

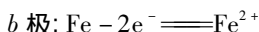
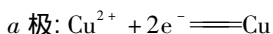
电化学教学中的三个问题

浙江省绍兴市柯桥中学 312030 孙明美

一、是原电池还是电解池

下面是一道选自中学某流行资料上的习题:

如图 1, 两电极上发生的电极反应为:



下列说法中不正确的是()。

- A. 该装置可能是电解池
- B. a 极上一定发生还原反应
- C. a 、 b 可能是同种电极材料
- D. 该过程中能量的转换一定是化学能转化为电能

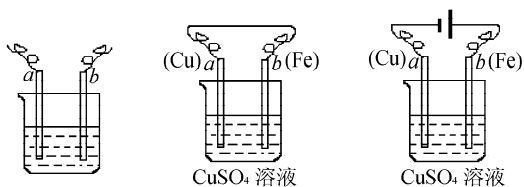


图 1

图 2

图 3

资料编者给出的答案是 D 选项, 笔者则认为答案是 A 选项。题中的 B 和 C 两个选项的说法显然正确, 毋需讨论, A 和 D 两个选项的正误是如何判断的呢?

A 与 D 的正误问题, 实质是图 1 装置是电解池还是原电池的问题。如果图 1 一定是原电池, 则 A 说法错误而 D 说法正确, 答案应为 A。

图 1 装置可以是原电池, 这一点毋庸置疑, 比如按图 2 所示加入试剂并连接好, 就是符合题意

► 可以用标准电极电势 (φ^{\ominus}) 加以准确判断。标准电极电势是指电极处于标准状态时的电极电势。 φ^{\ominus} 值越小, 表示该种金属在水溶液中越易失去电子变成水合阳离子, 其金属活动性越强, φ^{\ominus} 值越大的, 其金属活动性越弱。由于 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3402 \text{ V} > \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, 因此 Cu 的活动性弱于 Zn。

金属活动性顺序表正是按各金属单质与其在水溶液中形成的简单低价态离子所构成的电对的

的原电池。那么图 1 可不可以是电解池呢? 将图 1 具体连接成图 3 的装置, 它是电解池吗? 图 3 接入了一个外电源, 且两个电极反应也符合电解反应的一般规律, 不少人(包括上述资料编者)认为图 3 是电解池, 其实不然, 图 3 不是电解池, 而是一个与外接电源串连(短接)在一起的原电池。

查阅各类教材对原电池与电解池两个概念的定义, 尽管文字表述略有差异, 但都是从能量转化角度来描述的, 即原电池是“将化学能直接转变成电能的装置”, 电解池是“将电能转变为化学能的装置”。无论是图 2 还是图 3 装置, 发生的反应都为 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ ($\Delta H < 0$)。作为一个 $\Delta H < 0$ 的反应, 是将化学能转化为其他形式的能量(如电能、热能等), 故发生该反应的电化学装置只可能是原电池。图 3 装置其实是以铁铜为两极的原电池与外电源用导线直接串联在一起, 其中原电池的 a 极(铜)为正极, b 极(铁)为负极, 两个电池短接后电路中电流增大, 原电池损耗加快, 产生热量使温度升高, 严重时可导致电路烧毁与爆炸, 图 3 烧杯内部分(对应图 1 部分)的能量转化形式是化学能 \rightarrow 电能 \rightarrow 热能。

总的来说, 题中的图 1 装置一定是原电池, 对应的能量转换形式是化学能转化为电能, A 选项是错误的说法, D 选项是正确的说法。

二、为什么称为“牺牲阳极的阴极保护法”

以苏教版教科书《化学反应原理》为例, 其对

标准电极电势由小到大的顺序排列的。

由此可见, 元素的金属性按照元素的第一电离能强弱进行排列的, 其顺序为 K、Na、Al、Ca、Cr、Sn、Pb、Mn、Ni、Mg、Ag、Cu、Fe、Pt、Au、Hg、H, 这是由元素原子的内部结构决定, 与其他因素无关。与金属活动性是两个完全不同的概念。此类情况, 除锌与铜外, 还有锡与铅、钠与钙等。

(收稿日期: 2013-12-23)

“牺牲阳极的阴极保护法”的描述是: 将被保护金属与比其更活泼的金属连接在一起, 更活泼的金属作阳极(负极) 不断被腐蚀, 可定期更换, 而作为阴极(正极) 的金属就能不被腐蚀而得到保护。

牺牲阳极的阴极保护法防护金属的原理并不难理解, 可把原电池的负极称为阳极、正极称为阴极, 是一个让不少人困惑的问题。笔者就发现商务印书馆 2005 年 6 月第 5 版的《现代汉语词典》把正极释义为阳极、负极释义为阴极, 一本发行量极大的常用工具书都出现这样的错误(至少是不严密), 可见人们对电极名称认识模糊的现象相当普遍。

阳极和阴极是电化学中的术语, 阳极表示失去电子发生氧化反应的电极, 阴极表示得到电子发生还原反应的电极。在电解池中, 与电源正极相连的一极, 失去电子发生氧化反应, 是阳极; 与电源负极相连的一极, 得到电子发生还原反应, 是阴极。在原电池中, 负极失去电子发生氧化反应, 是阳极; 正极得到电子发生还原反应, 是阴极, “牺牲阳极的阴极保护法”这一名称由此得来。

在此也介绍一下正极与负极两个名称, 正极与负极是电学和化学领域中的术语, 正极表示电势高的电极, 负极表示电势低的电极。在原电池中, 电流流出(即电子流入) 的一极电势高, 是正极; 电流流入(电子流出) 的一极电势低, 是负极。在电解池中, 阳极与电源正极以导线相连, 其电势较高, 是正极; 阴极与电源负极以导线相连, 电势较低, 是负极。不过, 实际较少以正极和负极来称呼电解池的阳极和阴极。

三、盐桥有什么作用

苏教版必修教材《化学 2》上的单液型原电池(如图 4) 已经能够阐明原电池原理, 选修教材《化学反应原理》介绍的双液型原电池(如图 5) 却使用了盐桥, 引入盐桥究竟有什么作用呢?

教材中只是说明“盐桥中通常装有含 KCl 饱和溶液的琼脂, 离子在盐桥中能移动”, “两个隔离的半电池通过盐桥连接起来”。在图 5 原电池中, 因盐桥的存在得以形成闭合回路固然不假, 可不使用盐桥的图 4 不也形成了闭合回路吗? 可见连通电路只是盐桥必须具有的一个基本功能, 而不是在电池中引入盐桥的目的。

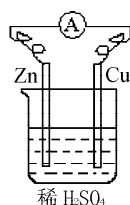


图 4

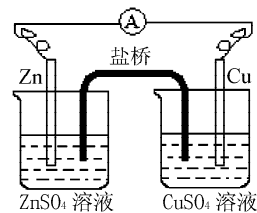


图 5

在原电池中使用盐桥的主要目的是降低(不能完全消除) 液接电势, 使电池具有较恒定的电动势, 能提供持续稳定的电流。所谓液接电势, 是指在不同电解质溶液的界面上或同一电解质不同浓度溶液界面上所产生的电势差, 其产生的原因是阴、阳离子扩散(迁移) 运动速率不同, 在界面上形成了双电层之故。随着电池反应的进行, 液接电势可以大到与电池两极间的电势差相等, 但正负极相反, 使原电池的电动势变为零。限于液接电势的内容比较深奥, 中学生只需了解使电流持久稳定是盐桥的首要优点就足够了。

盐桥的使用还能提高化学能转化为电能的效率。在图 4 的原电池中, 不仅正极 Cu 片上产生气泡, 负极 Zn 片因与稀硫酸直接接触实际也产生气泡, 这说明 Zn 与稀 H_2SO_4 的反应不是全部以原电池形式发生的, 该装置中化学能只有一部分转变为电能。在图 5 的原电池中, Zn 与 $CuSO_4$ 溶液不直接接触, Zn 片上不会析出铜, 二者的反应完全以原电池反应形式发生, 理论上化学能全部转变为电能, 其能量转换效率明显高于图 4。

此外, 盐桥原理在实用性化学电池中还体现了另一种作用。实用的化学电池在外电路断开时, 内部的化学反应必须停止, 否则电池会无谓耗尽。图 4 装置中, 即使切断外电路的导线, Zn 与稀 H_2SO_4 因直接接触, 会以化学腐蚀的形式继续反应, 而图 5 装置则会在断开外电路导线时停止反应, 可见盐桥的应用使原电池作为实用电池成为可能。当然, 实用的化学电池并不使用普通形式的盐桥, 而是采用在盐桥基础上发展起来的各类交换膜, 这些交换膜可以起到与盐桥一样的作用, 并且效果更好, 比如锌锰干电池是用浸透电解质的导电纸作隔膜的。

(收稿日期: 2013 - 12 - 13)