,自伏打电池问世以来,200多年间人们一直在对电池进行着探究,随着人们认识的不断深入,已经制造出更加高效环保方便的电池,如,锂电池、燃料电池等。但是人们对于某些电池的认识仍然不够彻底,在某些方面还存在着争议,如普通锌锰电池,其正极上的电极反应存在着争议,其电极反应式的写法常见的有以下3种形式:

形式一: 正极反应 $2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- = 2MnOOH + 2NH_3$

负极反应: $Zn + 2OH^- - 2e^- = Zn(OH)_2$

总反应: $2MnO_2 + 2H_2O + Zn = 2MnOOH + Zn(OH)_2$

形式二: 正极反应 $2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$

负极反应: $Zn + 2OH^- - 2e^- = Zn(OH)_2$

总反应: $Zn + 2MnO_2 + 2NH_4^+ = Zn^{2+} + Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$

形式三: 正极反应 $2NH_4^+ + 2e^- = 2NH_3 + H_2$

负极反应: $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$

总反应: $2NH_4^+ + Zn = Zn^{2+} + 2NH_3 + H_2$

上述3种形式都认为锰元素的价态为+3价,但对于锰元素的存在形式和作用存在争议,其一认为是 $MnOOH$; 其二认为是 $MnOOH$ 的分解产物 Mn_2O_3 : $2MnOOH = Mn_2O_3 + H_2O$; 其三则认为电池中的 MnO_2 是主要用来吸收 H_2 的: $2MnO_2 + H_2 = 2MnOOH$, 由此把锌锰电池的电极反应写成 $2NH_4^+ + Zn = Zn^{2+} + 2NH_3 + H_2 \uparrow$ 也是合理的。同样存在争议的还有银锌电池电极反应的书写。

对于由于理论上的争议造成的混乱,只能通过人们对于电池理论的进一步研究来加以明确和统一,毕竟“真理只有一个”。

总之,电化学知识在现代社会中所发挥的作用越来越重要,让学生掌握这部分内容是十分必要的,但是如何以学生已有知识为基础,来更好地编排和呈现,使之便于学生理解和掌握,是我们全体化学教育工作者都应该思考的问题。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国教育部制订. 普通高中化学课程标准(实验). 北京: 人民教育出版社, 2003: 23-24
- [2] 杨明生. 化学教育, 2008, 29(8): 75-76
- [3] 龚秋纹, 罗雪容. 化学教育, 2000, 21(6): 35-37
- [4] 王磊, 陈光巨. 普通高中课程标准实验教科书: 化学反应原理(选修). 济南: 山东科学技术出版社, 2011: 28