

# “走三步”突破高考电极反应式

山东肥城市第一高级中学 271600 贾同全

近几年,高考化学电极反应式的书写与判断频频出现。它要求学生在深刻理解氧化还原原理的基础上,熟练掌握原电池原理、电解池原理,培养了学生在化学学习中利用所学知识解决问题的能力。特别是守恒法学科思想的内涵在此也有了很好地体现。

“走三步”书写电极反应式法能够很好地突破高考电极反应式书写这一瓶颈。所谓“走三步”是指在电极反应式书写的过程中,利用简单的三步就能顺利完成电极反应式的书写。第一步,找氧化还原反应中的对应关系:氧化剂——还原产物;还原剂——氧化产物。第二步,分析电子转移的数目。第三步,根据反应介质建立元素守恒和电荷守恒关系。

现以近几年高考中出现的一些题目做以阐释。

## 一、原电池电极反应式的书写

### 1. 铅蓄电池的考查

例 1 (2010 年福建卷) 铅蓄电池的工作原理为  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  研读下图,下列判断不正确的是(图及选项舍去)。

解析 本题考查了电极反应式的判断。

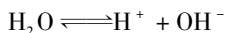
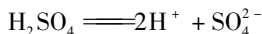
第一步: 负极  $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$

正极  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$

第二步: 负极  $\text{Pb} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4$

正极  $\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4$

第三步: 由于溶液中存在



所以溶液中存在四种离子和水分子。介质提供了氧化还原所需要的环境,考虑到电荷守恒和元素守恒。因此: 负极  $\text{Pb} - 2\text{e}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$

正极  $\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

### 2. 燃料电池

例 2 (2009 年高考江苏化学) 以葡萄糖为

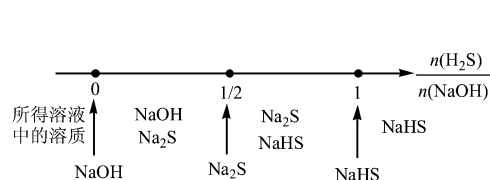
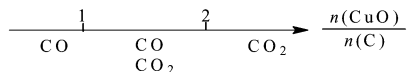


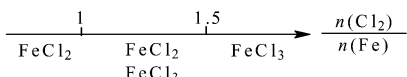
图 10

例 (2008 年江苏卷 13) 研究反应物的化学计量数与产物之间的关系时,使用类似数轴的方法可以收到直观形象的效果。下列表达不正确的是( )。

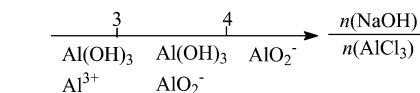
A. 密闭容器中  $\text{CuO}$  和  $\text{C}$  高温反应的气体产物:



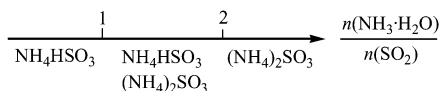
B.  $\text{Fe}$  在  $\text{Cl}_2$  中的燃烧产物:



C.  $\text{AlCl}_3$  溶液中滴加  $\text{NaOH}$  后铝的存在形式:



D. 氨水与  $\text{SO}_2$  反应后溶液中的铵盐:



解析 A 项反应为  $\text{CuO} + \text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu} + \text{CO} \uparrow$ ,  $2\text{CuO} + \text{C} \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Cu} + \text{CO}_2 \uparrow$  (或  $\text{CuO} + \text{CO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Cu} + \text{CO}_2 \uparrow$ ); B 选项  $\text{Fe}$  在  $\text{Cl}_2$  中燃烧的产物与  $\text{Fe}$  和  $\text{Cl}_2$  的用量无关,其产物只有  $\text{FeCl}_3$ ; C 项反应为  $3\text{OH}^- + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ ,  $4\text{OH}^- + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$  【或  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 】; D 项反应为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

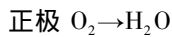
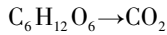
答案: B。

(收稿日期: 2013-06-04)

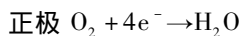
燃料的微生物燃料电池结构示意图如图 1 所示。关于该电池的叙述正确的是(选项舍去)。

解析 本题考查了电极反应式的判断。

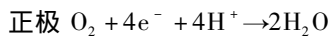
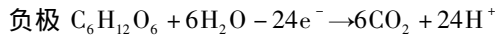
第一步: 负极



第二步: 负极  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - 24\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2$



第三步: 由于题目的信息图中有质子交换膜, 所以内电路为  $\text{H}^+$  提供自由移动的离子。考虑到电荷守恒和元素守恒。因此:



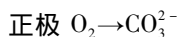
### 3. 熔融盐电池

例 3 (高考变式题) 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融盐作电解质,  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  为原料组成的新型电池的研究取得了重大突破。该电池示意图如图 2:

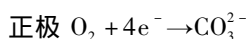
负极电极反应式为\_\_\_\_, 为了使该燃料电池长时间稳定运行, 电池的电解质组成应保持稳定, 电池工作时必须有部分 A 物质参加循环。A 物质的化学式为\_\_\_\_。

解析 本题考查了电极反应式的书写及物质判断。由图 2 可知:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ , 所以介质中提供导电的离子为  $\text{Na}^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ 。

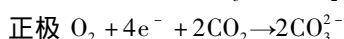
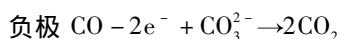
第一步: 负极  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$



第二步: 负极  $\text{CO} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2$



第三步: 结合熔融电解质提供的离子, 电荷守恒及元素守恒关系可得电极反应。



所以根据正极反应可知 A 物质的化学式为  $\text{CO}_2$ 。

### 4. 新型电池

例 4 (2011 年安徽高考 12) 研究人员最近

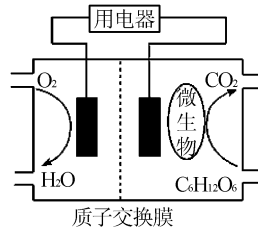
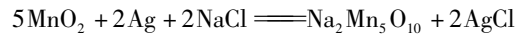


图 1

发现了一种“水”电池, 这种电池能利用淡水与海水之间含盐量差别进行发电, 在海水中电池总反应可表示为:

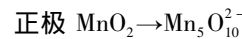


下列“水”电池在海水中放电时的有关说法正确的是(选项舍去)。

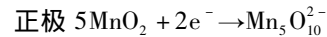
解析 本题考查了电极反应式的判断。

潜在信息为海水和淡水, 介质有大量的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。

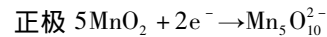
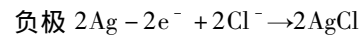
第一步: 负极  $\text{Ag} \rightarrow \text{AgCl}$



第二步: 负极  $\text{Ag} - \text{e}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$



第三步: 该题目虽然信息量很大, 其实是很容易解答的, 只要把握信息和思路方法就可以了。



## 二、电解池电极反应式的书写

### 1. 用惰性电极电解

例 5 (2010 年四川理综卷) 以碘为原料, 通过电解制备碘酸钾的实验装置如图 3 所示。

电解前, 先将一定量的精制碘溶于过量氢氧化钾溶液, 溶解时发生反应:  $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} \rightleftharpoons 5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , 将该溶液加入阳极区。

另将氢氧化钾溶液加入阴极区, 电解槽用水冷却。

电解时, 阳极上发生反应的电极反应式为\_\_\_\_;

阴极上观察到的实验现象是\_\_\_\_。

解析 本题考查了电解池电极反应式的书写。

由于使用的是惰性电极, 所以是溶液中的离子在阴阳两极放电。

电解时, 阳极  $\text{I}^-$  被氧化为  $\text{I}_2$ , 阴极  $\text{IO}_3^-$  被还原为  $\text{I}_2$ 。

第一步: 阳极  $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$

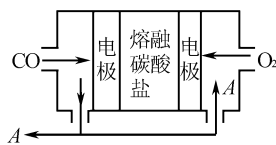
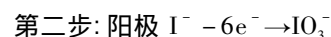


图 2

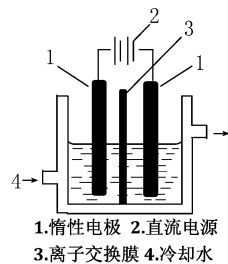
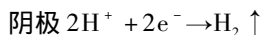
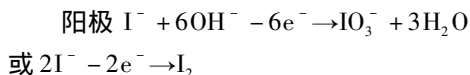


图 3

第三步:该电解反应的介质为氢氧化钾溶液,所以氧原子的补充应该来源于氢氧根离子或水。由元素守恒和电荷守恒可得:



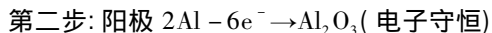
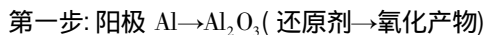
答案:  $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$  (或  $I^- + 6OH^- - 6e^- \rightarrow IO_3^- + 3H_2O$ ) 有气泡产生

2. 用活泼电极电解

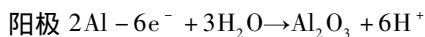
用活泼电极电解反应制取物质,是近 3 年高考的热点,它打破了传统的电极反应式书写的考查方式,只是考查单极的电极反应,如果采用总反应减一极反应得另一极反应的方法很难奏效。采用“走三步”法,既简单又快捷,多快好省。

例 6 (2010 年山东卷)以铝材为阳极,在  $H_2SO_4$  溶液中电解,铝材表面形成氧化膜,阳极电极反应为\_\_\_\_\_。

解析 本题考查了电解池电极反应式的书写。由于使用的是活泼电极,所以铝材为阳极,要参与电极反应被氧化。



第三步:该电解反应的介质为  $H_2SO_4$  溶液,所以氧原子的补充应该来源于水。由元素守恒和电荷守恒可得:



例 7 (2009 年安徽卷变式题)用电解法也可制备  $Cu_2O$ 。

(1)原理如图 4 所示,则电极反应可以表示为,阳极\_\_\_\_,阴极\_\_\_\_。电解过程中石墨电极附近的 pH \_\_\_\_ (填“增大”“不变”“减小”或“无法确定”)。

(2)假设电解质溶液换成硫酸溶液,则电极反应可以表示为:阳极\_\_\_\_,阴极\_\_\_\_。

解析 本题考查了电解池电极反应式的书写。由于使用的是活泼电极,所以铜为阳极,要参与电极反应被氧化。虽然该题有两种变式,道理其实相同,只是在第三步稍有不同。

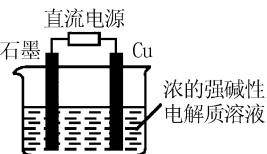
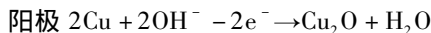


图 4

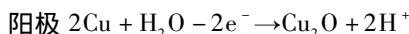
第一步:阳极  $Cu \rightarrow Cu_2O$  (还原剂→氧化产物)

第二步:阳极  $2Cu - 2e^- \rightarrow Cu_2O$  (电子守恒)

第三步:若该电解反应的介质为强碱溶液,则氧原子的补充应该来源于氢氧根。由元素守恒和电荷守恒可得:



若该电解反应的介质为硫酸溶液,则氧原子的补充应该来源于水。由元素守恒和电荷守恒可得:



3. 熔融盐特殊电解池

例 8 图 5 为 EFC 剑桥法用固体二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 生产海绵钛的装置示意图,其原理是在较低的阴极电位下,  $TiO_2$  (阴极) 中的氧解离进入熔盐,阴极最后只剩下纯钛。下列说法中正确的是 ( )。

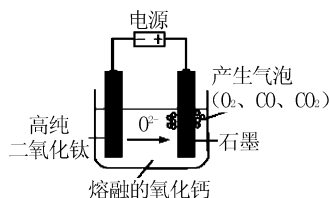


图 5

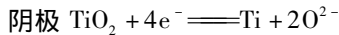
- A. 阳极的电极反应式为:  $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 \uparrow + 2e^-$
- B. 阴极的电极反应式为:  $TiO_2 + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 2O^{2-}$
- C. 通电后,  $O^{2-}$ 、 $Cl^-$  均向阴极移动
- D. 石墨电极的质量不发生变化

解析 本题考查了电解池电极反应式的判断。由于使用的是二氧化钛阴极和石墨阳极。在阴极二氧化钛被还原为海绵钛,在阳极部分石墨碳被氧化为  $CO$  或  $CO_2$ 。

第一步:阴极  $TiO_2 \rightarrow Ti$  (氧化剂→还原产物)

第二步:阴极  $TiO_2 + 4e^- \rightarrow Ti$  (电子守恒)

第三步:若该电解反应的介质为熔融氯化钙,则  $O^{2-}$  形成自由移动的离子进入溶液。由元素守恒和电荷守恒可得:



总之,书写电化学电极反应式要牢牢把握三守恒“质量守恒、电荷守恒、电子守恒”,在此基础上“走三步”会让我们各个击破,遇到问题迎刃而解,达到知识与技能的双丰收。

(收稿日期: 2013 - 07 - 17)