

运用微粒与守恒策略速写燃料电池电极反应式

黑龙江省大庆市铁人中学 (163411) 王福才
 黑龙江省大庆市第五十六中学 (163813) 卢国锋

燃料电池种类繁多的原因在于,燃料有氢气、烃、肼(N₂H₄)、醇类、氨、煤气等液体或气体.电解质又分为液态与固态,如稀硫酸、氯化钠溶液、氢氧化钠溶液、熔融的碳酸盐、固态常用氧化锆-氧化钇,这也给书写电极反应式造成了困难.本文通过分析典型反应前后微粒的形式,运用得失电子、电荷、原子三种守恒关系,巧妙突破难点.

方法精讲:

(1)微粒的确定方法:燃料在负极区氧化,氧化剂在正极区还原,首先结合装置图确定生成微粒;其次结合燃料燃烧的化学方程式,确定生成微粒;第三结合电解质的酸碱性和微粒的共存情况,确定生成微粒.

(2)确定得失电子方法:燃料失电子总数,氧化剂得电子总数,等于变价元素角标×(高价-低价).

(3)确定电荷守恒方法:失电子带正电荷,结合电解质中带电微粒,左侧添加阴离子使净电荷为零,或右侧添加阳离子使电荷守恒.同法确定得电子情况.

(4)确定原子守恒方法:观察初步成型的电极反应式,结合电解质情况,加水或二氧化碳等微粒,调整化学计量数.

方法示范:

例1 甲醇燃料电池(DMFC)被认为是21世纪

电动汽车最佳候选动力源.甲醇燃料电池的结构示意图如图1.甲醇进入____极(填“正”或“负”),写出该极的电极反应式_____.

解法点拨 燃料电池的电极只是一个催化转化元件,燃料进

入负极室,发生氧化反应,氧化剂进入正极室发生还原反应.①分析微粒,图示信息CH₃OH转化微粒是CO₂,CH₃OH→CO₂②分析得失电子情况,CH₃OH得一个氧原子升高2价,失四个氢原子升高4价,写出失电子的反应式CH₃OH-6e⁻→CO₂.③调整反应式两边电荷与原子,左侧失6e⁻带六个正电荷,考虑电池中有氢离子交换膜,右侧补加6H⁺,根据原子守恒左侧补加一个水分子,该极的电极反应式CH₃OH-6e⁻+H₂O=CO₂+6H⁺.

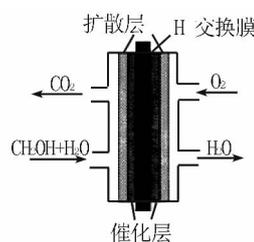


图1

例2 瑞典ASES公司设计的曾用于驱动潜艇的液氨-液氧燃料电池示意图如图2,写出电极1与电极2的电

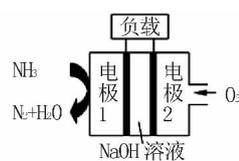


图2

►加思索的写上“慢”,然而,带入公式可知速率是加快了: $v = 2.73 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (0.1 - 0.01 \times 1/2) \text{ mol/L} \times (0.01 + 0.01 \times 1/2) \text{ mol/L} = 3.89 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$.出现这种错误的原因是由于学生受“浓度减小,速率减慢”这一已有知识的干扰,而忽略了题给的公式.

答案:

(1) $2.73 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ (2)快.

3. 机械模仿

在解答信息给予题时,有些学生只会一味的模仿题给信息,而不去理解题给信息的实质,导致答题错误.学生在做题时,认真分析题给信息,深刻理解题给信息的实质,就可避免此类错误.

例9 卤代烃在NaOH存在下水解,是一个典

型的取代反应,其实是带负电的原子团取代了卤代烃中的卤原子,例如:CH₃CH₂CH₂Br+OH⁻→CH₃CH₂CH₂OH+Br⁻.写出下列方程式:

(1)CH₃CH₂Br+NaHS→_____;

(2)CH₃I+CH₃COONa→_____.

解析 此题有以下两例错误:①CH₃CH₂Br+NaHS+H₂O→CH₃CH₂OH+NaBr+H₂S;②CH₃I+CH₃COONa+H₂O→CH₃OH+CH₃COOH+NaI.这两例错误均是机械模仿所致,因为题中信息指出:只要带负电就可取代溴原子,不必要一定是OH⁻.

答案:

(1)CH₃CH₂Br+NaHS→CH₃CH₂HS+NaBr;

(2)CH₃I+CH₃COONa→CH₃OOCCH₃+NaI.

(收稿日期:2014-05-04)

极反应式 ____ . 电池总反应 ____ .

解法点拨 电极 1 发生氮的氧化反应, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, 化合价升高 6 价, $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2$ 电解质溶液为 NaOH , 调整电荷关系 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2$, 调整原子个数, 右侧添加六个水分子, 完成书写 $2\text{NH}_3 - 6\text{e}^- + 6\text{OH}^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. 电极 2 发生氧气的还原反应, 碱性条件 O_2 变为 H_2O 或 OH^- , 化合价降低 4 价, $\text{O}_2 + 4\text{e}^- = ?$ 电荷关系可推断右侧应为 4OH^- , $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, 调整原子个数左侧添加 2 个水分子, $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$. 两电极得失电子守恒, 电极 1 两边乘 2, 电极 2 两边乘 3, 电池总反应为: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

例 3 用 Na_2CO_3 熔融盐作电解质, CO 、 O_2 为原料组成的新型电池的研究取得了重大突破. 该电池示意图如图 3: 负极电极反应式为 ____, 为了使该燃料电池长时间稳定运行, 电池的电解质组成应保持稳定, 电池工作时必须有部分 A 物质参加循环. A 物质的化学式为 ____.

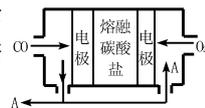


图 3

解法点拨 燃料电池因电化学反应的最终产物与燃料燃烧的产物相同而得名. 该电池的总反应为: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, 负极 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 化合价升高 2 价, $\text{CO} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2$ 左侧带两个正电荷, 右侧电中性, 电荷守恒左侧添加 CO_3^{2-} , $\text{CO} - 2\text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$ 配平碳氧原子, $\text{CO} - 2\text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{CO}_2$. 正极 $\text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 左侧带负电荷, 生成物只能是 CO_3^{2-} , 电荷决定其化学计量数为 2, $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$, 依据原子守恒左侧添加 2CO_2 , $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 = 2\text{CO}_3^{2-}$. 参与循环的应是 CO_2 .

例 4 NO_2 、 O_2 和熔融 NaNO_3 可制作燃料电池, 其原理见图 4. 该电池在使用过程中石墨 I 电极上生成氧化物 Y, 其电极反应为: ____.

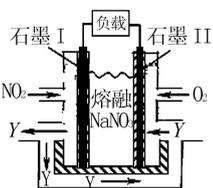


图 4

解法点拨 NO_2 被氧化生成 N_2O_5 , $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ 化合价升高 2 价, $2\text{NO}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$, 左侧带两个正电荷, 右侧电中性, 电荷守恒左侧添加 NO_3^- , $2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$, 根据原子守恒 N_2O_5 前化学计量数为 2, $2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3^- - 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_5$, 也可以写成化简形式, $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^- - \text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_5$.

例 5 以甲烷为燃料的新型电池, 其成本大大低于以氢为燃料的传统燃料电池, 目前得到广泛的研究, 如图 5 是目前研究较多的一类固体氧化物燃料电池工作原理示意图. B 极上的电极反应式为 ____.

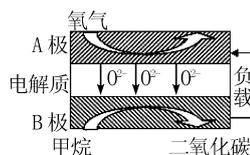


图 5

解法点拨 B 极通入甲烷为负极, 负极发生氧化反应, 生成微粒是 CO_2 , $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ 化合价升高 8 价, $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2$, 左侧带八个正电荷, 右侧电中性, 左侧添加 O^{2-} , $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$, 根据原子守恒右侧补加两个水分子, $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

方法巩固:

1. 以天然气(假设杂质不参与反应)为原料的燃料电池示意图如图 6 所示. 放电时, 负极的电极反应式为 ____.

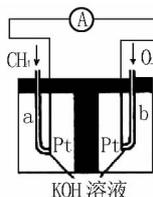


图 6

2. 图 7 为绿色电源“二甲醚燃料电池”的工作原理示意图. 则 a 电极的反应式为: ____.

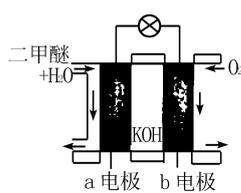


图 7

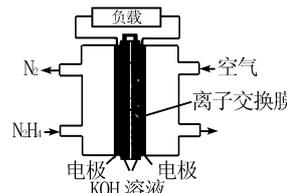


图 8

3. 一种以肼(N_2H_4)为燃料的电池装置如图 8 所示. 该燃料电池的电极材料采用多孔导电材料, 以提高电极反应物在电极表面的吸附量, 并使它们与电解质溶液充分接触, 以空气中的氧气作为氧化剂, KOH 溶液作为电解质. 负极上发生的电极反应为 ____.

4. 如图 9 以 H_2 、 O_2 、熔融盐 Na_2CO_3 组成燃料电池, 石墨 I 电极上的电极反应式为 ____.

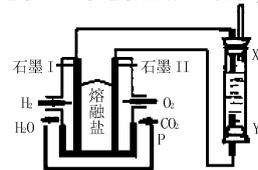


图 9

氧化还原反应计算题分类例析

河南省鲁山县第三高级中学 (467300) 师殿峰

一、通过计算求氧化产物或还原产物的化学式

例 1 硫代硫酸钠可作为脱氯剂, 已知 25.0 mL 0.100 mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液恰好把 224 mL (标准状况下) Cl₂ 完全转化为 Cl⁻ 离子, 则 S₂O₃²⁻ 将转化成()。

- A. S²⁻ B. S C. SO₃²⁻ D. SO₄²⁻

解析 设 S₂O₃²⁻ 离子的氧化产物中硫元素的化合价为 x 。因 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 2(x-2)\text{e}^- \rightarrow 2\overset{x}{\text{S}}$; 则根据得失电子守恒原则得, $\frac{0.224 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 2(x-2)$, 解得 $x = +6$ 。故答案为 D。

例 2 (2012 年高考海南化学卷) 将 0.195 g 锌粉加入到 20.0 mL 的 0.100 mol · L⁻¹ MO₃⁺ 溶液中, 恰好完全反应, 则还原产物可能是()。

- A. M B. M²⁺ C. M³⁺ D. MO²⁺

解析 设还原产物中 M 的化合价为 x 。因 Zn

$-2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, $\text{MO}_3^+ + (5-x)\text{e}^- \rightarrow \overset{x}{\text{M}}$; 则根据得失电子守恒原则得, $\frac{0.195 \text{ g}}{65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ L} \times (5-x)$, 解得 $x = +2$, 即还原产物可能为 M²⁺。故答案为 B。

二、计算氧化产物或还原产物中某元素的化合价

例 3 24 mL 0.05 mol · L⁻¹ XO₃²⁻ 离子的溶液, 恰好与 20 mL 0.02 mol · L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 溶液完全反应; 已知 K₂Cr₂O₇ 被还原得到 Cr³⁺ 离子, 则元素 X 在氧化产物中的化合价为()。

- A. +2 B. +4 C. +6 D. +7

解析 设元素 X 在氧化产物中的化合价为 x 。因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \times 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$, $\text{XO}_3^{2-} - (x-4)\text{e}^- \rightarrow \overset{x}{\text{X}}$; 则根据得失电子守恒原则得, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 6 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 24 \times 10^{-3} \text{ L} \times (x-4)$, 解得 $x = +6$ 。故答案为 C。

► 5. 熔融碳酸盐燃料电池(MCFS), 发明于 1889

年。现有一个碳酸盐燃料电池, 以一定比例 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 低熔混合物为电解质, 操作温度为 650℃, 在此温度下以镍为催化剂, 以煤气(CO、H₂)

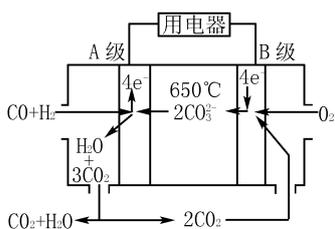


图 10

的体积比为 1:1 直接作燃料, 其工作原理如图 10 所示。A 电极的电极反应方程式为 _____。

6. 由 MgO 可制成“镁—次氯酸盐”燃料电池, 其装置示意图如图 11, 则正极的电极反应式为 _____。

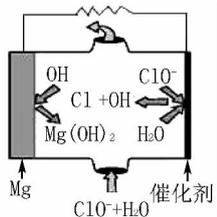


图 11

7. 某实验小组依据甲醇燃烧的反应原理, 设计如图 12 所示的电池装置。(1) 该电池正极的电极反应为 _____。(2) 以甲醇为燃料还可制作新型燃料电池, 电池的正极通入 O₂, 负极通入甲醇, 用熔融金属氧化物 MO 作电解质(可传导 O²⁻)。该电池负极发生的电极反应是 _____。

8. 据报道, 以硼氢化合物 NaBH₄ (B 元素的化合价为 +3 价) 和 H₂O₂ 作原料的燃料电池, 负极材

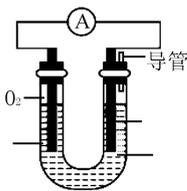


图 12

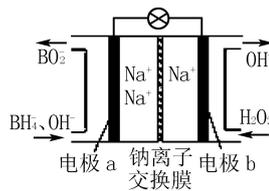


图 13

料采用 Pt/C, 正极材料采用 MnO₂, 可用作空军通信卫星电源, 其工作原理如图 13 所示。电池的负极反应为: _____。

参考答案:

1. $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 10\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{CH}_3\text{OCH}_3 - 12\text{e}^- + 16\text{OH}^- = 2\text{CO}_3^{2-} + 11\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CO} + \text{H}_2 - 4\text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} = 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Mg} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{Mg}(\text{OH})_2$
7. (1) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$
(2) $\text{CH}_3\text{OH} - 6\text{e}^- + 3\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- - 8\text{e}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$

(收稿日期: 2014-02-12)