

氧化还原视角下的电化学高考试题解题技巧



福建 洪兹田 陈女婷

一、电化学知识在高考中的地位

原电池、电解池原理及其应用涉及化学理论、元素化合物知识以及化工生产应用,是高考必考的重点内容,电极反应式的书写是电化学考查的重点和难点。纵观近几年全国卷高考试题,对原电池、电解池的考查从未间断,其中应用原电池、电解池的工作原理分析新型电池、电极方程式的书写是高考热点。如 2014 年全国 I 非选择题中的四室电渗析法制备次磷酸,全国 II 选择题中的水溶液锂离子电池体系;2015 年全国 I 选择题中的微生物电池;2016 年全国 I 选择题中的三室式电渗析法处理含 Na_2SO_4 废水,全国 II 选择题中的 $\text{Mg}-\text{AgCl}$ 电池,III 卷选择题中的锌-空气燃料电池等。

二、氧化还原视角下建构电化学知识体系

1. 氧化还原反应与电化学反应的关系

氧化还原反应的知识是电化学学习的基础,电化学的应用是对氧化还原反应知识的升华。电极反应实际上是氧化还原反应的半反应。将电化学和氧化还原反应进行联系,把电极反应式的书写和缺项配平进行综合,电极反应式的书写就变成了氧化还原反应的缺项配平。所以,电化学实际上是氧化还原反应的另一种考查形式。

2. 氧化还原视角统领下电化学反应规律

项目	原电池	电解池
电化学规律	自发的氧化还原反应	非自发的氧化还原反应
	正极发生还原反应,负极发生氧化反应	阴极发生还原反应,阳极发生氧化反应
	阴离子向负极移动,阳离子向正极移动	阴离子向阳极移动,阳离子向阴极移动
氧化还原反应规定	化合价升高、失去电子、发生氧化反应的是还原剂,还原剂被氧化为氧化产物; 化合价降低、得到电子、发生还原反应的是氧化剂,氧化剂被还原为还原产物	
物理学规定	电子流入的电极称为正极,电子流出的电极为负极	
电化学规定	发生还原反应的电极称为阴极,发生氧化反应的电极称为阳极	

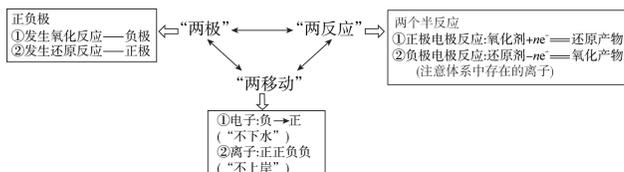
续表

项目	原电池	电解池
氧化还原视角统领下的原电池和电解池的反应	思维模型:还原剂(阳极反应物) $\xrightarrow{e^-}$ 氧化剂(阴极反应物)	
	阳极反应式:还原剂 $-ne^-$ = 氧化产物, 阴极反应式:氧化剂 $+ne^-$ = 还原产物	
	原电池的负极反应、电解池的阳极反应都是失去电子的氧化反应,原电池的正极反应、电解池的阴极反应都是得到电子的还原反应	

三、原电池和电解池的思维模型

1. 原电池的思维模型

原电池通常由五部分组成:负极材料、正极材料、还原剂、氧化剂、电解质。负极材料与正极材料的主要作用是导电,电解质溶液传递离子形成电流回路,还原剂在负极上失去电子,氧化剂则在正极上得到电子。生产和生活中各种新型化学电源(包括各种燃料电池),虽然反应原理比较复杂,但还是遵循原电池的基本原理。即利用“两极”“两移动”“两反应”进行分析,思维模型如图所示。



例题 1 (2016 全国 II, 11) $\text{Mg}-\text{AgCl}$ 电池是一种以海水为电解质溶液的水激活电池。下列叙述错误的是 ()

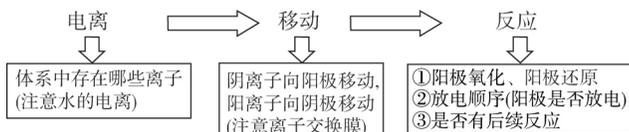
- A. 负极反应式为 $\text{Mg} - 2e^- = \text{Mg}^{2+}$
 B. 正极反应式为 $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$
 C. 电池放电时 Cl^- 由正极向负极迁移
 D. 负极会发生副反应 $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

解析:由题给信息, Mg 是还原剂, AgCl 是氧化剂,故金属 Mg 作原电池的负极,负极反应为 $\text{Mg} - 2e^- = \text{Mg}^{2+}$, 正极反应为 $2\text{AgCl} + 2e^- = 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$, A 正确, B 错误;对原电池来说,阴离子由正极移向负极, C 正确;由于镁是活泼金属,则负极会发生副反应 $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$, D 正确。

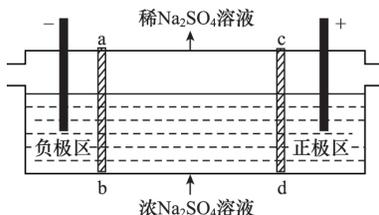
答案: B

2. 电解池的思维模型

电解池通常由六部分组成:电源、阴极材料、阳极材料、还原剂、氧化剂、电解质。阳极材料与阴极材料的主要作用是导电,电解时电子由电源负极流向阴极,由阳极流向电源正极,电解质溶液中离子的定向移动形成电流。还原剂在阳极上失去电子,氧化剂则在阴极上得到电子。以此模型去分析生产和生活中的新型电解池,思维模型如图所示。



例题 2 (2016 全国 I, 11) 三室式电渗析法处理含 Na_2SO_4 废水的原理如图所示,采用惰性电极,ab,cd 均为离子交换膜,在直流电场的作用下,两膜中间的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 可通过离子交换膜,而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室。下列叙述正确的是 ()



- A. 通电后中间隔室的 SO_4^{2-} 离子向正极迁移,正极区溶液 pH 增大
- B. 该法在处理含 Na_2SO_4 废水时可以得到 NaOH 和 H_2SO_4 产品
- C. 负极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, 负极区溶液 pH 降低
- D. 当电路中通过 1 mol 电子的电量时,会有 0.5 mol 的 O_2 生成

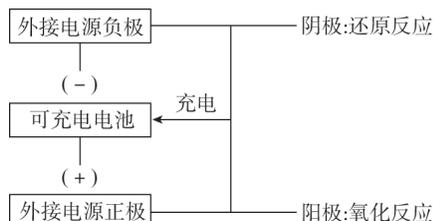
解析: 用惰性电极电解 Na_2SO_4 溶液本质为电解水。在电解池中, SO_4^{2-} 等阴离子向正极区(阳极)移动,正极区(阳极)发生如下反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (或 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$), pH 减小, A 错误; 负极区(阴极)反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$), 为了维持电荷平衡,中间区域的 Na^+ 迁移到负极区(阴极),与生成的 OH^- 结合形成 NaOH ; 正极区(阳极)发生如下反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (或 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$), 中间区域的 SO_4^{2-} 迁移到正极区(阳极),与生成的 H^+ 结合形成 H_2SO_4 , B 正确; 负极区(阴极)反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$), 负极区(阴极)附近溶液 pH 增大, C 错误; 由正极区(阳极)反应可知 $4\text{e}^- \sim \text{O}_2$, 因此转移 1 mol 电子,会有

0.25 mol O_2 生成, D 错误。

答案: B

3. 二次电源的思维模型

二次电池放电时发生原电池反应,充电时发生电解池反应。放电时负极失去电子,而充电时充电电池的负极需要重新得到电子,必须作电解池的阴极,应与电源的负极相连。正极放电时得到电子,而充电时则失去电子做阳极,思维模型如图所示。



例题 3 (2016 全国 III, 11) 锌-空气燃料电池可用作电动车动力电源,电池的电解质溶液为 KOH 溶液,反应为 $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。下列说法正确的是 ()

- A. 充电时,电解质溶液中 K^+ 向阳极移动
- B. 充电时,电解质溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 逐渐减小
- C. 放电时,负极反应为 $\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
- D. 放电时,电路中通过 2 mol 电子,消耗氧气 22.4 L (标准状况)

解析: 充电时发生电解池反应,放电时发生原电池反应。充电时,阳离子向阴极移动, A 错误; 放电时总反应为 $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, 则充电时生成氢氧化钾, $c(\text{OH}^-)$ 增大, B 错误; 放电时,锌在负极失去电子, C 正确; 标准状况下, 22.4 L 氧气的物质的量为 1 mol, 对应转移 4 mol 电子, D 错误。

答案: C

四、氧化还原视角下电极反应式的书写

电化学反应中考查电极反应式的具体书写,所涉及的往往是新型电池。结合氧化还原反应原理进行分析,建立如下思维步骤:

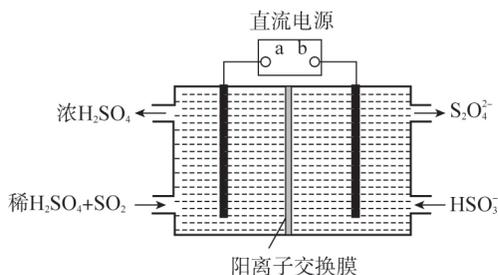
1. 根据题给信息判断电池类型(原电池或电解池);
2. 根据总反应或者题给信息,找出氧化剂、还原剂以及对应的产物;
3. 原电池的正极(或电解池的阴极)发生还原反应: 氧化剂 + $n\text{e}^- \rightarrow$ 还原产物;
原电池的负极(或电解池的阳极)发生氧化反应: 还原剂 - $n\text{e}^- \rightarrow$ 氧化产物;
4. 利用化合价升降相等推出正确的转移电子数;
5. 反应式两端添加电解质中存在的离子,使反应式电

荷守恒；

6. 利用元素守恒写出完整的电极反应式。

若是多池组合，可采用“拆解法”分段进行分析。

例题 4 利用如图所示装置(电极均为惰性电极)可吸收 SO_2 ，并用阴极排出的溶液吸收 NO_2 。(1) a 为电源的 _____ (填“正极”或“负极”)；(2) 阳极的电极反应式为 _____，阴极的电极反应式为 _____。



解析：(1) 依据图示可知， SO_2 被氧化为 SO_4^{2-} (S 由 +4 价 \rightarrow +6 价)。根据电解池中阳极发生氧化反应，与电源正极相连的为阳极可知， SO_2 所在的区为阳极区，故 a 为电源正极，b 为电源负极。

(2) ① SO_2 为还原剂，氧化产物为 SO_4^{2-} ，得到 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ；② 根据 S 元素的化合价变化，得到 $\text{SO}_2 - 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ；③ 根据溶液为酸性以及电荷守恒关系，得到 $\text{SO}_2 - 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ；④ 根据元素守恒，得到 $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 。同理可得，阴极的电极反应为 $2\text{HSO}_3^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

答案：(1) 正极

(2) $\text{SO}_2 - 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

$2\text{HSO}_3^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

(作者单位：福建省厦门市翔安第一中学)

趣味化学

“宝刀”的秘密

我国古代很讲究使用钢刀，优质锋利的钢刀称为“宝刀”。战国时期，相传越国就有人制造“干将”“莫邪”等宝刀宝剑，那真是锋利无比，“削铁如泥”，头发放在刀刃上，吹口气就会断成两截。当然，传说难免有点夸张，但是“宝刀”锐利却是事实。过去只有少数工匠掌握生产这类“宝刀”的技术。现在我们通过科学研究知道，制造这类“宝刀”的主要秘密就是其中含有钨、钼一类的元素。

事实上，往钢里加进钨和钼，哪怕只要很少的一点点，比如百分之几甚至千分之几，就会对钢的性质产生重大的影响。这个事实直到十九世纪中叶才被人们所认识，接着大大地促进了钨、钼工业的发展。有计划地往普通钢里加进一种或几种像钨、钼一类的元素——合金元素，就能制造出各种性能优异的特殊钢材——合金钢。

烧不坏的手帕

一次晚会上，小红同学表演节目，她拿了一块既新又漂亮的花手帕，在一个盛着水的玻璃杯中浸了浸，取出之后挤了挤水，然后用铁钳夹住手帕一角，放到酒精上点燃。霎时间，全场灯光都熄灭了。只有点燃的火，在台上燃烧着。不一会儿火渐渐地灭了，台下的观众都在为这个漂亮的花手帕白白地被烧掉而感到可惜。它一定化为灰烬了。突然，场灯大亮，这个花手帕竟然完整无损。这是什么原因呢？观众们也许能猜着吧！

问题很简单。原来，玻璃杯中盛的是两份酒精和一份水的混合液，酒精的燃点很低，它很快地燃烧了，而且酒精的沸点只有 78°C ，水的沸点是 100°C ，所以，酒精很容易从手帕中挥发出来燃烧掉，一部分水仍然留在手帕上，保护着手帕。另外，在酒精燃烧的过程中，有一部分水变成蒸气挥发了，带走了手帕上的一部分热量，从而降低了手帕的温度，使其达不到燃点。以上的两个因素保护了手帕的安全。

(转载自网络，有删改)

