



原电池中离子定向移动的“推手”

鲁战胜 汤华森 王后雄

(华中师范大学化学教育研究所 湖北 武汉 430079)

摘要:从理论和实验两个方面分析了原电池中离子定向移动的原因,得出了原电池电解质溶液中的离子因受到电场力和扩散力的共同作用而定向移动的结论。

关键词:原电池;离子定向移动;电场力;扩散力

文章编号:1002-2201(2012)11-0034-02

中图分类号:G632.4

文献标识码:B

一、问题的提出

关于原电池电解质溶液中阴、阳离子的定向移动问题,目前三个版本的高中化学教材都没有做过多的论述。鲁科版在“追根寻源”栏目中较为详细地分析了铜锌原电池外电路中电子的持续流动形成了电流,而对于电解质溶液(电池内电路)中阴、阳离子的移动只字未提;苏教版提到了为使电解质溶液保持电中性,盐桥中 Cl^- 和 K^+ 的定向移动方向,对于 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液中离子的移动也没有提到;人教版在苏教版的基础上多了一句“在原电池的内部,两极浸在电解质溶液中,并通过正负离子的定向运动而形成内电路”,但也没有提到离子具体的移动方向和移动原因。

任何温度下都是自发的,但由于反应放出的热量小于活化能的“能垒”,反应需要在约 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 持续加热才能持续进行,但在合适的催化剂下,可以在比较低的温度下自发进行。

三、误区三:任意温度下反应均不自发就是不进行

对于 ΔH 为正值, ΔS 为负值,即焓增、熵减的反应,无论温度多高, ΔG 总是大于零,因而反应总是不自发的,但不代表反应不发生,只是需要环境对体系提供非体积功。

比如对于 $3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_3(\text{g})$, 在 298 K 、标准压力下, $\Delta H_{\text{m},\text{r}}^\circ[\text{O}_3(\text{g})] = 142.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ[\text{O}_3(\text{g})] = 237.7\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205.029\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 $\Delta S = 2 \times 237.7\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \times 205.029\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -139.687 < 0$ 。显然这是一个焓增、熵减的反应,温度不能改变 ΔG 的正负值, ΔG 始终为正值,因此在任意温度下,该反应都是不能自发进行的,但在放电条件下,这个反应就发生了。实验室利用对氧气无声放电来获得臭氧,家用臭氧消毒柜也是这个原理。

再比如石墨转化为金刚石,在 298 K 、标准压力下 $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$, $\Delta H = 1.88\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -3.26\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。尽管反应热不大,但该反应是一个焓增、熵减的反应,在任何温度下均不自发,但在高温克服活化能和高压外力做功作用下,利用石墨可以制得金刚石。工业上正是以 Co 或 Ni 为催化剂,在 $5 \times 10^6\text{ kPa} \sim 6 \times 10^6\text{ kPa}$ 和 1273 K 的条件下,将石墨转化为金刚石的。

笔者认为,教材之所以这样处理,是因为电解质溶液中离子移动的方向和原因比较复杂,不适合向高中阶段的学生介绍。但是由于考试中会涉及原电池中离子移动方向的问题,于是各种教参、教辅及某些期刊中的文章就为学生总结了这样一条“规律”:原电池电解质中阴、阳离子移动的方向可以根据电流的方向来判断,阳离子移动的方向和电流的方向相同,阴离子移动的方向和电流的方向相反,即阳离子流向正极,阴离子流向负极(原电池内电路中电流的方向是负极流向正极)。果真如此吗?

二、理论分析

要回答这一问题,首先应搞清楚原电池电解质溶液中阴、

综上所述,温度高低不是判断自发性的依据,不管是高温还是低温条件下,环境和体系都可以有热的交换。因此不能说在高温下的反应就是非自发,而低温下的反应就是自发的。一般来说,正向在任何温度下自发,逆向则是任何温度下均非自发。而对于焓熵同号的反应,比如焓减、熵减,正向低温自发,则逆向为高温自发。如 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 低温是反应正向自发,而高温是 NH_4Cl 自发分解为 NH_3 和 HCl 。

参考文献

- [1] 上海师范大学,河北师范大学,华中师范大学,等. 物理化学上册[M]. 第3版. 北京:高等教育出版社,1991:13-52.
- [2] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学. 无机化学上册[M]. 第3版. 北京:高等教育出版社,1992:143-155.
- [3] 宋心琦,何少华. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修4)[M]. 第3版. 北京:人民教育出版社,2007.
- [4] 人民教育出版社,课程教材研究所,化学课程教材研究开发中心. 化学反应原理教师教学用书[M]. 北京:人民教育出版社,2007:51.
- [5] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(实验)[S]. 北京:人民教育出版社,2003.

(本文编辑:言 灵)

阳离子移动的原因。下面以三个版本的教材中都出现的铜锌原电池为例,来分析电解质溶液中离子所受到的两种力。

1. 电场力

在两电极接通之前,锌电极和 ZnSO_4 溶液接触后在锌的表面发生反应: $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。达到平衡后,锌电极表面和溶液的界面

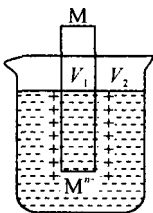


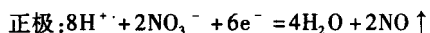
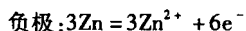
图1 示意图

两侧电荷不均等,形成了如图1所示的双电层结构。同理,在铜表面与 CuSO_4 溶液也会达到类似的平衡。由于锌原子比铜原子失电子能力强,锌表面积累的电子就会比铜表面积累的电子多。相应的,锌电极表面附近溶液的界面富集的 Zn^{2+} 也会比铜电极表面附近溶液界面的 Cu^{2+} 多,这样就分别在外电路和内电路(电解质溶液)中形成了两个电场线方向相反的电场。其中外电路中铜极的电势高于锌极的电势,电子就从锌极定向地向铜极移动,这是原电池具有电动势的原因;而电解质溶液内部,锌表面附近的溶液界面的电势高于铜表面附近的溶液界面的电势,由于阴离子带负电荷,受到指向锌电极的电场力而向锌极(负极)移动,阳离子带正电荷则受到指向铜电极(正极)的电场力而向铜极移动。

2. 扩散力

仍以铜锌原电池为例,随着电极反应的进行,锌极附近不断生成 Zn^{2+} ,造成锌极附近的 Zn^{2+} 浓度高于溶液主体的 Zn^{2+} 浓度,而铜极附近不断消耗 Cu^{2+} ,造成铜极附近的 Cu^{2+} 浓度低于溶液主体的 Cu^{2+} 浓度,这样就产生了浓度差。根据熵增原理,电解质溶液中的离子浓度会自发地从高浓度区域向低浓度区域扩散,从而使整个浓度体系中的各离子浓度分布均匀。通常把这种由于浓度差而离子定向移动的作用叫做扩散力。

如果全部以铜锌原电池为例,我们会发现这两种力的作用效果是一样的,文章开始说的“规律”似乎也是正确的。但不是所有的原电池这两种力的效果都是相同的。以高中熟悉的Zn与稀 HNO_3 反应所构成的原电池(正极材料仍为铜)为例我们来加以分析。电极发生的反应为:

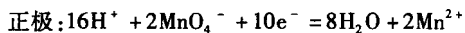
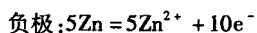


选择 NO_3^- 进行分析,电解质溶液内锌极附近的电势高,铜极附近的电势低,则带负电荷的 NO_3^- 受到由铜极指向锌极的电场力。由于铜极附近不断消耗 NO_3^- ,则铜极附近 NO_3^- 的浓度低于溶液主体 NO_3^- 的浓度,这就会使 NO_3^- 受到由锌极指向铜极的扩散力,与其受到的电场力的方向相反。而实际上 NO_3^- 受到的扩散力通常会大于电场力,而使其向铜极移动,这就是前面所谓的“规律”的一个反例。

三、实验验证

由于 NO_3^- 移动的方向不能直接观察,其浓度也不易测定,受电解池中离子移动演示实验的启发,笔者做了如下的实验来说明问题。

1. 实验原理



2. 实验装置

实验装置如图2所示。

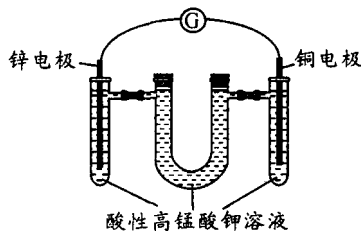


图2 实验装置

3. 实验现象

电流计向锌极偏转,铜极有气泡生成,随着电解的进行,锌极附近和铜极附近的紫红色依次变浅。

4. 现象分析

由于锌极不消耗 MnO_4^- ,铜极消耗 MnO_4^- ,锌极附近和铜极附近的紫色依次变浅的原因是 MnO_4^- 由锌极向铜极发生了移动,而这种移动的方向与其受到的电场力的方向相反,扩散力的方向相同。

有的文章指出原电池中阴、阳离子的移动完全靠扩散力,而无静电力。我们可以用盐桥中阴、阳离子的移动来证明这一观点是片面的。

在铜锌原电池的盐桥中, Cl^- 只移向 ZnSO_4 溶液, K^+ 只移向 CuSO_4 溶液,如果仅仅用扩散力来解释的话,由于开始时盐桥中 Cl^- 和 K^+ 的浓度都高于两边的电解质溶液中对应的离子浓度,那么盐桥中任何一种离子都会有两个移动方向,这与实际情况相矛盾。因此仅仅用扩散力来解释原电池中阴、阳离子定向移动的原因是片面的。

四、结论

原电池中阴、阳离子定向移动的原因,主要是离子受到了电场力和扩散力的共同作用。在通常情况下这两种力的作用方向是一致的,但在含有 NO_3^- 、 MnO_4^- 等有强氧化性阴离子的酸性电解质溶液中,这些能够表现强氧化性的阴离子受到的电场力和扩散力的方向是相反的,此时扩散力通常占主导地位。

参考文献

- [1] 王明召,等.普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修)[M].济南:山东科技出版社,2006:23.
- [2] 王祖浩.普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修)[M].南京:江苏教育出版社,2006:13.
- [3] 宋心琦,等.普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修)[M].北京:人民教育出版社,2007:71-72.
- [4] 华中师范大学,等.分析化学[M].第3版.北京:高等教育出版社,2010:158.
- [5] 张高蒙.“百问出真知”之原电池释疑[J].新高考,2009,(9):41-43.
- [6] 陈伯雄.关于“离子移动的演示实验”[J].中学化学教学参考,1985,(1):40-41.
- [7] 黄应平,黄丽萍.原电池中离子移动方式的探究[J].科技文汇,2009,(12):197,205.

(本文编辑:李鑫)