

《电化学》高考解读与考点突破

山东省沂南第一中学 276300 杜贞忠 尹永东

考点定位: 高考对电化学的考查主要集中在几个方面: 原电池和电解池的工作原理、电化学的应用、电解规律及相关计算 特别是电极反应式的书写等。高考题往往以陌生的情境材料为信息进行考查。原电池、电解池的工作原理主要以选择题的形式出现 电极反应式的书写主要以填空题的形式出现。可以预测 2014 年高考仍将以传统题型为主 其中 原电池和电解池的工作原理、应用仍是高考命题的重点; 特别是电极反应式的书写考点必将出现。

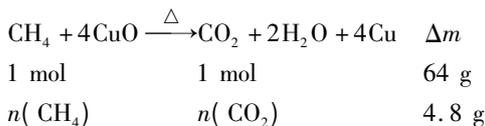
考点一、原电池的工作原理

例 1 (2013·江苏卷) Mg-H₂O₂ 电池可用

►全反应后 硬质玻璃管的质量减轻 4.8 g。将反应后产生的气体通入过量的澄清石灰水中, 充分吸收 生成沉淀 8.5 g。

- (1) 原混合气体中甲烷的物质的量是 _____;
- (2) 求原混合气体中氮气的体积分数。

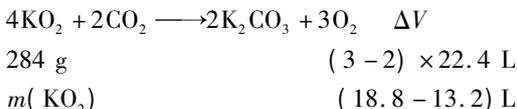
解析 由差量法知:



求得 $n(\text{CH}_4) = n(\text{CO}_2) = 0.075 \text{ mol}$ 将 CO_2 通过澄清的石灰水生成 8.5 g 沉淀, 所以 $n(\text{CO}_2)_{\text{总}} = 0.085 \text{ mol}$ 原混合气体中的 $n(\text{CO}_2) = 0.01 \text{ mol}$, 而气体的总物质的量为 $2.016/22.4 = 0.09 \text{ mol}$, 所以 $n(\text{N}_2) = 0.005 \text{ mol}$, N_2 的体积分数为: $0.005/0.09 = 5.56\%$ 。

例 12 超氧化钾和二氧化碳反应生成氧气 ($4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$) 在医院、矿井、潜水、高空飞行中用作供氧剂。13.2 L (标准状况) CO_2 和 KO_2 反应后, 气体体积变为 18.8 L (标准状况), 计算反应消耗 KO_2 的质量。

解析 由差量法知,



于驱动无人驾驶的潜航器。该电池以海水为电解质溶液, 示意图如图 1。该电池工作时, 下列说法正确的是()。

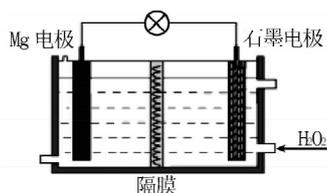
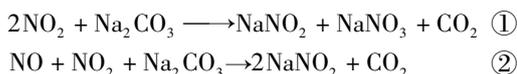


图 1

求得: $m(\text{KO}_2) = 71 \text{ g}$

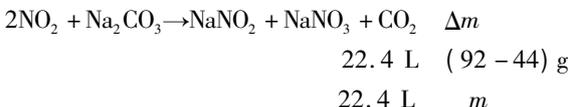
例 13 硝酸工业生产中的尾气可用纯碱溶液吸收, 有关的化学反应为:



(1) 根据反应①, 每产生 22.4 L (标准状况) CO_2 , 吸收液质量将增加 _____ g;

(2) 现有 1000 g 质量分数为 21.2% 的纯碱吸收液 吸收硝酸工业尾气, 每产生 22.4 L (标准状况) CO_2 时, 吸收液质量就增加 44 g。计算吸收液中 NaNO_2 和 NaNO_3 物质的量之比 _____。

解析 (1) 由差量法知,



求得: $m = 48 \text{ g}$;

(2) 每产生 22.4 L CO_2 , 由反应①可知吸收液质量增加 48 g, 由反应②知吸收液质量增加 $(30 + 46 - 44) = 32 \text{ g}$, 设反应①产生的 CO_2 为 $a \text{ mol}$, 反应②产生的 CO_2 为 $b \text{ mol}$, 通过两个反应的差量法

$$\text{列方程组为: } \begin{cases} a + b = 1 \\ 48a + 32b = 44 \end{cases} \quad \begin{cases} a = 0.75 \text{ mol} \\ b = 0.25 \text{ mol} \end{cases}$$

故 $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{NaNO}_3) = (a + 2b) : a = 5 : 3$ 。

答案: (1)48; (2)5:3。 (收稿日期: 2013-08-14)

- A. Mg 电极是该电池的正极
- B. H₂O₂ 在石墨电极上发生氧化反应
- C. 石墨电极附近溶液的 pH 增大
- D. 溶液中 Cl⁻ 向正极移动

解析 A 项, 镁比较活泼, 为原电池的负极, A 错误; B、C 两项中, 双氧水作为氧化剂, 发生还原反应, 在石墨上被还原生成 OH⁻, 溶液 pH 增大, 故 B 错误, C 正确; 溶液中 Cl⁻ 应向负极方向移动, D 错误。答案: C。

知识链接 原电池的工作原理:

- (1) 负极的判断: 电子流出的一极(电流流入), 发生氧化反应, 一般表现为溶解或受腐蚀。
- (2) 正极的判断: 电子流入的一极(电流流出), 发生还原反应, 一般表现为增重或受保护。
- (3) 阴阳离子的移动方向: 阴离子移向负极, 阳离子移向正极。

(4) 电子或电流只能通过外电路, 而不能通过内电路, 通过阴阳离子的定向移动形成闭合回路。

考点二、电解池原理和电解规律

例 2 (2013·海南卷) 图 2 所示的电解池 I 和 II 中 a、b、c 和 d 均为 Pt 电极。电解过程中, 电极 b 和 d 上没有气体逸出, 但质量均增大, 且增重 b < d。符合上述实验结果的盐溶液是()。

选项	X	Y
A	MgSO ₄	CuSO ₄
B	AgNO ₃	Pb(NO ₃) ₂
C	FeSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
D	CuSO ₄	AgNO ₃

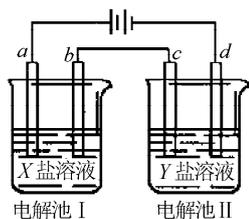


图 2

解析 题意表明 b、d 没有气体逸出, 所电解的盐溶液中金属元素应该排在金属活动顺序表中 (H) 以后, 只有 D 符合题意。答案: D。

知识链接 电解的工作原理及离子放电顺序:

- 1. 电解池阴阳极的判断:
 - (1) 阴极: 与电源负极相连 → 得电子 → 发生还原反应。
 - (2) 阳极: 与电源正极相连 → 失电子 → 发生氧化反应。
- 2. 放电顺序及产物:
 - (1) 阳极: ① 活性金属作阳极(金属活动顺序

中 Ag 以前的金属) 材料, 则阳极金属失电子变成对应的阳离子进入溶液(Fe 变成 Fe²⁺), 电解质溶液中的阴离子不能放电。②如果阳极是惰性电极(Pt、Au、石墨) 材料, 应是溶液中的阴离子失电子, 其放电顺序如下: S²⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > OH⁻ > 含氧酸根(含氧酸根在水溶液中不放电)。

(2) 阴极: 阳离子的放电顺序为 Ag⁺ > Cu²⁺ > H⁺ > Fe²⁺ > Zn²⁺, 活泼金属阳离子如(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺) 在水溶液中不放电, 是 H⁺ 放电。

考点三、原电池与电解池综合

例 3 用如图 3 所示装置进行实验, 下列叙述不正确的是()。

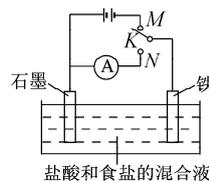


图 3

- A. K 与 N 连接时, 铁被腐蚀
- B. K 与 N 连接时, 石墨电极产生气泡
- C. K 与 M 连接时, 一段时间后溶液的 pH 增大
- D. K 与 M 连接时, 石墨电极反应: 4OH⁻ - 4e⁻ = 2H₂O + O₂ ↑

解析 K 与 N 相连时, 装置是原电池, 铁是负极, 石墨是正极; 所以铁被腐蚀, A 正确; 正极上 H⁺ 得电子生成 H₂, B 正确; K 与 M 相连时, 构成电解池, 石墨阳极上 Cl⁻ 放电生成 Cl₂, 阴极上 H⁺ 放电生成 H₂, 溶液由酸变成盐溶液, 所以 pH 增大, C 正确; 石墨电极反应为 2Cl⁻ - 2e⁻ = Cl₂ ↑, D 错误。答案: D。

知识链接 原电池、电解池判定规律:

若无外接电源, 可能是原电池, 然后依据原电池的形成条件分析判定, 主要有“三看”: 先看电极, 两极为导体且活动性不同; 再看溶液, 两极插入电解质溶液中; 最后看回路, 形成闭合回路。

若有外接电源, 且两极插入电解质溶液中, 则可能是电解池, 当阳极金属与电解质溶液中的金属阳离子相同时, 该电解过程为电镀。

考点四、电化学的防护及其他应用

例 4 (2012·山东改编) 图 4 中关于金属的防护和铜的精炼说法正确的是()。

- A. 图 a 中, 插入海水中的铁棒, 越靠近底端腐蚀越严重
- B. 图 b 中, 开关由 M 改置于 N 时, Cu - Zn 合

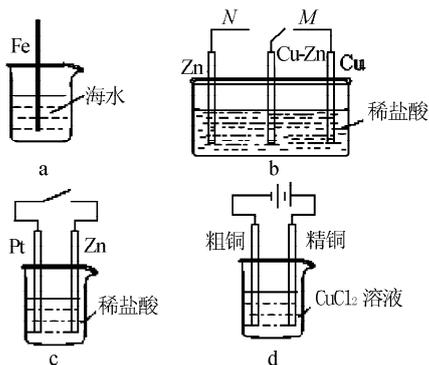


图4

金的腐蚀速率减小

C. 图c中,接通开关时Zn腐蚀速率增大,Zn上放出气体的速率也增大

D. 图d中,用精铜作阳极,粗铜作阴极,电解质溶液为CuCl₂溶液

解析 图a中,铁棒发生化学腐蚀,靠近底端的部分与氧气接触少,腐蚀程度较轻,A错误;图b中开关由M置于N,Zn作负极,Cu-Zn作正极,腐蚀速率减小,B正确;图c中接通开关时Zn作负极,腐蚀速率增大,但氢气在Pt上放出,C项错误;图d中,铜的精炼应是精铜为阴极,粗铜为阳极,D项错误。答案:B。

知识链接 铜的精炼原理:

粗铜作阳极,精铜作阴极,用铜盐作电解质溶液。电解一段时间后,由于比铜更活泼的金属放电溶解,故溶液的c(Cu²⁺)减小。

考点五、电极反应式的书写

例5 (2013 高考组合题)

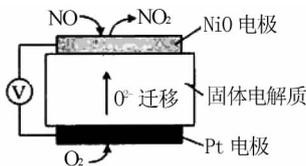


图5

1. (北京卷)通过NO_x传感器可监测NO_x的含量,其工作原理示意图如图5。

①Pt电极上发生的是____反应(填“氧化”或“还原”)。②写出NiO电极的电极反应式_____。

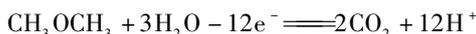
解析 根据O²⁻的移动方向可得,NiO电极为负极,Pt电极为正极,应发生还原反应;在NiO电极上NO失电子,与O²⁻结合生成NO₂,再根据

原子守恒和电荷守恒写出电极反应式。

答案:还原 NO + O²⁻ - 2e⁻ = NO₂

2. (2013 年全国新课标 I 卷)二甲醚直接燃料电池具有启动快、效率高等优点,若电解质为酸性,二甲醚直接燃料电池的负极反应为_____。

解析 本题可用“加减法”进行书写。先写出二甲醚直接燃料电池的总反应式:CH₃OCH₃ + 3O₂ = 2CO₂ + 3H₂O,然后再写出正极的电极反应式:O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ = 2H₂O,用总的电池反应式减去正极的电极反应式(电量守恒),可得负极电极反应式为:



3. (山东卷)图6为电解精炼银的示意图,____(填a或b)极为含有杂质的粗银,若b极有少量红棕色气体生成,则生成该气体的电极反应式为_____。

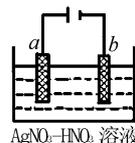
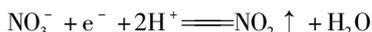


图6

解析 根据铜的精炼原理可知,粗银作阳极,与电源的正极相连,故a为粗银;由题意“b极有少量红棕色气体生成”可知,气体成分为NO₂,故电极反应式为:



知识链接 电极反应式的书写方法与注意事项:

(1)写电极反应式时,要考虑电极周围的物质和电解质中离子能否参与反应。负极电极反应一定是物质失电子,电解质中的阴离子可能参与反应;正极一定是物质得电子,电解质中的阳离子可能参与反应。

(2)写电极反应式时,要考虑与电解质溶液的反应,如燃料电池中的CO₂在碱性溶液中最终产物为CO₃²⁻。其他情况如表1:

表1

常见元素或物质	H	C	O ₂	Al
酸性条件	H ⁺	CO ₂	H ₂ O	Al ³⁺
碱性条件	H ₂ O	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	AlO ₂ ⁻

(3)先写出比较简单一极的电极反应式。

(4)用总的电池反应式减去其中一极的电极反应式(注意电量守恒)。

(收稿日期:2013-12-15)