

原电池知识点透析

湖北省枣阳市第二中学 (441200) 王星元

一、原电池基本知识要点

1. 定义

将化学能转变为电能的装置叫原电池(将通常能自发进行的氧化还原反应,设计一个装置,使转移的电子沿同一途径定向移动而产生电流,这样的装置叫原电池.)

2. 原电池的形成条件(一般情况)

(1)电极:有活泼性不同的两种金属(或金属与非金属导体等)作电极.

(2)电解质溶液(或熔融的电解质等):导电,且电

解质溶液中必须溶有或接触到可氧化较活泼金属电极的离子或分子等.

(3)闭合回路:两金属直接接触或用导线连接插入电解质溶液中构成闭合回路(两个容器还需盐桥连接).

(4)自发的氧化还原反应:一电极本身或接触到的物质与另一电极本身或接触到的物质能进行自发的氧化还原反应.

注意:(1)两电极的材料也可以完全相同(如均为铂丝或石墨棒等),但两电极必须接触有不同的

$$\blacktriangleright = \frac{32.64 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.51 \text{ mol}, \text{Cu} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{2+},$$

$\text{HNO}_3 + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}, \text{HNO}_3 + \text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}_2$, 则根据得失电子守恒原则得 $3n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 0.51 \text{ mol} \times 2 \dots\dots \textcircled{2}$;

解方程组①、②得 $n(\text{NO}) = 0.26 \text{ mol}, n(\text{NO}_2) = 0.24 \text{ mol}$.

从而得 $V(\text{NO}) = 0.26 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.8 \text{ L}, V(\text{NO}_2) = 11.2 \text{ L} - 5.8 \text{ L} = 5.4 \text{ L}$.

(2)由题意可知,被还原的 HNO_3 的物质的量为 0.5 mol ;而加入 NaOH 溶液恰好使 Cu^{2+} 全部转化成沉淀后,所得溶液为 NaNO_3 溶液,根据钠离子守恒原则可知 $n(\text{NaNO}_3) = n(\text{NaOH}) = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = aV \times 10^{-3} \text{ mol}$;则根据反应前后氮原子的物质的量守恒原则得 $n(\text{HNO}_3) = aV \times 10^{-3} \text{ mol} + 0.5 \text{ mol}$, 从而得 $c(\text{HNO}_3) = \frac{aV \times 10^{-3} \text{ mol} + 0.5 \text{ mol}}{0.14 \text{ L}} = \frac{aV \times 10^{-3} + 0.5}{0.14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3)由题意可知, NO 和 NO_2 在 NaOH 溶液中全部转化为 NaNO_3 失去电子的物质的量=铜与硝酸反应失去电子的物质的量 $= 0.51 \text{ mol} \times 2 = 1.02 \text{ mol}$. 设需要氧化剂 H_2O_2 的物质的量为 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$. 因 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 则根据得失电子守恒原则得 $n(\text{H}_2\text{O}_2) \times 2 = 1.02 \text{ mol}$, 解得 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.51 \text{ mol}$; 从而得需要 30% 的双氧水的质量为 $= 57.8 \text{ g}$.

故答案为:

(1) 5.8, 5.4;

(2) $\frac{aV \times 10^{-3} + 0.5}{0.14}$;

(3) 57.8.

例 27 为了测定某铜银合金的组成,将 30.0 g 合金溶于 $80 \text{ mL } 13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓 HNO_3 中,待合金完全溶解后,收集到气体 6.72 L (标准状况),并测得溶液的 $\text{pH} = 0$,假设反应后溶液的体积仍为 80 mL ,试计算:

(1) 被还原的硝酸的物质的量.

(2) 合金中银的质量分数.

解析 (1)因随着反应的进行浓 HNO_3 变为稀 HNO_3 ,则收集到的气体为 NO_2 与 NO 的混合气体,根据氮原子的物质的量守恒原则得,被还原的硝酸的物质的量 = 收集到的气体的物质的量 = $\frac{6.72 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.3 \text{ mol}$.

(2)设合金中银的质量为 x ,则铜的质量为 $(30.0 \text{ g} - x)$. 因反应后溶液中的阳离子有 $\text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$ [HNO_3 过量, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$], 阴离子有 NO_3^- (忽略水的电离),根据电荷守恒原理得 $\frac{x}{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1 + \frac{30.0 \text{ g} - x}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.080 \text{ L} \times 1 = (13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.080 \text{ L} - 0.3 \text{ mol}) \times 1$, 解得 $x = 10.8 \text{ g}$. 则 $\omega(\text{Ag}) = \frac{10.8 \text{ g}}{30.0 \text{ g}} \times 100\% = 36.0\%$.

故答案为:(1) 0.3 mol; (2) 36.0%.

(收稿日期:2014-05-04)

物质,且两电极接触的不同物质间能进行自发的氧化还原反应;如燃料电池(两电极均可用铂丝或石墨棒等)、两石墨棒用导线连接分别插入盛有FeCl₃溶液及KI溶液的烧杯(两烧杯用盐桥连接)中等。

(2)通常能自发进行的氧化还原反应设计成原电池反应,则能加快氧化还原反应的进行。如实验室用锌与稀硫酸制氢气,常加炭粉或铜粉或少量的硫酸铜溶液等来加快产生氢气的速率。

(3)活泼性不同的两种金属均可与电解质溶液发生同类反应,当它们与该电解质溶液组成原电池时,则加快了较活泼金属的氧化反应(腐蚀),阻碍了较不活泼金属与电解质溶液的反应。如牺牲阳极(负极)的阴极保护法就是利用此原理。

(4)能自发进行的氧化还原反应不一定能组成原电池;如氯气与氢氧化钠溶液反应等。

3. 电极

负极:一般是相对较活泼的金属电极——失电子被氧化的极——电子流出的极——电流流入的极——电解质溶液中阴离子移向的极。

正极:一般是相对较不活泼的金属电极——得电子被还原的极——电子流入的极——电流流出的极——溶液中阳离子移向的极。

注意:两不同的金属电极用导线连接后插入电解质溶液中,实质上是能与电解质溶液进行相对较强烈氧化还原反应的金属为负极;如:

Mg—Al—稀硫酸电池:Mg为负极、Al为正极

Mg—Al—氯化钠溶液电池:Mg为正极、Al为负极

Cu—Al—浓硝酸电池:Cu为负极、Al为正极

4. 一般原电池分析

若金属性: $M > N$, 电解质溶液为 RCl_x 溶液(如图1)

负极 M: $M - ne^- \rightleftharpoons M^{n+}$ (氧化反应)

正极 N: 若 R^{x+} 可氧化 M, 则: $R^{x+} + xe^- = R$ (还原反应)

若 R^{x+} 不能氧化 M, 则: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

电子由 M 流向 N, 电流由 N 流向 M。

电池工作时: Cl^- 、 OH^- 移向 M 极, R^{x+} 、 H^+ 移向 N 极。

如: Fe—Cu—CuSO₄ 溶液电池, 负极: $Fe - 2e^-$

$\rightleftharpoons Fe^{2+}$, 正极: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ 。

Fe—Cu—NaCl 溶液电池, 负极: $2Fe - 4e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}$, 正极: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ 。

Ag—Pt—NaCl 溶液, 不能组成原电池, (因不能进行自发的氧化还原反应)。

5. 钢铁的腐蚀

析氢腐蚀:

负极(Fe): $Fe - 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (钢铁表面水膜的酸性较强)

正极(C): $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow$

吸氧腐蚀: (主要的腐蚀)

负极(Fe): $2Fe - 4e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}$ (钢铁表面水膜的酸性较弱或呈中性)

正极(C): $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

二、电极反应式的书写

电极反应是氧化还原反应的半反应, 必须写成离子反应(易溶水的强电解质应拆写成离子, 其它物质均写成化学式); 其书写应遵循质量守恒、电荷守恒及电子得失守恒等。

1. 电极反应方程式的书写步骤(四定)

(1)定被氧化及被还原的元素及物质 根据电池总反应中元素化合价升降确定负极及正极被氧化及被还原的元素及物质; 同时确定氧化产物及还原产物。

(2)定失去或得到的电子数 根据化合价改变值及发生化合价改变的元素的原子个数确定失去或得到的电子总数。

(3)定反应物及生成物 明确介质, 负极还原剂转化为氧化产物或正极氧化剂转化为还原产物, 若电解质溶液中的离子或分子参加了反应则必须写上, 生成物除氧化产物(还原产物)外, 若有非氧化还原反应产物也必须写上。

(4)定系数 根据质量守恒、电荷守恒等确定各物质前的系数。

注意 根据有些电池总反应可确定介质, 象电池总反应中有金属的氢氧化物, 则可确定电解质溶液为强碱溶液; 如: $Zn + Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2Ag$ 、 $H_2 + 2NiO(OH) \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2$ 及 $Fe + NiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + Ni(OH)_2$ 等电池的电解质溶液为 NaOH 或 KOH 等强碱溶液。

2. 电极反应方程式书写常用方法(三种方法)

原电池总的电池反应一般较易写出, 陌生或较复杂的会告知。电极反应书写一般是: 负极: 还原剂 - ne^- + 介质中的分子或离子 = 氧化产物 + 非氧化还原产物

正极: 氧化剂 + ne^- + 介质中的分子或离子 =

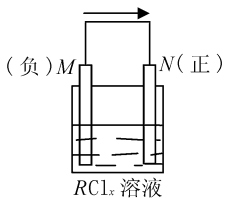


图 1

还原产物+非氧化还原产物

方法一 根据质量守恒、电荷守恒再结合介质的性质进行书写。

首先写出还原剂(氧化剂)、失去(得到)电子总数、氧化产物(还原产物);配平发生化合价变化的元素原子个数。

即负极:还原剂 $-ne^-$ ——氧化产物;

正极:氧化剂 $+ne^-$ ——还原产物;

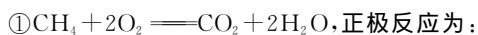
若式子两边质量守恒、电荷守恒;则上式即为书写的电极反应式。若式子两边质量、电荷不完全守恒,则补写易观察出结合的或释出的离子,对于不易观察的反应物或生成物,结合介质的酸碱性,根据离子电荷守恒,可确定式子一边补写 H^+ 或 OH^- ,另一边补 H_2O ;然后根据质量守恒及电荷守恒配平。

如: CH_4-O_2 -稀硫酸电池,负极先写 $CH_4-8e^- \rightarrow CO_2$,根据离子电荷守恒及强酸介质,可确定式子右加 H^+ 左加水; CH_4 中+1价的H也转变为 H^+ ,负极电极反应为: $CH_4-8e^-+2H_2O=CO_2+8H^+$ 。如: CH_3OH-O_2-KOH 溶液电池,负极先写 $CH_3OH-6e^- \rightarrow CO_3^{2-}$,再根据离子电荷守恒及强碱介质可确定式子左加 OH^- 右加 H_2O , CH_3OH 中+1价H也应与 OH^- 结合成 H_2O ,则负极电极反应为: $CH_3OH-6e^-+8OH^-=CO_3^{2-}+6H_2O$ 。再如: $Zn+2MnO_2+H_2O=ZnO+2MnO(OH)$,根据生成物可确定电解质溶液为强碱溶液,负极先写 $Zn-2e^- \rightarrow ZnO$,再根据离子电荷守恒及强碱介质可确定左加 OH^- 右加 H_2O ,电极反应为: $Zn-2e^-+2OH^-=ZnO+H_2O$;正极先写 $MnO_2+e^- \rightarrow MnO(OH)$,再根据离子电荷守恒及强碱介质可确定式子右加 OH^- 左加 H_2O ,正极电极反应式为:

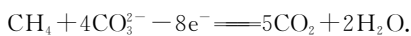


方法二 一些较复杂的电极反应,用电池总的离子反应减去另一简单电极反应(注意:应使该电极反应与总反应中氧化剂或还原剂的计量数相等)的方法书写。

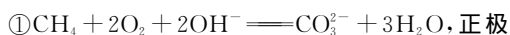
如: CH_4-O_2 -熔融 K_2CO_3 电池,总反应为:



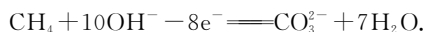
应用 $\textcircled{1}-\textcircled{2}$ 即得:



再如: CH_4-O_2-KOH 溶液电池,总反应为:



反应为 $\textcircled{2} 2O_2+4H_2O+8e^-=8OH^-$ 负极电极反应应用 $\textcircled{1}-\textcircled{2}$ 即得:



方法三 过程分析法书写。

(1)除还原剂(氧化剂)外,没有介质中的分子或离子参与反应,也没有非氧化还原产物,这通常是一种元素的单质与这种元素形成的离子(离子是在溶液能稳定存在的自由移动离子)间或一种元素形成的不同价态的离子间相互转化的简单电极反应式;如 $Cu^{2+}+2e^-=Cu$, $2I^- - 2e^-=I_2$, $Ag^++e^-=Ag$, $Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$, $MnO_4^-+e^-=MnO_4^{2-}$ 等;一般容易直接写出。

(2)若元素的单质转化的离子在溶液中不是稳定自由移动的离子,可与电解质溶液中的某离子或分子进一步反应生成新的分子或离子等,则反应物必须写上电解质溶液中参加反应的分子或离子,生成物写成进一步反应生成的分子或离子等。

如原电池正极氧气反应: $O_2+2e^-=2O^{2-}$, O^{2-} 在溶液中不能存在,在酸性溶液中发生反应 $O^{2-}+2H^+=H_2O$,在中性或碱性溶液中发生反应 $O^{2-}+2H_2O=2OH^-$,所以原电池正极 O_2 反应的电极反应有:在酸性溶液中 $O_2+4H^++4e^-=2H_2O$;在中性或碱性溶液中 $O_2+2H_2O+4e^-=4OH^-$ 。再如: $Mg-Al$ -氢氧化钠溶液电池:负极Al失电子生成的 Al^{3+} 与溶液中的 OH^- 反应生成 AlO_2^- 和 H_2O ,负极电极反应为: $Al-3e^-+4OH^-=AlO_2^-+2H_2O$ 。

(3)在负极或正极失去或得到电子的物质是两种或两种以上元素组成的化合物或离子,则失去或得到电子的元素转化为氧化产物或还原产物。若结合电解质溶液中的分子或离子,则反应物必须写上电解质溶液中参加反应的分子或离子;被氧化或被还原物质的剩余非氧化还原反应部分,若直接转化为自由移动的离子,则该离子直接写在生成物中;若在溶液中不是稳定自由移动的离子(如 O^{2-} 等),则结合电解质溶液中的分子或离子生成新的分子或离子(如 O^{2-} 与溶液中的 H^+ 结合成 H_2O 或与 H_2O 结合成 OH^-),则结合的分子或离子写在反应物中,新生成的分子或离子写在生成物中。

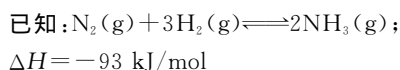
如:铅蓄电池 $Pb+PbO_2+2H_2SO_4=2PbSO_4+2H_2O$;负极Pb失电子生成的 Pb^{2+} 要与溶液中的 SO_4^{2-} 结合成 $PbSO_4$,则有 $Pb-2e^-+SO_4^{2-}=PbSO_4$;正极 PbO_2 得电子生成 Pb^{2+} 及 O^{2-} , Pb^{2+} 要与溶液中的 SO_4^{2-} 结合成 $PbSO_4$, O^{2-} 结合溶液中的 H^+ 成 H_2O ,则 $PbO_2+2e^-+4H^++SO_4^{2-}=PbSO_4+2H_2O$ 。再如: $Fe+NiO_2+2H_2O=Fe(OH)_2+ \blacktriangleright$

运用“比较法”解析一例化学平衡问题

黑龙江省宾县第一中学 (150400) 刘成宝

“比较法”是找出被比较对象的同一性和差异性,从而认识化学知识或问题的本质,并能够进行有效的区分和联系.“比较法”是解析有关化学平衡问题的一种较为有效的方法.

不同方式投入反应物,保持恒温、恒容,测得反应达到平衡时的有关数据如下:



例 题 在温度、容积相同的三个密闭容器中,按

容器	甲	乙	丙
反应物投入量	1 mol N ₂ 和 3 mol H ₂	2 mol NH ₃	4 mol NH ₃
NH ₃ 的浓度(mol · L ⁻¹)	c ₁	c ₂	c ₃
反应的能量变化	放出 a kJ	吸收 b kJ	吸收 c kJ
体系压强(Pa)	p ₁	p ₂	p ₃
反应物转化率	α ₁	α ₂	α ₃

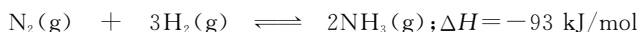
下列说法正确的是()。

- A. $2c_1 > c_3$
- B. $a + b = 93$
- C. $2p_2 < p_3$
- D. $\alpha_1 + \alpha_3 > 1$

解析 设容器的体积均为 V(L).

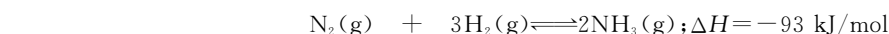
(1)甲和乙两个容器对比:

甲容器充入 1 mol N₂ 和 3 mol H₂,乙容器充入



甲容器:起始时:	1 mol	3 mol	0
平衡时	(1-α ₁) mol	3(1-α ₁) mol	2α ₁ mol

达到平衡时,放出的热量 $a = 93\alpha_1$ (kJ)



乙容器:起始时:	0	0	2 mol
平衡时	α ₂ mol	3α ₂ mol	2(1-α ₂) mol

达到平衡时,吸收的热量 $b = 93\alpha_2$ (kJ)

由于两个容器达到的平衡状态完全相同,因此 $(1-\alpha_1) = \alpha_2$,即 $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$,则 $a + b = 93$.

(2)乙和丙两个容器对比:

丙容器中充入的 NH₃ 的量为乙容器中 NH₃ 的量的 2 倍,因此在恒温下,若使丙容器的容积为 2V(L),则丙容器相当于将两个乙容器合并,两容器中所达到的平衡状态是相似的.因此两个容器的压强相同,NH₃ 的转化率相同,NH₃ 的浓度也相同,丙

2 mol NH₃,在恒温、恒容器条件下,甲、乙两个容器形成的平衡状态是完全相同的,因此 $c_1 = c_2, p_1 = p_2$.

甲中 N₂ 的转化率为 α₁,乙中 NH₃ 的转化率为 α₂,则有:

容器吸收的热量为乙容器吸收热量的 2 倍.但由于试题所给条件要求两个容器的体积相同,因此应将丙容器的容积由 2V(L)压缩至 V(L),在此过程中,丙容器的压强增大,平衡逆向移动,压强的关系应为 $2p_2 < p_3$,同直接向 V(L)容器中充入 4 mol NH₃ 对比可知,NH₃ 的转化率将减小,即 $\alpha_1 + \alpha_3 < 1$,且 NH₃ 的浓度增大,所吸收的热量也比乙容器吸收热量的 2 倍要小.

(收稿日期:2014-05-04)

► Ni(OH)₂,根据生成物可确定电解质溶液为强碱溶液,负极 Fe 失电子生成的 Fe²⁺ 要与溶液中的 OH⁻ 结合成 Fe(OH)₂,则有: $Fe - 2e^- + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$,正极 NiO₂ 得电子生成 Ni²⁺ 及 O²⁻,Ni²⁺

要与溶液中的 OH⁻ 结合成 Ni(OH)₂,O²⁻ 结合溶液中的 H₂O 成 OH⁻;则 $NiO_2 + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$.

(收稿日期:2014-02-12)