

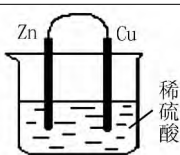
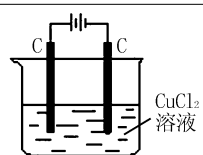
电化学之原电池和电解池的比较

南通大学附属中学 226001 张而立

原电池和电解池反应都属于氧化还原反应，均为化学能和电能间的相互转化。原电池反应属于放热的氧化还原反应，但区别于一般的氧化还原反应的是，电子转移不是通过氧化剂和还原剂之间的有效碰撞完成的，而是还原剂在负极上失电子发生氧化反应，电子通过外电路输送到正极上，氧化剂在正极上得电子发生还原反应，从而完成还原剂和氧化剂之间电子的转移。两极之间溶液中离子的定向移动和外部导线中电子的定向移动构成了闭合回路，使两个电极反应不断进行，发生有序的电子转移过程，产生电流，实现化学能向电能的转化。而电解和电解池则是使外接电源中的电流通过电解质溶液而在阴、阳两极上引起氧化还原反应的过程，从而把电能转变为化学能。

构成原电池和电解池的相关知识见表 1。

表 1

装置	原电池	电解池
实例		
原理	使氧化还原反应中电子作定向移动，从而形成电流。这种把化学能转变为电能的装置叫做原电池。	使电流通过电解质溶液而在阴、阳两极引起氧化还原反应的过程叫做电解。这种把电能转变为化学能的装置叫做电解池。
形成条件	①电极：两种不同的导体相连；②电解质溶液：能与电极反应。	①电源；②电极（惰性或非惰性）；③电解质（水溶液或熔化态）。
反应类型	自发的氧化还原反应	非自发的氧化还原反应

►要用铝还原，该类反应又叫做铝热反应。

3. 电解法

对于 Na、Mg、Al 等极其活泼的金属采用电解法。但由于它们的化合物熔点不同，为降低成本故而采用的原料及附加试剂不同。Na、Mg 采用电解其熔融的氯化物而铝则采用电解 Al_2O_3 且加入冰晶石。

4. 湿法冶金

西汉古籍中曾有记载：曾青得铁则化为铜，即曾青（ $CuSO_4$ ）跟铁反应就生成铜。湿法冶金是我国世界首创的金属冶炼方法。随着科学技术的发展如今已经不再辉煌。

例（2016 年海南改编） $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ （明矾）是一种复盐，在造纸等方面应用广泛。实验室中，采用废易拉罐（主要成分为 Al，含有少量的 Fe、Mg 杂质）制备明矾的过程如图 1 所示。回答下列问题：

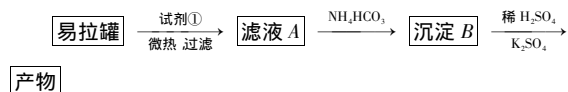


图 1

(1) 为尽量少引入杂质，试剂①应选用_____

（填标号）。

- a. HCl 溶液 b. H_2SO_4 溶液
c. 氨水 d. NaOH 溶液

(2) 易拉罐溶解过程中主要反应的化学方程式为_____。

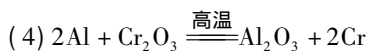
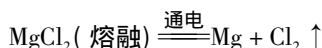
(3) 工业冶炼金属镁的化学方程式为_____。

(4) 写出铝和 Cr_2O_3 发生铝热反应的方程式_____。

解析（1）废易拉罐的成分主要是 Al、Fe、Mg 等活泼的金属，都可以与酸反应，但只有 Al 可以与 NaOH 溶液反应。因此，选 d。



(3) 镁是活泼金属，工业采用电解熔融 $MgCl_2$ 的方法。



答案：见解析。

（收稿日期：2016-10-18）

续表 1

电极名称	由电极本身性质决定: 正极: 材料性质较不活泼的电极; 负极: 材料性质较活泼的电极。	由外电源决定: 阳极: 连电源的正极 阴极: 连电源的负极
电极反应	负极: $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ (氧化反应) 正极: $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$ (还原反应)	阴极: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ (还原反应) 阳极: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$ (氧化反应)
电子流向	负极 → 正极	电源负极 → 阴极; 阳极 → 电源正极
电流方向	正极 → 负极	电源正极 → 阳极; 阴极 → 电源负极
能量转化	化学能 → 电能	电能 → 化学能
应用	① 抗金属的电化腐蚀; ② 实用电池。	① 电解食盐水(氯碱工业); ② 电镀(镀铜); ③ 电冶(冶炼 Na、Mg、Al); ④ 精炼(精铜)。

原电池的反应原理, 一般来说是负极材料与电解质溶液发生氧化还原反应, 特殊的原电池则需要特殊对待, 如燃料电池, 就要考虑电解质溶液的环境, 从而进一步根据总反应来书写电极反应。而电解池则需要注意阳极材料, 如果阳极是活性金属, 则电极材料失电子放电, 除此之外, 均是阴阳离子在两个电极上的放电反应。阴阳离子的放电顺序如下:

- (1) 离子的氧化性顺序: $Ag^+ > Hg^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > H^+$ (酸中的 H) $> Pb^{2+} > Sn^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > H^+$ (水中) $> Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > K^+$
- (2) 离子还原性顺序: 活泼金属原子 $> S^{2-} > SO_3^{2-} > I^- > Fe^{2+} > Br^- > Cl^- > OH^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > F^-$

用惰性电极电解水溶液的各种情况比较见表 2。

表 2

类型	电极反应特点	例子	实际电解对象	物质类别	电解质浓度	溶液 pH	电解质溶液复原
电解质分解型	电解质的离子放电	HCl CuCl ₂	HCl CuCl ₂	无氧酸 不活泼金属 含氧酸	减少 减少	增大 增大	加 HCl(g) 加 CuCl ₂ (s)
电解水型	阳极 OH ⁻ 放电 阴极 H ⁺ 放电	NaOH	H ₂ O	碱液	增大	增大	加 H ₂ O(l)
		H ₂ SO ₄	H ₂ O	含氧酸	增大	减小	加 H ₂ O(l)
		Na ₂ SO ₄ KNO ₃	H ₂ O	活泼金属含 氧酸盐	增大	不变	加 H ₂ O(l)
放出氢气 生成碱型	阴极 H ⁺ 放电	NaCl KBr	电解质和水	活泼金属 无氧酸盐	部分离子 浓度减少	增大	加 HCl(g) 加 HBr(g)
放出氧气 生成酸型	阳极 OH ⁻ 放电	AgNO ₃ CuSO ₄	电解质和水	不活泼金属 含氧酸盐	部分离子 浓度减少	减小	加 Ag ₂ O(s) 加 CuO 或 CuCO ₃ (s)

例 采用燃料电池为电源, 以惰性材料为电极来电解物质的量之比为 3:1 的 NaCl 和 H₂SO₄ 的混合溶液。如图 1 所示, 请写出各步的电极反应式和总反应, 并标出电子电流流动方向; 分析电解过程中电解质溶液 pH 的变化情况, 同时进一步考虑, 欲使溶液恢复原来的浓度和 pH, 需要加入什么物质? 所加入物质的物质的量是多少?

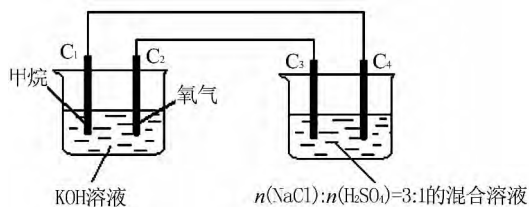
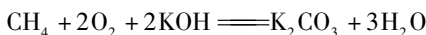


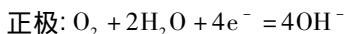
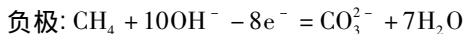
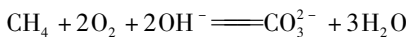
图 1

解析 在两个电极均为活性碳, 燃料电池中, 正极通入 O₂, 负极通入燃料 CH₄ 的 KOH 溶液所构成的碱性燃料原电池。其电极反应式为:

总反应为:



对应的离子反应为:



原电池的负极失去电子, 正极得到电子, 而电解池的阳极失去电子, 阴极得到电子。故电子流动方向为: C₁ → C₄ 和 C₃ → C₂; 电流和电子流动方向恰好相反, 所以电流的流动方向为: C₄ → C₁ 和 C₂ → C₃。而在电解质溶液中不存在电子和电流, ►

硅与碳元素知识总结

江苏省如皋市白蒲高级中学 226511 陆志新

硅和碳元素的最外层电子排布是 ns^2np^4 , 它们位于周期表ⅣA族, 它们最外层都是4个电子, 处于元素周期表里容易得到电子和很容易失去电子的主族元素的中间位置, 容易生成共价化合物, 也就是讲一般条件下不会有硅、碳的离子产生, 硅与碳都是很弱的非金属元素, 在常温条件下几乎不和其他物质发生化学反应, 但是, 硅与碳的非金属性不相同、原子半径不同、核对外层电子引力不同、核电荷数也不相同, 所以结构上分析, 硅与碳的性质既有相同的地方, 也有许多不同的地方, 本文做以硅和碳的比较分析。

一、在自然界的存在形式

硅容易和氧结合, 自然界中没有游离态的硅, 在地壳中主要以硅酸盐矿和石英矿存在, 绝大多数是坚硬的岩石, 是由硅含氧化合物构成的, 如花岗岩, 硅是构成地球上矿物界的主要元素。

碳元素在自然界以不同形态存在。有化合态的碳, 碳是地球上形成化合物种类最多的元素, 如 CO_2 , 地壳中大量的碳酸盐矿、石油、生物体内的脂肪、蛋白质、糖、纤维素等复杂的有机物质; 也有游离态的碳, 如石墨、无定形碳、金刚石等。碳是组成生物体的主要元素, 含碳的化合物是一切生命的基础。

►在其溶液中, 是阴阳离子的定向移动形成了电流, 进而产生电子流向。

与原电池正极相连的电极为阳极, 与负极相连的为阴极。构成电解池, 两个电极均为惰性材料—碳, 电解物质的量之比为3:1的 $NaCl$ 和 H_2SO_4 的混合溶液, 根据两个电极附近的阴阳离子放电顺序及混合溶液的电解所得到的电极产物, 电解过程可明显分为三个阶段。电解时, 首先是 HCl 溶液提供的 H^+ 、 Cl^- 放电, 生成 H_2 和 Cl_2 ; 其次是 $NaCl$ 溶液提供的 H^+ 、 Cl^- 放电, 生成 H_2 、 $NaOH$ 和 Cl_2 ; 最后是 Na_2SO_4 溶液, 实际上电解水, 生成 H_2 和 O_2 。由于第一个阶段消耗 H^+ , 第二个

二、晶体的物理性质和结构类型

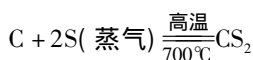
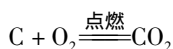
硅有无定形及晶形两种形式, 无定形是黑色粉末, 晶形是银灰色有金属光泽的晶体, 单晶硅和金刚石都是原子晶体。它们的沸点、熔点很高, 硬度也非常大, 但是 $Si-Si$ 的键能比金刚石中 $C-C$ 键能小, 所以硬度、熔沸点都小于或低于金刚石。金刚石不导电, 石墨则是原子晶体, 金属晶体和分子晶体之间的一种过渡型晶体, 因此, 石墨导电、导热, 且有金属光泽。硅能导电, 但导电率不及金属, 是半导体, 并且随温度升高而增加, 当温度升高时, $Si-Si$ 键容易断裂, 这时会有电子在晶体中流动, 故半导体的导电率随温度的升高而升高。

碳有石墨、金刚石、无定形碳三种同素异形体, 金刚石是原子晶体, 碳原子以共价键结合, 呈正四面体结构, 键能很大, 排列紧密, 构成一种坚实的彼此联结的空间网状晶体。

三、化学性质总结

1. 硅和碳的性质

(1) 与单质反应:



阶段产生 OH^- , 第三个阶段是电解水, $c(OH^-) = \frac{n(OH^-)}{V}$, 随着电解的进行, $n(OH^-)$ 不变, 而溶液的体积 V 不断的减小, 故溶液的 $c(OH^-)$ 不断增大, pH 不断增大。

欲使电解后的溶液恢复至原来的浓度和 pH 值, 电解出什么物质加入什么物质, 加入的物质是阴阳两极的化合产物, 故在每个电解阶段, 加入的物质分别为 HCl 气体、 HCl 气体和 H_2O , 其物质的量是电解出多少加入多少。所以加入的物质是一定浓度的盐酸溶液。

(收稿日期: 2016-10-18)