原电池中电极反应式书写探究

高志胜

摘　要：电化学中电极反应式的书写既是高中化学教学中的一个重点和难点，也是历年高考中的热频考点。学生在书写时总觉得不易着手，究其原因在于缺乏从电化学的理论基础“氧化还原反应”的角度进行深入分析和推理。本文从实际教学出发，侧重从氧化还原反应的角度剖析原电池中的正负极反应，探究对应电极反应式的书写。

关键词：原电池；氧化还原反应；氧化剂；还原剂；电极反应

一、分析正负极和电解质环境

1. 区分正负极

原电池中的正负两极，到底本身参不参与电极反应，需视具体情况而定。但要区分正负电极需首先分析对应的氧化还原反应，利用反应前后元素化合价的变化准确找出氧化剂和还原剂：所含元素化合价在反应后降低（得电子）的物质就是氧化剂，它所在的一极就是正极；所含元素化合价在反应后升高（失电子）的物质就是还原剂，它所在的一极就是负极。

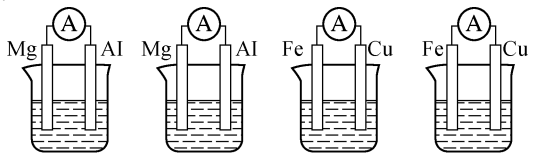
2. 电解质环境

电解质溶液（或固体电解质）在原电池结构中属于内电路，在其内部通过阴阳离子的定向移动传递电荷：阳离子向正极移动，阴离子向负极移动，从而使整个电路构成闭合回路。作为反应的参与者，电解质要么提供氧化性离子（即氧化剂）在正极上得电子，要么提供酸性或碱性环境协助反应进行。因此在书写原电池的电极反应时需要仔细分析电解质溶液（或固体电解质）中有哪些离子、向哪个方向移动，具体又是哪些离子参与了电极反应。

二、原电池中电极反应式的书写

1. 简单电极反应式的书写

例 1　写出如图所示的四个原电池装置中的电极反应式。



本题涉及两个问题：一是原电池正负极的判断，二是电极反应式的书写。分析时宜结合电极材料和电解质溶液先找出各自对应的氧化还原反应：氧化剂得电子的一极是正极，还原剂失电子的一极是负极。最后结合还原产物和氧化产物中对应元素的价态得出得失电子的数目，依原子守恒和电荷守恒写出电极反应式。

（1）中 Mg 比 Al 还原性更强，所以对应的氧化还原反应是 $Mg+2H^+=\!=\!=Mg^{2+}+H_2\uparrow$，Mg 是还原剂作负极，溶液中的 H^+ 是氧化剂在 Al 电极上得电子，Al 作正极，电极反应如下：

负极：$Mg+2e^-=\!=\!=Mg^{2+}$（氧化反应）

正极：$2H^++2e^-=\!=\!=H_2\uparrow$（还原反应）

（2）中虽然 Mg 比 Al 还原性更强，但 Mg 不与 NaOH 溶液反应，而 Al 能与之反应，对应的氧化还原反应是 $2Al+2OH^-+6H_2O=\!=\!=2AlO_2^-+3H_2\uparrow+4H_2O$（一般简写成 $2Al+2OH^-+2H_2O=\!=\!=2AlO_2^-+3H_2\uparrow$），通过分析化合价可知 Al 是还原剂，所以 Al 作负极；H_2O 是氧化剂在 Mg 电极上得电子，Mg 作正极，电极反应如下：

负极：$2Al+8OH^--6e^-=\!=\!=2AlO_2^-+2H_2O$（氧化反应）正极：$6H_2O+6e^-=\!=\!=3H_2\uparrow+6OH^-$（还原反应）（亦可简写成 $6H^++6e^-=\!=\!=3H_2\uparrow$）

（3）池中 Fe 虽然比 Cu 还原性强，但常温下与浓硝酸发生钝化，因此对应的氧化还原反应为 $Cu+4H^++2NO_3^-=\!=\!=Cu^{2+}+2NO_2\uparrow+2H_2O$，分析化合价变化可知 Cu 是还原剂，酸性条件下的 NO_3^- 作氧化剂，电极反应如下：

负极（Cu）：$Cu2e^-=\!=\!=Cu^{2+}$（氧化反应）

正极（Fe）：$2NO_3^-+4H^++2e^-=\!=\!=2NO_2\uparrow+2H_2O$（还原反应）

（4）池中 Fe、Cu 两个电极虽然不能与 NaCl 溶液直接反应，但还原性更强的 Fe 在该条件下能发生吸氧腐蚀。对应的氧化还原反应中还原剂是 Fe 作负极；氧化剂是 O_2，Cu 作正极。总反应为 $2Fe+O_2+2H_2O=\!=\!=2Fe(OH)_2$，电极反应如下：

负极：$2Fe-4e^-=\!=\!=2Fe^{2+}$（氧化反应）

正极：$O_2+4e^-+2H_2O=\!=\!=4OH^-$（还原反应）

2. 复杂电极反应式的书写

例 2　甲烷燃料电池电极反应式的书写

（1）在酸性条件下，总反应：$CH_4+2O_2=\!=\!=CO_2+2H_2O$

分析化合价变化可知 CH_4 是还原剂，O_2 是氧化剂。O_2 中的 O 为 0 价，生成物中 O 为 −2 价，所以在正极上 2 mol O_2 得 8 mol 电子生成 4 mol O^{2-}。因为电解质溶液呈酸性，所以 4 mol O^{2-} 结合 $8H^+$ 生成 4 mol H_2O。

正极：$2O_2+8H^++8e^-=\!=\!=4H_2O$。负极 CH_4 失电子，CH_4 中 C 为 −4 价，氧化产物 CO_2 中 C 为 +4 价，所以 1 mol CH_4 失 8 mol 电子再结合 H_2O 就能生成氧化产物 CO_2，书写过程中同时要注意原子守恒和电荷守恒。负极：$CH_4-8e^-+2H_2O=\!=\!=CO_2+8H^+$。

（2）在碱性条件下，分步反应式为：$2CH_4+4O_2=\!=\!=2CO_2+4H_2O$，$2CO_2+4OH^-=\!=\!=2CO_3^{2-}+2H_2O$，总反应为：$CH_4+2O_2+2OH^-=\!=\!=CO_3^{2-}+3H_2O$。

因为电解质溶液呈碱性，在正极氧化剂 O_2 得电子生成 O^{2-} 结合 H_2O 生成 OH^-。

正极：$2O_2+4H_2O+8e^-=\!=\!=8OH^-$

负极生成的 CO_2 直接与碱性电解质溶液中的 OH^- 反应生成 CO_3^{2-}。

负极：$CH_4+10OH^-8e^-=\!=\!=CO_3^{2-}+7H_2O$

综上所述，原电池反应在本质上属于氧化还原反应。如能从总反应角度出发找出氧化剂和还原剂以及还原产物和氧化产物，结合电解质中离子的性质，书写电极反应将不再是难事。当然正负极反应作为整个氧化还原反应的两个半反应，在某些情况下我们往往先写出两者中较简单的一极反应，再用总反应减去这极反应就可得到另一极反应。

参考文献：

[1]牛玉芳，任明刚.原电池中电极反应的书写方法和技巧[J].现代阅读，2011，09：137.

[2]重庆大学物理化学教研室编.物理化学[M].重庆：重庆大学出版社，2008：159.

作者简介：

高志胜，甘肃省白银市，甘肃省白银市会宁县第五中学。

万方数据