

# “原电池”与“电解池”学习要点梳理

江苏省赣榆区第一中学 222100 陈立朵

## 一、原电池、电解池基础知识通览

理解如下电化学基础知识点: 两种能量(化学能与电能)相互转化问题; 熟练判断出两种装置图(原电池装置还是电解池装置); 各种微粒(电子、阴离子、阳离子等)移动方向; 氧化还原反应的本质(会分析出在两极中的反应并能够书写相关的电极反应方程式、会应用电子守恒进行相关计算等); 会判断反应过程中可能会产生的现象; 电解池中各种微粒的放电顺序等等。

例1 (2015·新课标全国卷I) 微生物电池是指在微生物的作用下将化学能转化为电能的装置, 其工作原理如图1所示。下列有关微生物电池的说法错误的是( )。

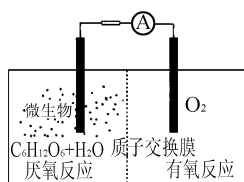


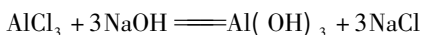
图1

- A. 正极反应中有  $\text{CO}_2$  生成
- B. 微生物促进了反应中电子的转移
- C. 质子通过交换膜从负极区移向正极区
- D. 电池总反应为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

解析 根据原电池的基本原理, 我们可以得出, 负极反应中有  $\text{CO}_2$  生成, 并非正极反应, 所以选项 A 错误。答案: A

►成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的量; 若无沉淀生成,  $a, b$  需要满足什么条件; 当  $a, b$  需要满足什么条件时, 会先生成沉淀, 随后部分沉淀溶解, 此时  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的量是多少。

分析 在  $\text{AlCl}_3$  溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液会发生两种反应:



由以上两种反应可以看出, 若  $a \leq 3b$ , 只会发生一种反应, 此时, 产生沉淀的量受  $\text{NaOH}$  的影响  $n[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{1}{3}n(\text{NaOH}) = 0.05a/3 \text{ mol}$ ;

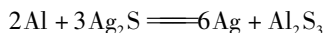
如果没有沉淀生成, 铝元素全部以  $\text{AlO}_2^-$  的

## 二、电化学知识在学科内及 STSE 中综合应用

根据电化学知识, 可以比较金属活泼性的强弱, 如两种金属构成原电池两极时, 一般较活泼的金属为负极; 根据电解时的离子放电顺序, 也可以得出金属的活泼性顺序; 影响化学反应速率的因素有多种, 而构成原电池也可加快反应速率是学生易忽视的知识点; 金属的腐蚀与防护与电化学也有直接关系。

例2 (2013·新课标卷I) 银质器皿日久表面会逐渐变黑, 这是生成了  $\text{Ag}_2\text{S}$  的缘故。根据电化学原理可进行如下处理: 在铝质容器中加入食盐溶液, 再将变黑的银器浸入该溶液中, 一段时间后, 发现黑色会褪去。下列说法正确的是( )。

- A. 处理过程中银器一直保持恒重
- B. 银器为正极,  $\text{Ag}_2\text{S}$  被还原生成单质银
- C. 该过程中总反应为



- D. 黑色褪去的原因是黑色  $\text{Ag}_2\text{S}$  转化为白色  $\text{AgCl}$

解析 选项 A, 银器放在铝制容器中, 由于铝的活泼性大于银, 故铝为负极, 失电子; 银为正极, 银表面的  $\text{Ag}_2\text{S}$  得电子, 析出单质银附着在银器的表面, 故银器质量减小; 选项 C,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  在溶液中不能存在, 阴阳离子相互促使水解, 生成  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 选项

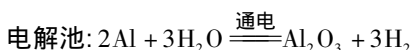
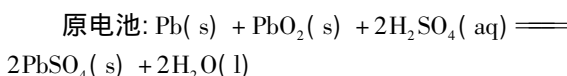
形式存在, 则  $n(\text{AlCl}_3) : n(\text{NaOH}) \leq 1:4$ , 即  $a \geq 4b$ ; 先生成沉淀, 后部分沉淀溶解, 说明以上两种反应均发生, 铝元素以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与  $\text{AlO}_2^-$  的形式存在:  $\frac{1}{4} < \frac{n(\text{AlCl}_3)}{n(\text{NaOH})} < \frac{1}{3}$ , 即  $\frac{1}{4} < \frac{b}{a} < \frac{1}{3}$ , 整理可得  $3b < a < 4b$ 。计算沉淀时, 可采用守恒法, 溶液中的离子有:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 。  $n(\text{AlO}_2^-) = n(\text{Na}^+) - n(\text{Cl}^-) = 0.05a \text{ mol} - 0.05 \times 3b$ ;  $n[\text{Al}(\text{OH})_3] = n(\text{Al}^{3+}) - n(\text{AlO}_2^-) = 0.05b \text{ mol} - (0.05a \text{ mol} - 0.15b \text{ mol}) = (0.2b - 0.05a) \text{ mol} = 0.05(4b - a) \text{ mol}$ 。  $m[\text{Al}(\text{OH})_3] = 78 \text{ g/mol} \times 0.05(4b - a) \text{ mol} = 3.9(4b - a) \text{ g}$ 。

(收稿日期: 2016-01-31)

D 黑色褪去是  $\text{Ag}_2\text{S}$  转化为  $\text{Ag}$  而不是  $\text{AgCl}$ 。答案: B

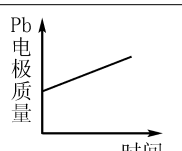
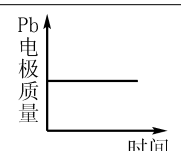
三、利用电化学考查化学的基本计算能力

例3 (2013·天津化学): 为增强铝的耐腐蚀性, 现以铅蓄电池为外电源, 以  $\text{Al}$  作阳极、 $\text{Pb}$  作阴极, 电解稀硫酸, 使铝表面的氧化膜增厚。其反应原理如下:



电解过程中, 表1中判断正确的是( )。

表1

	原电池	电解池
A	$\text{H}^+$ 移向 $\text{Pb}$ 电极	$\text{H}^+$ 移向 $\text{Pb}$ 电极
B	每消耗 3 mol $\text{Pb}$	生成 2 mol $\text{Al}_2\text{O}_3$
C	正极: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	阳极: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
D		

解析 选项 A 中, 阳离子  $\text{H}^+$  在原电池中应该移向正极  $\text{PbO}_2$ , 该选项错误; B 选项每消耗 3 mol  $\text{Pb}$  转移 6 mol 电子, 根据电子守恒, 应该生成 1 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 该选项错误; C 选项, 原电池的正极反应会生成  $\text{PbSO}_4$ , 该选项错误; D 选项在原电池中  $\text{Pb}$  电极的质量由于生成  $\text{PbSO}_4$ , 质量增加, 在电解池中, 阳极因为生成氧化铝, 质量会增加, 而  $\text{Pb}$  为阴极, 质量不变, 该选项正确。答案: D

四、利用电化学中的科学探究问题

例4 (2014·北京高考) 用  $\text{FeCl}_3$  酸性溶液脱除  $\text{H}_2\text{S}$  后的废液, 通过控制电压电解得以再生。某同学使用石墨电极, 在不同电压 ( $x$ ) 下电解  $\text{pH} = 1$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$  溶液, 研究废液再生机理。记录见表2 ( $a, b, c$  代表电压值)。

表2

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
I	$x \geq a$	电极附近出现黄色, 有气泡产生	有 $\text{Fe}^{3+}$ 、有 $\text{Cl}_2$
II	$a > x \geq b$	电极附近出现黄色, 无气泡产生	有 $\text{Fe}^{3+}$ 、无 $\text{Cl}_2$
III	$b > x > 0$	无明显变化	无 $\text{Fe}^{3+}$ 、无 $\text{Cl}_2$

(1) 用  $\text{KSCN}$  溶液检验出  $\text{Fe}^{3+}$  的现象是\_\_\_\_\_。

(2) I 中  $\text{Fe}^{3+}$  产生的原因可能是  $\text{Cl}^-$  在阳极放电, 生成的  $\text{Cl}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化。写出有关反应:\_\_\_\_\_。

(3) 由 II 推测,  $\text{Fe}^{3+}$  产生的原因还可能是  $\text{Fe}^{2+}$  在阳极放电, 原因是  $\text{Fe}^{2+}$  具有\_\_\_\_\_性。

(4) II 中虽未检测出  $\text{Cl}_2$ , 但  $\text{Cl}^-$  在阳极是否放电仍需进一步验证。电解  $\text{pH} = 1$  的  $\text{NaCl}$  溶液做对照实验, 记录见表3。

表3

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
IV	$a > x \geq c$	无明显变化	有 $\text{Cl}_2$
V	$c > x \geq b$	无明显变化	无 $\text{Cl}_2$

①  $\text{NaCl}$  溶液的浓度是 \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

② IV 中检测  $\text{Cl}_2$  的实验方法: \_\_\_\_\_。

③ 与 II 对比, 得出的结论(写出两点): \_\_\_\_\_。

解析 (1) 用  $\text{KSCN}$  溶液检测  $\text{Fe}^{3+}$  的现象是溶液变红色;

(2) 依据电解原理, 氯离子在阳极失电子生成氯气, 电极反应式为  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ , 氯气具有氧化性, 氧化亚铁离子生成铁离子, 溶液变黄色, 反应的离子方程式为



(3) 由 II 推测,  $\text{Fe}^{3+}$  产生的原因还可能是  $\text{Fe}^{2+}$  在阳极放电, 元素化合价升高, 依据氧化还原反应分析  $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性;

(4) ① 电解  $\text{pH} = 1$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$  溶液, 电解  $\text{pH} = 1$  的  $\text{NaCl}$  溶液做对照实验, 探究氯离子是否放电, 需要在  $\text{Cl}^-$  浓度相同的条件下进行, 所以氯化钠溶液的浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; ② 依据检验氯气的实验方法分析, 取少量阳极附近的溶液, 滴在淀粉碘化钾试纸上, 试纸变蓝色证明生成氯气, 否则无氯气生成; ③ 依据图表数据比较可知, 电解  $\text{pH} = 1$  的  $\text{NaCl}$  溶液做对照实验与 II 对比, 通过控制电压证明了亚铁离子还原性大于氯离子, 优先放电, 说明生成铁离子有两种原因。

答案: (1) 溶液变红 (2)  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 、 $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$  (3) 还原

(4) ① 0.2 ② 取少量阳极附近的溶液, 滴在淀粉碘化钾试纸上, 试纸变蓝色 ③ 通过控制电压, 证实了产生  $\text{Fe}^{3+}$  的两种原因; 通过控制电压, 验证了  $\text{Fe}^{2+}$  先于  $\text{Cl}^-$  放电。 (收稿日期: 2015-12-30)