

电解原理考点及考查趋向例析

江苏省海门中学 226100 陈秀梅

电解原理是电化学重要知识之一,与氧化还原反应原理、元素及其化合物、电解质溶液(熔融盐等)、化学反应与能量转化等紧密联系,也是在工农业生产应用、环保、资源的重复利用等中应用的重要化学原理。在考查中与新型电解原理示意图、物质转化图表、实验图形与数据等相结合,考查学生对图示信息的提取和分析能力、根据实验事实得出正确结论的能力、应用化学基本原理和方法对实际问题的综合探究能力,重视对学生信息素养的提升,也引导中学化学教学重视对化学基本原理的理解和应用。

一、电解原理知识回顾

1. 电解:在电流通过电解质溶液(熔融电解质)在阴阳两极引起氧化还原反应的过程。

2. 电解池的基本情况

(1) 构成:直流电源、两电极、电解质溶液(熔融电解质)和闭合回路。

(2) 能量转化形式:电能转化为化学能。

(3) 电极与电极反应:

与直流电源的正极相连的是阳极,失去电子,化合价升高,发生氧化反应;

与直流电源的负极相连的是阴极,得到电子,化合价降低,发生还原反应。

(4) 溶液中阴、阳离子的移动方向:阳离子移向阳极;阴离子移向阳极。

(5) 电子流向:直流电源的负极→电解池的阴极(得电子);在电解质溶液中,靠阴、阳离子发生定向移动而导电;电解池的阳极(失电子)→直流电源的正极。

(6) 电解质导电的过程实质就是电解的过程。

3. 电极反应规律

(1) 阳极反应(与电极材料有关)

①若为活泼电极(除金、铂以外的金属电极):金属失去电子生成金属离子;

②若为惰性电极(石墨、铂):阴离子放电,常

用阴离子的放电顺序为:

含氧酸根 < OH^- (H_2O) < Cl^- < Br^- < I^- < S^{2-} < 金属活性电极

(2) 阴极反应(与电极材料无关):阳离子放电,常见阳离子的放电顺序为:

Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < H^+ (H_2O) < Zn^{2+} < Fe^{2+} < H^+ < Cu^{2+} < Fe^{3+} < Ag^+

4. 电解原理的应用

(1) 电解饱和食盐水

(2) 电解精炼铜

(3) 电镀

(4) 金属的腐蚀和防护

(5) 电解原理“拓展”应用,如治污、环保等。

二、考点例析

例1 (2017届江苏省中华中学等六校联考,节选)无机和有机氰化物在工农业生产中应用广泛,尤其是冶金工业常用氰化物,含氰废水的处理显得尤为重要。含氰废水中的氰化物常以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 CN^- 的形式存在,工业上有多种废水处理方法。用如图1所示装置处理含 CN^- 废水时,控制溶液 pH 为 9~10 并加入 NaCl,一定条件下电解,阳极产生的 ClO^- 将 CN^- 氧化为无害物质而除去。铁电极为____(填“阴极”或“阳极”),阳极产生 ClO^- 的电极反应为____,阳极产生的 ClO^- 将 CN^- 氧化为无害物质而除去的离子方程式为____。

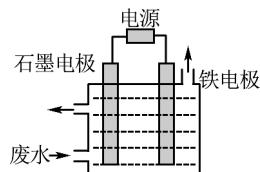


图1

解题分析 本题以电解法治理含 CN^- 废水为载体考查了电极的判断、电极方程式和离子方程式的书写、电解原理及其应用等知识,考查了学生获取题中信息及图示信息的能力。由题意加入

NaCl、阳极产生的 ClO^- 将 CN^- 氧化为无害物质而除去。若铁为阳极,则铁化合价升高,会失去电子生成 Fe^{2+} ,而不会生成 ClO^- ,则可判断铁电极应作阴极,石墨电极作阳极,由溶液中 Cl^- 失去电子,化合价升高生成 ClO^- ;此电解控制溶液 pH 为 9~10 为碱性,则可写出阳极产生 ClO^- 的电极反应为: $\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$;阳极产生的 ClO^- 在碱性条件下将 CN^- 氧化为无害物质而除去,则 Cl^- 转化成 Cl^- ,环境是碱性环境, C 转化成 CO_3^{2-} , N 转化成 N_2 ,可初步写出 $\text{ClO}^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{N}_2 \uparrow + \text{Cl}^-$,然后根据化合价升降总数相等进行配平得 $5\text{ClO}^- + 2\text{CN}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-} + \text{N}_2 \uparrow + 5\text{Cl}^-$,再利用电荷守恒和原子守恒写出缺少的微粒并配平,因此所需要写的离子反应方程式为: $5\text{ClO}^- + 2\text{CN}^- + 2\text{OH}^- = 2\text{CO}_3^{2-} + \text{N}_2 \uparrow + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

例 2 (2016 届苏中三市二模,节选) 电解法处理含氮氧化物废气,可回收硝酸,具有较高的环境效益和经济效益。实验室模拟电解法吸收 NO_x 的装置如图 2 所示(图中电极均为石墨电极)。

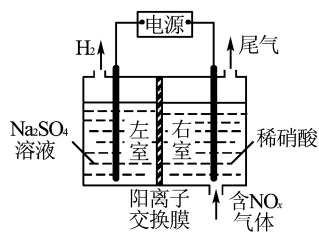


图 2

(1) 若用 NO_2 气体进行模拟电解法吸收实验。

① 写出电解时 NO_2 发生反应的电极反应式: _____。

② 若有标准状况下 2.24 L NO_2 被吸收,通过阳离子交换膜(只允许阳离子通过)的 H^+ 为 _____ mol。

(2) 某小组在右室装有 10 L $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸,用含 NO 和 NO_2 (不考虑 NO_2 转化为 N_2O_4) 的废气进行模拟电解法吸收实验。电解过程中,有部分 NO 转化为 HNO_2 。实验结束时,测得右室溶液中含 3 mol HNO_3 、 0.1 mol HNO_2 ,同时左室收集到标准状况下 28 L H_2 。计算原气体中 NO 和 NO_2 的体积比(假设尾气中不含氮氧化物,写出计算

过程)。

解题分析 本题以电解法处理含氮氧化物废气,可回收硝酸为载体设计考题,主要考查了学生对电解原理的理解及其应用、化学计算等。

(1) ① 分析通过装置知该电解装置左室为电解池的阴极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,右室为电解池的阳极,电解池的阳极电极反应式有: $\text{NO}_2 - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ 、 $\text{NO} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}^+$ 、 $\text{NO} - 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$ 。则可得符合题意要求 NO_2 气体发生反应的电极反应式为 $\text{NO}_2 - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ 。② 根据阴、阳两极的电极反应式知若有标准状况下 2.24 L NO_2 被吸收,转移电子 0.1 mol,阴极区生成的氢氧根为 0.1 mol,为维持电荷守恒通过阳离子交换膜的 H^+ 为 0.1 mol。

(2) ① 根据公式 $c = \frac{1000\rho\omega\%}{M}$ 计算出浓硝酸

的物质的量浓度为 $1000 \times 1.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 63\% \div 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由稀释公式 $c_1V_1 = c_2V_2$ 计算所需浓硝酸的体积为 $10 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1429 \text{ L} = 142.9 \text{ mL}$; ② 根据题意知电解池的阴极电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,电解池的阳极电极反应式有: $\text{NO}_2 - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ 、 $\text{NO} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}^+$ 、 $\text{NO} - 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$ 。根据原子守恒和电荷守恒作答。根据原子守恒: $n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) = 3 \text{ mol} - 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10 \text{ L} + 0.1 \text{ mol} = 1.1 \text{ mol}$,根据电子守恒: $0.1 \text{ mol} \times 1 + [n(\text{NO}) - 0.1 \text{ mol}] \times 3 + n(\text{NO}_2) \times 1 = 28 \text{ L} / 22.4 \text{ L/mol} \times 2$,解得: $n(\text{NO}) = 0.8 \text{ mol}$, $n(\text{NO}_2) = 0.3 \text{ mol}$,则得 $V(\text{NO}) : V(\text{NO}_2) = n(\text{NO}) : n(\text{NO}_2) = 0.8 \text{ mol} : 0.3 \text{ mol} = 8 : 3$ 。

电解池原理试题的分析一般是从化合价着手,化合价升高作为阳极,化合价降低的作为阴极。平时学习及复习备考中要重视化学与社会生活问题联系,要拓展搞活学科知识。化学计算要物质的量为基本,适当关注化学学科思想(如质量守恒、电荷守恒、极端分析等)等在化学计算中的运用,这也是今后几年电解原理的考查趋向。

(收稿日期:2017-05-23)