

电解池知识导航

江苏省如皋市薛窑中学 226500 许小云

1. 电解池的构成条件

电解池的构成需要三个条件: (1) 有与直流电源相连的两个电极, 阴极接电源的负极, 阳极接电源的正极。(2) 有电解质溶液或熔融的电解质。(3) 形成闭合回路。

2. 电解池阴、阳极的判断方法

根据电极质量变化判断: 在电解过程中, 若有金属析出时电极质量增加的电极为阴极, 另一电极为阳极。

3. 电解池的电极反应

(1) 阴极: 阳离子在阴极发生还原反应。其放电顺序为: $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$ (酸) $> \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{H}^+$ (H_2O) $> \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ [$\text{Al}^{3+} \sim \text{K}^+$ 在水溶液中不放电, 由于离子浓度可以影响离子的放电顺序, 因此在电镀时放电顺序为 $\text{Zn}^{2+} > \text{H}^+$ (H_2O)]。

(2) 阳极: ①阳极为非惰性电极: 阳极本身发生氧化反应而放电。②阳极为惰性电极(如铂、石墨等): 阴离子在阳极发生氧化反应。其放电顺序为: $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{含氧酸根离子} > \text{F}^-$ (含氧酸根离子、 F^- 在水溶液中不放电)。

4. 电解原理

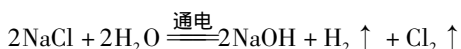
当电解池接通电路后, 电解质溶液或熔融电解质中的阳离子向阴极移动并在阴极得到从电源负极流出的电子发生还原反应, 电解质溶液或熔融电解质中的阴离子向阳极移动并在阳极失去电子(若阳极为非惰性电极, 则是阳极本身失去电子)发生氧化反应, 电子流入电源的正极。这样, 通过电子的定向流动、离子的定向移动及电极上的氧化还原反应就构成了一个完整的闭合电路。

注意: (1) 电流方向: 电流由电源正极流出, 经导线达到阳极, 然后通过离子定向移动, 电流再从阴极经导线流入电源负极。(2) 电子流向: 电子由电源负极流出, 经导线达到阴极, 然后通过电解质溶液或熔融电解质中的离子放电, 电子再从阳极经导线流入电源正极。(3) 离子移动方向:

阳离子向阴极移动, 阴离子向阳极移动。

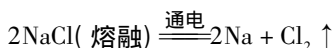
5. 电解原理的应用

(1) 氯碱工业: 工业上用电解饱和 NaCl 溶液的方法来制取 NaOH 、 Cl_2 和 H_2 。其阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, 阴极反应为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$; 总反应为



(2) 电镀目的是使金属增强抗腐蚀能力, 增加美观和表面硬度。电镀方法也可用于铜的精炼; 此时, 用纯铜作阴极, 用粗铜作阳极, 用 CuSO_4 溶液作电解液; 其阳极反应为 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, 阴极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 总反应为 $\text{Cu} \xrightarrow{\text{通电}} \text{Cu}$ 。

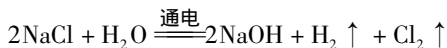
(3) 电冶金: 活泼金属钾、钙、钠、镁、铝等常用电解法冶炼。如电解熔融氯化钠可以得到金属钠, 其阴极反应为 $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}$, 阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$; 总反应为



6. 电解产物判断电解液 pH 的变化

根据电解时是否产生 H_2 和 O_2 的特征, 判断电解液 pH 的变化。

(1) 产生 H_2 , 电解液 pH 上升。电解无氧酸或活泼金属无氧酸盐溶液(HF) 除外, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 因此在电解过程中要消耗大量 H^+ , 而引起水的电离平衡的移动, 最终 OH^- 过剩, pH 上升, 如



(2) 产生 O_2 , 电解液 pH 下降。电解与不活泼金属含氧酸盐溶液时: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 在电解过程中要消耗大量的 OH^- , 影响水的电离平衡移动, 使 $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 下降。

(3) 无 H_2 和 O_2 , pH 略上升。电解不活泼金属无酸盐的 CuCl_2 溶液时:



随着电解的进行,盐溶液的浓度逐渐减小,如果忽略对离子水解和产物溶于水的影响,则其 pH 没有显著变化,如果考虑到这类盐本身水解显酸性,则随着溶液浓度的减小,酸性也减小, pH 略上升。

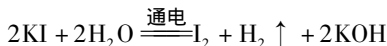
7. 电解池典例解析

(1) 考查电解原理

例1 (2014年 高考海南化学卷)以石墨为电极,电解 KI 溶液(其中含有少量酚酞和淀粉)。下面说法不正确的是()。

- A. 阴极附近溶液呈红色
- B. 阴极逸出气体
- C. 阳极附近溶液呈蓝色
- D. 溶液的 pH 变小

解析 在 KI 溶液中,存在的阳离子有 K^+ 和 H^+ ,存在的阴离子有 I^- 和 OH^- ;根据电解原理可知,在阴极水电离出的 H^+ 放电生成 H_2 ($2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$ 或 $2H_2O + 2e^- = H_2 \uparrow + 2OH^-$) 使阴极附近溶液呈碱性,则阴极附近溶液呈红色,且阴极逸出气体;在阳极 I^- 放电生成 I_2 ($2I^- - 2e^- = I_2$) 而碘遇淀粉变蓝色,则阳极附近溶液呈蓝色;其电解的总化学方程式为



因有碱生成使溶液的碱性增强,则溶液的 pH 变大。从而可知,只有(D)错误。故答案为 D。

(2) 考查电解规律

例2 用石墨电解 2 L 浓度为 6% 的 KOH 溶液(密度为 1.05 g/cm^3) 当溶液的浓度改变 2% 时停止电解,求溶液的浓度和电极上析出的物质质量是()。

- A. 浓度为 8%, 阳极上是 58.3 g, 阴极上是 466.7 g
- B. 浓度为 8%, 阳极上得 466.7 g, 阴极上是 58.3 g
- C. 浓度为 6%, 阳极上是 932 g, 阴极上是 58.3 g
- D. 浓度为 8%, 阳极上得 29.3 g, 阴极上是 6 g

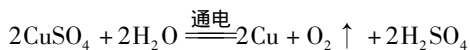
解析 电解水和电解 KOH 溶液是相同的,溶液中的浓度只可以增大,通过阳极上的产物是 O_2 , 阴极中的产物是 H_2 , 质量比确定为 8:1, 所以答案选 B。

(3) 考查电解质溶液的复原

例3 用石墨作电极电解 $CuSO_4$ 溶液。通电一段时间后,欲使电解质溶液恢复到起始状态,应向溶液中加入适量的()。

- A. $CuSO_4$
- B. H_2O
- C. CuO
- D. $CuSO_4 \cdot H_2O$

解析 由反应



可知,电解过程中相当于从溶液中析出“ CuO ”(因 $2Cu + O_2 = 2CuO$) 欲使电解质溶液恢复到起始状态,应向溶液中加入适量的 CuO 。故答案为 C。

(4) 考查电解原理的应用

例4 下列描述中不正确的是()。

- A. 电解氧化铝制铝,用铁作阳极
- B. 电解精炼铜,用纯铜作阴极
- C. 用惰性电极电解饱和食盐,阳极反应为 $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$
- D. 在镀件上镀锌,用锌作阳极

解析 电解氧化铝制铝时,用石墨作阳极;电解法精炼铜时,用粗铜作阳极,用纯铜作阴极;用惰性电极电解饱和食盐水,阳极反应为 $2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$;在镀件上镀锌时,用锌作阳极,镀件作阴极;则只有(A)不正确。故答案为 A。

(5) 考查有关电解的计算

例5 用铂作电极,电解 1 L 含有 0.4 mol $CuSO_4$ 和 0.2 mol $NaCl$ 的水溶液。电解一段时间后,一个电极上得到 0.3 mol Cu , 则另一个电极上产生的气体在标准状况下的体积为()。

- A. 2.24 L
- B. 4.48 L
- C. 5.6 L
- D. 6.72 L

解析 用惰性电极电解含有 0.4 mol $CuSO_4$ 和 0.2 mol $NaCl$ 的水溶液,在阴极 Cu^{2+} 放电,其电极反应为 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, 因得到 0.3 mol Cu , 则电路中通过 0.6 mol e^- 。根据离子放电顺序可知,在阳极 Cl^- 先放电 ($2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$) 0.2 mol Cl^- 失去 0.2 mol e^- 得到 0.1 mol Cl_2 ; 然后 OH^- 放电,由电极反应 $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 \uparrow$ 可知 0.4 mol OH^- 失去 0.4 mol e^- 得到 0.1 mol O_2 ; 则在阳极共得到 0.2 mol 气体,其在标准状况下的体积为 $0.2 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 4.48 \text{ L}$ 。故答案为 B。