

聚焦电化学四大基本解题方法

江苏省苏州市吴江区青云实验中学 215235 张 忠

电化学包括原电池和电解池的原理以及应用等知识,是中学化学的重要理论知识,也是历年高考命题的必考知识之一,下面将其常见的解题方法进行归纳总结,希望对学生的高考备考有所帮助。

一、池型判断方法

(1) 根据概念:原电池是将化学能转化为电能,电解池是将电能转化为化学能。

(2) 根据是否有外接电源判断:有的为电解池。

(3) 根据可充电电池判断:放电为原电池,充电为电解池。

(4) 根据是否存在自发的氧化还原反应判断:当原电池和电解池连在一起时,电极和电解质溶液之间存在自发的氧化还原反应的为原电池,另一个为电解池。

例1 电化学原理在生产和生活中有着非常重要的应用,图1装置能达到预期目的是()。

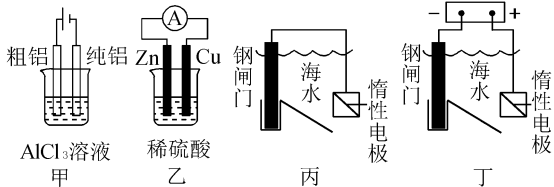


图1

- A. 用甲装置进行铝的电解精炼
- B. 乙装置能够得到稳定、持续的电流
- C. 用丙装置可保护钢闸门
- D. 用丁装置可保护钢闸门

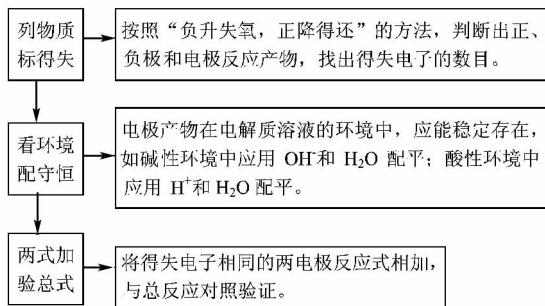
解析 选项A中AlCl₃溶液中存在Al³⁺和H⁺,通电时H⁺先得电子,故阴极得不到铝,错误;选项B中的原电池,电流会迅速衰减,错误;选项C中丙装置阳极材料如果为活泼的金属,能达到预期目的,但惰性电极不行,错误。答案:D

二、电极方程式的书写方法

(1) 原电池反应式的书写

①一般电极反应式的书写;②复杂的电极反应式的书写:可以先写出较简单一极的电极反应式,根据“复杂电极反应式=总反应式-较简单

一极的电极反应式”写出复杂的电极反应式。

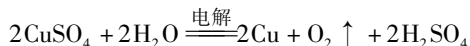


(2) 电解池的电极反应式的书写:书写电解方程式的一般步骤:以电解CuSO₄溶液(用石墨作电极)为例:

第一步:准确判断溶液中存在的阴、阳离子:阳离子:Cu²⁺、H⁺;阴离子:OH⁻、SO₄²⁻。

第二步:依据阴离子在阳极反应,阳离子在阴极反应及离子放电顺序,找出在阴、阳两极反应的离子。阴极:Cu²⁺ > H⁺,阳极:OH⁻ > SO₄²⁻。

第三步:写出阴、阳两极的电极反应式和总的电解方程式。阴极:2Cu²⁺ + 4e⁻ = 2Cu;阳极:2H₂O - 4e⁻ = O₂↑ + 4H⁺。根据得失电子数相等,两极反应式相加得总的电解方程式:



例2 利用一种能传递H⁺的新型陶瓷,使电化学合成氨成为现实。该方法N₂和H₂的转化率远远高于现在工业上的合成氨法。对于电化学生成氨,下列叙述正确的是()。

- A. 在阴极上N₂被氧化
- B. 阳极材料可选用铁
- C. 阳极的电极反应式: N₂ + 6H⁺ + 6e⁻ = 2NH₃
- D. 该过程的总反应式: N₂ + 3H₂ $\xrightarrow[\text{一定条件}]{\text{通电}}$ 2NH₃

解析 由N₂⁰ → NH₃⁻³,所以N₂在阴极上被还原,A错;铁为活泼金属,做阳极材料会被氧化,实现不了合成氨这个反应,B错;阳极电极反应为H₂ - 2e⁻ = 2H⁺,阴极电极反应式为N₂ + 6H⁺ + 6e⁻ = 2NH₃,C错;由题意可知总反应式为N₂

$+3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{一定条件}]{\text{通电}} 2\text{NH}_3$, D 正确。答案: D

三、惰性电极电解酸、碱、盐溶液的规律

电解质 (水溶液)	被电解 的物质	电极产物		电解质溶 液 pH 的 变化	溶液 pH 变化的 原因
		阳极	阴极		
强碱 (如 NaOH)	水	O_2	H_2	增大	水减少, 碱的浓度 增大
无氧酸 (如 HCl) 除 HF 外	酸	非金属单 质(如 Cl_2)	H_2	增大	酸的浓度 降低
活泼金属的 无氧酸盐 (如 NaCl)	水和盐	非金属 单质 (如 Cl_2)	H_2	增大	H^+ 放电, $c(\text{OH}^-)$ $>c(\text{H}^+)$
含氧酸 (如 H_2SO_4)	水	O_2	H_2	减小	水减少,酸 的浓度增大
不活泼金属 的含氧酸盐 (如 CuSO_4)	水和盐	O_2	金属单质 (如 Cu)	减小	OH^- 放 电, $c(\text{H}^+)$ $>c(\text{OH}^-)$
不活泼金属 的无氧酸盐 (如 CuCl_2)	盐	非金属 单质 (如 Cl_2)	金属 单质 (如 Cu)	基本 不变	水的电离 平衡基本 上未变
活泼金属的 含氧酸盐 (如 KNO_3)	水	O_2	H_2	不变	水减少, 但其电离 平衡未变

例 3 图 2 所示的装置中, C、D、E、F、X、Y 是石墨电极。接通电源后, 向乙中的饱和氯化钠溶液中滴入酚酞试液, F 极附近出现红色。以下说法错误的是()。

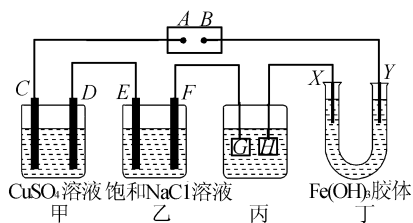


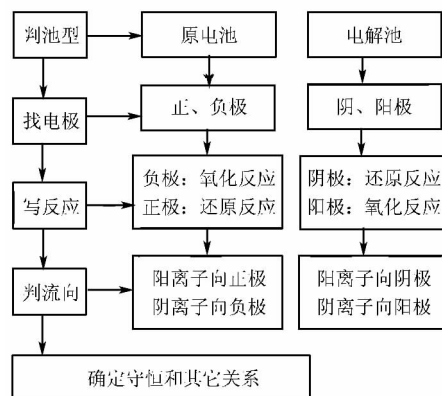
图 2

- A. B 极是电源的正极
- B. 装置甲和乙中的 C、D、E、F 电极上均有单质生成, 其物质的量之比为 1:2:2:2
- C. 如果用装置丙给铜制物品上镀银, G 应该是 Ag, 可选 AgNO_3 溶液作电镀液
- D. 装置丁中 X 极附近红褐色变浅, 是因为氢氧化铁胶粒带正电荷

解析 接通电源后都是电解池。电解 NaCl 溶液时阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 由乙中现象可知 F 为阴极, E 为阳

极, 所以 B 为电源的负极, A 为电源的正极, A 错误; 电解 CuSO_4 溶液, 阳极(C)反应: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 阴极(D)反应: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Cu}$, 由电子守恒可知 C、D、E、F 电极上生成的单质的物质的量比为 1:2:2:2, B 正确; X 极附近红褐色变浅, 因为氢氧化铁胶粒带正电荷, 在电场的作用下向阴极移动, D 正确。答案: A

四、电化学试题综合解题方法



例 4 工业废水的处理对保护环境尤为重要, 山东省滕州市某工厂处理含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的酸性工业废水用以下方法: ①将适量的 NaCl 加入废水中, 搅拌均匀, 充分溶解; ②用 Fe 作电极进行电解, 一段时间后有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀生成; ③将沉淀过滤回收, 废水可以达到排放标准。试回答下列问题: (1) 写出电解时的两个电极反应: 阳极 ____; 阴极 ____。(2) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀在电解过程中是怎样产生的? 在何处生成? ____。(3) 能否用 Cu 代替 Fe 为电极? ____ (填“能”或“否”), 为什么? ____。

解析 Fe 作电极时, 阳极反应: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 阴极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。随着电解的进行 $c(\text{H}^+)$ 逐渐降低, 最终生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀; 不能用 Cu 代替 Fe。

答案: (1) $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$; (2) 上述②中的反应消耗 H^+ , 电解过程中阴极也消耗 H^+ , 所以随着电解的进行, $c(\text{H}^+)$ 逐渐降低, 促进水在阴极附近不断电离产生 OH^- , OH^- 向阳极移动, Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 向阴极移动, 故在两极中间生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀; (3) 否 因为 Cu^{2+} 不具有还原性, 不能使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成 Cr^{3+}

(收稿日期: 2016-02-10)