

# 高考的“宠儿”——新型化学电源

山东鄆城第一中学 (274700) 胡富国

全国各省份的高考试题中几乎每年都有对新型化学电源的考查,题目常以新型的电池为背景,既能考查原电池相关的知识点,同时又能考查考生的信息提取和信息应用能力.新颖的材料背景往往会让不少考生心理发怵,怯于解答此类题目.其实该类题目常常是起点高,落点低,了解该类题目的命题角度和解题思路就能让问题迎刃而解.

例1 固体氧化物燃料电池(SOFC)以固体氧化物作为电解质,其工作原理如图1所示.下列关于固体燃料电池的有关说法正确的是( ).

- A. 电极b为电池负极,电极反应式为  $O_2 + 4e^- = 4O^{2-}$

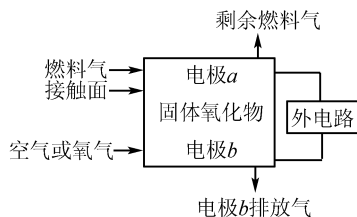


图1

- B. 固体氧化物的作用是让电子在电池内通过
- C. 若  $H_2$  作为燃料气,则接触面上发生的反应为  $H_2 + 2OH^- - 4e^- = 2H^+ + H_2O$
- D. 若  $C_2H_4$  作为燃料气,则接触面上发生的反

► D. I. H 反应管中盛放的是黑色粉末 CuO,发生的现象是 H 中黑色粉末变为红色,且 H 后的 D 装置中澄清石灰水变浑浊.

(3) 实验要证明草酸比碳酸的酸性强,学生容易想到由“强酸制弱酸”;选修有机化学基础的学生,则更容易联想到苯酚和碳酸的酸性强弱比较实验.于是会进行实验:向盛有少量  $NaHCO_3$  的试管里滴加草酸,若有气泡放出,说明有碳酸生成,即碳酸酸性弱于草酸的酸性.

用实验证明草酸为二元酸,应采用实验滴定、计算的方法.可用 NaOH 标准溶液滴定草酸溶液,通过计算,若消耗 NaOH 的物质的量为草酸物质的量的 2 倍,即可证明草酸为二元酸.

参考答案:(1) 气泡逸出、澄清石灰水变浑浊  $CO_2$  冷凝(水蒸气、草酸等)防止草酸进入装置 C 反应生成沉淀,干扰  $CO_2$  的检验

(2) ①F、D、G、H、D、I CuO; ②H 中黑色粉末变为红色,其后的 D 中澄清石灰水变浑浊

(3) ①向盛有少量  $NaHCO_3$  的试管里滴加草酸溶液,有气泡产生; ②用 NaOH 标准溶液滴定草酸溶液,消耗 NaOH 的物质的量为草酸的 2 倍

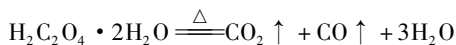
感悟反思:(1) 本题将物质化学性质与实验结合,凸显了化学学科特色.考查了草酸的分解产物  $CO_2$ 、CO 的检验;考查了实验原理、仪器连接、现象分析;考查强酸与弱酸的关系;考查了二元酸的鉴定方法.

(2) 对学生的实验能力有较深刻的考查,如 CO

的检验实际把 CO 还原 CuO 这个学生熟悉的小实验,和草酸的分解实验结合起来,要求学生明确 CO 的制取→除杂→干燥  $CO \rightarrow$  反应→反应产物的检验→尾气的回收.如果学生思考不深刻或平时实验粗心,可能少选 F 后的 D 装置,或不用尾气回收装置 I.

(3) 考查学生语言表达能力.本题空格上要填写的文字较多,要求答出要点,尽量言简意赅.如证明草酸的酸性比碳酸的酸性强,只要能表达出由草酸和碳酸氢盐(或碳酸盐)制取碳酸,且碳酸易分解而放出  $CO_2$ .由这一要点组织、简化语言即可.再如,实验证明草酸为二元酸,围绕 2 mol NaOH 与 1 mol 草酸完全反应这一要点,叙述实验操作及检验结果即可.

(4) 由于草酸在选修 5 中有进一步的介绍,此题作为必考内容,显然有利于选修有机化学基础模块的学生.另外,在一些复习资料中,常见到有关草酸的题目,甚或有些学生就知道草酸的分解反应:



这样,一些学生对该题的(1)(2)问就很顺手的解答.

(5) 本题是一道立足教材的题目,考查了学生的基础知识和基本的实验能力,也考查了学生的分析能力和综合能力.而学生要回答得完满,需要具备良好的基础知识和化学素养,可以说,该题不难、不偏,学生似曾“相识”,但更考查学生要能“深知”题意.

(收稿日期:2015-07-13)

应为  $C_2H_4 + 6O^{2-} - 12e^- = 2CO_2 + 2H_2O$

**解析** 本题主要考查了原电池的工作原理和燃料电池的有关知识. 根据原电池工作原理, 电子流出的一极是负极, 流入的一极是正极. 在此电池中燃料气发生氧化反应, 失电子, 电子流出是负极; 氧气发生还原反应, 得电子, 电子流入是正极, 故 *a* 为负极, *b* 为正极, A 错. 在电池内部是电解质中离子定向移动导电, B 错误. C 选项中电解质是固体, 氧化物中无  $OH^-$ , 所以正确写法是:  $H_2 + O^{2-} + 2e^- = H_2O$ , C 错. 若  $C_2H_4$  作为燃料气, 总反应式为  $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$ , 正极反应式为:  $3O_2 + 12e^- = 6O^{2-}$ , 根据负极反应式 = 总反应式 - 正极反应式, 得负极反应式为:  $C_2H_4 + 6O_2 - 12e^- = 2CO_2 + 2H_2O$ , 故 D 项正确.

**思路总结** 对于燃料电池的考查, 经常会涉及到电极反应式的书写和判断, 因此, 要了解不同种类燃料电池的电极反应式的书写方法.

1. 正极反应式的书写

根据燃料电池的特点, 一般在正极上发生还原反应的物质都是  $O_2$ , 随着电解质的不同, 其电极反应有所不同, 我们要熟记以下四种情况:

(1) 酸性电解质溶液环境下电极反应式:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ .

(2) 碱性电解质溶液环境下电极反应式:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ .

(3) 固体电解质(高温下能传导  $O^{2-}$ ) 环境下电极反应式:  $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ .

(4) 熔融碳酸盐(如熔融  $K_2CO_3$ ) 环境下电极反应式:  $O_2 + 2CO_2 + 4e^- = 2CO_3^{2-}$ .

2. 负极反应式的书写

负极通入的是燃料, 发生氧化反应, 负极生成的离子一般与正极产物结合.

(1) 若负极通入的气体是氢气, 则在酸性溶液中  $2H_2 - 4e^- = 4H^+$ ; 在碱性溶液中  $2H_2 - 4e^- + 4OH^- = 4H_2O$ ; 在熔融氧化物中  $H_2 - 2e^- + O^{2-} = H_2O$ .

(2) 若负极通入的气体是含碳的化合物, 如  $CO$ 、 $CH_4$ 、 $CH_3OH$ 、 $CH_3CH_2OH$  等, 碳元素均转化为正四价的化合物, 在酸性溶液中生成  $CO_2$ ; 在碱性溶液中生成  $CO_3^{2-}$ ; 熔融碳酸盐中生成  $CO_2$ ; 熔融氧化物中生成  $CO_3^{2-}$ ; 氢元素最终都生成水. 根据碳元素化合价的变化写出失去的电子数, 结合电荷守恒和原子守恒写出电极反应式. 如甲烷燃料电池负极反应式在酸性溶液中  $CH_4 - 8e^- + 2H_2O = CO_2 +$

$8H^+$ , 在碱性溶液中为  $CH_4 + 10OH^- - 8e^- = CO_3^{2-} + 7H_2O$ .

对于复杂的燃料电池的负极反应式可以采用间接的方法书写, 先写出燃料电池的总反应式和正极反应式, 然后用总反应式减去正极反应式, 结合电荷守恒即得负极反应式.

**例 2** 镍氢电池(NiMH) 目前已经成为混合动力汽车的一种主要电池类型. NiMH 中的 *M* 表示储氢金属或合金. 该电池在充电过程中的总反应方程式是:  $Ni(OH)_2 + M = NiOOH + MH$ . 已知:  $6NiOOH + NH_3 + H_2O + OH^- = 6Ni(OH)_2 + NO^{2-}$

下列说法正确的是( ).

- A. NiMH 电池放电过程中, 正极电极反应式为:  $NiOOH + H_2O + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$
- B. 充电过程中  $OH^-$  离子从阳极向阴极迁移
- C. 充电过程中阴极的电极反应式:  $H_2O + M + e^- = MH + OH^-$ ,  $H_2O$  中的 H 被 *M* 还原
- D. NiMH 电池中可以用 KOH 溶液、氨水等作为电解质溶液

**解析** NiMH 电池在充电过程中的总反应方程式是  $Ni(OH)_2 + M = NiOOH + MH$ , 说明电池放电时负极为 *MH* 放电, 电极反应式为  $MH - e^- + OH^- = M + H_2O$ ; 正极为  $NiOOH$ , 放电时的电极反应式:  $NiOOH + H_2O + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$ , A 正确; 充电过程中阴离子向阳极移动,  $OH^-$  离子从阴极向阳极迁移, B 错误; 充电过程中阴极的电极反应式:  $H_2O + M + e^- = MH + OH^-$ ,  $H_2O$  中的 H 原子得到电子被还原, 不是被 *M* 还原的, C 错误; 根据已知  $NiOOH$  可以和氨水反应, 故不能用氨水作为电解质溶液, D 错误.

**例 3** 已知: 锂离子电池的总反应为:  $Li_xC + Li_{1-x}CoO_2 \xrightleftharpoons[充电]{放电} C + LiCoO_2$  锂硫电池的总反应为:  $2Li + S \xrightleftharpoons[充电]{放电} Li_2S$  有关上述两种电池说法正确的是( ).

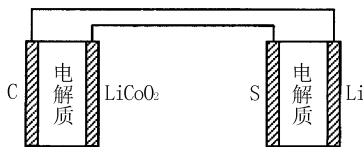


图 2

- A. 锂离子电池放电时,  $Li^+$  向负极迁移
- B. 锂硫电池充电时, 锂电极发生还原反应
- C. 理论上两种电池的比能量相同
- D. 上图表示用锂离子电池给锂硫电池充电

解析 A. 电池工作时, 阳离子  $\text{Li}^+$  向正极迁移, A 项错误; B. 锂硫电池充电时, 锂电极上发生  $\text{Li}^+$  得电子生成  $\text{Li}$  的还原反应, B 项正确; C. 两种电池负极材料不同, 故理论上两种电池的比能量不相同, C 项错误; D. 根据电池总反应知, 生成碳的反应是氧化反应, 因此碳电极作电池的负极, 而锂硫电池中单质锂作电池的负极, 给电池充电时, 电池负极应接电源负极, 即锂硫电池的锂电极应与锂离子电池的碳电极相连, D 项错误.

思路总结 对于可充放电的二次电池的相关问题, 应该从以下几个方面入手.

1. 根据题目中给出的反应式分析化合价的升降, 来判断原电池的正负极或者充电时的阴阳极. 原电池的负极、充电时的阳极都是失去电子化合价升高的一极.

2. 电极反应式的书写: 阳极的电极反应式是放电时正极反应式倒过来, 阴极的电极反应式是放电时的负极反应式倒过来. 所以知道了放电时正负极或者充电时的阴阳极的电极反应式就相当于知道了四个电极反应式. 利用原电池的电极反应式与电解池的电极反应式的互逆关系, 能快速的书写出相关的电极反应式.

3. 根据另一个电极反应式 = 总反应式 - 写出的电极反应式来写电极反应式.

4. 熟知溶液中离子的移动方向: 充电时, 阴离子向阳极移动, 阳离子向阴极移动; 放电时, 阴离子向负极移动, 阳离子向正极移动.

5. 充电时电极的连接: 电池的正极变为阳极接电源的正极, 电池的负极变阴极接电源的负极.

例 4 “ZEBRA”

蓄电池的结构如图 3 所示, 电极材料多孔  $\text{Ni}/\text{NiCl}_2$  和金属钠之间由钠离子导体制作的陶瓷管相隔. 下列关于该电池的叙述错误的是 ( ).

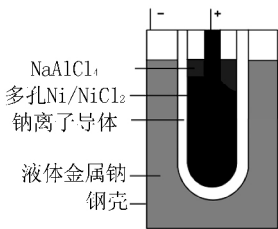


图 3

- A. 电池反应中有  $\text{NaCl}$  生成
- B. 电池的总反应是金属钠还原三价铝离子
- C. 正极反应为  $\text{NiCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{Cl}^-$
- D. 钠离子通过钠离子导体在两电极间移动

解析 结合蓄电池装置图, 利用原电池原理分析相关问题. A 项, 在负极  $\text{Na}$  失电子生成  $\text{Na}^+$ , 正极反应为  $\text{NiCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{Cl}^-$ , 故电池反应中有

$\text{NaCl}$  生成; B 项, 电池的总反应是金属钠还原二价镍离子; C 项, 正极上  $\text{NiCl}_2$  发生还原反应, 电极反应为  $\text{NiCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{Cl}^-$ ; D 项, 钠在负极失电子, 被氧化生成  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+$  通过钠离子导体在两电极间移动. 所以, 答案为 B 项.

例 5  $\text{CO}$  无色无味有毒, 世界各国每年均有不少人因  $\text{CO}$  中毒而失去生命. 一种  $\text{CO}$  分析仪的工作原理如图 4 所示, 该装置中电解质为氧化钇 - 氧化钠, 其中  $\text{O}^{2-}$  可以在固体介质 NASICON 中自由移动. 下列说法中错误的是 ( ).



图 4

- A. 负极的电极反应式为  $\text{CO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2$
- B. 工作时电极 b 做正极,  $\text{O}^{2-}$  由电极 a 向电极 b 移动
- C. 工作时电子由电极 a 通过传感器流向电极 b
- D. 传感器中通过的电流越大, 尾气中  $\text{CO}$  的含量越高

解析 该装置是原电池, 通  $\text{CO}$  的电极 a 是负极, 负极反应式为  $\text{CO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2$ , 故 A 正确; 正极为电极 b, 电极反应式为  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ , 负极  $\text{CO}$  失电子, 需要与  $\text{O}^{2-}$  结合, 故  $\text{O}^{2-}$  由电极 b 向电极 a 移动, B 项错误; 工作时电子从负极 a 通过传感器流向电极 b, 故 C 项正确;  $\text{CO}$  的含量越大, 原电池放电时产生的电流就越大, 故 D 正确.

思路总结 像例 4、例 5 这种给出图示的新型原电池的考查往往都是落点很低, 考查的也都是基本的知识点. 根据信息的不同采取不同的解题思路:

1. 有时根据给出的两极材料的活泼性或性质判断出正负极; 有时根据箭头标注的物质变化, 进入的为反应物, 出来的是生成物, 结合物质所含元素化合价的变化确定正负极.
2. 根据标注的电子流向判断电源的正负极, 电子流向与电流方向相反, 电子由电源的负极流出, 流入到正极.
3. 固体电解质或者有离子交换膜的题目, 一般能够传导离子, 离子在一个电极上生成, 在另一个电极上消耗, 结合这个书写电极反应式.

( 收稿日期: 2015 - 07 - 25 )