



能设计成原电池的反应一定是放热反应吗?

邢瑞斌 张凤香

(沂水县第二中学 山东 沂水 276400)

摘要:目前复习资料中有几道类似习题反映了一个“习惯性错误”:只有放热型的氧化还原反应才可设计成原电池。通过例证实验、定量计算及定性分析得出:只要是氧化还原反应,不管是吸热反应还是放热反应,从理论上讲都可以设计成一定的原电池。

关键词:原电池反应;氧化还原反应;放热反应;吸热反应

文章编号:1002-2201(2014)09-0046-02

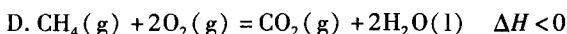
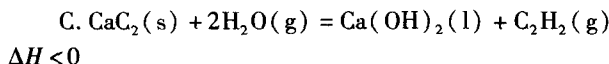
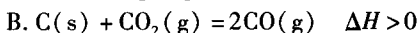
中图分类号:G632.0

文献标识码:B

在我们的日常教学中,难免会碰到一些想当然的习惯性错误。一般来说,明显的错误很难长久流行下去,因为对明显的错误,教师早已在日常反思教学中进行纠正。相对地,有些比较难发现的错误容易影响教学,但也总会有教师在第一时间到相关的专业杂志上撰文纠正,以避免在实际教学中以误传误。笔者今天要讨论的是目前复习资料中较为流行的几道类似经典习题,并分析其给我们日常教学造成的一些误导。

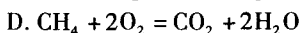
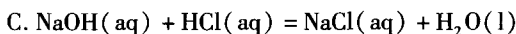
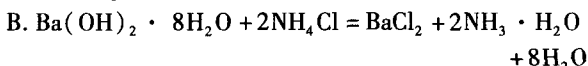
一、问题提出

题目 1.原电池反应通常是放热反应,下列化学反应在理论上可设计成原电池的是()。



相应解答过程为:能构成原电池的条件之一是该反应为放热反应,即 $\Delta H < 0$,且该反应必须是能自发进行的氧化还原反应。答案只能是 D。

题目 2.实验证明,形成原电池的反应通常是放热反应,下列反应在理论上可设计成原电池的是()。



同理,该题的答案也只能是 D。

由以上两道习题的表述和分析似乎可以看出,能够设计成原电池的氧化还原反应在通常情况下必须是放热反应,否则就不可以设计成原电池。如不及时纠正,对这样的习题进行久而久之的练习与分析,就会给我们的实际教学造成一种误导——只有放热型的氧化还原反应才可设计成原电池。但查阅高中化学教材,对形成原电池的前提条件却只是“能够自发进行的氧化还原反应”,根本没有强调必须是放热反应。那么,是真的只有放热型氧化还原

反应才可设计成原电池,而吸热型自发氧化还原反应就不能设计成原电池吗?

二、网友讨论

以下是某高中化学教师教研 QQ 群中关于“能设计成原电池的反应是吸热反应还是放热反应?”问题讨论的保留言。

网友 1:我认为从能量转化的角度考虑,应该是放热的。平时是化学能转化为热能,现在是化学能转化为电能。可很多资料都说自发的氧化还原反应即可,我也不是很清楚。

网友 2:既然能设计成原电池,说明它已经具备“ $\Delta G = -nFE$ ”,其中 $E > 0$ 了, $\Delta G < 0$,则反应自发。一方面,由于电池的工作导致化学能转化为电能,自然是化学能降低了,由此不难理解“设计成原电池的氧化还原反应应该是放热反应”。另一方面,目前所有的已经研发成功的电池全部都是放热型(前后化学能降低)的。因为熵变对吉布斯自由能变影响比焓变弱,而且熵增的氧化还原反应往往是一些分解型的氧化还原反应,在设计电池上存在困难——氧化与还原难分区域设计成两个实际实用的半电池。

网友 3:既然能设计成原电池,说明它已经具备“ $\Delta G = -nFE$ ”,其中 $E > 0$ 了,因此,原电池反应应该是放热型的氧化还原反应。

网友 4:大家还记得砷酸和亚砷酸—碘离子与碘单质,通过调节 pH 来使反应转换方向的电池吧?每一次一个方向的电池,就是一个化学能释放的过程,下一次换了方向,则仍是化学能的释放过程。再者,原电池是什么?——化学能转化为电能的装置!因此,原电池反应应该是放热型的氧化还原反应。

……

三、例证实验

我们来看这样一道经典实验题目。

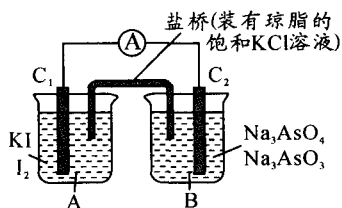
题目 3.已知反应 $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$ 是可逆反应。设计如附图所示装置(C_1 、 C_2 均为石墨电极),分别进行下述操作:



I. 向 B 烧杯中逐滴加入浓盐酸。

II. 向 B 烧杯中逐滴加入 40% NaOH 溶液。

结果发现电流表指针均发生偏转。试回答下列问题：



附图 实验装置

(1) 两次操作中指针为什么发生偏转？

(2) 两次操作过程中指针偏转方向为什么相反？试用化学平衡移动原理解释。

(3) I 操作过程中 C₁ 棒上发生的反应为_____。

(4) II 操作过程中 C₂ 棒上发生的反应为_____。

参考答案：(1) 两次操作中均能形成原电池，化学能转变成电能。

(2) I 加酸， $c(\text{H}^+)$ 增大，平衡向正反应方向移动， AsO_4^{3-} 得电子， I^- 失电子，所以 C₁ 极是负极，C₂ 极是正极。II 加碱， $c(\text{OH}^-)$ 增大，平衡向逆反应方向移动， AsO_3^{3-} 失电子， I_2 得电子，此时，C₁ 极是正极，C₂ 极是负极。故化学平衡向不同方向移动，发生不同方向的反应，电子转移方向不同，即电流表指针偏转方向不同。

(3) $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$

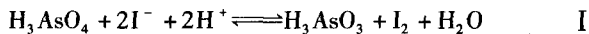
(4) $\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

从题目可以看出， $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 是可逆反应，无论反应向正方向进行还是向逆方向进行，都能形成原电池，对于每个自发方向的反应则一定符合 $\Delta G < 0$ 的条件。这样就会产生一个疑问：假若平衡向正反应进行时是放热反应，根据能量守恒定律，则平衡的逆过程一定为吸热反应。从以上题目的操作与现象可知，反应无论是向哪个方向进行，都能形成原电池。这样我们就不难得出一个结论：不但放热的自发氧化还原反应能设计成原电池，吸热的自发氧化还原反应也是可以设计成原电池的。

四、问题诠释

下面我们就从电池电动势 E 与电池反应的热力学量方面进行论证。

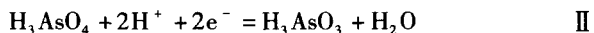
首先对题目 3 中的电池反应用电极电势来判断其反应进行的方向与程度，因溶液酸度对此反应有影响，故要考虑其溶液酸度^[1]。



当 $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{I}^-] = [\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = +0.56 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 仍为 $+0.535 \text{ V}$ 。

电池电动势 $E = 0.56 \text{ V} - 0.535 \text{ V} = 0.025 \text{ V}$ ， $E > 0$ ，反应从左向右进行。

当溶液中 $[\text{H}^+]$ 变为 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，粗略地看， $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 仍为 $+0.535 \text{ V}$ ，而 $\varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3)$ 电对的电极电势则发生了变化，即：



$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ &= 0.56 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1 \times [10^{-8}]^2}{1} \\ &= +0.088 \text{ V} \end{aligned}$$

这时，电池电动势 $E = 0.088 \text{ V} - 0.535 \text{ V} = -0.447 \text{ V}$ ， $E < 0$ ，反应逆向进行。

从热力学角度分析可知，电池反应热力学量与电动势最基本的关系式为^[2]： $\Delta_r G_m = -nFE$ （式中 n 为反应得失电子的物质的量， F 为法拉第常数）。在一定压力条件下，对上式对求偏微分，得：

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

[式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 是电池电动势随温度的变化率，称为电池电动势的温度系数。]

根据热力学关系， $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m$ ，所以 $\Delta_r S_m = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 。在定温条件下，反应的可逆热效应 $Q_r = T\Delta_r S_m$ ，故 $Q_r = T\Delta_r S_m = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 。因此，可由电池的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 是正是负来判断电池放电时是吸热还是放热。

对 I、II 两种情况电池反应的电动势 E 进行处理。

第 I 种情况下 $E > 0$ ，反应向右进行， $Q_r = T\Delta_r S_m = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$ ，电池放电时为吸热过程；第 II 种情况下 $E < 0$ ，反应逆向进行， $Q_r = T\Delta_r S_m = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$ ，电池放电时为放热过程。

由以上分析可以得出两点结论：第一，反应能否自发进行不是看反应是吸热还是放热，而是看反应的自由能大小。自由能越低，反应愈能够自发进行；自由能大于零，则反应就不能自发进行，其逆过程则容易进行。

第二，只要是氧化还原反应，不管是吸热反应还是放热反应，从理论上讲都可以设计成一定的原电池，以便来证明有电子转移发生。只不过在实际操作中有时会有困难，特别是有些比较复杂的反应，比如吸热反应 $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ 。在中学阶段虽未出现单独的吸热氧化还原反应设计成原电池的具体实例，但并不代表不能进行。

因此，在实际教学过程中，我们要与学生共同探讨知识的本质与内涵，就是超出高中所学范围，也要明确是非，说明清楚，而不要被习惯性错误误导了我们的教与学，从而犯科学性错误。

参考文献

- [1] 曹锡章，宋天佑，王杏乔，等. 无机化学（上册）[M]. 北京：高等教育出版社，1994：446.
- [2] 印永嘉，奚正楷，李大珍，等. 物理化学简明教程[M]. 第3版. 北京：高等教育出版社，1998：332.

（本文编辑：辛 玥）

